

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

UNIDAD QUERETARO

**Estudio y obtención de óxidos conductores transparentes y
telururo de cadmio para aplicación en celdas solares**

Tesis que presenta

Miguel Ángel Flores Mendoza

para obtener el Grado de

Doctor en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales



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

**COORDINACIÓN GENERAL DE
SERVICIOS BIBLIOGRÁFICOS**

Directora de la Tesis: Dra. Rebeca Castanedo Pérez

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
DE LIBROS**

Santiago de Querétaro, Qro.

Diciembre de 2010

CLASIF.: TA401.2 F56 2010
ADQUIE.. 551.173
FECHA: 18-Agosto-2011
PROCED.. Don. 2011
\$

18.174514-1001

Agradecimientos

Mi más grande agradecimiento al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por la beca otorgada para la realización de mis estudios de doctorado.

Al **Departamento de Becas y Estímulos del CINVESTAV** por los apoyos otorgados.

Al **Consejo de Ciencia y Tecnología del Estado de Querétaro (CONCYTEQ)** por los apoyos otorgados para la participación en diferentes congresos durante los estudios del doctorado.

A la **Dra. Rebeca Castanedo Pérez** por la dirección de este trabajo de investigación.

A los **Drs. Gerardo Torres Delgado y Orlando Zelaya Angel** por su apoyo en todo momento y por compartir sus años de experiencia y conocimientos.

A los **Drs. Xavier Mathew, Yuri V. Vorobiev y José Santos Cruz** por sus comentarios y observaciones en este trabajo.

Al **M.C. Joaquín Márquez Marín** por su importante contribución en el diseño y construcción del sistema de crecimiento “CSS” bautizado cariñosamente como “Miguelometro”

A la **Q.A. Cynthia Ivette Zúñiga Romero** por su apoyo incondicional en el laboratorio y por su cálido trato.

A los auxiliares de laboratorio de CINVESTAV-QUERETARO que contribuyeron en parte de la caracterización de este trabajo, mi más grande agradecimiento:

Q.A. Martín A. Hernández Landaverde, Difracción de rayos X

M. C. Reina Araceli Mauricio Sánchez, Espectroscopia FTIR

Ing. Francisco Rodríguez Melgarejo, Espectroscopia Raman

Ing. José Eleazar Urbina Álvarez, SEM y EDS

Agustín Galindo Sifuentes, Apoyo en maquinados

Al departamento de física de Cinvestav Zacatenco por todo el apoyo otorgado.

Dedicatoria

A mi familia, que son muchos y siempre me quieren y apoyan

María de los Angeles (mamá) y Jesús (Papá)

Cuca, Jesús, Genaro, Gabriel, Israel, Pancho y Lupe (hermanos)

Cruz, Titi, Cuca, Gordo, Chata, Yoselin, Tania, Juan, Yare e Itzel (Sobrinos)

A mis primos, Tíos y Cuñadas

A mis abuelos (q.e.p.d.)

A la Dra. Rebe por compartir este trabajo de tesis y acompañarme en este momento importante de mi vida.

A las doctoras Sandra Mayén y Delia Altamirano que son grandes investigadoras y más grandes seres humanos.

A mis compañeros del Cinvestav,

Eunice y Sinuhé que me acompañaron maestría y doctorado

Oscar, Jorge y mon ami Cindi en maestría

A mis amigos de clase de inglés y alemán de la UAQ

Denisse, Alejandro, Oscar, Mauricio, Carmelita, Pedro, Olga, Marco, Miriam, Rafa, Lehererin Mara, Teachers Moni, Arlette y Melissa

A mis amigos y seres queridos

Esterlina, Salud, Josefina, Erikita, Maga, Conita, Lore, Dani, Pablo Nazario, Juan Pablo, Heidi, Victor Torres, Andrés, Eleazar, Paulo, Martín García Lara y Carlos Millán.

A mis compañeros de casa

Pacheco, Laura, Mayito y Huadi.

A las tortas de tamal y tacos de canasta que son mi fuente inagotable de energía y deliciosas.

A mi mismo, por afrontar los retos.

A la Virgen de Guadalupe y a nuestra señora del Refugio de pecadores.

A quien me acompaña día y noche, en las alegrías y en las tristezas, gracias Dios.

Índice

Índice	vii
Índice de figuras.....	xi
Lista de tablas.....	xviii
Resumen	xix
Abstract.....	xxi
Introducción	1
Capítulo 1 Antecedentes	3
1.1. Estado del arte.....	3
1.1.1. La energía	3
1.1.2. Emisiones de CO ₂	7
1.1.3. Política ambiental.....	10
1.1.4. Historia de los fotovoltaicos.....	12
1.1.5. Estado actual en la ciencia de materiales fotovoltaicos	14
1.2. Marco teórico	16
1.2.1. La celda solar.....	16
1.2.2. Semiconductores.....	17
1.2.3. La unión p-n	20
1.2.4. Relación corriente-voltaje de la celda solar.....	22
1.2.5. Eficiencia de la celda solar.....	24
1.2.6. Efectos de la resistencia en serie y en paralelo	25
1.3. Celdas solares de CdTe	26
1.3.1. Celdas solares TCO/CdTe	27
1.3.2. Óxidos conductores transparentes.....	28
1.3.3. Óxido de cadmio	30
1.3.4. Óxido de indio	31
1.3.5. Óxidos conductores transparentes ternarios.....	32
1.3.6. Telururo de cadmio	33
1.3.7. Sol-Gel.....	34
1.3.8. Sublimación en espacio cercano (CSS).....	35

Capítulo 2	Objetivos.....	37
Capítulo 3	Desarrollo Experimental	39
3.1.	Obtención de materiales	39
3.1.1.	Obtención de películas delgadas de CdO:In	39
3.1.2.	Obtención de películas multicomponentes Cd-In-O.....	41
3.1.3.	Obtención de polvos multicomponentes Cd-In-O	43
3.1.4.	Optimización del indato de cadmio	44
3.1.5.	Obtención de películas de CdTe en vacío	45
3.1.6.	Obtención de películas de CdTe en atmósfera de Ar-O ₂	48
3.1.7.	Depósito de las heterouniones TCO/CdTe.	50
3.2.	Caracterización de materiales	51
3.2.1.	Caracterización estructural	51
3.2.2.	Resistividad eléctrica	52
3.2.3.	Equipo Van der Pauw y efecto Hall	52
3.2.4.	Perfilometría	53
3.2.5.	Microscopía óptica	53
3.2.6.	SEM y EDS.....	54
3.2.7.	Espectroscopía UV-Vis.....	54
3.2.8.	Espectroscopía Raman	55
3.2.9.	Espectroscopía FTIR.....	55
3.2.10.	Espectroscopia fotoacústica	56
3.2.11.	Espectroscopía fotoluminiscencia	56
3.2.12.	Caracterización J-V	57
Capítulo 4	Resultados y Discusión	59
4.1.	Películas de CdO: In	59
4.1.1.	Propiedades estructurales	59
4.1.2.	Propiedades eléctricas	65
4.1.3.	Propiedades ópticas	67
4.2.	Películas multicomponentes de cadmio-indio-oxígeno.....	69
4.2.1.	Propiedades estructurales	69
4.2.2.	Propiedades eléctricas	73

4.2.3.	Propiedades ópticas.....	75
4.2.4.	Composición química.....	77
4.2.5.	Fotoacústica.....	79
4.2.6.	Fotoluminiscencia.....	81
4.2.7.	Caracterización Raman.....	84
4.3.	Polvos multicomponentes cadmio-indio-oxígeno.....	88
4.3.1.	Propiedades estructurales.....	88
4.3.2.	Caracterización Raman.....	91
4.3.3.	Caracterización FTIR.....	94
4.4.	Optimización de las películas delgadas de CdIn ₂ O ₄	96
4.4.1.	Propiedades estructurales.....	96
4.4.2.	Propiedades eléctricas.....	99
4.4.3.	Propiedades ópticas.....	101
4.5.	Crecimiento de películas de CdTe en vacío.....	103
4.5.1.	Propiedades estructurales.....	103
4.5.2.	Razón de crecimiento.....	107
4.5.3.	Caracterización morfológica.....	108
4.5.4.	Resistividad eléctrica.....	110
4.6.	Películas de CdTe obtenidas en atmósfera Ar-O ₂	111
4.6.1.	Propiedades estructurales.....	111
4.6.2.	Caracterización morfológica.....	117
4.6.3.	Resistividad eléctrica.....	119
4.6.4.	Propiedades ópticas.....	120
4.7.	Heterouniones TCO/CdTe.....	121
4.7.1.	Caracterización estructural.....	121
4.7.2.	Voltaje en circuito abierto.....	122
4.7.3.	Densidad de corriente en corto circuito.....	123
4.7.4.	Curvas J-V de las heterouniones.....	124
Capítulo 5	Conclusiones.....	125
5.1.	Películas de CdO: In.....	125
5.2.	Películas de multicomponentes cadmio-indio-oxígeno.....	126

5.3. Polvos de multicomponentes cadmio-indio-oxígeno.	127
5.4. Optimización del CdIn ₂ O ₄	128
5.5. CdTe obtenido en vacío.	129
5.6. CdTe obtenido en atmósfera de Ar-O ₂	130
5.7. Heterouniones.....	131
Perspectivas.....	133
Bibliografía	135

Índice de figuras

Figura 1-1 Producción mundial de electricidad a partir de diferentes fuentes (enero a julio de 2010).....	4
Figura 1-2 A) Desarrollo de capacidad instalada en México, B) Generación anual de energía eléctrica en México.	5
Figura 1-3 Capacidad efectiva instalada en México al mes de septiembre de 2010 A) por tipo de proceso de generación, B) por tipo de fuente utilizada.....	6
Figura 1-4 Emisión mundial de CO ₂ de 1971 a 2008.....	7
Figura 1-5 Principales emisores mundiales de CO ₂ en 2008	8
Figura 1-6 Emisión de CO ₂ en 2008 por sector en: A) El mundo y B) México. 9	
Figura 1-7 Modelo didáctico de casa con panel solar.	16
Figura 1-8 Bandas de energía en un semiconductor: A) Intrínseco, B) Tipo-n, C) Tipo-p.....	17
Figura 1-9 Nivel de Fermi de un semiconductor A) Intrínseco, B) Tipo-n, C)Tipo-p.....	18
Figura 1-10 Diagrama de los estados energéticos en: A) Semiconductor intrínseco, B) Tipo-n degenerado y C) Tipo-p degenerado.....	19
Figura 1-11 A) Unión p-n, B) perfil de concentración de impurezas en una unión p-n, C) Generación de región de carga espacial y campo eléctrico de la unión p-n.	20
Figura 1-12 Diagrama de bandas de la unión p-n en equilibrio.	21
Figura 1-13 Diagrama de bandas de la unión CdO/CdTe.....	21
Figura 1-14 Relación corriente voltaje de la celda solar A) Sin iluminación y B) Con iluminación.....	22
Figura 1-15 Modelo del circuito de la celda solar incluyendo las resistencia en serie y paralelo.	25
Figura 1-16 A) Celda solar obtenida en Cinvestav-Querétaro en 2005 B) Configuración de la celda solar tradicional de CdTe.....	27

Figura 1-17 Espectro de transmisión de la luz solar y de los óxidos: CdO e In ₂ O ₃	29
Figura 1-18 Estructura cristalina óxido de cadmio.....	30
Figura 1-19 Estructura cristalina del óxido de Indio.....	31
Figura 1-20 Estructura espinela de los óxidos ternarios AB ₂ O ₄	32
Figura 1-21 Estructura cúbica del telururo de cadmio	33
Figura 1-22 Diagrama general del procesamiento de películas delgadas por Sol-Gel.	34
Figura 1-23 Diagrama general de un equipo de crecimiento por “CSS”	35
Figura 3-1 Equipo de inmersión-remoción	40
Figura 3-2 Horno horizontal marca Lindberg/Blue.....	42
Figura 3-3 Horno de tratamientos de sinterizado	43
Figura 3-4 Cámara de crecimiento por “CSS” A) Diagrama esquemático y B) Fotografía	45
Figura 3-5 Fotografías del equipo de crecimiento “CSS” construido, A) Bombas de vacío y B) Cámaras de vacío	46
Figura 3-6 Diagrama de la cámara modificada con entrada de Ar y O ₂	48
Figura 3-7 Fotografía del “CSS” adaptado con entrada de gases	49
Figura 3-8 Equipo de difracción de rayos X, Rigaku-D/max-2100.....	51
Figura 3-9 Equipo digital de resistividad Loresta-GP MCP- T600	52
Figura 3-10 Equipo de efecto Hall Ecopia HSM-3000.....	52
Figura 3-11 Perfilómetro Sloan Dektak II	53
Figura 3-12 Microscopio óptico Olympus BX60.....	53
Figura 3-13 Equipo XL30-ESEM de la marca Philips.	54
Figura 3-14 Equipo de espectroscopía UV-Vis, Lambda-2 de Perkin Elmer ...	54
Figura 3-15 Equipo de microespectroscopía Raman, Dilor LabRam II.....	55
Figura 3-16 Equipo de espectroscopia FTIR Perkin-Elmer	55
Figura 3-17 Equipo de espectroscopia fotoacústica de cámara cerrada.....	56
Figura 3-18 Equipo de fotoluminiscencia.	56
Figura 3-19 Sistema de caracterización de celdas solares	57

Figura 4-1 Patrones de difracción de rayos X de películas de CdO:In en función del contenido de indio (X) y temperatura de sinterizado A) Ts= 350 °C y B) Ts=450 °C	59
Figura 4-2 Valores de 2θ de las películas de CdO:In en función del contenido de indio y de la temperatura de sinterizado	60
Figura 4-3 Parámetro de red de las películas de CdO:In en función del contenido de In y de la temperatura de sinterizado	61
Figura 4-4 A) Patrón de difracción de rayos X de las películas de CdO:In sinterizadas a Ts = 450 °C y 10 % de indio, B) Deconvolución Gaussiana de 36 a 40°	62
Figura 4-5 Tamaño de grano de las películas de CdO:In en función del contenido de indio y temperatura de sinterizado, por la ecuación: A) Scherrer y B) Williamson-Hall.	63
Figura 4-6 Deformación de las películas de CdO:In en función del contenido de indio y temperatura de sinterizado.	64
Figura 4-7 Parámetros eléctricos de películas de CdO:In, A) Resistividad, B) Concentración de portadores y C) Movilidad	65
Figura 4-8 Espectros de transmisión de las películas de CdO:In en función del contenido de indio (X) y temperatura de sinterizado, A)Ts =350 °C y B)Ts =450 °C	67
Figura 4-9 $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$ de las películas de CdO:In sinterizadas a Ts=450 °C, a diferente contenido de indio (X).	67
Figura 4-10 Energía de banda prohibida de películas de CdO:In, en función del contenido de indio y temperatura de sinterizado.	68
Figura 4-11 DRX de películas multicomponentes de cadmio-indio-oxígeno en función del contenido de indio (X), sinterizadas a A) Ts=450 °C y B) Ts=550 °C.	69
Figura 4-12 Deconvolución Gaussiana de los picos de difracción de rayos X: (311), (222) y (111).	70
Figura 4-13 Tamaño de grano de las películas multicomponentes Cd-In-O en función del contenido de indio, sinterizadas a A) 450 °C y B) 550 °C... ..	71

Figura 4-14 Resistividad eléctrica de las películas multicomponentes Cd-In-O, sinterizadas a $T_s = 450$ y 550 °C y un tratamiento térmico posterior $T_a = 350$ °C.....	73
Figura 4-15 Espectros de transmisión de las películas multicomponentes Cd-In-O en función del contenido de indio (X) , sinterizadas a A) $T_s = 450$ °C y B) $T_s = 550$ °C.....	75
Figura 4-16 Energía de banda prohibida directa de las películas multicomponentes Cd-In-O a $T_s = 450$ y 550 °C.....	76
Figura 4-17 EDS de las películas sinterizadas a $T_s = 550$ °C al 67 % at. de indio.....	77
Figura 4-18 Contenido de indio nominal contra la concentración determinada por EDS.....	78
Figura 4-19 Espectros de fotoacústica de películas multicomponentes Cd-In-O en función del contenido de indio (X).	79
Figura 4-20 E_{gd} de películas multicomponentes Cd-In-O en función del indio obtenidos por espectroscopia fotoacústica y absorción óptica.....	80
Figura 4-21 A) Espectros de fotoluminiscencia de películas multicomponentes Cd-In-O sinterizadas a 550 °C. B) Deconvolución Gaussiana de la señal de fotoluminiscencia.....	81
Figura 4-22 Energía de las dos principales transiciones radiativas del sistema Cd-In-O, en función del contenido de indio.	82
Figura 4-23 Espectros Raman de las películas multicomponentes Cd-In-O sinterizadas a 550 °C	84
Figura 4-24 Espectro Raman de películas de indato de cadmio ($X = 67$ % at.) sobre silicio sinterizadas a 550 y 800 °C.....	87
Figura 4-25 DRX de polvos multicomponentes Cd-In-O en función del contenido de indio (X), sinterizados a 550 °C	88
Figura 4-26 Tamaño de grano para los polvos compuestos de Cd-In-O en función del contenido de indio, sinterizados a 550 °C.....	89
Figura 4-27 DRX de polvos de indato de cadmio ($X = 67$ % at.) , sinterizados a $T_s = 550$ y 800 °C	90

Figura 4-28 Espectros Raman de polvos multicomponentes Cd-In-O sinterizados a $T_s = 550\text{ }^\circ\text{C}$	91
Figura 4-29 Espectro Raman del indato de cadmio en polvo obtenido a 550 y 800 $^\circ\text{C}$	92
Figura 4-30 Espectros IR de polvos multicomponentes Cd-In-O sinterizados a 550 $^\circ\text{C}$, en dos intervalos A) 370 a 4000 cm^{-1} B) 370 a 700 cm^{-1}	94
Figura 4-31 Patrones de DRX de películas sinterizadas a 550 $^\circ\text{C}$ A) sin tratamiento térmico posterior B) con tratamiento térmico posterior en vacío durante 60 minutos.....	96
Figura 4-32 Espesor de las películas de indato de cadmio en función del contenido de indio.....	97
Figura 4-33 Tamaño de grano de películas de indato de cadmio A) Sin tratamiento térmico posterior y B) Con tratamiento térmico posterior en vacío, $T_a = 600\text{ }^\circ\text{C}$	98
Figura 4-34 Propiedades eléctricas de películas de indato de cadmio en función del contenido de indio y del tratamiento térmico, A) Resistividad eléctrica, B) Concentración de portadores y C) Movilidad	99
Figura 4-35 Efecto del tratamiento en vacío en la transmisión de las películas de indato de cadmio en función del contenido de indio (X).	101
Figura 4-36 Efecto del tratamiento térmico en vacío en la energía de banda prohibida de las películas de indato de cadmio en función del contenido de indio.	102
Figura 4-37 Patrones de DRX de películas de CdTe depositadas en vacío a diferente temperatura fuente-sustrato, durante A) 2, B) 5 y C) 10 min	103
Figura 4-38 Factor de orientación preferencial del CdTe obtenido en vacío en función del tiempo de depósito y T_{FS}	105
Figura 4-39 Tamaño de grano de CdTe en películas obtenidas en vacío en función del tiempo de depósito a diferente T_{FS}	106
Figura 4-40 Imagen de sección transversal de la película de CdTe obtenido en vacío a temperatura fuente-sustrato de 620-500 $^\circ\text{C}$ con tiempo de depósito de 5 minutos.....	107

Figura 4-41 Espesor de las películas de CdTe depositadas en vacío en función del tiempo de depósito, a diferente T_{FS}	107
Figura 4-42 Imágenes de microscopio óptico del CdTe obtenido en vacío en función de la temperatura fuente-sustrato durante A) 2 min, B) 5 min y C) 10 min.....	108
Figura 4-43 Tamaño de agregado de las películas de CdTe depositadas en vacío en función del tiempo de depósito.	109
Figura 4-44 Resistividad de las películas de CdTe obtenidas en vacío en función de la temperatura fuente-sustrato y del tiempo de depósito.	110
Figura 4-45 DRX de películas de CdTe depositadas en diferentes atmósferas (vacío y Ar-O ₂), en función del contenido de oxígeno (X) y temperatura fuente-sustrato de A) T_{FS} = 550-400 °C, B) T_{FS} = 600-500 °C y C) T_{FS} = 650-600 °C,.....	111
Figura 4-46 Factor de orientación preferencial de las películas depositadas bajo diferentes atmósferas en función del contenido de oxígeno y de la temperatura fuente- sustrato.....	113
Figura 4-47 Parámetro de red de las películas de CdTe depositadas en diferentes atmósferas, en función del contenido de O ₂ y de las temperaturas de fuente-sustrato.	114
Figura 4-48 Espesor de las películas de CdTe depositadas en vacío y en atmósfera Ar-O ₂ , en función de contenido de oxígeno y de las tres temperaturas fuente-sustrato.	115
Figura 4-49 Tamaño de grano de las películas de CdTe depositadas en vacío y en atmósfera Ar-O ₂ , en función del contenido de O ₂ y de las temperaturas fuente-sustrato.	116
Figura 4-50 Imágenes SEM del CdTe obtenido en diferentes condiciones de depósito.....	117
Figura 4-51 Tamaño del agregado del CdTe depositado en función del contenido de O ₂ y vacío a diferentes T_{FS}	118
Figura 4-52 Resistividad de CdTe obtenido en diferentes condiciones.....	119

Figura 4-53 Energía prohibida del CdTe en diferentes condiciones de crecimiento	120
Figura 4-54 DRX de las heterouniones TCO/CdTe de los diferentes TCO'S y de la temperatura fuente-sustrato A) $T_{FS}= 550-400\text{ }^{\circ}\text{C}$, B) $T_{FS}= 600-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y C) $T_{FS}= 650-600\text{ }^{\circ}\text{C}$	121
Figura 4-55 Voc de las diferentes heteroestructuras TCO/CdTe con temperatura fuente-sustrato de A) $T_{FS}= 550-400\text{ }^{\circ}\text{C}$, B) $T_{FS}= 600-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y C) $T_{FS}= 650-600\text{ }^{\circ}\text{C}$	122
Figura 4-56 J_{SC} de las diferentes heteroestructuras TCO/CdTe con temperatura fuente-sustrato de A) $T_{FS}= 550-400\text{ }^{\circ}\text{C}$, B) $T_{FS}= 600-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y C) $T_{FS}= 650-600\text{ }^{\circ}\text{C}$	123
Figura 4-57 Curvas J-V de las heterouniones TCO/CdTe, para el CdTe obtenido a $T_{FS}=600-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de vacío	124

Lista de tablas

Tabla 1-1 Indicadores energéticos (2008).....	3
Tabla 1-2 Valores de eficiencia más altos alcanzados por celdas solares a condiciones de AM1.5 (1000W/m ²) a 25 °C.....	14
Tabla 1-3 Evolución de la eficiencia de las celdas solares de CdTe.....	26
Tabla 1-4 Propiedades de los óxidos conductores transparentes.....	29
Tabla 3-1 Proporciones molares de las soluciones precursoras.....	39
Tabla 3-2 Proporción molar para la soluciones precursoras de las películas multicomponentes cadmio-indio-oxígeno.....	41
Tabla 4-1 Coeficientes de textura y factor de orientación preferencial de las películas de CdTe depositadas en vacío.....	105
Tabla 4-2 Coeficientes de textura y factor de orientación preferencial del CdTe depositado en diferentes atmósferas a diferente temperatura fuente-sustrato.....	112

Resumen

El presente trabajo constituye la obtención, caracterización y aplicación de materiales fotovoltaicos. Se obtuvieron celdas solares del tipo: vidrio/óxido conductor transparente (TCO)/CdTe/contacto metálico. El TCO fue depositado por la técnica de Sol-Gel sobre sustrato de vidrio y el CdTe fue depositado sobre el TCO por la técnica de sublimación a espacio cercano "CSS".

A partir de las soluciones precursoras de In_2O_3 y CdO se obtuvieron películas de CdO:In y distintas mezclas de óxidos multicomponentes. Se realizó caracterización estructural, óptica, eléctrica, Raman, fotoacústica e infrarrojo para las películas multicomponentes. Los mínimos valores de resistividad fueron obtenidos para las películas de CdO:In al 5 % at. y para las películas de $\text{CdIn}_2\text{O}_4 + \text{In}_2\text{O}_3$ con tratamiento térmico en vacío, $6.3 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ y $1 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$, respectivamente, todas las películas mostraron transmisión mayor al 85%. Se obtuvieron polvos multicomponentes y se caracterizaron las propiedades estructurales, Raman e infrarrojo debido a la motivación de ampliar el estudio de las propiedades de éstos materiales, en particular del CdIn_2O_4 (indato de cadmio) por ser un material novedoso y poco estudiado. Se diseñó y construyó un sistema de crecimiento "CSS" en nuestro laboratorio, el sistema está constituido de tres cámaras de vacío, para la sublimación de CdTe, aplicación de tratamientos térmicos y evaporación de contactos. Las películas de CdTe fueron depositadas a diferente temperatura fuente-sustrato y en diferentes atmósferas, Ar- O_2 y vacío. Las propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas fueron estudiadas. Diferentes heterouniones, TCO/CdTe, con efecto fotovoltaico fueron obtenidas a partir de los distintos TCO's: CdO:In/CdTe, CdO:F/CdTe, In_2O_3 :F/CdTe y CdIn_2O_4 /CdTe. Las heterouniones fueron activadas mediante el depósito de una película de CdCl_2 depositada por sublimación sobre la película de CdTe y tratamiento térmico posterior. Eficiencia del 3.26 % fue obtenida para la heterounión CdO:In/CdTe, correspondiente al CdTe depositado en vacío con una temperatura fuente-sustrato de 600-500 °C.

Abstract

In this work of thesis were obtained and characterized materials with photovoltaic applications. Solar cells were also obtained of the type, glass/transparent conductive oxide (TCO)/CdTe/metallic contact. The TCO was deposited by the Sol Gel technique on glass substrate and the CdTe was deposited on the TCO by Close Spaced Sublimation "CSS".

CdO:In thin films and different mixtures of multicomponent oxides were obtained starting from In_2O_3 y CdO precursor solutions. Structural, optical, electrical, Raman, photoacoustic and infrared characterization was made for the multicomponent films.

The minimum values of resistivity were obtained for the indium doped CdO, at 5 at. % of indium and for the $\text{CdIn}_2\text{O}_4 + \text{In}_2\text{O}_3$ films with thermal treatment in a vacuum, $6.3 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ and $1 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ respectively. All the films showed transmission values higher than 85 %. Multicomponent powders were obtained and characterized by X-ray diffraction, photoluminescence, Raman and infrared, due to the motivation to broaden the study of the properties of these materials, especially with the CdIn_2O_4 spinel novel and little studied material (known as cadmium indate).

It was designed and manufactured a CSS growth system in our laboratory. The system is constituted of three vacuum chambers for sublimation of the CdTe, thermal treatments and evaporation of contacts. CdTe films were deposited at different temperatures of source-substrate and under different atmospheres, argon, oxygen and vacuum. Morphological, structural, optical and electrical properties were studied. Different heterojunctions, TCO/CdTe, with photovoltaic effect were obtained starting from the different TCO's: CdO:In/CdTe, CdO:F/CdTe, In_2O_3 :F/CdTe and CdIn_2O_4 /CdTe. The heterojunctions were activated by means of a CdCl_2 film sublimated on the CdTe film and a subsequent thermal treatment. Efficiency of 3.26 % was obtained for the CdO:In/CdTe heterojunction, with CdTe film deposited to source-substrate temperatures of 600-500 °C and in vacuum.

Introducción

La forma tradicional de producción de electricidad generalmente se realiza por medio de la quema de combustibles derivados del petróleo, por lo tanto la emisión de contaminantes aumenta continuamente. Uno de los efectos que producen estas emisiones es el cambio climático. Según estudios presentados por el Panel Intergubernamental sobre cambio Climático (IPCC) de las Naciones Unidas, al año 2100 el calentamiento puede alcanzar un incremento de 6 grados (más de la diferencia entre una era glacial y una era templada); aumento en el nivel del mar, fenómenos atmosféricos extremos (huracanes, inundaciones, y sequías), desaparición de glaciares de montaña y propagación de enfermedades. Una de las estrategias propuestas por algunas naciones es el uso de energías alternativas limpias como la eólica y la solar.

Los dispositivos fotovoltaicos han demostrado desde la década de los 70's que pueden satisfacer una porción del consumo total de electricidad. La generación de electricidad fotovoltaica representa una alternativa limpia y segura de generación de energía eléctrica. La energía fotovoltaica está en un momento de madurez económica, los esfuerzos que se realizan alrededor de los procesos de fabricación dan como resultado considerables disminuciones en los costos y por consiguiente cada día se convierte en una tecnología más accesible.

En este trabajo de tesis se obtuvieron y estudiaron materiales con aplicaciones fotovoltaicas, además se logró obtener celdas solares con distintos óxidos conductores transparentes. Para la obtención de la celda, fue necesario construir un sistema de crecimiento que nos permitiese llevar a cabo la sublimación del telururo de cadmio (CdTe), realizar tratamientos térmicos de cloruro de cadmio y la evaporación de contactos metálicos

El capítulo 1 contiene el estado del arte de los fotovoltaicos, así como los principios básicos de funcionamiento de la celda solar y un estudio acerca de las celdas solares del CdTe. El capítulo 2 contiene los objetivos de la tesis. En el capítulo 3 se describen los detalles experimentales tanto de la obtención de materiales como de la caracterización.

El capítulo 4 muestra los resultados obtenidos de este trabajo de investigación. Está dividido en siete partes, la sección 4.1 corresponde al óxido de cadmio impurificado con indio. La sección 4.2 contiene una amplia caracterización de las películas delgadas multicomponentes de cadmio-indio-oxígeno. Además de la caracterización eléctrica, estructural y óptica se realizó caracterización Raman, fotoacústica y fotoluminiscencia, la motivación para ampliar la caracterización se debe a que los materiales obtenidos son novedosos y no hay información acerca de sus propiedades. La sección 4.3 contiene un estudio de los polvos multicompuestos de cadmio-indio-oxígeno, requerido para poder tener más información que permitiese analizar los espectros Raman e infrarrojo efectuado a las películas. La sección 4.4 corresponde a la optimización del indato de cadmio por medio de tratamientos térmicos, para su uso como electrodo transparente y capa n en la celda solar estudiada. La sección 4.5 es un estudio del CdTe obtenido en vacío a diferentes temperaturas. En la sección 4.6 se hace un estudio de la influencia de los parámetros de crecimiento en el CdTe incluyendo el contenido de oxígeno durante el crecimiento. Finalmente en la sección 4.7 se muestra el efecto fotovoltaico de las diferentes heterouniones formadas.

El capítulo 5 corresponde a las conclusiones alcanzadas para cada experimento y las conclusiones del trabajo de tesis. Finalmente se muestran las perspectivas del trabajo de investigación, las publicaciones derivadas del presente trabajo con sus citas, los trabajos presentados en congreso y los reconocimientos obtenidos.

Capítulo 1 Antecedentes

1.1. Estado del arte

1.1.1. La energía

Entendemos por energía a la capacidad para llevar a cabo un trabajo, todas las actividades humanas requieren de un consumo de energía. A lo largo de la historia, el hombre ha buscado inventar y mejorar procesos de generación de energía. Durante la revolución industrial en el siglo XVIII se produjeron cambios importantes en esta área, aparecieron nuevas fuentes energéticas como el carbón, después los hidrocarburos, la hidroeléctrica, la nuclear. En la actualidad el reto es tener una mayor eficiencia energética con la finalidad de contar con procesos sostenibles a largo plazo, pero al mismo tiempo reducir las emisiones de contaminantes.

Según datos de la OECD (Organización para el Desarrollo y Cooperación Económica) la producción de energía pasó de 5,900 Mtoe (millones de toneladas equivalentes de petróleo) en 1970 a 12,368 Mtoe en 2008. Más del doble en 4 décadas. Todo ha sido consecuencia del crecimiento poblacional que trae como consecuencias un incremento en la demanda de energía y también un aumento en las emisiones de gases contaminantes. La Tabla 1-1 muestra los indicadores energéticos al 2008 de China, Estados Unidos, México y mundial.

Tabla 1-1 Indicadores energéticos (2008)

Zona	Población (millones)	Producción de energía (Mtoe)	Consumo Eléctrico (TWh)	Emisiones de CO ₂ (Mt)
Mundo	6,687.90	12,368.95	18,602.62	29,381.43
China	1,325.64	1,993.31	3,252.28	6,508.24
Estados Unidos	304.53	1,706.06	4,155.92	5,595.92
México	106.57	233.60	214.80	408.30

La producción mundial de energía eléctrica en 2009 fue de 9854 TWh, en lo que va del año 2010 se ha incrementado la producción en 6 %, pero además la producción de combustibles se incremento en un 11 % en el mismo periodo.

La mayor parte de energía eléctrica que se produce en el mundo se genera a partir de la combustión de recursos naturales. De enero a julio de 2010 se generaron 3653 TWh a partir de combustibles, esto representa el 62 % de la producción total, le sigue la energía nucleoelectrica con el 21 %, las plantas hidroeléctricas generan el 14 % de electricidad y las energías alternativas generan el 3 %, entre las energías alternativas más usadas tenemos a la geotérmica, eólica, solar y biomasa, Figura 1-1.

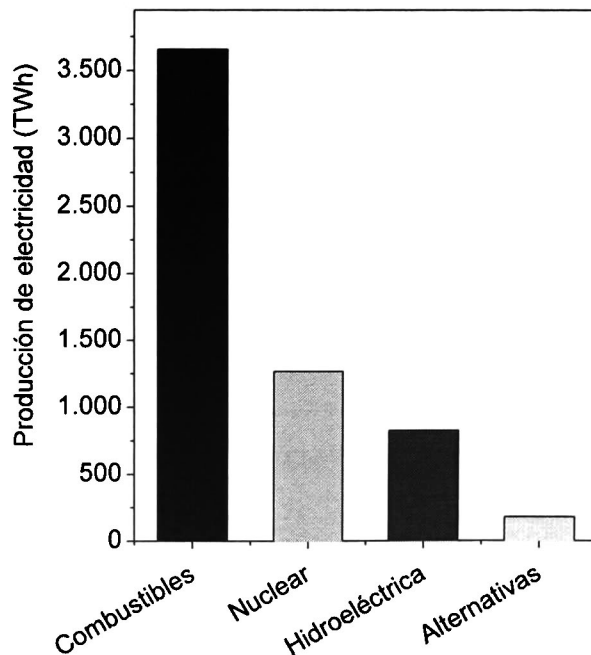


Figura 1-1 Producción mundial de electricidad a partir de diferentes fuentes (enero a julio de 2010).

En México la Comisión Federal de Electricidad (CFE) es la empresa paraestatal encargada de generar, transmitir, distribuir y comercializar la energía eléctrica del país.

La capacidad efectiva instalada a septiembre de 2010 es de 51 571 MW. La Figura 1-2 A) muestra el desarrollo de la capacidad efectiva instalada en México durante los últimos diez años y la Figura 1-2 B) muestra la evolución que ha tenido la generación de energía eléctrica en el país.

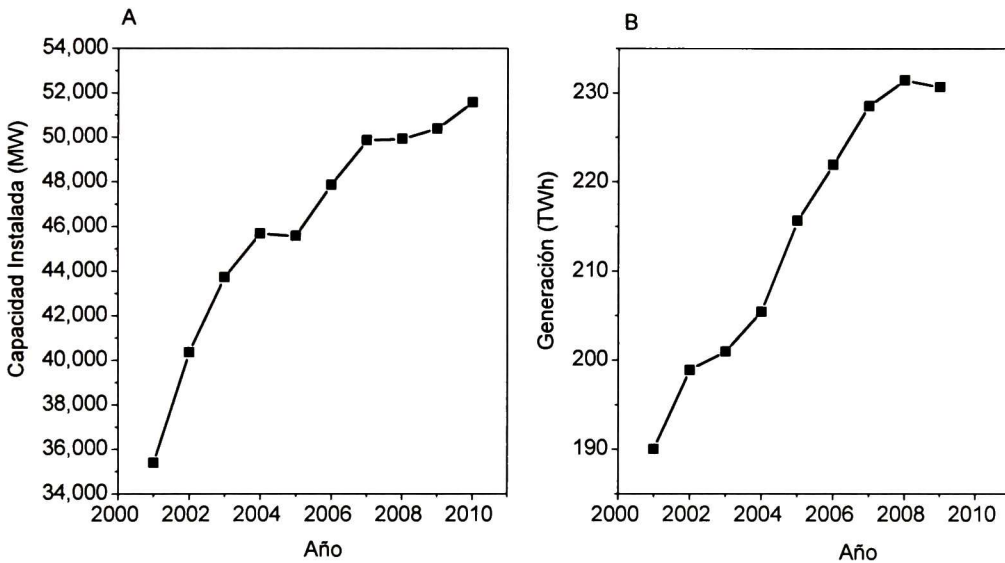


Figura 1-2 A) Desarrollo de capacidad instalada en México, B) Generación anual de energía eléctrica en México.

La Figura 1-3 A) muestra la capacidad efectiva instalada por tipo de generación primaria, se tiene centrales termoeléctricas, hidroeléctricas, carboeléctricas, nucleoeeléctricas, geotermoeléctricas y eoloeléctricas [1].

Cerca del 70 % de energía se produce en termoeléctricas, donde el 23.09 % es generada por Productores Independientes de Energía (PIE).

El 22 % de la energía es generada en plantas hidroeléctricas, el 5 % en carboeléctricas, cerca del 3 % en planta nuclear, el 1.9 % en geotermoeléctrica y sólo el 0.2 % por energía eólica.

Si analizamos las fuentes utilizadas para la generación de electricidad encontramos que los hidrocarburos son usados para generar el 41 % de la energía eléctrica, el carbón se utiliza para generar el 7 %, los materiales nucleares generan el 3 %, la fuente geotérmica el 3% y el viento genera casi el 0.1 %.

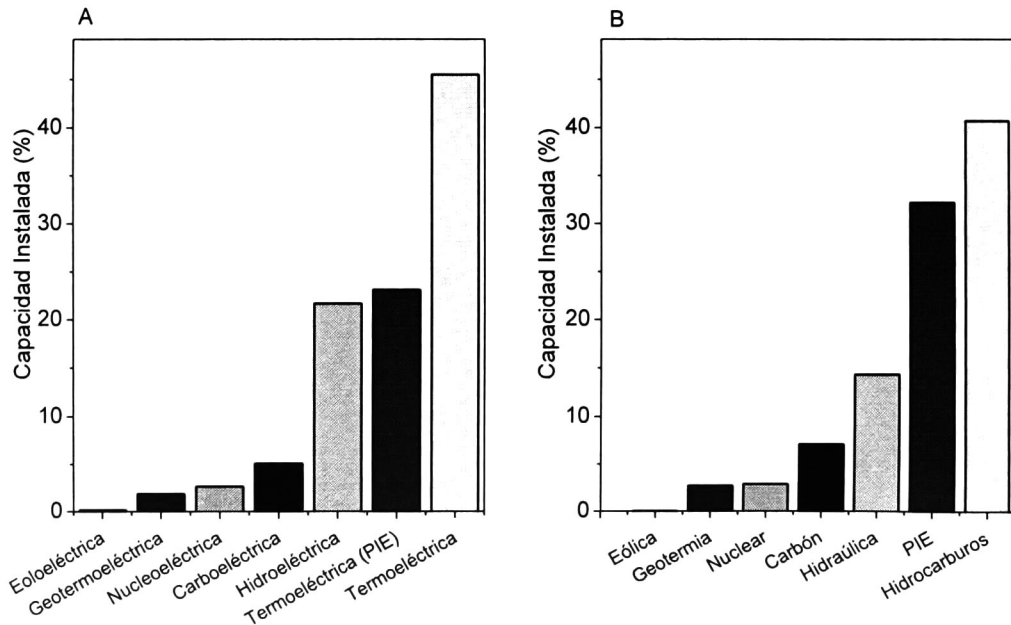


Figura 1-3 Capacidad efectiva instalada en México al mes de septiembre de 2010 A) por tipo de proceso de generación, B) por tipo de fuente utilizada.

También cabe mencionar que se han instalado 42 000 módulos fotovoltaicos en comunidades alejadas de las poblaciones urbanas.

1.1.2. Emisiones de CO₂

Una de las mayores preocupaciones mundiales es el cambio climático, el cual se debe a las emisiones de CO₂. Estas emisiones producen el efecto invernadero y el calentamiento del clima.

Las emisiones mundiales de CO₂ han aumentado constantemente en las últimas décadas, según datos de la Agencia Internacional de Energía (IEA) en 1971 se emitían 14 096 millones de toneladas de CO₂, y en 2008 se emitieron 29 381 millones de toneladas. La Figura 1-4 muestra la emisión de CO₂ durante los últimos 4 décadas [2].

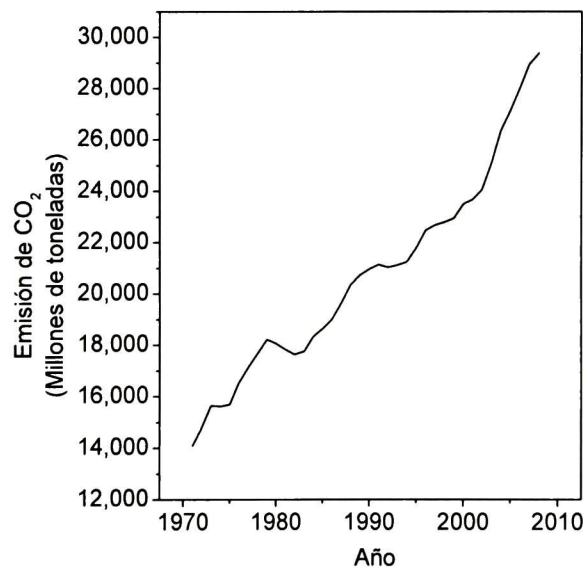


Figura 1-4 Emisión mundial de CO₂ de 1971 a 2008.

Los principales países emisores de CO₂ en el mundo son China y Estados Unidos, ambos generan el 41 % de las emisiones mundiales, los países industrializados son los que aportan mayores emisiones de CO₂ al ambiente.

Dentro de los países que más contaminan encontramos que Estados Unidos, Japón, Alemania, China, Gran Bretaña, Italia y Canadá los cuales pertenecen al grupo de los países económicamente más poderosos, pero también países económicamente emergentes integran esta lista como India y México.

México ocupa el lugar número 12 en esta lista, tan sólo en 2008 generó 408.3 millones de toneladas. En la Figura 1-5 se muestran los principales países emisores de CO₂ en 2008.

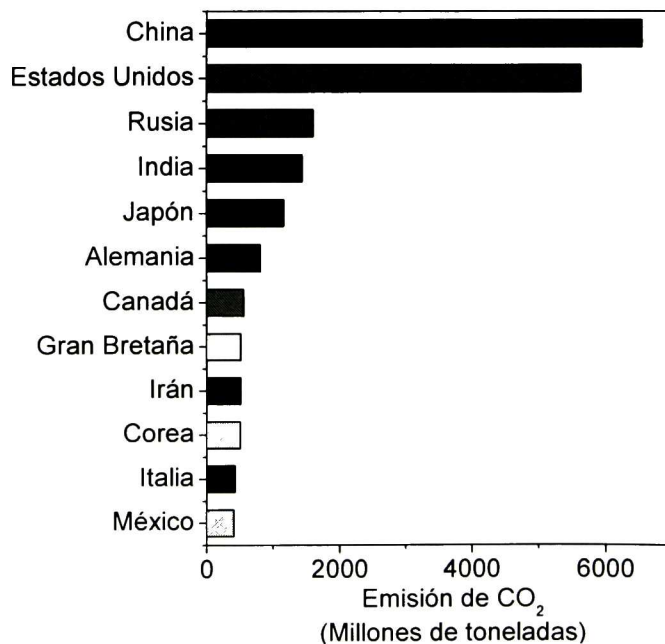


Figura 1-5 Principales emisores mundiales de CO₂ en 2008

La generación de CO₂ proviene de distintos sectores, mundialmente la generación de electricidad emite el 40 % de estas emisiones, le sigue el transporte con el 22 %, la industria el 20 %, el consumo residencial el 5 % y otros sectores el 13 %.

En México la principal fuente de emisiones proviene del transporte con aproximadamente 37 %, le sigue la generación de electricidad con 27 %, Industria 16 %, otros 15 %, y el residencial emite el 5 %.

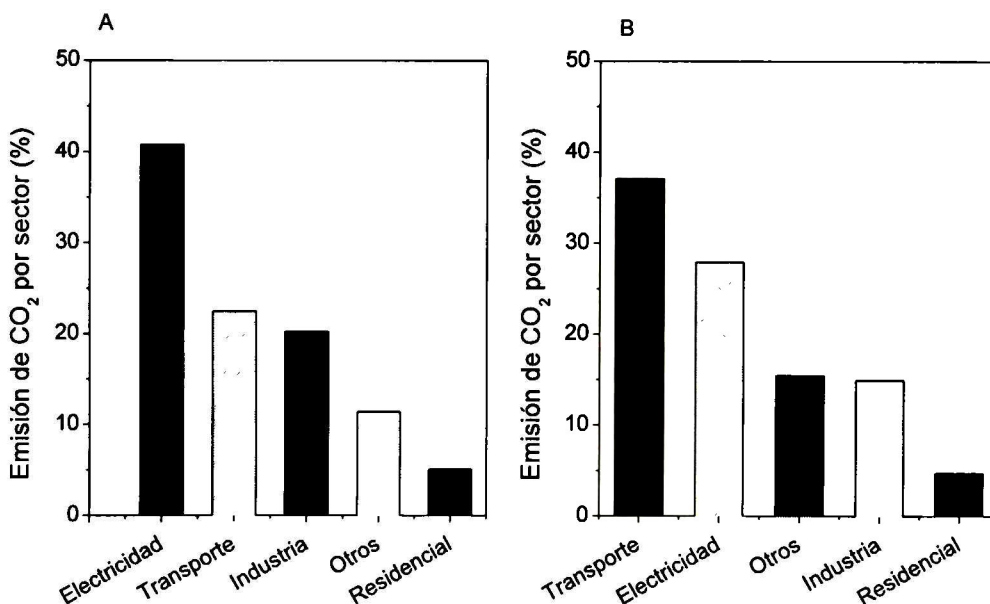


Figura 1-6 Emisión de CO₂ en 2008 por sector en: A) El mundo y B) México.

1.1.3. Política ambiental

El 11 de noviembre de 1997 en Kyoto Japón se aprobó el primer protocolo mundial de protección del clima, en el cual los países industrializados se comprometieron a reducir las emisiones de gases de efecto invernadero. Los países se comprometieron a reducir su emisión de gases entre 2008 y 2012, además se comprometieron a utilizar energías no convencionales con la finalidad de disminuir el calentamiento global. El tratado entró en vigor en 2004.

El gobierno de los Estados Unidos no participa del protocolo de Kyoto, siendo hasta el 2007 el país con mayores emisiones de gases del mundo.

Por su parte el gobierno alemán asumió tres cuartas partes de la reducción total de la unión europea, el gobierno federal de este país planea una reducción del 40 % de las emisiones de CO₂ hasta el 2020. El plan de protección al clima del gobierno alemán de 2007 a 2010 tuvo un costo de tres mil millones de euros.

Un factor decisivo para cumplir la meta propuesta es el desarrollo de las energías renovables. La ley de energías renovables, que entró en vigor en el año 2000 generó un auge extraordinario en estas tecnologías, mas del 12 % de la corriente eléctrica consumida en Alemania proviene de las energías eólicas, solar, hidráulica, geotermia y biomasa

La ley de energías renovables regula la compra y pago de corriente eléctrica generada con fuentes de energía renovables. El sistema está basado en un precio mínimo garantizado que el correspondiente operador de red debe pagar al productor. La expansión de las energías renovables avanza rápidamente en Alemania gracias a esta ley gubernamental, a la fecha mas de 40 países la han adaptado.

La economía de México depende energéticamente en un 70 % del petróleo. En 2005 el parlamento mexicano aprobó un proyecto de ley en el que se establece hasta 2012 que al menos el 8 % de la demanda energética del país deberá provenir de energías renovables. Dentro de los esfuerzos del gobierno mexicano para cumplir su meta, en 2007 comenzó a funcionar el parque eólico La Venta II. También se tiene planeado la construcción del primer campo solar Agua Prieta con una inversión de 49.35 millones de dólares provenientes del Banco Mundial,

El 28 de Noviembre de 2008, siendo presidente de los Estados Unidos Mexicanos el C. Felipe de Jesús Calderón Hinojosa decretó la Ley para el aprovechamiento de energías renovables y el financiamiento de la transición energética [3].

Dicha ley promueva el uso y desarrollo de las fuentes alternas de energía, así como un fondo de financiamiento para el año fiscal 2009 de tres mil millones de pesos para el Fondo para la Transición Energética y el Aprovechamiento Sustentable de la Energía, para el 2010 y 2011 el fondo establecido de tres mil millones de pesos será ajustado, según el Índice Nacional de Precios al Consumidor (INPC).

1.1.4. Historia de los fotovoltaicos

Los fotovoltaicos aparecen a finales del siglo XIX, a continuación se citan eventos importantes en el desarrollo y aplicación de estos materiales [4].

1839 Edmund Becquerel, físico francés, descubre el efecto fotovoltaico (FV) en una celda electrolítica compuesta de 2 electrodos metálicos sumergidos en una solución conductora, la generación de energía aumentaba al exponer la solución a la luz.

1873 Willoughby Smith descubre la fotoconductividad del selenio.

1877 W.G. Adams y R.E. Day observan el efecto fotovoltaico en selenio sólido. Construyen la primera celda de selenio.

1954 Los investigadores D.M.Chaplin, C.S. Fuller y G.L.Pearson de los Laboratorios Bell en Murray Hill, New Jersey, producen la primera celda de silicio con eficiencia del 6 %.

1955 Se le asigna a la industria americana la tarea de producir elementos solares fotovoltaicos para aplicaciones espaciales. Hoffman Electronic, empresa de Illinois (Estados Unidos) ofrece celdas del 2 % de 14mW a \$1 500/W)

1958 El 17 de marzo se lanza el Vanguard I, el primer satélite alimentado con energía solar fotovoltaica.

1959 Hoffman Electronic alcanza el 10% de rendimiento en sus celdas comerciales de silicio.

1963 Sharp Corp. consigue una forma práctica de producir módulos de silicio.

1970 Primera celda solar de heteroestructura a partir de GaAs por Alferov (URSS)

1972 Primer conferencia de los fotovoltaicos, incluye una sección de aplicaciones terrestre; Instituto de Ingenieros en Electricidad e Ingeniería Electrónica (IEEE).

1975 Primer libro dedicado a la ciencia y tecnología de los fotovoltaicos por Hovel en Estados Unidos.

1980 primera celda solar de película delgada con eficiencia mayor al 10% usando $\text{Cu}_2\text{S}/\text{CdS}$

1982 Entra en funcionamiento la planta ARCO en California de 1-MW.

1986 Primer modulo comercial de película delgada, comercializada por Arco solar a partir de silicio amorfo.

1997 La producción mundial de fotovoltaicos alcanza los 100 MW por año

1998 Celdas solares de película delgada de $\text{Cu}(\text{InGa})\text{Se}_2$ alcanzan el 19 % eficiencia

1999 Los fotovoltaicos instalados alcanzan 1000 MW

2000 Se utilizan en los juegos olímpicos de Australia una amplia variedad de dispositivos fotovoltaicos.

2002 Los fotovoltaicos instalados alrededor del mundo alcanzan los 2000 MW.

1.1.5. Estado actual en la ciencia de materiales fotovoltaicos

La Tabla 1-2 contiene los valores de eficiencia más altos logrados por diferente tipos de celdas solares al momento actual [5].

Tabla 1-2 Valores de eficiencia más altos alcanzados por celdas solares a condiciones de AM1.5 (1000W/m²) a 25 °C.

Clasificación	Eficiencia (%)	Área (cm ²)	Voc (V)	Jsc (mA/cm ²)	FF (%)	Año
Silicio						
Si cristalino	25.0	4.00	0.706	42.7	82.8	1999 [6]
Si policristalino	20.4	1.002	0.664	38.0	80.9	2004 [7]
Si Película delgada	16.7	4.017	0.645	33.0	78.2	2001 [8]
Si (submódulo) película delgada	10.5	94.0	0.492	29.7	72.1	2007 [9]
Celdas III-V						
GaAs cristalino	26.4	1.006	1.030	29.8	86.0	2010
GaAs película delgada	26.1	1.001	1.045	29.6	84.6	2008 [10]
GaAs policristalino	18.4	4.011	0.994	23.2	79.7	1995 [11]
InP cristalino	22.1	4.02	0.878	29.5	85.4	1990 [12]
Películas delgadas						
CIGS (celda)	19.4	0.994	0.716	33.7	80.3	1998 [13]
CIGS (submódulo)	16.7	16.0	0.661	33.6	75.1	2000 [14]
CdTe (celda)	16.7	1.032	0.845	26.1	75.5	2001[15]
Si amorfo						
Si amorfo	10.1	1.036	0.886	16.75	67.0	2009 [16]
Si nanocristalino	10.1	1.199	0.539	24.4	76.6	1997 [17]
Fotoquímica						
Sensibilizada	10.4	1.004	0.729	22.0	65.2	2005 [18]
Sensibilizada (módulo)	9.2	17.19	0.712	19.4	66.4	2010 [19]
Orgánicas						
Polimérica	5.15	1.021	0.876	9.39	62.5	2006 [20]
Polimérica (submódulo)	3.5	208.4	8.62	0.847	48.3	2009 [21]
Multiuniones						
GaInP/GaAs/Ge	32.0	3.989	2.622	14.37	85.0	2003
GaInp/GaAs	30.3	4.0	2.488	14.22	85.6	1996 [22]
GaAs/CIS (película delgada)	25.8	4.0	--	--	--	1989 [23]
a-Si/μc-Si (película delgada) submódulo	11.7	14.23	5.462	2.99	71.3	2004 [24]
Orgánica (2 celdas)	6.1	1.989	1.589	6.18	61.9	2009 [25]

Desde la década de los 70's el avance en materia de fotovoltaicos ha sido constante, se ha dado toda una evolución en los materiales y en los procesos de obtención.

Las eficiencias más altas a la fecha han sido alcanzadas por las celdas solares de multicapas de materiales de GaAs, sin embargo son las celdas con los procesos de obtención muy altos por lo que su aplicación no resulta factible en muchos casos.

A nivel comercial el silicio sigue siendo el material más factible para la fabricación de celdas solares, pero se sigue haciendo investigación para lograr procesos más económicos en esta área.

Las celdas solares de películas delgadas son de gran interés, ya que presentan ventajas importantes en la aplicación industrial, a pesar que las propiedades de los materiales producen un buen funcionamiento fotovoltaico, existen aun limitaciones tecnológicas en el procesamiento a gran escala.

Una nueva generación de celdas solares ha aparecido en los años recientes, las celdas solares sensibilizadas y poliméricas. Este tipo de celdas en pocos años han logrado alcanzar valores de eficiencia competitivos, además los procesos de fabricación de los materiales resultan sencillos. Estas celdas solares presentan una buena alternativa para la aplicación en los futuros años.

En México el CINVESTAV fue el primero en Latinoamérica donde se fabricaron celdas solares y módulos fotovoltaicos en la década de los 70's [26].

1.2. Marco teórico

1.2.1. La celda solar

Las celdas solares son dispositivos que convierten energía solar en electricidad vía el efecto fotovoltaico.

La Figura 1-7 muestra un modelo didáctico de una casa electrificada con panel solar.

El efecto fotovoltaico se lleva a cabo cuando fotones (Luz) con energía mayor al ancho de banda prohibida del semiconductor inciden sobre un dispositivo semiconductor de dos capas (unión p-n) y se produce una diferencia de voltaje entre la unión. Este voltaje es capaz de producir una corriente eléctrica a través de un circuito externo.



Figura 1-7 Modelo didáctico de casa con panel solar.

1.2.2. Semiconductores.

Un semiconductor es una sustancia cristalina que tiene una estructura de bandas de energía en la que una banda de estados electrónicos, completamente llena a la temperatura cero, se separa de otra que está totalmente vacía al cero absoluto, por medio de una región de energías prohibidas (E_g) [27].

Los semiconductores (intrínseco) son generalmente materiales no conductores, pero pueden incrementar su conductividad eléctrica cuando son impurificados con otros elementos (extrínseco).

Las impurezas con exceso de electrones se les conoce como impurezas donadoras (N_D) y los semiconductores que contienen este tipo de impurezas se les denomina tipo-n. Las impurezas que son deficientes de electrones (huecos) se les llama impurezasceptoras (N_A). Los semiconductores que contienen impurezasceptoras reciben el nombre de semiconductores tipo-p [28].

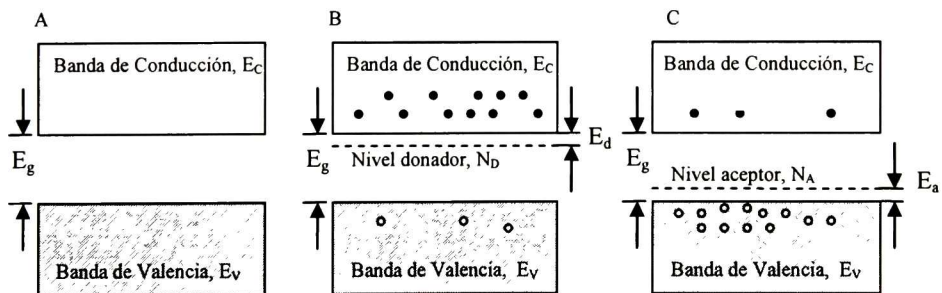


Figura 1-8 Bandas de energía en un semiconductor: A) Intrínseco, B) Tipo-n, C) Tipo-p

La Figura 1-8 A) muestra un semiconductor intrínseco donde la banda de valencia está separada de la de conducción por la región de energías prohibidas E_g , en la Figura 1-8 B) muestra que el nivel donador ha aportado electrones a la banda de conducción, pero también se muestra un número pequeño de huecos (minoritarios) esto le da un carácter tipo-n al semiconductor, en la Figura 1-8 C) el nivel aceptor ha aportado huecos a la banda de valencia aunque también se presenta un número de electrones minoritarios, esto le da un carácter tipo-p al semiconductor [29].

En el caso de los semiconductores la población de electrones y huecos se describe con la función de distribución de Fermi-Dirac y las funciones de densidad de estados para la banda de valencia y conducción [30]. Se define como energía de Fermi al nivel de energía ocupado más alto a 0 K.

En los semiconductores intrínsecos la energía de Fermi se encuentra cerca de la mitad de la región prohibida. Con la incorporación de niveles de impurezas al semiconductor, cambiará la distribución de electrones y huecos en el material. En el caso del semiconductor tipo-n el nivel de Fermi se desplaza a niveles más altos cerca de la banda de conducción. En los semiconductores tipo-p el nivel de Fermi se desplaza a niveles más bajos cerca de la banda de valencia.

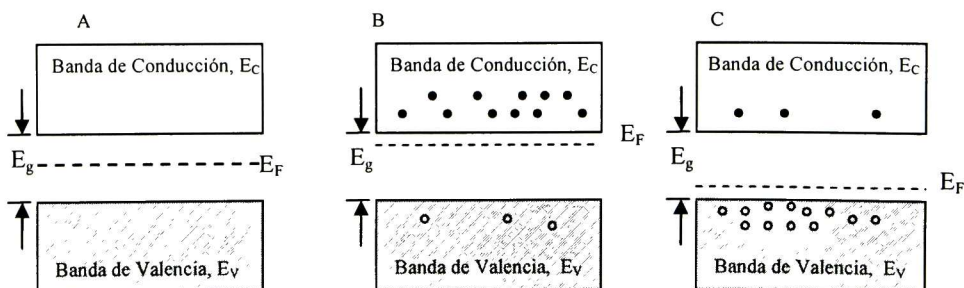


Figura 1-9 Nivel de Fermi de un semiconductor A) Intrínseco, B) Tipo-n, C) Tipo-p

La Figura 1-9 Muestra el nivel de Fermi en el material semiconductor intrínseco y el desplazamiento para el caso del semiconductor tipo-n y tipo-p.

En el caso de los materiales degenerados como los óxidos conductores transparentes. La población de electrones es tan alta (10^{20} cm^{-3}) que el nivel de Fermi en el caso de conductividad tipo-n se desplaza a niveles mas altos de la banda de conducción. Para el caso de conductividad tipo-p el desplazamiento se da a niveles por debajo de la banda de conducción.

La Figura 1-10 muestra el nivel de Fermi de un semiconductor intrínseco y para semiconductores degenerados.

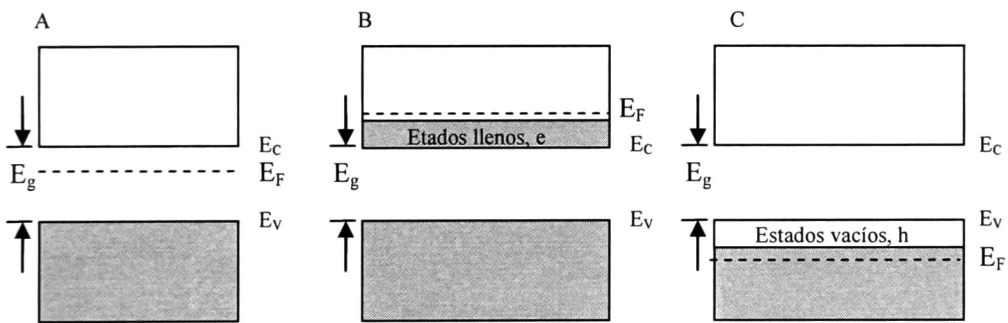


Figura 1-10 Diagrama de los estados energéticos en: A) Semiconductor intrínseco, B) Tipo-n degenerado y C) Tipo-p degenerado.

1.2.3. La unión p-n

En la Figura 1-11 A) se muestra un esquema de la unión p-n. En el caso de una homounión, la unión p-n se da impurificando una región del material con impurezas donadoras y otra región con impurezas aceptoras. En la frontera de los materiales se da la unión metalúrgica.

En el momento de la unión hay una densidad de electrones y huecos en los semiconductores tipo-n y tipo-p respectivamente, Figura 1-11 B).

Los electrones cercanos a la unión van a difundirse hacia los huecos del material p, por su parte habrá también una difusión de huecos en dirección del material n. Debido a este fenómeno de difusión-recombinación, una región del material n adquiere una carga positiva, mientras que la región de los huecos quedará cargada de forma positiva, Figura 1-11 C).

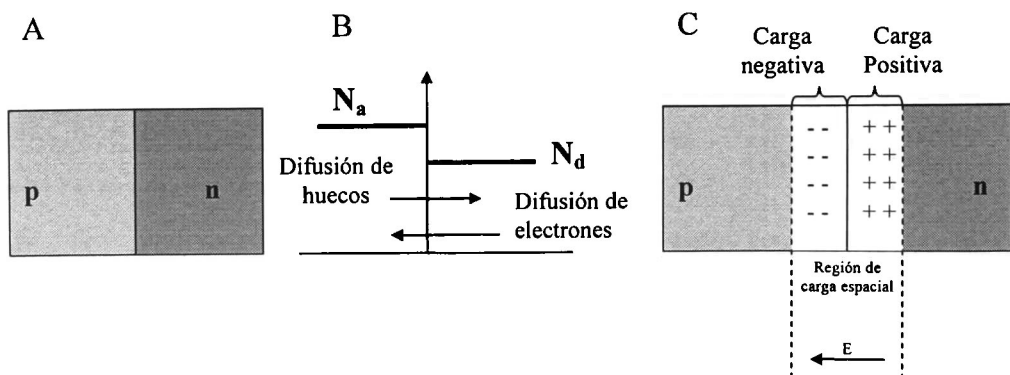


Figura 1-11 A) Unión p-n, B) perfil de concentración de impurezas en una unión p-n, C) Generación de región de carga espacial y campo eléctrico de la unión p-n.

A causa de las cargas se produce una diferencia de potencial V_{bi} en la unión. Relacionado con esta diferencia de potencial hay un campo eléctrico E, que apunta hacia la carga negativa, como lo muestra la Figura 1-11 C).

Posteriormente para que un electrón logre difundirse hacia el lado p, debe superar la barrera de potencial V_{bi} , cuando no se aplica un voltaje externo se dice que la unión está en equilibrio, Figura 1-12.

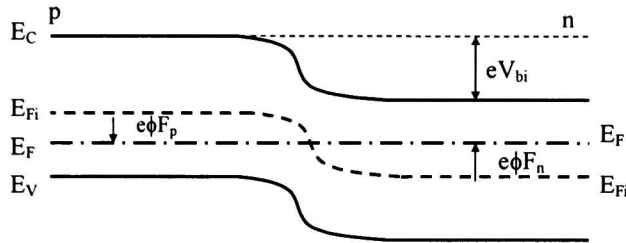


Figura 1-12 Diagrama de bandas de la unión p-n en equilibrio.

En el caso de la unión de CdO/CdTe, se trata de la heterounión de materiales por tener energía de banda prohibida diferente, además el CdO es un material degenerado, para este caso el diagrama de bandas se muestra en la Figura 1-13.

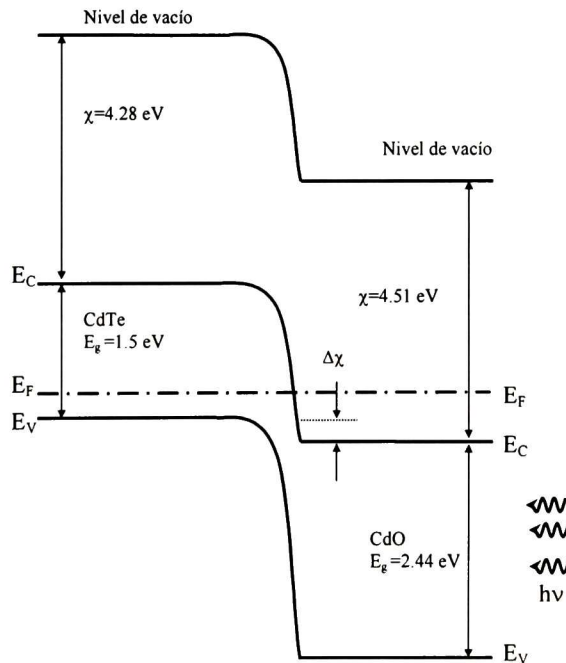


Figura 1-13 Diagrama de bandas de la unión CdO/CdTe.

1.2.4. Relación corriente-voltaje de la celda solar.

Cuando aplicamos un voltaje a la unión, el equilibrio se altera, esto es cuando aplicamos un voltaje positivo al lado p, la altura del potencial disminuye y un incremento en la corriente a través de la celda es producido. Cuando se aplica una polarización inversa, un voltaje negativo es aplicado al lado p, la altura del potencial se incrementa y una corriente I_0 muy pequeña, llamada corriente de saturación fluye. La unión puede actuar como rectificador o diodo. La característica I-V del diodo en oscuridad es mostrada en la Figura 1-14 A), y la corriente está definida por la siguiente expresión.

$$I = I_0 \left[e^{\frac{qV}{kT}} - 1 \right] \quad \text{Ec. 1-1}$$

donde I es la corriente, V el voltaje, k es la constante de Boltzman, q la carga del electrón y T la temperatura.

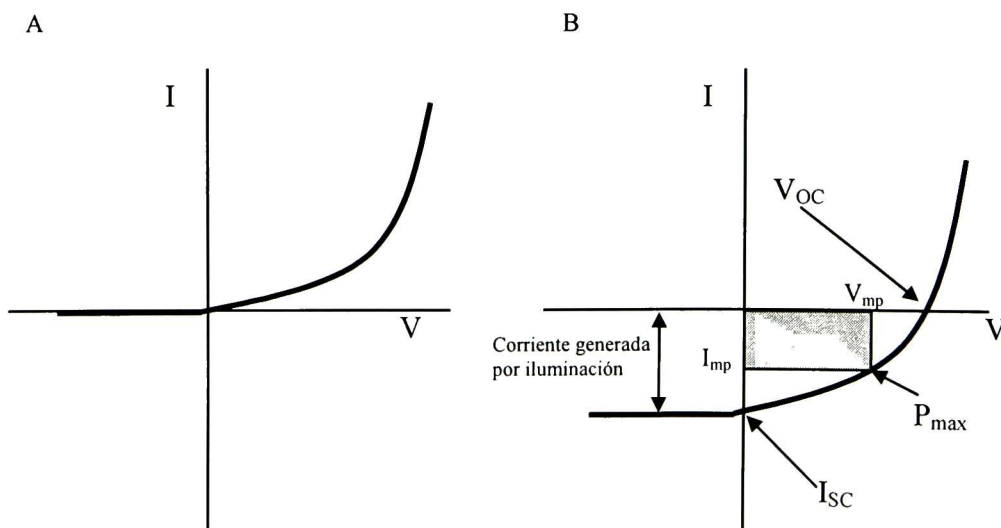


Figura 1-14 Relación corriente voltaje de la celda solar A) Sin iluminación y B) Con iluminación.

Cuando se ilumina la celda solar, se genera una corriente eléctrica. Los fotones con energía mayor o igual a la energía de banda prohibida del semiconductor serán absorbidos y se generarán pares electrón-hueco en ambos lados de la unión. Los portadores minoritarios generados, huecos en el lado n y electrones en el lado p, serán arrastrados por el campo eléctrico de la unión, generando una corriente eléctrica a través de la celda.

El comportamiento I-V en iluminación es mostrado en la Figura 4-14 B), la corriente de la celda esta dada por:

$$I = I_0 \left[e^{\frac{qV}{nkT}} - 1 \right] - I_L \quad \text{Ec. 1-2}$$

donde I_L es la corriente de iluminación, n es el factor de idealidad del diodo, esta dado entre 1 a 3.

Si $I = 0$, y despejamos V de la ec. Tenemos que la expresión para el voltaje en circuito abierto, V_{OC} que está dada por:

$$V_{OC} = \frac{kT}{q} \ln \left(\frac{J_L}{J_0} + 1 \right) \quad \text{Ec. 1-3}$$

Por lo tanto V_{OC} tendrá valores altos cuando J_0 sea pequeña.

1.2.5. Eficiencia de la celda solar

Los parámetros que describen la eficiencia de la celda solar son: corriente en corto circuito (I_{SC}), el voltaje en corto circuito (V_{OC}) y el factor de llenado (FF)

La eficiencia esta definida como

$$\eta = \frac{P_{out}}{P_{in}} = \frac{FFV_{OC}I_{SC}}{P_{in}} \quad \text{Ec. 1-4}$$

donde P_{out} es la potencia de salida del dispositivo, P_{in} es la potencia de la luz aplicada.

El factor de llenado se determina experimentalmente como la razón de la potencia máxima (P_{max}), y la potencia del producto entre V_{OC} y I_{SC} .

$$FF = \frac{P_{max}}{I_{SC}V_{OC}} = \frac{I_{mp}V_{mp}}{I_{SC}V_{OC}} \quad \text{Ec. 1-5}$$

donde I_{mp} es la corriente correspondiente de la máxima potencia y V_{mp} el voltaje a la máxima potencia alcanzada.

El factor de llenado es una expresión empírica y está dada por

$$FF = \frac{V_{OC} - \frac{kT}{q} \ln[qV_{OC}/kT + 0.72]}{V_{OC} + kT/q} \quad \text{Ec. 1-6}$$

1.2.6. Efectos de la resistencia en serie y en paralelo.

El valor de la eficiencia de conversión de una celda solar se reduce cuando se disipa la potencia a través de resistencias. Las resistencias que se presentan en la celda solar son: la resistencia en serie (R_S) asociada a la suma de las resistencias del material semiconductor, de los contactos y del contacto-semiconductor. La resistencia en paralelo (R_P) está asociada a las pérdidas de corriente debido a la recombinación.

El efecto directo de ambas resistencias en la curva I-V es la disminución del factor de llenado.

La resistencia en serie disminuye el factor de llenado sin modificar el valor del voltaje en circuito abierto, para valores muy grandes de resistencia en serie se modifican tanto I_{SC} y V_{OC} . Al disminuir la resistencia en paralelo los valores de FF disminuyen y la eficiencia también es menor. La Figura 1-15 muestra el circuito de la celda solar incluyendo la resistencia en serie y paralelo [31].

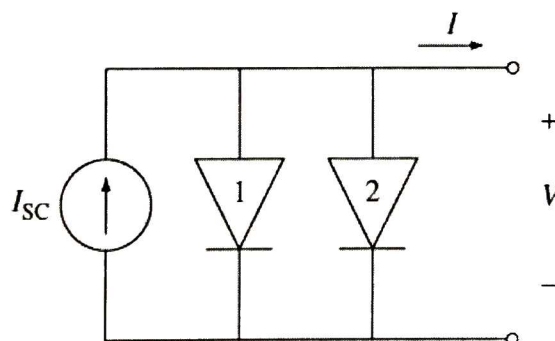


Figura 1-15 Modelo del circuito de la celda solar incluyendo las resistencia en serie y paralelo.

1.3. Celdas solares de CdTe

El CdTe aparece en 1947 cuando Frerichs obtiene cristales CdTe mediante la reacción de vapores de Cd y Te en atmósfera de hidrógeno y en 1956 la RCA propone el CdTe para la generación de energía fotovoltaica.

Las celdas solares de película delgada de telururo de cadmio son la base de una tecnología importante con mayor impacto comercial en el área de producción de energía fotovoltaica.

Desde los años 70's ha habido un desarrollo constante para mejorar la eficiencia de las celdas solares de CdTe. En la Tabla 1-3 se muestra la evolución de la celda solar de CdTe usando diferentes uniones y métodos de obtención. Se puede apreciar que en 40 años de investigación se ha logrado incrementar la eficiencia del 7 % al 16.5%, pero también se ha logrado una importante disminución en los costos de producción, ya que en la actualidad se utiliza el CdTe policristalino, el cual es posible obtener por procesos más económicos que el CdTe monocristalino.

Tabla 1-3 Evolución de la eficiencia de las celdas solares de CdTe

Unión	Eficiencia (%)	Año
CdTe/Cu ₂ Te	7.0	1970 [32]
ITO/CdTe monocristalino	10.5	1977 [33]
CdS/CdTe monocristalino	11.7	1977 [34]
ZnO/CdTe monocristalino	9.0	1980 [35]
Homounión	10.5	1982 [36]
In ₂ O ₃ /CdTe monocristalino	13.4	1987 [37]
CdS/CdTe policristalino	15.0	1993 [38]
CdS/CdTe policristalino	16.5	2001[39]

1.3.1. Celdas solares TCO/CdTe

La configuración de la celda solar en este trabajo es del tipo: óxido conductor transparente/CdTe policristalino en película delgada. En 2005 se obtuvieron celdas solares con la heterounión CdO:F/CdTe:Sb (Cinvestav Querétaro) las cuales alcanzaron eficiencia del 6.5 % [40,41], la configuración de la celda se muestra en la Figura 1-16 A). El CdO:F fue obtenido por la técnica de Sol-Gel y el CdTe por la técnica de erosión catódica. La celda con mayor eficiencia reportada hasta este momento en base a CdTe, esta constituida de multicapas tal como lo muestra la Figura 1-16 B).

La unión TCO/CdTe es de interés ya que no requiere de la capa de CdS para lograr el efecto fotovoltaico y por la simplicidad de esta estructura se podrían obtener celdas más económicas. El proceso Sol-Gel para obtener óxidos sigue siendo un proceso con un enorme potencial industrial. Por su parte el CdTe obtenido por "CSS" presenta muy buen funcionamiento en la celda, y la aplicación de esta técnica presenta ventajas muy importantes en tiempos de depósito y costos de equipo.

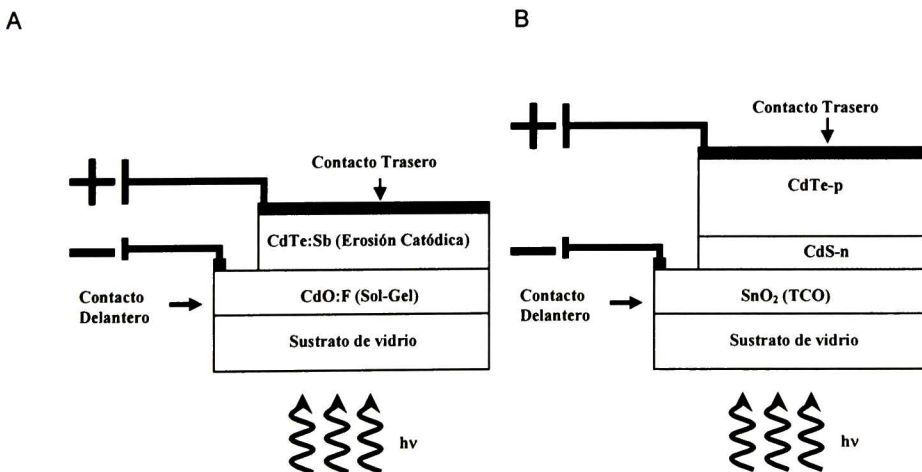


Figura 1-16 A) Celda solar obtenida en Cinvestav-Querétaro en 2005 B) Configuración de la celda solar tradicional de CdTe.

1.3.2. Óxidos conductores transparentes

Por su naturaleza resistiva, los óxidos metálicos se comenzaron principalmente a usar en la industria como aislantes en una gran cantidad de circuitos electrónicos, en sustitución de los cerámicos, hasta el descubrimiento de propiedades semiconductoras en las películas delgadas de estos óxidos. Películas delgadas de óxidos metálicos obtenidos por técnicas de depósito convencionales, resultan ser no estequiométricas, de conductividad tipo n y con valores de resistividad muy por debajo de su valor intrínseco.

En la actualidad el desarrollo de la tecnología solar depende en gran medida de poder alcanzar valores adecuados en las propiedades eléctricas de películas delgadas de óxidos transparentes sin detrimento de su alta transmisión, por lo que es necesario que el método de preparación posea la capacidad de adaptarse o incorporarse a un proceso comercial, con producción de áreas de gran tamaño y de formas complejas.

El primer óxido que se obtuvo en película delgada fue el óxido de cadmio en 1907. Entre los óxidos más importantes se encuentran, el óxido de cadmio (CdO), el dióxido de estaño (SnO_2), el óxido de indio (In_2O_3), el óxido de zinc (ZnO), el óxido de estaño e indio (ITO), entre otros. Las técnicas de obtención son varias y podemos encontrar las siguientes: sol-gel, rocío químico, erosión catódica, depósito por láser pulsado, etc.

En la siguiente tabla se muestran algunos parámetros de los óxidos conductores transparentes importantes [42].

Tabla 1-4 Propiedades de los óxidos conductores transparentes

Compuesto	Tipo de estructura	Parámetros de estructura (Å)	Resistividad (Ωcm)	Energía banda prohibida (eV)	Constante dieléctrica	Índice de refracción
SnO ₂	Rutilo	a=4.7371 c=3.1861	10^{-2} - 10^{-4}	3.7-4.6	$12(E \parallel a)$ $9.4(E \parallel c)$	1.8-2.2
In ₂ O ₃	bixbyita	a=10.117	10^{-2} - 10^{-4}	3.5-3.75	8.9	2.0-2.1
ITO	bixbyita	a=10.117 a=5.5684	10^{-3} - 10^{-4}	3.5-4.6		1.8-2.1
Cd ₂ SnO ₄	Sr ₂ PbO ₄	b=9.8871 c=3.1933	10^{-3} - 10^{-4}	2.7-3.0		2.05-2.1
CdIn ₂ O ₄	Espinela	a = 9.166	$2.9 \cdot 10^{-4}$	3.2		
CdO	NaCl	a= 4.730	10^{-2} - 10^{-4}	2.06-2.6		
ZnO	wurtzita	a=3.2426 c=5.1948	10^{-1} - 10^{-4}	3.1-3.6	8.5	1.85-1.9

Por los valores que presentan en energía de banda prohibida y su alta transmisión son usados como ventanas ópticas en dispositivos optoelectrónicos. La Figura 1-17 presenta el espectro de radiación solar y los espectros de transmisión del óxido de cadmio y del óxido de indio.

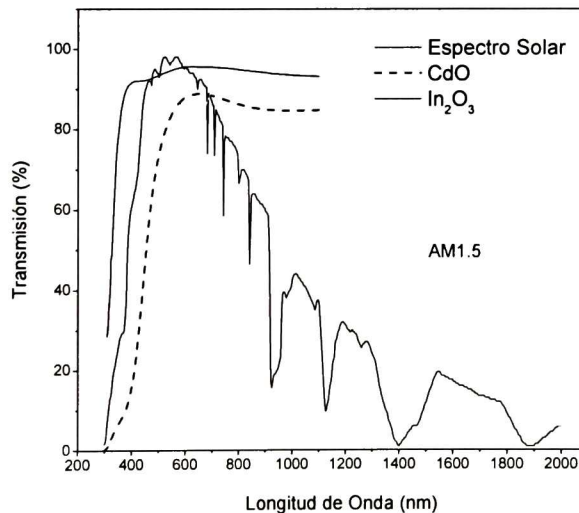


Figura 1-17 Espectro de transmisión de la luz solar y de los óxidos: CdO e In₂O₃.

1.3.3. Óxido de cadmio

Es el primer óxido conductor transparente obtenido en película (1907), es un semiconductor degenerado con conductividad tipo-n, el ancho de banda prohibida directo está en el intervalo de 2.03 a 2.6 eV, su estructura cristalina es del tipo del cloruro de sodio, Figura 1-18. Es un material transparente en la región visible del espectro electromagnético y su resistividad eléctrica es baja ($10^{-4} \Omega \text{ cm}$) debida a la alta concentración de portadores en el orden de 10^{20} cm^{-3}

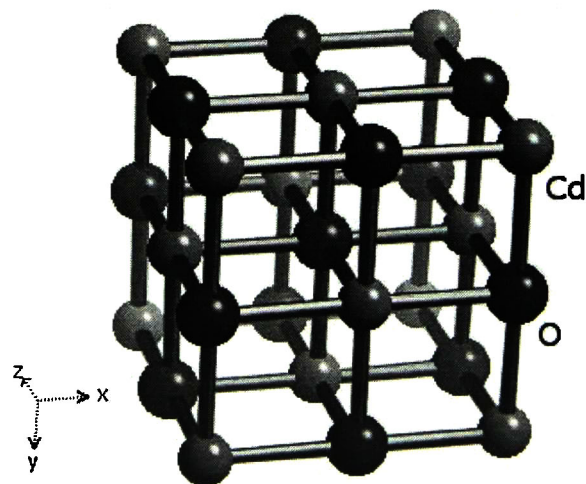


Figura 1-18 Estructura cristalina óxido de cadmio

1.3.4. Óxido de indio

El óxido de indio presenta la estructura cúbica tipo bixbyita, Figura 1-19 y en película delgada por lo general se obtiene material policristalino. Las películas de In_2O_3 presentan alta transmisión en el espectro visible, y los valores de resistividad pueden variar en el intervalo de $10^2 \Omega\text{-cm}$ a $10^{-4} \Omega\text{-cm}$.

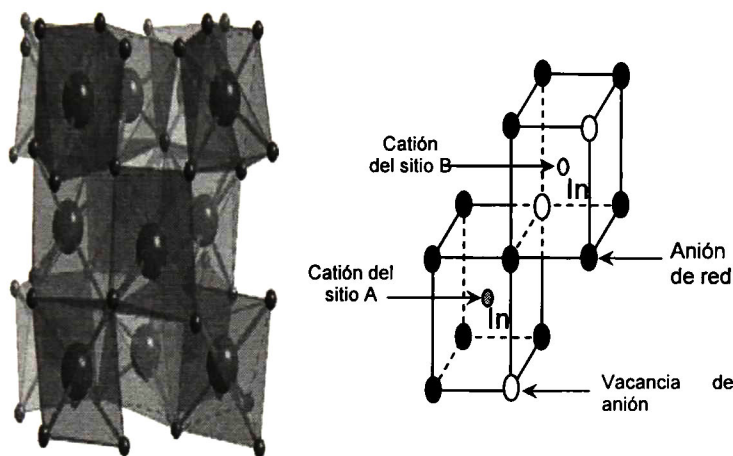


Figura 1-19 Estructura cristalina del óxido de Indio.

La celda unitaria está integrada de 80 átomos ($\text{In}_{32}\text{O}_{48}$), el parámetro de red se encuentra en el intervalo de 10.12 a 10.31 Å. Se puede asumir que hay dos sitios de In cristalográficamente no equivalentes (cationes de los sitios A y B). El catión del sitio A está asociado con separaciones desiguales In-O de 2.13, 2.19 y 2.23 Å, y átomos de oxígeno casi en las esquinas de un cubo con dos esquinas desocupadas (vacancias de anión), opuestas por una diagonal a través de la cara del cubo; mientras que el catión del sitio B está asociado con una separación In-O de 2.18 Å, y átomos de oxígeno que se encuentran casi en las esquinas de un cubo opuestas por una diagonal a través del cuerpo del cubo, estando dos esquinas desocupadas [42].

1.3.5. Óxidos conductores transparentes ternarios

Desde 1972 Nozik [43] encontró que el Cd_2SnO_4 tiene una movilidad de portadores alta y también una alta transmisión en el visible. Estas excelentes propiedades como óxido conductor transparente las atribuyó a la baja masa efectiva. Posteriormente el NREL (Laboratorio Nacional de Energía Renovable) ha estudiado la familia de compuestos ternarios con estructura espinela como el Cd_2SnO_4 , Zn_2SnO_4 , CdIn_2O_4 , ZnIn_2O_5 los cuales siguen siendo de interés por presentar altas movilidades, alta transparencia y bajas resistividades.

La estructura espinela tiene una estructura fcc y pertenece al grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$. La celda unitaria está constituida de iones A que forman la estructura fcc, dentro de este cubo hay ocho cubos pequeños, cuatro de ellos forman tetraedros AB_4 y los otros cuatro forman cubos formados por los iones alternados en los vértices, formando unidades B_4O_4 . La Figura 1-20 muestra la distribución de los átomos en la celda unitaria.

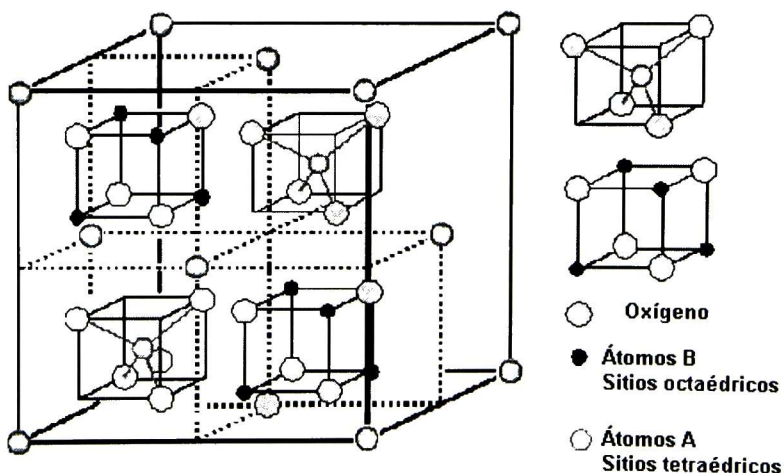


Figura 1-20 Estructura espinela de los óxidos ternarios AB_2O_4 .

1.3.6. Telururo de cadmio

El telururo de cadmio (CdTe) es un semiconductor con un ancho de energía prohibida de 1.5 eV. Tiene dos fases cristalina cúbica del tipo zinc blenda y hexagonal. La estructura cúbica es la que se utiliza en dispositivos fotovoltaicos, el parámetro de red es 6.481 Å, en la Figura 1-21 se muestra la estructura.

El CdTe es un semiconductor que puede variar su conductividad según la estequiometría, el exceso de Cd le da un carácter tipo-n y el exceso de Te le da un carácter tipo-p. Su coeficiente de absorción óptica es alto se encuentra en el orden de $5 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$ por lo que sólo con cerca de 2 micras de espesor se absorbe la mayor parte de luz incidente. El CdTe se puede obtener por varias técnicas como erosión catódica, sublimación en espacio cercano, rocío químico, electrodeposito, entre otras.

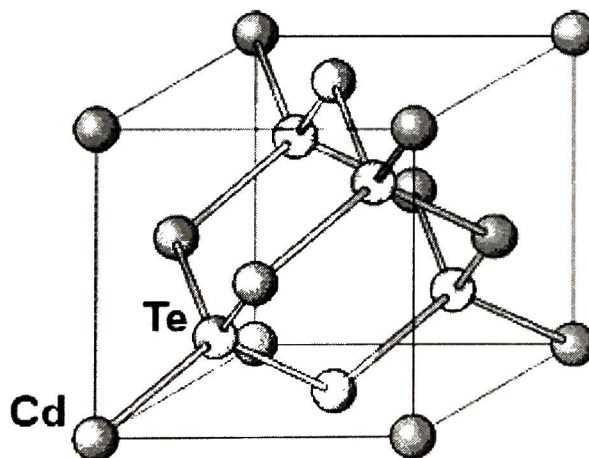


Figura 1-21 Estructura cúbica del telururo de cadmio

1.3.7. Sol-Gel

La técnica de Sol-Gel se caracteriza por ser sencilla y económica, lo cual resulta de gran interés en la obtención de materiales a escala industrial. Las películas delgadas se obtienen a partir de un sol, el cual es depositado por inmersión en un sustrato y es retirado a velocidad controlada. La Figura 1-22 es un diagrama general del procesamiento de películas delgadas por esta técnica, los procesos físicos y químicos que involucra el proceso Sol-Gel son descrito por J. Brinker [44].

El grupo de trabajo tiene una amplia experiencia en la obtención de óxidos metálicos en película delgada, con aplicaciones como óxidos conductores transparentes y en la fotocatalisis heterogénea. Se han obtenido películas de ZnO, ZnO:F [45], ZnO:Al [46], In₂O₃ [47], CdO [48,49] y CdO:F [50]. Las películas de CdO:F presentan alta transmisión (> 85 %) y resistividad eléctrica de $4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$, por lo que fueron aplicadas en la celda solar como ventana y como parte de la unión.

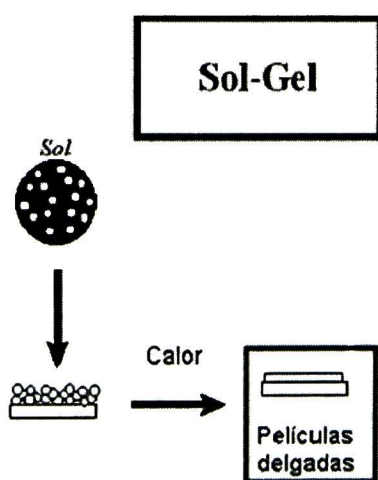


Figura 1-22 Diagrama general del procesamiento de películas delgadas por Sol-Gel.

1.3.8. Sublimación en espacio cercano (CSS)

En la técnica de sublimación en espacio cercano, el material fuente es colocado en un recipiente con la misma área que la del sustrato. El material fuente y el sustrato se encuentran separados por medio de un anillo de cuarzo, durante el depósito la fuente se mantiene a una mayor temperatura que el sustrato. Generalmente durante el depósito se usa una atmósfera no reactiva, como gases de N_2 , Ar o He. Adicionalmente una pequeña presión de O_2 se utiliza para obtener películas con tamaños de grano menores. Generalmente se utilizan temperaturas entre 500 y 700 °C. El tamaño de grano está en el orden de micras (1-15), por lo que puede estar cercano al espesor de la películas, la razón de depósito es alta (1-5 $\mu\text{m}/\text{min}$), por lo que los tiempos de depósito son cortos. En la Figura 1-23 se muestra un diagrama general de la configuración de los equipos de depósito por sublimación en espacio cercano “CSS”.

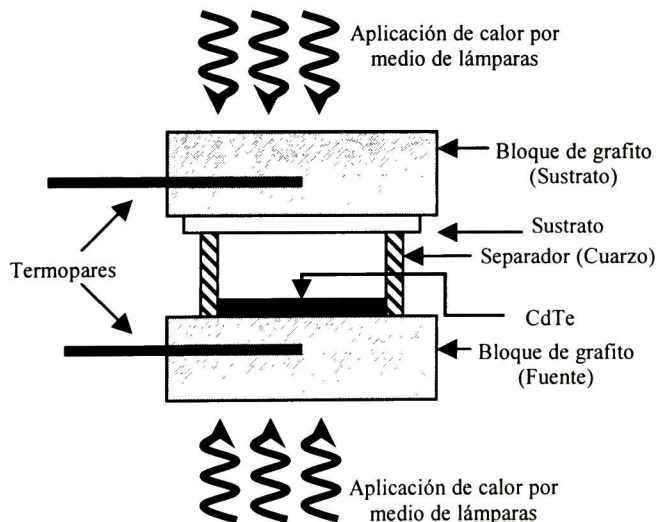


Figura 1-23 Diagrama general de un equipo de crecimiento por “CSS”

Capítulo 2 Objetivos

2.1. Objetivo general

Obtener celdas solares a través de técnicas de depósito sencillas y factibles para aplicación industrial.

2.2. Objetivos específicos

Obtener óxidos conductores transparentes (TCO) por la técnica de sol-gel, para aplicación fotovoltaica en la heterounión de tipo TCO/CdTe.

Obtención y caracterización de películas de CdTe crecidas por Sublimación en Espacio Cercano (CSS del inglés "Closed Space Sublimation") para ser aplicado como material absorbente en la celda solar.

Obtención y estudio de heteroestructuras del tipo: contacto metálico/CdTe/TCO/Vidrio. Utilizando los diferentes óxidos conductores transparentes obtenidos.

Capítulo 3 Desarrollo Experimental

3.1. Obtención de materiales

3.1.1. Obtención de películas delgadas de CdO:In

Se obtuvo una solución precursora de óxido de cadmio impurificado con indio a partir de dos soluciones preparadas por separado, posteriormente se mezclaron en diferentes proporciones molares, controlando el contenido de indio en la solución. Los reactivos y proporciones molares de las soluciones se muestran en la Tabla 3-1

Tabla 3-1 Proporciones molares de las soluciones precursoras

Solución precursora CdO		Solución precursora In ₂ O ₃	
Compuesto	Proporción molar	Compuesto	Proporción Molar
Acetato de Cadmio	1 mol	Acetato de Indio (Aldrich)	1 mol
Metanol	33 mol	1-propanol	90 mol
Glicerol	0.2 mol	Agua	135 mol
Trietilamina	0.5 mol	Ácido Láctico	9 mol

La preparación de la solución precursora de óxido de cadmio es sencilla, se agrega la mitad del volumen total de metanol requerido (16.5 mol) al acetato de cadmio y se agita manualmente hasta obtener una solución transparente. Se agrega el glicerol y una mezcla constituida de trietilamina y el volumen restante de metanol y se continúa con agitación manual durante 5 minutos.

Para preparar la solución precursora de óxido de indio, se agrega el 1-propanol al acetato de cadmio, después el agua, el ácido láctico y se agita mecánicamente durante dos horas obteniendo una solución transparente.

Las condiciones de obtención de las películas son las siguientes:

Solución precursora: $\text{SOL}(\text{CdO})_{1-x} - \text{SOL}(\text{InO}_{3/2})_x$

Contenido de indio en la solución $X = 0, 2, 5$ y 10% at.

Velocidad de sacado de la solución: 3 cm/min .

Temperatura de secado, $T=100\text{ }^\circ\text{C}$ 1 hora

Temperatura de sinterizado, $T_s= 350$ y $450\text{ }^\circ\text{C}$ 1 hora

Número de recubrimientos: 5

Sustrato: vidrio portaobjetos marca Corning®



Figura 3-1 Equipo de inmersión-remoción

La Figura 3-1 es una fotografía del equipo de inmersión-remoción construido en el laboratorio.

3.1.2. Obtención de películas multicomponentes Cd-In-O

La solución precursora para las soluciones multicomponentes se hizo de forma similar a la solución de CdO:In, partiendo de las soluciones precursoras de óxido de indio y óxido de cadmio preparadas por separado. La Tabla 3-2 muestra las proporciones molares para la obtención de las soluciones para obtener las películas multicomponentes.

Tabla 3-2 Proporción molar para la soluciones precursoras de las películas multicomponentes cadmio-indio-oxígeno

Solución precursora CdO		Solución precursora In ₂ O ₃	
Compuesto	Proporción molar	Compuesto	Proporción Molar
Acetato de Cadmio	1 mol	Acetato de Indio (Alfa Aesar)	1 mol
Metanol	33 mol	1-propanol	40 mol
Glicerol	0.2 mol	Agua	45 mol
Trietilamina	0.5 mol	Ácido Láctico	3 mol

Las condiciones de obtención de las películas son las siguientes:

Solución precursora: SOL(CdO)_{1-X} -SOL(InO_{3/2})_X

Contenido de indio en la solución X = 0, 16, 33, 50, 67, 84 y 100 % at.

Velocidad de sacado de la solución: 10 cm/min.

Temperatura de secado, T=100 °C 1 hora

Temperatura de sinterizado, Ts= 450 y 550 °C 1 hora

Número de recubrimientos: 6

Sustrato: vidrio portaobjetos marca Corning®

Tratamiento térmico posterior en "Forming gas", Ta=350 °C 1 hora

El tratamiento térmico posterior efectuado en la mezcla de gases "forming" (96 % N₂ y 4 % H₂), se lleva a cabo en el horno horizontal mostrado en la Figura 3-2

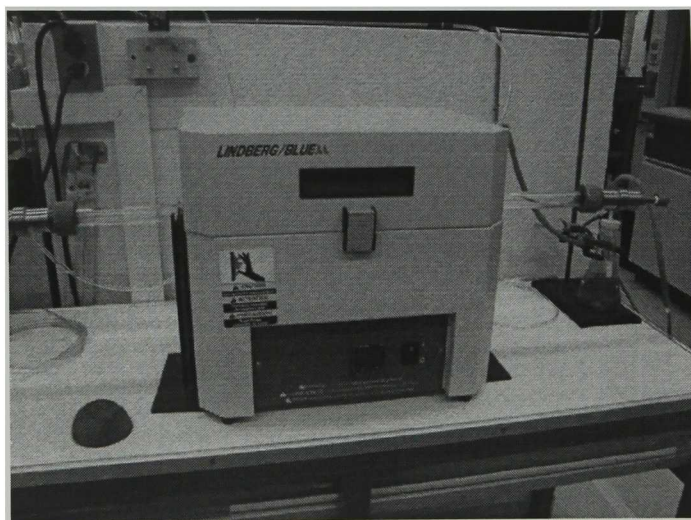


Figura 3-2 Horno horizontal marca Lindberg/Blue

Adicionalmente a las películas obtenidas en sustrato de vidrio, se depositaron películas al 67 % at. de indio sobre sustrato de silicio con temperaturas de sinterizado de 550 y 800 °C.

3.1.3. Obtención de polvos multicomponentes Cd-In-O

La preparación de polvos multicomponentes se hace a partir de soluciones precursoras, las cuales son preparadas de la misma forma que la utilizada para hacer las películas delgadas multicomponentes. Se requiere que las soluciones se precipiten, para posteriormente aplicarles un tratamiento de sinterizado durante un cierto tiempo.

Las condiciones de obtención de los polvos son las siguientes:

Solución precursora: $\text{SOL}(\text{CdO})_{1-X} - \text{SOL}(\text{InO}_{3/2})_X$

Contenido de indio en la solución $X = 0, 16, 33, 50, 67, 84$ y 100% at.

Temperatura de secado, $T=60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 1 día

Temperatura de sinterizado, $T_s = 550\text{ }^\circ\text{C}$ 1 hora



Figura 3-3 Horno de tratamientos de sinterizado

Adicionalmente se prepararon polvos al 67% at. de indio con temperatura de sinterizado $T_s = 800\text{ }^\circ\text{C}$

3.1.4. Optimización del indato de cadmio

Se obtuvieron películas delgadas en un intervalo cercano a la estequiometría del indato de cadmio, adicionalmente se aplicaron tratamientos térmicos posteriores en distintas atmósferas, a diferentes temperaturas y tiempos de tratamiento térmico. La preparación de las soluciones es la misma que la descrita en 3.1.2 pero las condiciones experimentales son las siguientes:

Solución precursora: $\text{SOL}(\text{CdO})_{1-x} - \text{SOL}(\text{InO}_{3/2})_x$

Contenido de indio en la solución $X = 55, 59, 63, 67, 71, 75$ y $79 \% \text{ at.}$

Velocidad de sacado de la solución: 10 cm/min

Temperatura de secado, $T=100 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 hora

Temperatura de sinterizado, $T_s = 550 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 hora

Número de recubrimientos: 6

Sustrato: vidrio portaobjetos marca Corning®

Tratamiento térmico posterior:

En "Forming gas", $T_a = 350$ y $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 hora

En H_2 , $T_a = 350$ y $450 \text{ }^\circ\text{C}$ 1 hora

En vacío $T_a = 600 \text{ }^\circ\text{C}$ $t = 5, 20, 30$ y 60 minutos

3.1.5. Obtención de películas de CdTe en vacío

3.1.5.1 Diseño y construcción del equipo de depósito

El depósito de telururo de cadmio por la técnica de “CSS” requiere de cámaras de crecimiento herméticas y la capacidad de controlar la presión y temperatura durante el depósito. La sublimación del telururo de cadmio se lleva a cabo por el gradiente de temperatura aplicado entre la fuente y el sustrato en la cámara. En la Figura 3-4 se muestra el diagrama esquemático y la fotografía de la cámara de sublimación construida para el depósito del CdTe. La fabricación de los calefactores, tapas, tornillos y tubería se realizó en acero inoxidable, la cámara de crecimiento fue construida en vidrio y se emplearon sellos de vitón®.

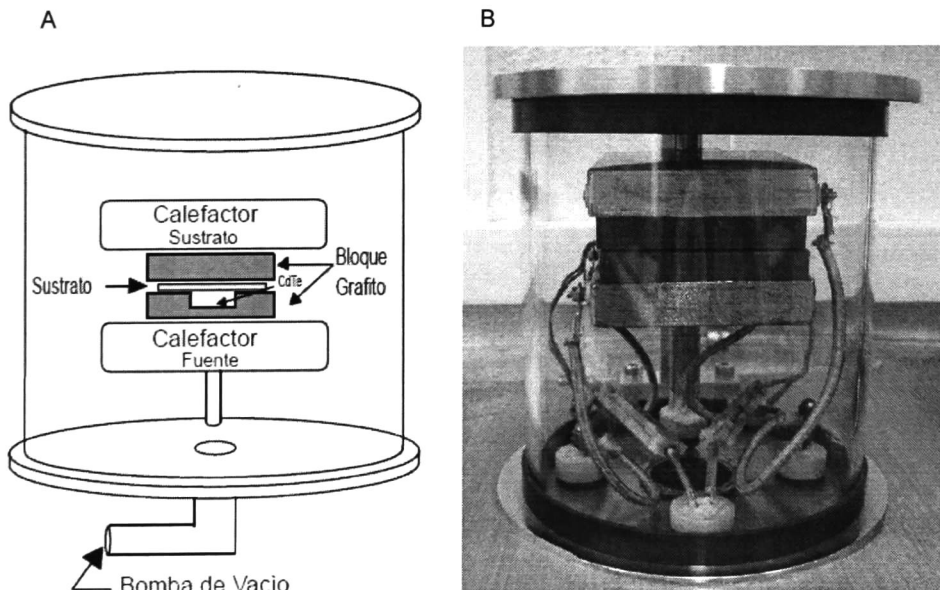


Figura 3-4 Cámara de crecimiento por “CSS” A) Diagrama esquemático y B) Fotografía

Los calefactores funcionan a través de lámparas de tungsteno, los contenedores del CdTe se fabricaron a partir de bloques de grafito y el control de temperatura es realizado por un controlador electrónico marca Novus.

Se construyeron tres cámaras de vacío, una para realizar depósitos de telururo de cadmio, otra para realizar tratamientos térmicos de CdCl_2 y la tercera para depositar contactos metálicos por evaporación, la Figura 3-5 muestra las fotografías del equipo.

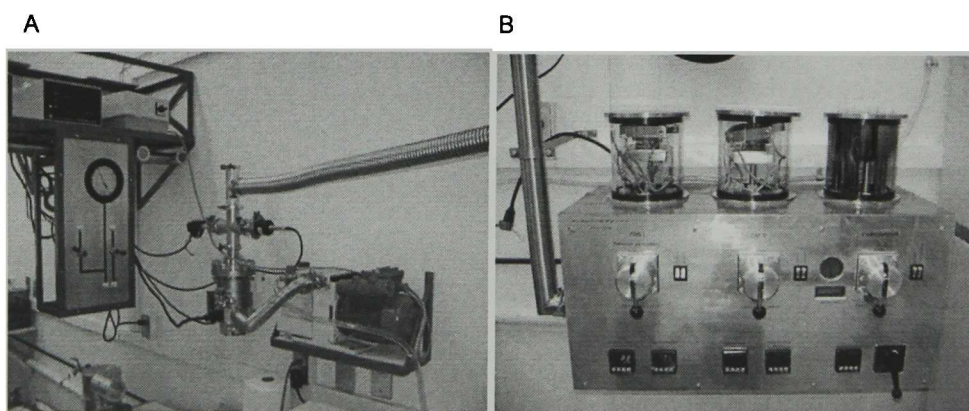


Figura 3-5 Fotografías del equipo de crecimiento "CSS" construido, A) Bombas de vacío y B) Cámaras de vacío

El vacío se obtiene primeramente por una bomba mecánica, posteriormente una bomba turbomolecular entra en funcionamiento para alcanzar vacíos superiores

3.1.5.2 Depósito de las películas de CdTe en vacío

Las condiciones de crecimiento de las películas de telururo de cadmio en vacío fueron las siguientes:

Masa de CdTe: 35 mg

Presión: 5×10^{-5} mbar

Tiempo de depósito: 1, 2, 3, 5 y 10 minutos

Temperatura fuente-sustrato, $T_{FS} = 620-450$ °C, $620-500$ °C y $620-550$ °C

Sustrato: vidrio portaobjetos marca Corning®

3.1.6. Obtención de películas de CdTe en atmósfera de Ar-O₂

3.1.6.1 Modificación de la cámara

Se realizaron adaptaciones en la cámara de sublimación para introducir argón y oxígeno durante el crecimiento, se instalaron flujómetro de masa y un controlador electrónico. La Figura 3-6 muestra el detalle de la cámara adaptada para crecimientos en atmósfera de Ar-O₂.

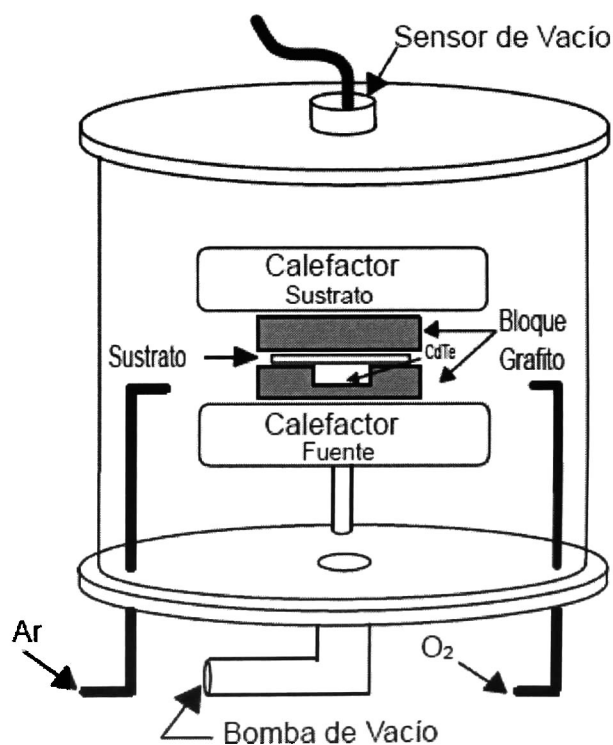


Figura 3-6 Diagrama de la cámara modificada con entrada de Ar y O₂.

3.1.6.2 Condiciones de crecimiento de las películas de CdTe en atmósfera de Ar-O₂.

Las condiciones de crecimiento fueron las siguientes:

Presión: 1 mbar

Tiempo de depósito: 4 minutos

Distancia entre fuente y sustrato: 9 mm

Atmósfera de crecimiento: Vacío y Ar-O₂.

Concentración de oxígeno: X= 0, 5, 25, 50 y 100 %

Concentración de argón: 1-X

Temperatura fuente-sustrato, T_{FS} = 550-400 °C, 600-500 °C y 650-600 °C

Sustrato: vidrio portaobjetos marca Corning®

La Figura 3-7 muestra el equipo de "CSS" adaptado con flujómetro de masa, entrada de gases y computadora de control.

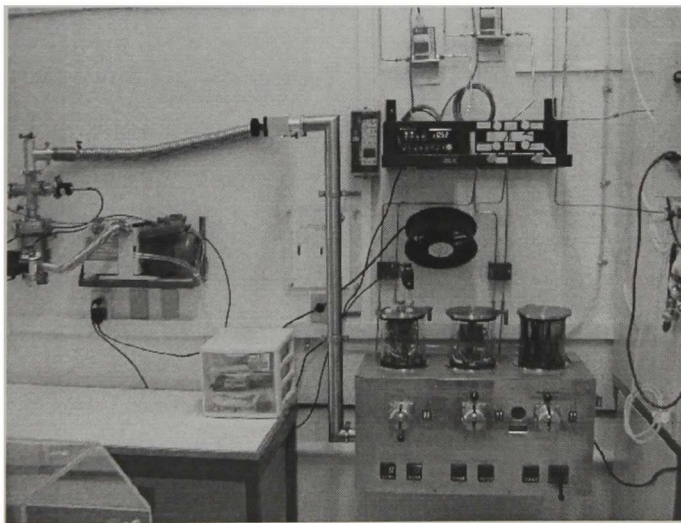


Figura 3-7 Fotografía del "CSS" adaptado con entrada de gases

3.1.7. Depósito de las heterouniones TCO/CdTe.

TCO:

CdO:In (5%), CdO:F (5%), CdIn₂O₄ y In₂O₃:F

Número de recubrimientos: 6 (≈ 500 nm)

CdTe:

Presión: 1 mbar

Atmósfera de crecimiento: Vacío y O₂.

Tiempo de depósito: 4 minutos

Distancia entre fuente y sustrato: 9 mm

Temperatura fuente-sustrato, T_{FS} = 550-400 °C, 600-500 °C y 650-600 °C

Sustrato: vidrio portaobjetos Corning®

Tratamiento térmico en CdCl₂:

Temperatura de tratamiento, T_a=395 °C

Tiempo: 15 minutos

Presión, P_{Ar} = 5 mbar, P_{O₂} = 10 mbar

Contactos metálicos:

Cobre: 3 nm

Oro: 20 nm

Tratamiento térmico: 150 °C

Atmósfera: aire

Presión: 1 atm

Tiempo: 30 minutos

3.2. Caracterización de materiales

3.2.1. Caracterización estructural

La caracterización estructural se realizó a través del equipo de difracción de rayos X Rigaku D/max-2100, el cual puede utilizar dos fuentes de emisión: cobre ($\text{CuK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) y cobalto ($\text{CoK}_{\alpha 1}$, $\lambda = 1.7890 \text{ \AA}$), además cuenta con un dispositivo para medir películas delgadas.

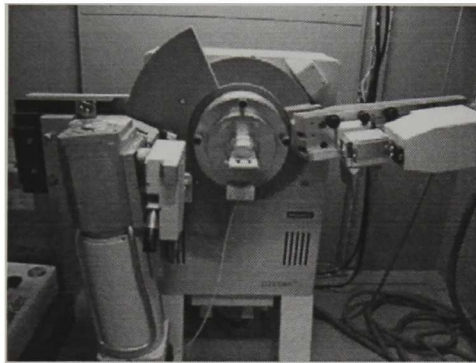


Figura 3-8 Equipo de difracción de rayos X, Rigaku-D/max-2100

El tamaño de grano se determinó con la fórmula de Scherrer [51], aproximando funciones Gaussianas a los picos de difracción para determinar el ángulo de Bragg y el ancho medio a la altura media.

Para hacer el análisis de orientación preferencial también se aproximaron funciones Gaussianas para determinar las intensidades de los picos de difracción

3.2.2. Resistividad eléctrica

Se determinó la resistividad por el método cuatro puntas usando un equipo digital de Mitsubishi Chemical Corporation, modelo Loresta-GP MCP-T600.



Figura 3-9 Equipo digital de resistividad Loresta-GP MCP- T600

3.2.3. Equipo Van der Pauw y efecto Hall

La resistividad, concentración y movilidad de portadores se realizó en un equipo de Efecto Hall Marca Ecopia modelo HMS-3000 a temperatura ambiente, con un campo magnético de 0.5 Teslas de intensidad.

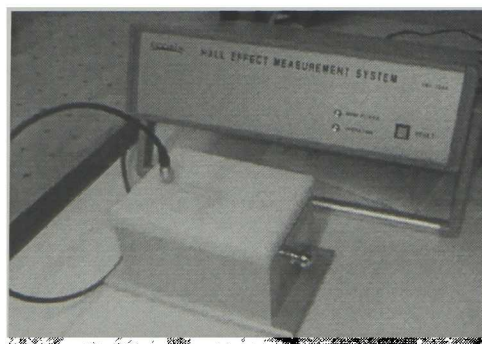


Figura 3-10 Equipo de efecto Hall Ecopia HSM-3000.

3.2.4. Perfilometría

Los espesores de las películas de los óxidos conductores transparentes se determinaron con el perfilómetro Sloan Dektak II



Figura 3-11 Perfilómetro Sloan Dektak II

3.2.5. Microscopia óptica

Fotografías de la superficie de las películas de CdTe fueron obtenidas mediante un microscopio óptico BX60 marca Olympus. Así también mediante este equipo se determinó el espesor de las películas, después de efectuar un corte transversal de la muestra y observar la película de canto.

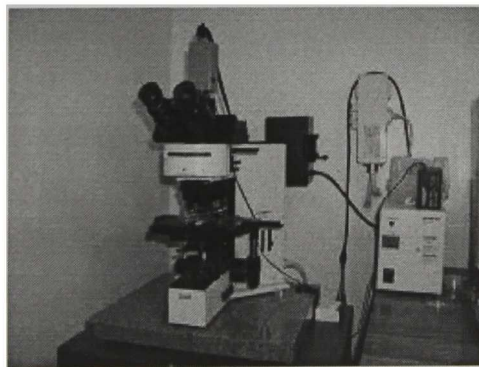


Figura 3-12 Microscopio óptico Olympus BX60

3.2.6. SEM y EDS

La caracterización morfológica se realizó por medio de microscopía electrónica de barrido (SEM) y la composición química a través de espectroscopia de energía dispersiva (EDS), ambas técnicas se realizaron en el sistema de Philips XL30-ESEM.

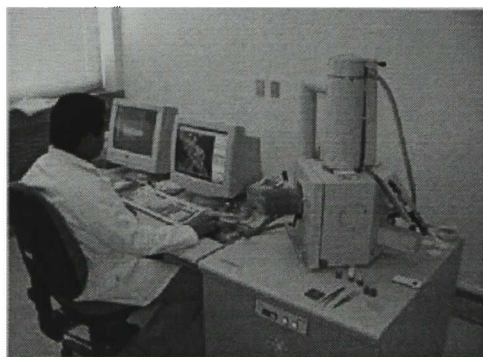


Figura 3-13 Equipo XL30-ESEM de la marca Philips.

3.2.7. Espectroscopía UV-Vis

Los espectros de transmisión y absorción se adquirieron en un espectrofotómetro UV-Vis de doble haz, modelo Lambda-2 de la marca Perkin-Elmer. El intervalo de los espectros fue de 200 a 1100 nm.

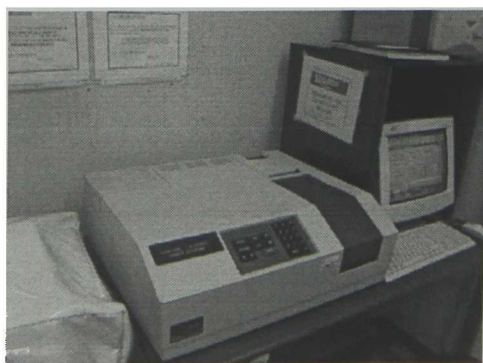


Figura 3-14 Equipo de espectroscopía UV-Vis, Lamba-2 de Perkin Elmer

3.2.8. Espectroscopía Raman

La caracterización Raman se realizó en un microespectrómetro Dilor LabRam II, usando una longitud de onda de excitación de 514.5 nm (verde)



Figura 3-15 Equipo de microespectroscopía Raman, Dilor LabRam II.

3.2.9. Espectroscopía FTIR

La espectroscopia FTIR se realizó en el equipo "System Spectrum GX" de Perkin-Elmer, el análisis se obtuvo en la región del medio infrarrojo de 370 a 7000 cm^{-1} .



Figura 3-16 Equipo de espectroscopia FTIR Perkin-Elmer

3.2.10. Espectroscopia fotoacústica

Los espectros de fotoacústica se obtuvieron a través de una celda fotoacústica de cámara cerrada, el sistema está en funcionamiento en el laboratorio de física de Cinvestav-Zacatenco.

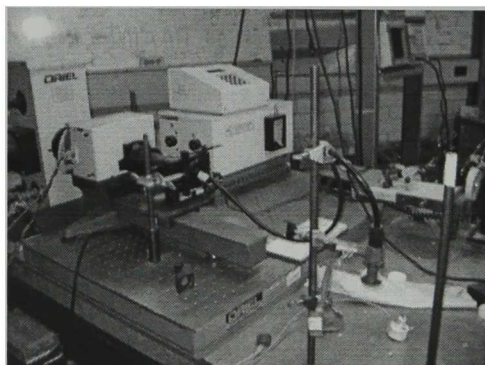


Figura 3-17 Equipo de espectroscopia fotoacústica de cámara cerrada.

3.2.11. Espectroscopia fotoluminiscencia

La fotoluminiscencia se midió en un sistema convencional, usando una longitud de excitación de 325 nm (láser de argón) y un tubo multiplicador como detector, las mediciones se realizaron a 15 K.

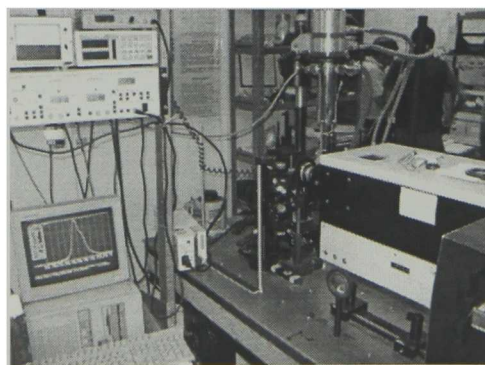


Figura 3-18 Equipo de fotoluminiscencia.

3.2.12. Caracterización J-V

Las medidas de corriente voltaje en las heterouniones se hicieron a través del equipo de laboratorio diseñado para la caracterización de celdas solares, el equipo cuenta con una tarjeta electrónica de “National Instruments” programada para calcular los parámetros de funcionamiento de la heterounión.



Figura 3-19 Sistema de caracterización de celdas solares

Capítulo 4 Resultados y Discusión

4.1. Películas de CdO: In

4.1.1. Propiedades estructurales

Las películas obtenidas de óxido de cadmio impurificado con indio son policristalinas y no muestran una orientación preferencial. En la Figura 4-1 se muestran los patrones de difracción de rayos X (DRX), con los cinco picos característicos de la estructura cúbica del CdO asociados a los planos (111), (200), (220), (311) y (222). Puede observarse en los difractogramas que las intensidades relativas de los picos son similares a las intensidades relativas de los picos de difracción del patrón de polvos [52].

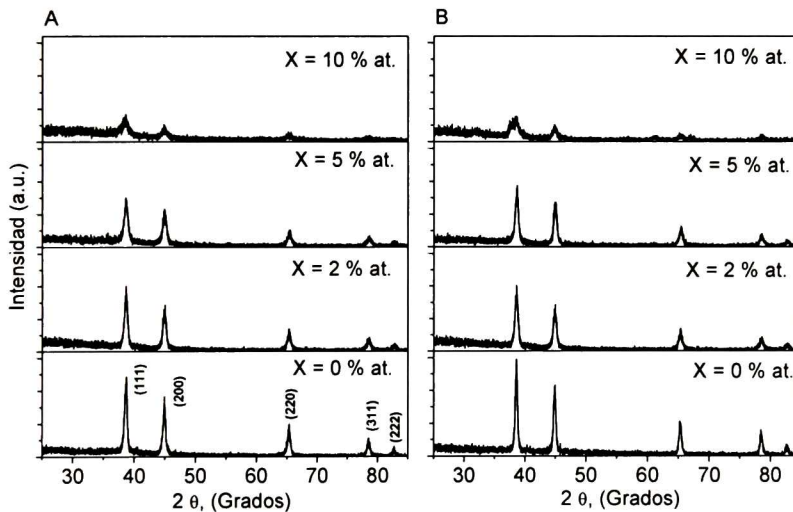


Figura 4-1 Patrones de difracción de rayos X de películas de CdO:In en función del contenido de indio (X) y temperatura de sinterizado A) $T_s = 350\text{ }^\circ\text{C}$ y B) $T_s = 450\text{ }^\circ\text{C}$

Las películas obtenidas a las dos temperaturas tienen un comportamiento muy parecido. De forma general podemos apreciar que la intensidad de los picos disminuye conforme se incrementa la concentración atómica de indio y el ancho medio a la altura media de los picos (FWHM del inglés “full-width at half-maximum”) aumenta cuando el contenido de indio se incrementa.

La disminución de la intensidad de los picos cuando se incorpora un impurificante es un efecto que se presenta en el óxido de cadmio, por ejemplo cuando se impurifica con aluminio [53]. Generalmente la disminución en la intensidad de los picos de difracción es asociada a un detrimento de la calidad cristalina del material, por lo que la incorporación de indio en las películas da lugar a una disminución de la calidad cristalina.

El efecto del aumento del ancho medio a la altura media al incrementarse el contenido de indio es asociado a una disminución del tamaño de grano del material.

Otro efecto que se puede analizar en estos difractogramas de rayos X es el desplazamiento de los picos en 2θ . La Figura 4-2 muestra el desplazamiento del pico correspondiente al plano (111). La carta cristalográfica del material registra un valor de 38.2402° para este plano.

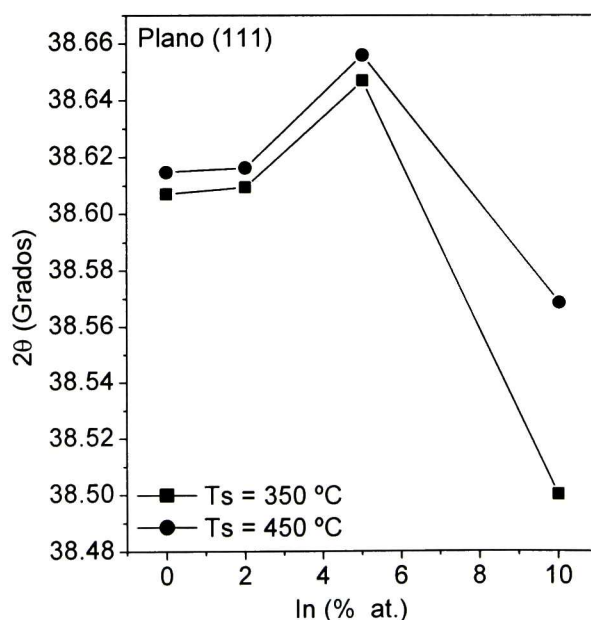


Figura 4-2 Valores de 2θ de las películas de CdO:In en función del contenido de indio y de la temperatura de sinterizado

La diferencia del valor de 2θ entre el valor publicado para el material en polvo y el material obtenido en película delgada, se debe principalmente a los esfuerzos que se presentan cuando el material se obtiene en película delgada, el corrimiento en 2θ también ha sido observado en otros grupos de investigación [54].

Por medio de la ley de Bragg podemos calcular la distancia entre los planos y posteriormente calcular el parámetro de red. El óxido de cadmio tiene un parámetro de red $a = 4.73 \text{ \AA}$, las películas obtenidas poseen un parámetro de red en un intervalo que va desde 4.685 hasta 4.699 \AA .

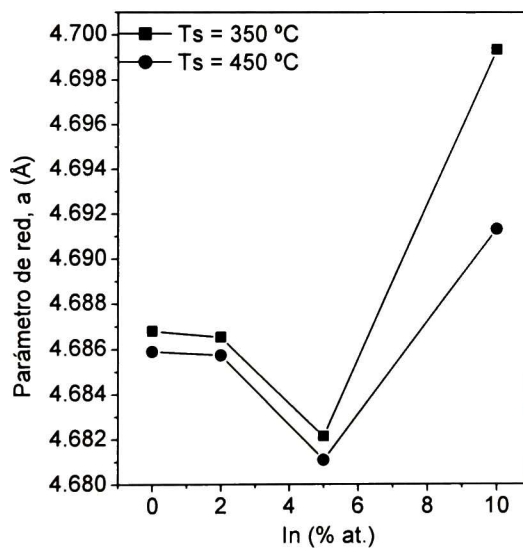


Figura 4-3 Parámetro de red de las películas de CdO:In en función del contenido de In y de la temperatura de sinterizado

Nuevamente podemos observar un comportamiento muy similar para las dos temperaturas. Las películas realizadas a 450 °C tienen un parámetro de red un poco menor a las de 350 °C .

De la Figura 4-3 podemos apreciar el efecto del indio en el parámetro de red, se observa que cuando se incorpora el indio en el material el parámetro de red disminuye, este efecto solo es observado hasta el 5 % atómico de indio. Esta disminución en el parámetro de red se debe a que el indio tiene un radio iónico $\text{In}(3+) \approx 72$ pm menor al radio iónico del $\text{Cd}(2+) \approx 103$ pm. Por lo tanto se asume que el indio entra en sitio sustitucional del cadmio en la estructura.

Para el material obtenido con un contenido del 10 % atómico de indio, la constitución de las películas es diferente. Para ambas temperaturas de sinterizado, las películas presentan nuevos picos de difracción asociados con el compuesto ternario indato de cadmio (en inglés "cadmium indate").

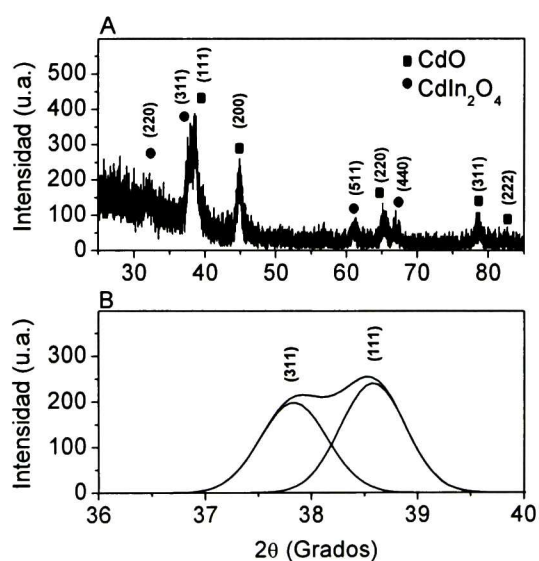


Figura 4-4 A) Patrón de difracción de rayos X de las películas de CdO:In sinterizadas a $T_s = 450$ °C y 10 % de indio, B) Deconvolución Gaussiana de 36 a 40°

En la Figura 4-4 a) podemos observar los picos (220), (311), (511) y (440) correspondiente a la estructura del indato de cadmio [55] y en la Figura 4-4 b) la deconvolución Gaussiana de los picos (311) y (111), del indato de cadmio y óxido de cadmio, respectivamente.

El tamaño de grano se calculó a partir de la fórmula de Scherrer [51] y también usando la ecuación de Williamson-Hall [56]. La Figura 4-5 A y B muestra los valores calculados por ambos métodos.

Valores muy cercanos son obtenidos, en ambos se puede ver una disminución del tamaño de grano conforme se incrementa el contenido de indio.

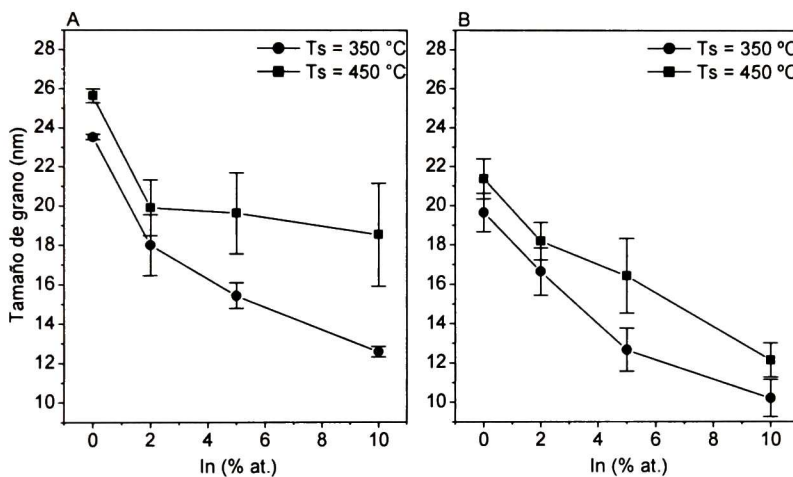


Figura 4-5 Tamaño de grano de las películas de CdO:In en función del contenido de indio y temperatura de sinterizado, por la ecuación: A) Scherrer y B) Williamson-Hall.

Podemos concluir que el tamaño de grano disminuye con el contenido de indio y es mayor a mayores temperaturas de sinterizado. El efecto de disminución del tamaño de grano con el incremento en la concentración del impurificante ha sido obtenido con otros impurificantes y por otra parte los valores de tamaño de grano obtenidos en las películas están dentro de lo informado en la literatura utilizando otras técnicas de depósito del CdO. [53, 54].

La ecuación de Williamson-Hall [56] también permite hacer una estimación sobre la deformación del material, a partir de la siguiente expresión:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{1}{D} + \varepsilon \frac{\sin \theta}{\lambda} \quad \text{Ec. 4-1}$$

donde β es el ancho medio a la altura media del pico de difracción, λ la longitud de onda de los rayos X, θ es el ángulo de Bragg, D es el tamaño de grano cristalino y ε es la deformación del material. Graficando $(\beta \cos \theta)/\lambda$ en función de $(\sin \theta)/\lambda$ tenemos que la pendiente de los datos corresponde a la deformación. La Figura 4-6 muestra los valores calculados con este modelo.

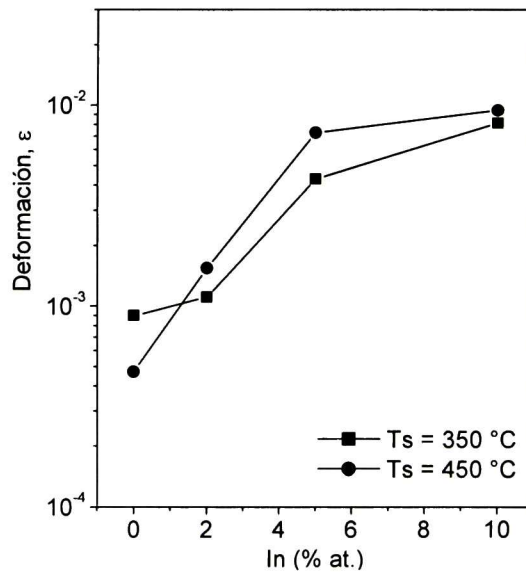


Figura 4-6 Deformación de las películas de CdO:In en función del contenido de indio y temperatura de sinterizado.

La deformación del material no presenta diferencias significativas en función de la temperatura de sinterizado, pero si presenta cambios significativos en función del contenido del indio. La deformación del material aumenta al incrementar el contenido de indio, la máxima deformación es aproximadamente 1×10^{-2} , la cual está en el orden de otros trabajos [54].

4.1.2. Propiedades eléctricas

Por medio de mediciones I-V (configuración Van der Pauw y cuatro puntas) y efecto Hall se determinaron los parámetros eléctricos del material. En la Figura 4-7 se presentan los valores de resistividad, concentración de portadores y movilidad en función del contenido de indio.

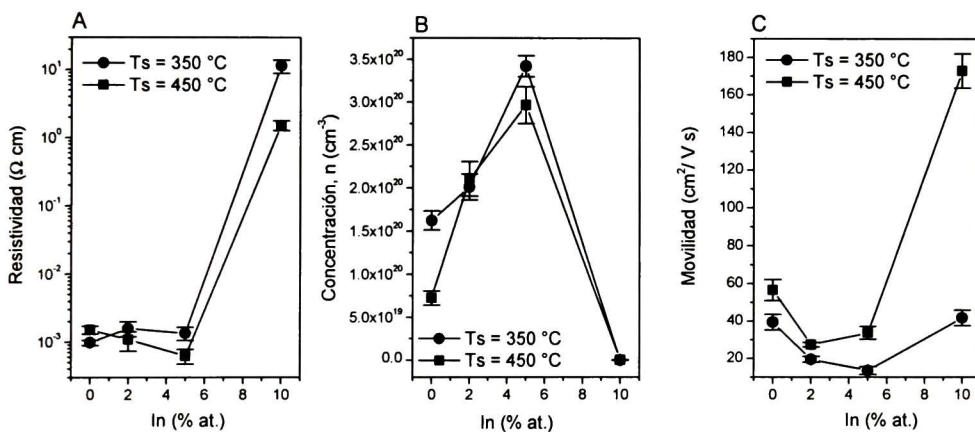


Figura 4-7 Parámetros eléctricos de películas de CdO:In, A) Resistividad, B) Concentración de portadores y C) Movilidad

No existen diferencias significativas con la temperatura de sinterizado, los valores obtenidos son muy cercanos en los dos casos. De la Figura 4-7 podemos observar el efecto que tiene el indio al incorporarse en la estructura del material, la concentración de portadores (electrones) se incrementa al aumentar el contenido atómico de indio. Este efecto sólo es observable hasta un contenido del 5 % atómico, ya que la estructura del material cambia cuando el contenido es del 10 % atómico. El aumento en la concentración de portadores se debe a que el indio tiene un electrón más en la capa de valencia que el cadmio, cuando el indio sustituye al cadmio en la estructura tenemos un aumento en la concentración de electrones.

La incorporación del indio en la estructura produce una gran cantidad de deformaciones de los cristales, por tal motivo la movilidad de los electrones se ve afectada, a medida que aumenta el contenido de indio la cantidad de defectos aumenta y por consecuencia la movilidad disminuye, este efecto es muy claro hasta el 5 % atómico.

Cuando el contenido de indio es del 10 % atómico, la movilidad mejora considerablemente, esto se debe a que la movilidad del indato de cadmio es mas alta que la del óxido de cadmio, la movilidad observada es debida a la contribución de ambos óxidos. Este efecto también se observa cuando el óxido de cadmio es impurificado con flúor (para la concentración mas alta de flúor estudiada del 10 % atómico) [54].

La resistividad eléctrica esta en función de la concentración de portadores y de su movilidad, el valor mínimo de resistividad es $6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ para las películas obtenidas a 450 °C con un 5 % atómico de indio.

Existen trabajos que informan que el indato de cadmio tiene una alta transmitancia y una baja resistividad eléctrica [57], en nuestro material al parecer el indato de cadmio no presenta una baja resistividad, pero esto se puede deber a que existen diferencias importantes, tanto en las temperaturas de sinterizado como en las atmósferas usadas.

Otros trabajos publican valores de resistividad de $7 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ para películas compuestas de $(\text{CdO})_{1-x} - (\text{In}_2\text{O}_3)_x$ con $X=0.1$ [58]. Sin embargo la técnica que utilizan les permite controlar las vacancias de oxígeno, las cuales pueden disminuir de manera muy importante la resistividad del material. Por otra parte el blanco utilizado ("target") en el depósito de las películas tiene un tratamiento térmico a 800 °C.

4.1.3. Propiedades ópticas

Se realizó la caracterización óptica a partir de espectros de transmisión y absorción. Las películas resultaron transparentes en la región visible, con una transmisión mayor al 85 % para $\lambda \geq 600$ nm, Figura 4-8. El espesor de las películas esta en el intervalo de 1000 a 2500 Å

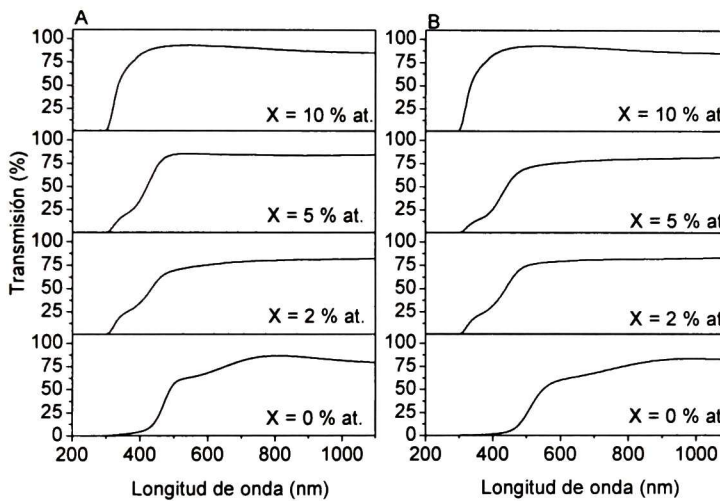


Figura 4-8 Espectros de transmisión de las películas de CdO:In en función del contenido de indio (X) y temperatura de sinterizado, A)Ts =350 °C y B)Ts =450 °C

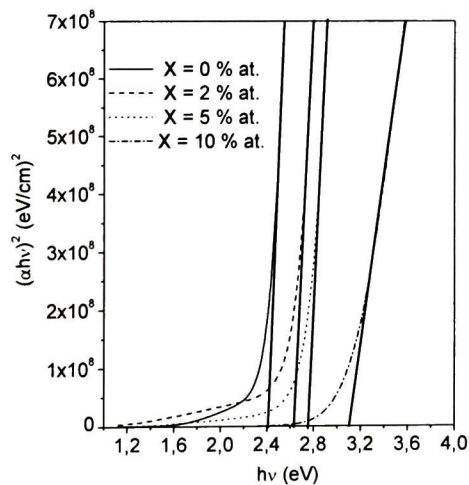


Figura 4-9 $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$ de las películas de CdO:In sinterizadas a $T_s=450$ °C, a diferente contenido de indio (X).

A partir de los espectros de absorción obtenidos se determinó el coeficiente de absorción (α). El ancho de banda prohibida directa (E_{gd}) se calculó a partir de graficar $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$ y ajustando la porción lineal de la curva para cortar el eje $h\nu$ [59], como se muestra en la Figura 4-9. La Figura 4-10 muestra el efecto del contenido de indio en la energía de banda prohibida, existe un corrimiento a mayores energías cuando se incrementa el contenido atómico de indio.

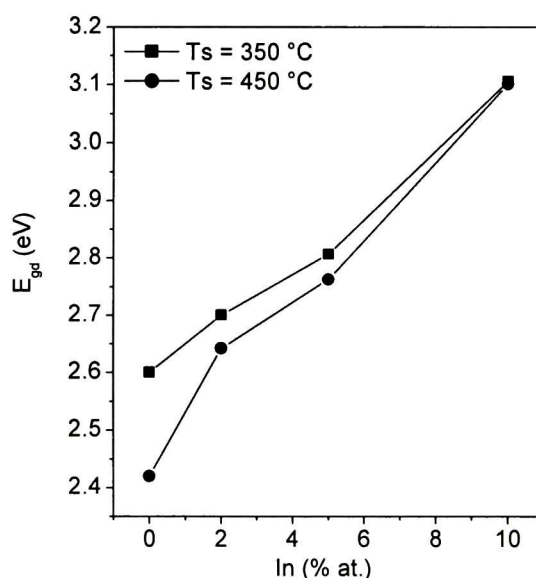


Figura 4-10 Energía de banda prohibida de películas de CdO:In, en función del contenido de indio y temperatura de sinterizado.

Para las películas con contenido de indio menor o igual al 5 % atómico, podemos atribuir el aumento en la energía de banda prohibida al incremento en la concentración de portadores, es decir al efecto Moss-Burstein [60], para las películas con un contenido de 10 % atómico de indio, el valor de energía de banda prohibida se debe a la presencia del indato de cadmio, ya que el indato de cadmio tiene un valor de energía de banda prohibida mucho mayor que el óxido de cadmio [61]. En este caso (10 % at.) la energía de banda prohibida tiene la contribución de los dos óxidos.

4.2. Películas multicomponentes de cadmio-indio-oxígeno

4.2.1. Propiedades estructurales

A continuación se presentan los patrones de difracción de rayos X para las diferentes composiciones, los patrones de difracción son similares para ambas temperaturas utilizadas, sin embargo se presentan cambios muy importantes en función del contenido de indio en la solución.

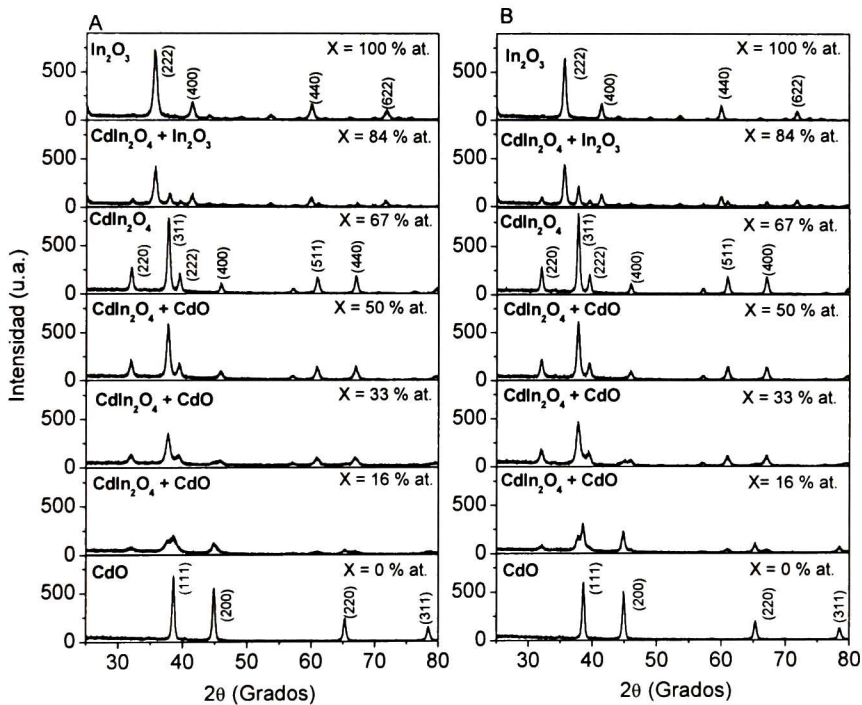


Figura 4-11 DRX de películas multicomponentes de cadmio-indio-oxígeno en función del contenido de indio (X), sinterizadas a A) $T_s=450\text{ °C}$ y B) $T_s=550\text{ °C}$

De la Figura 4-11 se observa que para el 0 % at. de indio la estructura corresponde a óxido de cadmio con una estructura cúbica y sin orientación preferencial. Las películas obtenidas al 16, 33 y 50 % at. de indio contienen indato de cadmio y se puede ver que conforme la concentración de indio aumenta, el contenido de óxido de cadmio disminuye.

Para las películas obtenidas de la solución del 67 % at. de indio, el patrón de difracción obtenido solo muestra la presencia de indato de cadmio (lo cual coincide con la estequiometría del compuesto). El patrón de difracción muestra los principales picos (220), (311), (222), (400), (511) y (440) pertenecientes a la fase cúbica espinela del CdIn_2O_4 [55]. Para el 84 % at. de indio las películas están constituidas de cristales de óxido de indio e indato de cadmio. Para el 100 % at. solo tenemos la formación del óxido de indio con estructura cúbica tipo bixbyta y no muestra orientación preferencial [62].

Para el caso del 16 y 33 % at. se puede observar la presencia del pico (111) del óxido de cadmio, lo cual demuestra su existencia en el material, sin embargo cuando la concentración de indio es de 50 % at. es difícil a primera vista comprobar la existencia del óxido de cadmio.

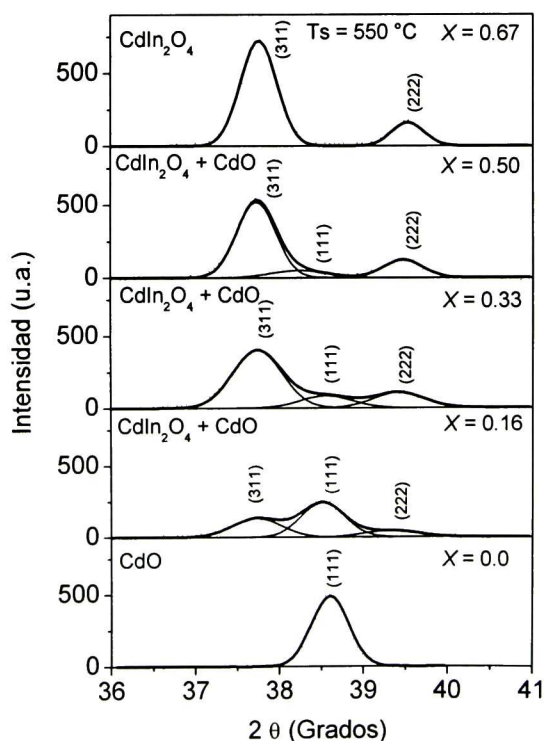


Figura 4-12 Deconvolución Gaussiana de los picos de difracción de rayos X: (311), (222) y (111).

En la Figura 4-12 se muestra la deconvolución de los difractogramas para las películas del 0 al 67 % at. de indio, se observa la existencia del pico (111) del óxido de cadmio para el material y podemos ver que disminuye su intensidad proporcionalmente a medida que la concentración de indio se incrementa. La intensidad del pico (111) del óxido de cadmio es pequeña para las películas del 50 % at. y prácticamente desaparece para la composición del 67% at.

Para esta serie de películas el indio no tiene un efecto como elemento impurificante, el indio más bien tiene un papel directo en la composición estructural del material. Los difractogramas obtenidos de los materiales indican que la estructura espinela tiene prioridad en su formación. La composición estructural de las películas nos indica que el indio y el cadmio reaccionan con el oxígeno para integrarse a la estructura del indato de cadmio y el metal que esté en exceso formará su propio óxido con el contenido sobrante.

En la Figura 4-13 se muestra el tamaño de grano en función del contenido de indio.

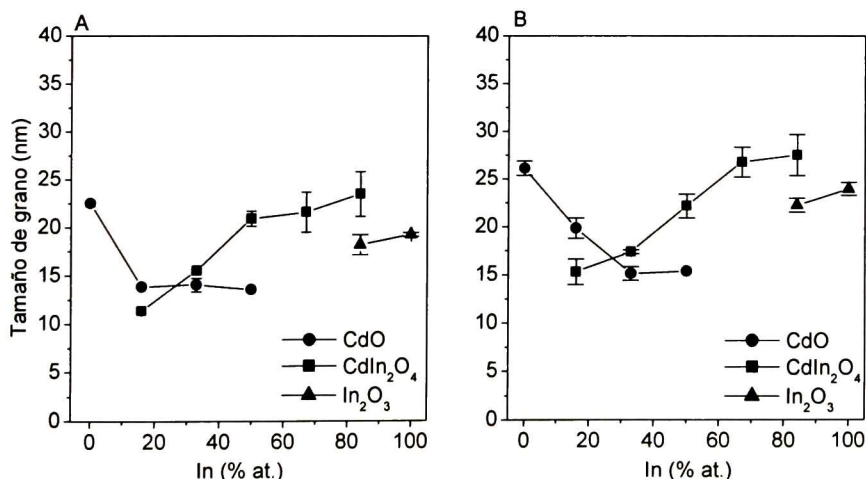


Figura 4-13 Tamaño de grano de las películas multicomponentes Cd-In-O en función del contenido de indio, sinterizadas a A) 450 °C y B) 550 °C

El tamaño de grano para estas películas es muy parecido para las dos temperaturas de sinterizado utilizadas, sin embargo se puede apreciar que las películas sinterizadas a 550 °C tienen tamaño de grano ligeramente mayor a las de 450 °C, lo cual está de acuerdo a lo que se ha obtenido en otros trabajos [63]. El tamaño de grano de estas películas está en el intervalo de 10 a 30 nm.

Las películas del 0 % atómico que corresponden al óxido de cadmio tienen un tamaño de grano de 22 y 26 nm para las temperaturas de 450 y 550 °C respectivamente. Las películas de 16, 33 y 50 % at. están constituidas por granos de dos materiales, indato de cadmio más óxido de cadmio. Aquí observamos que el tamaño de grano del óxido de cadmio disminuye debido a que la concentración de cadmio también disminuye y la formación de cristales de indato de cadmio tiende a inhibir el crecimiento del óxido de cadmio. Por otro lado a medida que aumenta el contenido de indio aumenta el tamaño de grano del indato de cadmio (desde 10 hasta 20 nm para el material sinterizado a 450 °C).

El material del 67 % at. que corresponde al indato de cadmio tiene un tamaño de grano aproximado de 22 y 26 nm para las temperaturas de 450 y 550 °C respectivamente, estos valores son similares a los publicados para el indato de cadmio obtenido por erosión catódica [64].

Para el material obtenido con un contenido de indio del 84 % atómico, está también constituido de dos materiales, óxido de indio e indato de cadmio. Se puede apreciar que el tamaño de grano del indato es mayor que el del 67 % at. pero el tamaño de los granos del óxido de indio son menores que los del 100 % at. Las películas del 100 % at. con estructura correspondiente al óxido de indio tienen un tamaño de grano aproximado a 18 y 23 nm para las temperaturas de 450 y 550 °C respectivamente.

4.2.2. Propiedades eléctricas

Se midió la resistividad eléctrica de las películas, así como el efecto del tratamiento térmico posterior en esta propiedad. La Figura 4-14 muestra los resultados para los diferentes materiales obtenidos.

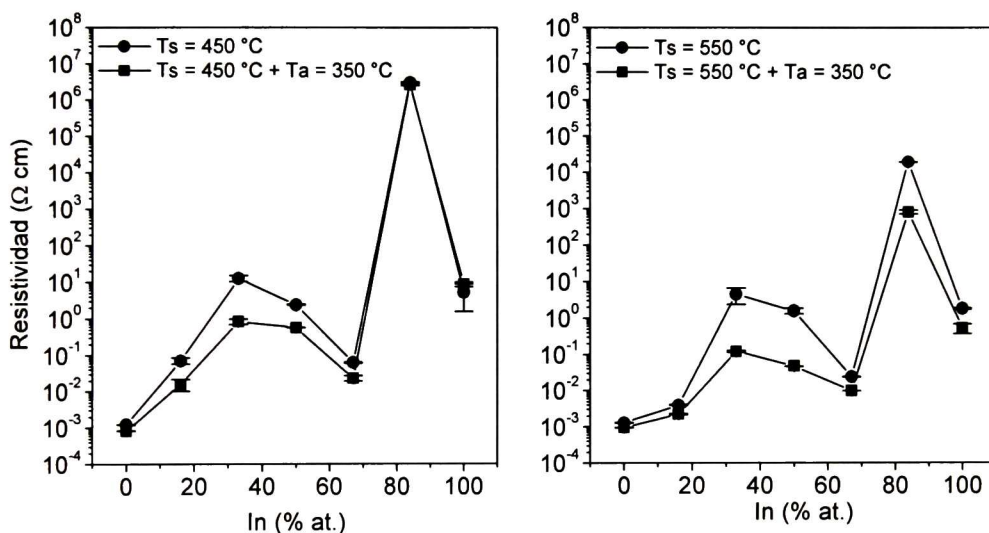


Figura 4-14 Resistividad eléctrica de las películas multicomponentes Cd-In-O, sinterizadas a $T_s = 450$ y $550 \text{ }^\circ\text{C}$ y un tratamiento térmico posterior $T_a = 350 \text{ }^\circ\text{C}$.

Los valores de resistividad obtenidos son menores a mayores temperaturas de sinterizado, esto está relacionado con el tamaño de grano. A mayor temperatura el tamaño de grano es mayor, por consecuencia tenemos un menor número de fronteras de grano lo cual contribuye para que disminuya la resistividad.

El comportamiento de la resistividad como función del contenido de indio es muy similar para las dos temperaturas de sinterizado. Hay tres mínimos en los valores de resistividad y corresponden al material formado solamente de un óxido.

Para estas películas el valor mas bajo de resistividad corresponde al óxido de cadmio, aproximadamente $10^{-3} \Omega\text{-cm}$. El indato de cadmio presenta su valor mas bajo de $8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ cuando se obtiene a $550 \text{ }^\circ\text{C}$ y se le da un tratamiento térmico posterior. Este valor de resistividad es mayor en un orden de magnitud que los valores publicados del indato de cadmio obtenido por otras técnicas como erosión catódica [65,66,67] y rocío químico [68]. Sin embargo el obtener películas de CdIn_2O_4 a partir de una técnica simple, donde compuestos volátiles no son usados, es de gran importancia en la conservación ambiental.

El tratamiento térmico posterior produce una disminución en la resistividad, esto se debe a la eliminación de un número de centros de carga localizados en las fronteras de grano, esto disminuye la barrera de potencial entre las fronteras [69,70,71] e incrementa la conductividad. Otra posibilidad es que el tratamiento térmico produzca vacancias de oxígeno en la estructura y éstas contribuyan a la disminución de la resistividad.

Las películas con contenido de indio del 84 % at. presentan alta resistividad para ambas temperaturas de sinterizado, este efecto puede estar asociado a una alta concentración de defectos, los cuales pueden actuar como trampas de carga [50].

Los materiales constituidos por dos óxidos deben tener un mecanismo de transporte de carga que dependa de la interacción de los dos diferentes granos cristalinos, al parecer en estas películas la interacción produce un aumento en los valores de resistividad. Este aumento en la resistividad probablemente se deba a que un material constituido por dos estructuras cristalinas diferentes y con diferentes tamaños de grano sea un material con mayor número de defectos lo cual afecte directamente la movilidad del electrón.

4.2.3. Propiedades ópticas

La Figura 4-15 muestra los espectros de transmisión para los materiales obtenidos, se pueden observar diferencias en los bordes de absorción para los diferentes materiales. Todos los materiales tienen una alta transmisión en la región visible. El borde de absorción presenta un desplazamiento a mayores energías cuando se incrementa el contenido de indio.

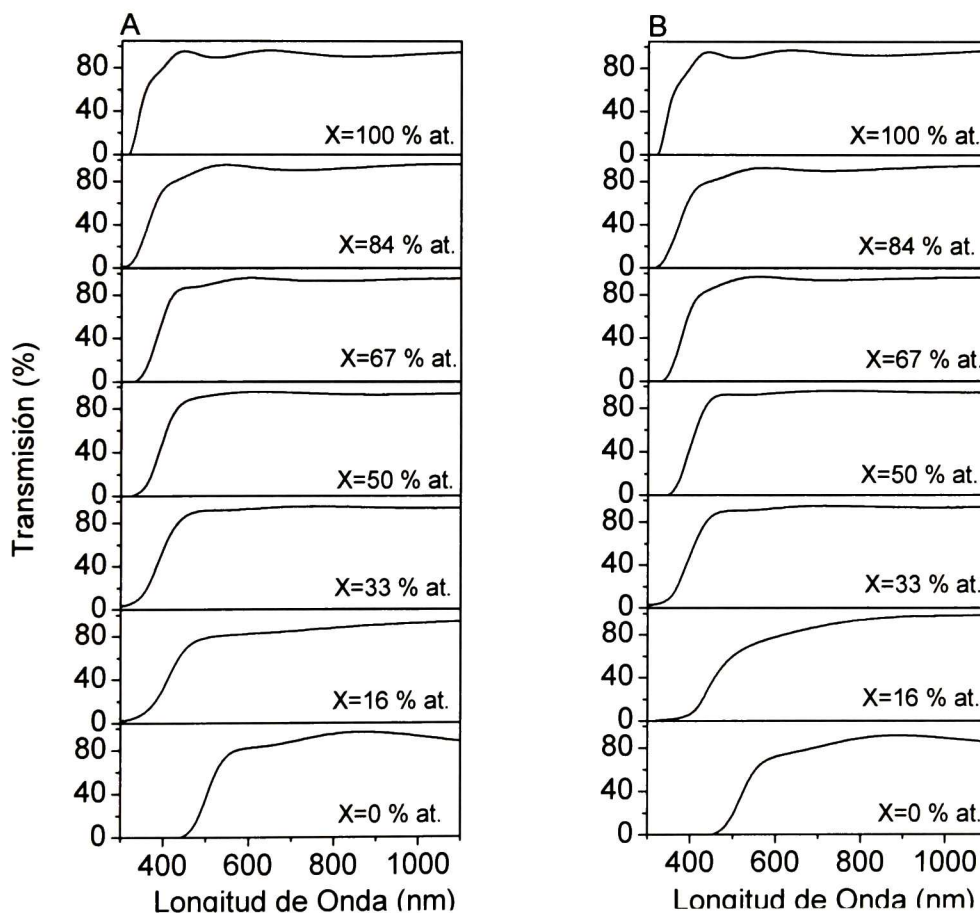


Figura 4-15 Espectros de transmisión de las películas multicomponentes Cd-In-O en función del contenido de indio (X) , sinterizadas a A) $T_s=450\text{ }^\circ\text{C}$ y B) $T_s=550\text{ }^\circ\text{C}$

La Figura 4-16 muestra el comportamiento de la energía de banda prohibida directa (E_{gd}). El óxido de cadmio muestra un valor cercano a 2.4 eV, los valores para el óxido de cadmio para transiciones directa e indirecta son aproximadamente 2.5 eV y 2.0 eV respectivamente [48,72] y el óxido de indio muestra un valor aproximadamente de 3.6 eV tal como ha sido publicado [73]. El indato de cadmio presenta un valor aproximado de 3.2 eV, para este material se ha publicado un valor de 3.1 eV [64,66].

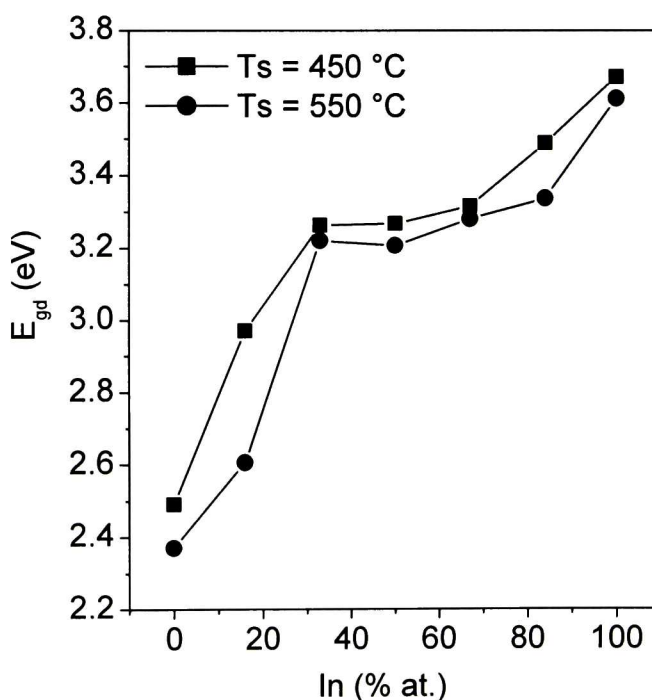


Figura 4-16 Energía de banda prohibida directa de las películas multicomponentes Cd-In-O a $T_s=450$ y 550 °C.

Los materiales constituidos por dos óxidos metálicos tienen una energía de banda prohibida que es el resultado de la contribución de ambos materiales. Las películas del 33, 50 y 67 % at. de indio tienen un valor muy cercano a 3.1 eV, esto se debe a la influencia del indato de cadmio, ya que en estas películas la proporción del indato de cadmio es alta.

4.2.4. Composición química

Por medio de espectroscopía energía dispersiva (EDS), se determinó la composición atómica de las películas, la Figura 4-17 muestra el espectro de la película con contenido de indio de 67 % at.

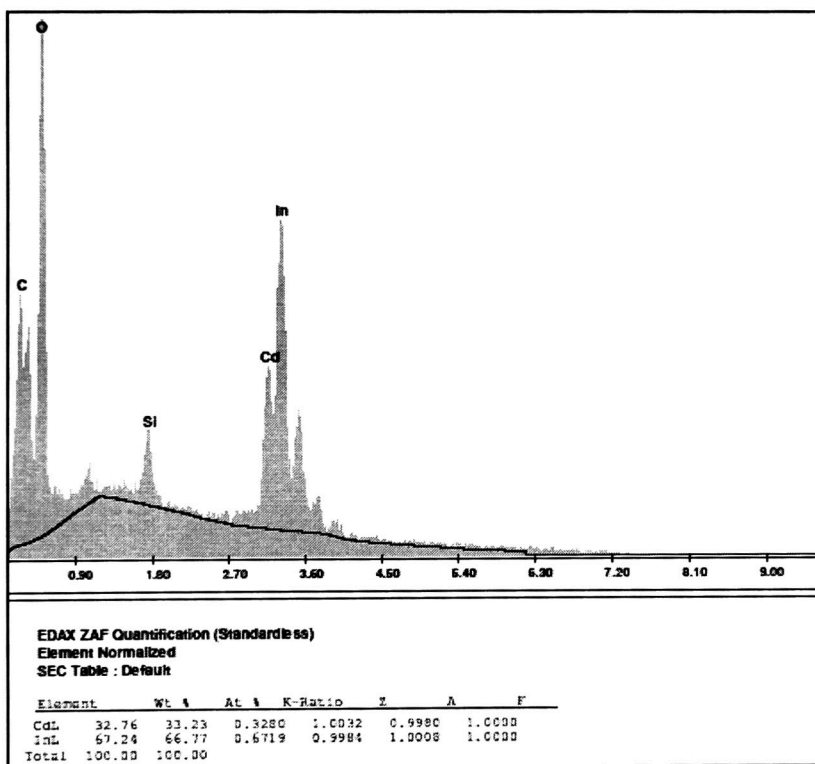


Figura 4-17 EDS de las películas sinterizadas a $T_s = 550\text{ }^\circ\text{C}$ al 67 % at. de indio.

Puede observarse que el contenido de indio en la película es muy cercano al contenido de indio de la solución precursora. Por lo tanto podemos concluir que la técnica de sol-gel permite controlar de manera sencilla el contenido atómico de las películas.

En la Figura 4-18 muestra la comparación del contenido de indio nominal en la solución precursora con el contenido determinado por la técnica de EDS, en general los valores experimentales están muy cercanos a los valores nominales.

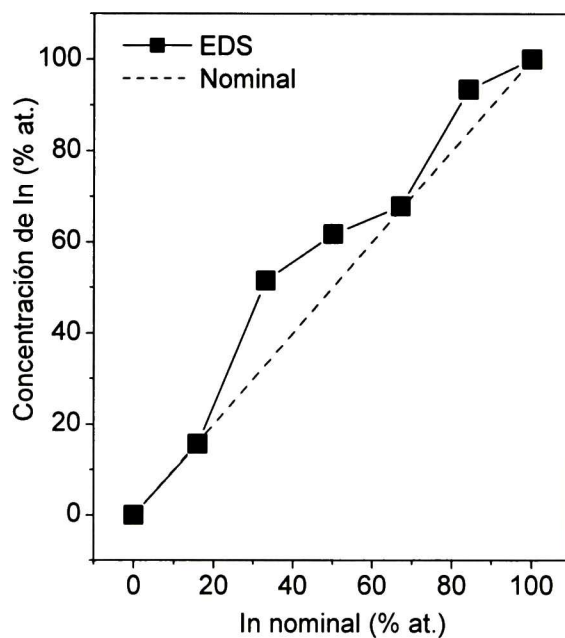


Figura 4-18 Contenido de indio nominal contra la concentración determinada por EDS

4.2.5. Fotoacústica

Otra técnica para determinar la energía de banda prohibida en semiconductores es por medio de la técnica de fotoacústica [74]. La Figura 4-19 muestra los espectros de fotoacústica obtenidos para las películas multicomponentes Cd-In-O en función del contenido de indio

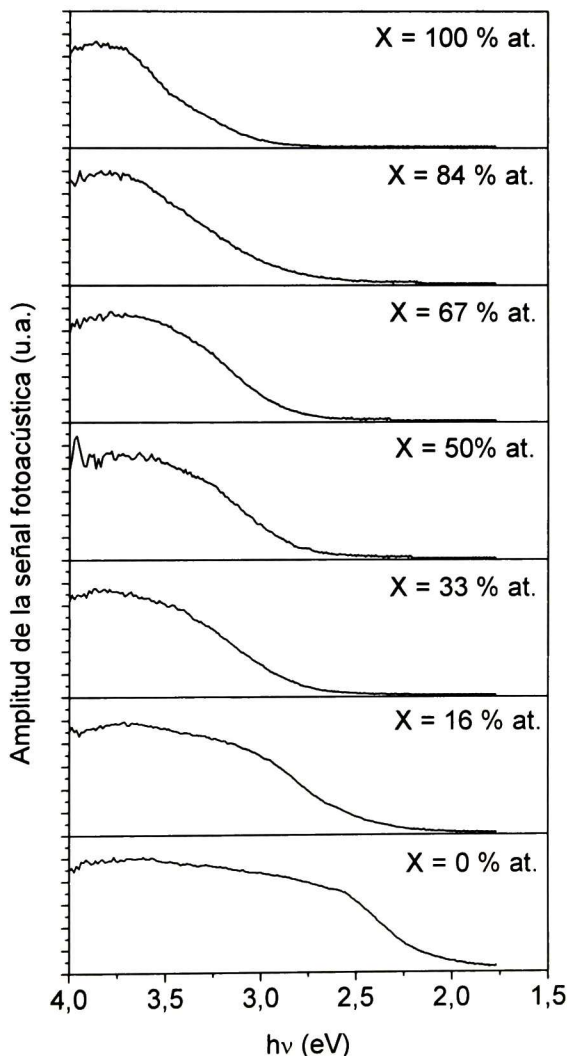


Figura 4-19 Espectros de fotoacústica de películas multicomponentes Cd-In-O en función del contenido de indio (X).

En la espectroscopia fotoacústica, el coeficiente de absorción óptico es proporcional a la amplitud de la señal fotoacústica (FA_{amp}) y por lo tanto $(FA_{amp}h\nu)^2 = A' (h\nu - E_g)$, donde A' es una constante, para calcular el E_{gd} se grafica $(FA_{amp}h\nu)^2$ en función de $h\nu$ y se aproxima la parte lineal a la intercepción del eje $h\nu$.

Los valores estimados de energía de banda prohibida por fotoacústica son muy cercanos a los obtenidos por medio de los espectros de absorción óptica, en la Figura 4-20 se muestran los valores obtenidos por ambas técnicas.

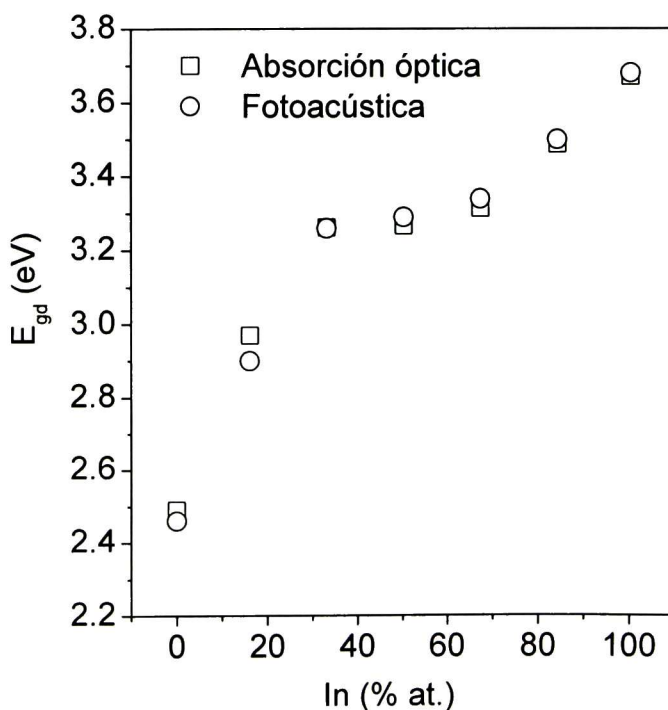


Figura 4-20 E_{gd} de películas multicomponentes Cd-In-O en función del indio obtenidos por espectroscopia fotoacústica y absorción óptica.

4.2.6. Fotoluminiscencia

Prácticamente no existen trabajos publicados en lo que respecta a la fotoluminiscencia de estos materiales compuestos de cadmio-indio-oxígeno, ni tampoco para el indato de cadmio, solo lo informado por W. L. Wang [75]; donde únicamente se estudia la fotoluminiscencia a 77 K del CdIn_2O_4 en el rango de 560 a 780 nm.

En la Figura 4-21 A) se muestran los espectros de fotoluminiscencia obtenidos para las películas multicomponentes Cd-In-O.

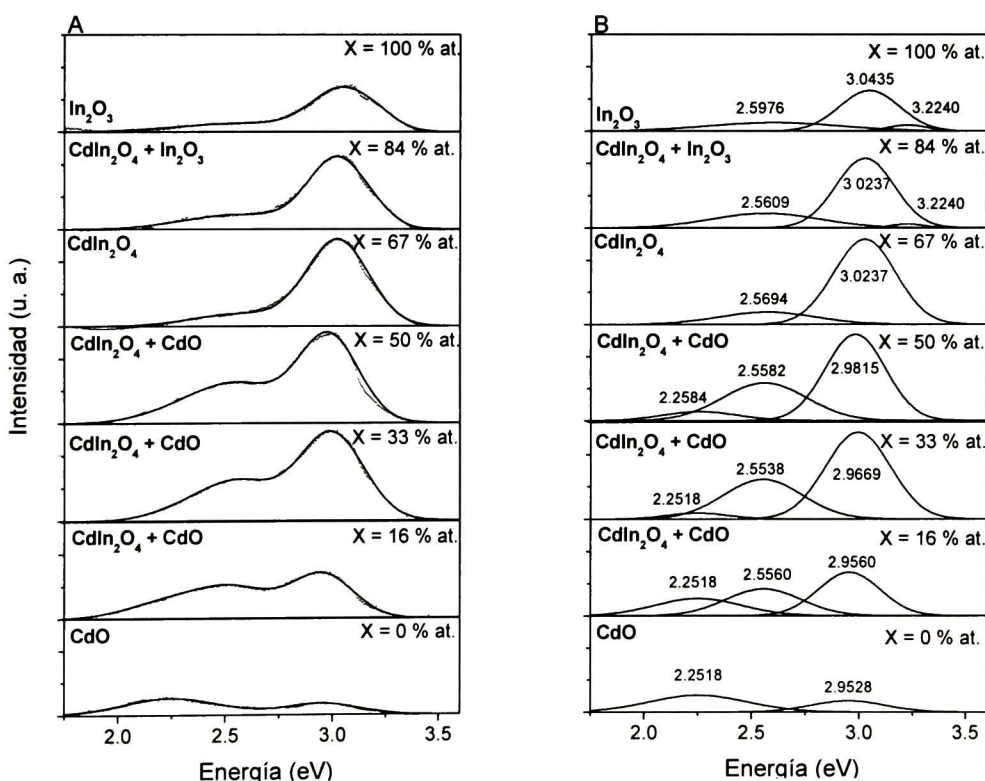


Figura 4-21 A) Espectros de fotoluminiscencia de películas multicomponentes Cd-In-O sinterizadas a 550 °C. B) Deconvolución Gaussiana de la señal de fotoluminiscencia.

Para analizar las diferentes transiciones que puedan ocurrir en el material, se realizaron deconvoluciones Gaussianas de los espectros obtenidos (Figura 4-21 B). El óxido de cadmio presenta una fotoluminiscencia muy baja con respecto al óxido de indio y al indato de cadmio. Así también, los materiales compuestos de dos óxidos presentan una fotoluminiscencia considerable, aunque estén constituidos de cristales de óxido de cadmio.

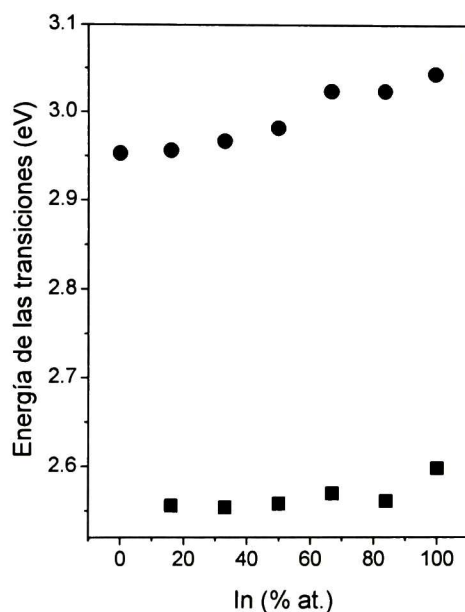


Figura 4-22 Energía de las dos principales transiciones radiativas del sistema Cd-In-O, en función del contenido de indio.

El óxido de cadmio presenta dos transiciones importantes, una a 2.2 eV y otra a altas energías, 3.0 eV. Esta última transición ha sido publicada por Seo [76], y se atribuye a una densidad pequeña de nanocristales de óxido de cadmio, los cuales presentan energías de banda prohibida mayores a los 3 eV. Otra posible causa de la transición de 3.0 eV ha sido atribuida a las vacancias de oxígeno. Por medio de medidas de XPS se ha demostrado que las vacancias de oxígeno generan emisiones radiativas en el orden de 3 eV [77]. La transición energética radiativa a 3 eV se presenta en todas las películas y se incrementa, hasta la concentración del 84 %.

Los espectros del 16, 33 y 50 % at. presentan tres transiciones, la de menor energía se atribuye a la presencia del óxido de cadmio, se puede apreciar que desaparece al formarse totalmente el indato de cadmio (al 67 % at.). Las otras dos transiciones se deben a la presencia del indato de cadmio.

El espectro del material al 67 % at. que corresponde al indato de cadmio presenta dos transiciones importantes a 2.6 y 3.0 eV aproximadamente. Estas bandas también se presentan para el material con 84 y 100 % de indio, aunque con un pequeño corrimiento a mayores energías. La transición de 2.6 eV, ha sido atribuida a la presencia de óxido de indio en estado amorfo [78].

En los espectros de fotoluminiscencia obtenidos para las películas con concentración de 84 y 100 % atómico, un pico adicional a 3.25 eV puede también ser visto. Esta transición debería de ser la banda de In_2O_3 observada por Korotcencov y colaboradores a 3.1 eV, en medidas de fotoluminiscencia realizadas a temperatura ambiente. [79].

La Figura 4-22 muestra la posición de las bandas cercanas a 2.6 y 3.0 eV, después de ser deconvolucionadas, en función del contenido de indio. La variación en la posición energética de la banda a 3.0 eV se incrementa con el contenido de indio hasta una concentración del 67 % at. y para concentraciones mayores no presenta cambios, mientras la banda a 2.6 eV muestra un cambio abrupto dentro del rango 50 a 84 % at. La banda con mayor energía se comporta como si el material fuera una solución sólida de CdO e In_2O_3 .

Es importante nuevamente señalar, que no existe información, ni modelos teóricos que expliquen el origen de la fotoluminiscencia en estos materiales. Estas emisiones son asignadas generalmente a vacancias de oxígeno, vacancias de indio o centros de vacancias indio-oxígeno [80,81].

4.2.7. Caracterización Raman

La Figura 4-23 corresponde a los espectros Raman obtenidos de las películas delgadas multicomponentes Cd-In-O. En estos espectros es posible apreciar los modos vibracionales de los diferentes materiales que conforman las películas. El óxido de indio y el óxido de cadmio ya han sido caracterizados anteriormente por esta técnica, pero para el indato de cadmio no se encuentra nada informado en la literatura, hasta donde nosotros conocemos.

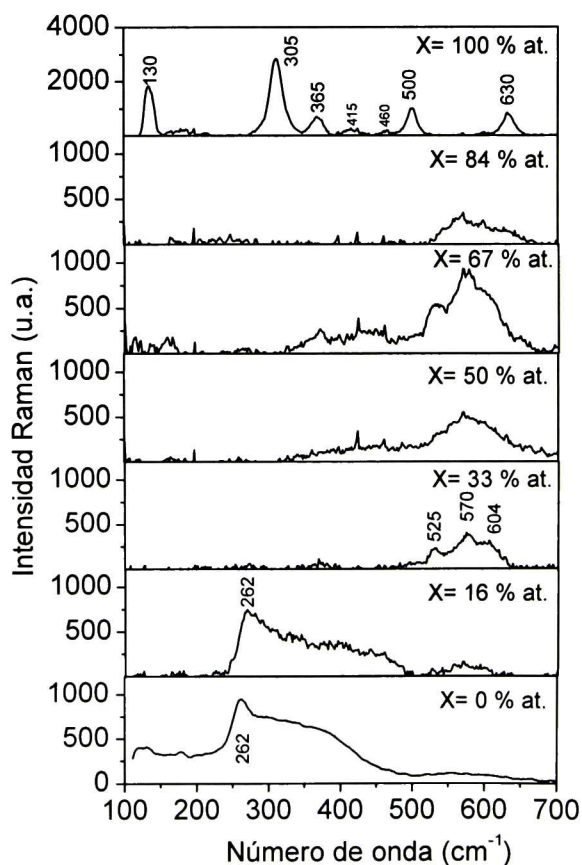


Figura 4-23 Espectros Raman de las películas multicomponentes Cd-In-O sinterizadas a 550 °C

La teoría de grupos predice 22 modos Raman y 16 infrarrojo para el óxido de indio. La representación irreducible esta dada por [82]:

$$\Gamma = 4A_g + 4E_g + 14T_g + 5A_u + 5E_u + 16T_u \quad \text{Ec. 4-2}$$

donde A_g , E_g y T_g , son modos activos Raman, A_u y E_u son modos inactivos y T_u son modos activos infrarrojo. Experimentalmente se han encontrado los modos infrarrojo, pero solo la mitad de los modos Raman [83]. No se encuentra publicada información con respecto a la asignación de los modos. El espectro Raman obtenido para nuestras películas de In_2O_3 muestra los modos a 130, 305, 365, 415, 460, 500 y 630 cm^{-1} , los cuales están cercanos a los valores publicados para compuestos con la misma estructura [82,84].

Por su parte se sabe que el óxido de cadmio tiene el grupo espacial de simetría O_h con un solo modo óptico activo F_u el cual es activo infrarrojo [85]. Sin embargo el óxido de cadmio es un material con deficiencias de oxígeno las cuales destruyen la simetría de la red, por lo tanto se rompen las reglas de selección las cuales se basan en la conservación del vector de onda [86].

Los espectros obtenidos de las muestras de 0 y 16 % at. de indio que están formadas de óxido de cadmio mayoritariamente, muestran el mismo comportamiento que los espectros publicados en la literatura [85,86].

Shaack atribuye el modo cercano a 270 cm^{-1} a la suma de los modos TA+TO(X) ó a el modo TO(Γ). El intervalo ancho del espectro lo atribuye a la presencia en el infrarrojo de dos modos a 345 y 404 cm^{-1} [86].

El indato de cadmio tiene el grupo de simetría $Fd3m$ y su representación irreducible es la siguiente [87]:

$$\Gamma = A_g + E_g + 3F_{2g} + 4F_u \quad \text{Ec. 4-3}$$

donde A_g , E_g y F_{2g} son modos activos Raman y F_u es activo infrarrojo.

No existen publicaciones acerca de los modos vibracionales en el indato de cadmio. Los espectros obtenidos al 16, 33, 50, 67 y 84 % at. (Figura 4-23), tienen la presencia del indato de cadmio, en estos casos se puede observar picos en 525, 570 y 604 cm^{-1} . Para el caso del 67 % la intensidad de los picos es mayor y se define un pico en 365 cm^{-1} , así también en el intervalo de 400 a 500 cm^{-1} existe una señal pequeña que pudiera atribuirse a un modo vibracional. La señal Raman para estas películas se incrementa a medida que el contenido de indio aumenta.

La señal de las películas presenta ruido y no es posible una definición clara de los modos vibracionales, otro factor que puede estar influyendo en la señal es el sustrato, además que generalmente estos óxidos se obtienen a altas temperaturas para la obtención mas pura del material.

Podemos observar en la Figura 4-24 que la señal Raman de las películas de indato de cadmio sobre silicio es muy baja, la señal de las películas es parecida en las dos temperaturas, aunque en la película de 800 °C puede distinguirse claramente un modo vibracional a 130 cm^{-1} , en ambas películas se aprecia algunos picos en 303, 430 y 616 cm^{-1} , los cuales pueden ser modos vibracionales del material.

El pico intenso a 520 cm^{-1} pertenece al silicio. De estos espectros Raman no es posible definir cuáles son los modos vibracionales del indato de cadmio, ya que la señal es pobre y además el silicio oculta una parte importante del espectro donde puedan estar modos vibracionales importantes.

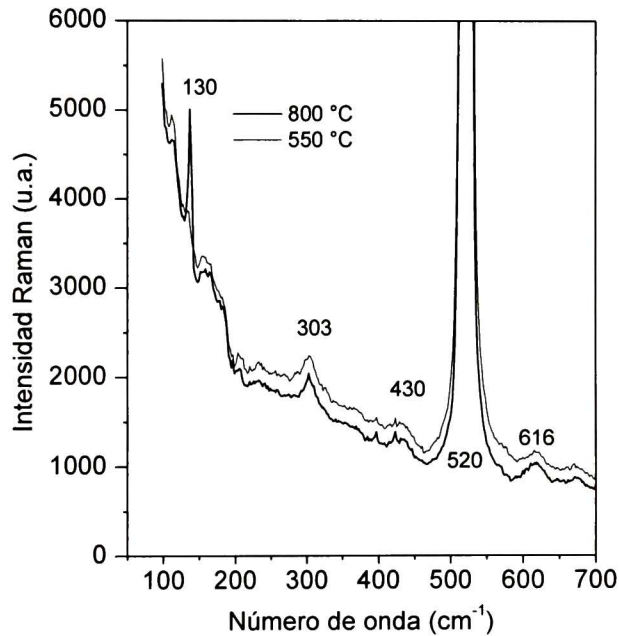


Figura 4-24 Espectro Raman de películas de indato de cadmio ($X = 67\%$ at.) sobre silicio sinterizadas a 550 y 800 °C

A partir de estos espectros obtenidos no podemos hacer una identificación de los modos vibracionales del indato de cadmio.

4.3. Polvos multicomponentes cadmio-indio-oxígeno.

4.3.1. Propiedades estructurales

Los difractogramas de rayos X obtenidos de las muestras en polvo son muy parecidos a los que se obtienen a partir de películas delgadas. En forma general podemos decir que el material en polvo tiene la misma conformación estructural que el material obtenido en película delgada, Figura 4-25.

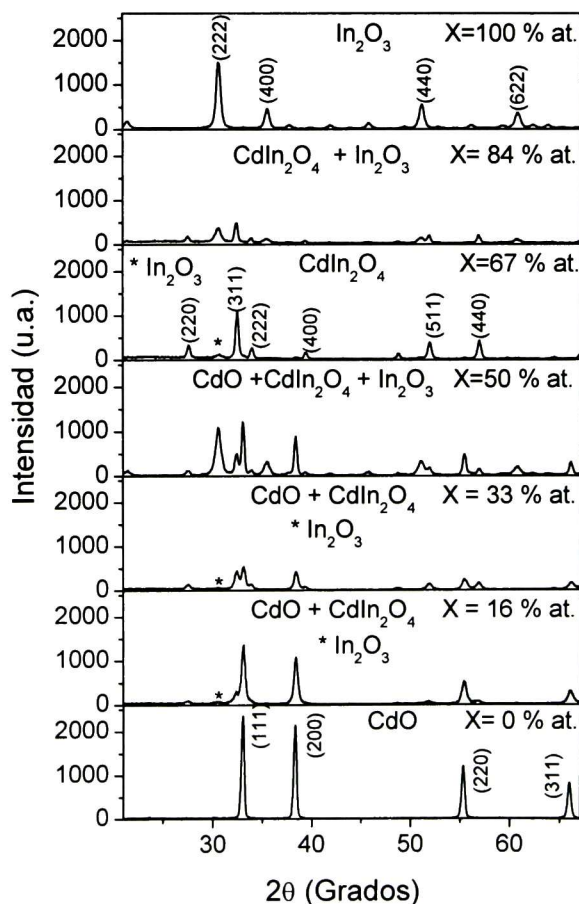


Figura 4-25 DRX de polvos multicomponentes Cd-In-O en función del contenido de indio (X), sinterizados a 550 °C

La única diferencia significativa para el material en polvo es que para bajas concentraciones de indio, existe la presencia del óxido de indio, esto no se observa en película delgada. Esta diferencia probablemente se debe a que las películas se depositan cuando la solución precursora aún no presenta procesos de condensación, en cambio los polvos se obtienen a partir de la solución precipitada, la cual no es totalmente homogénea.

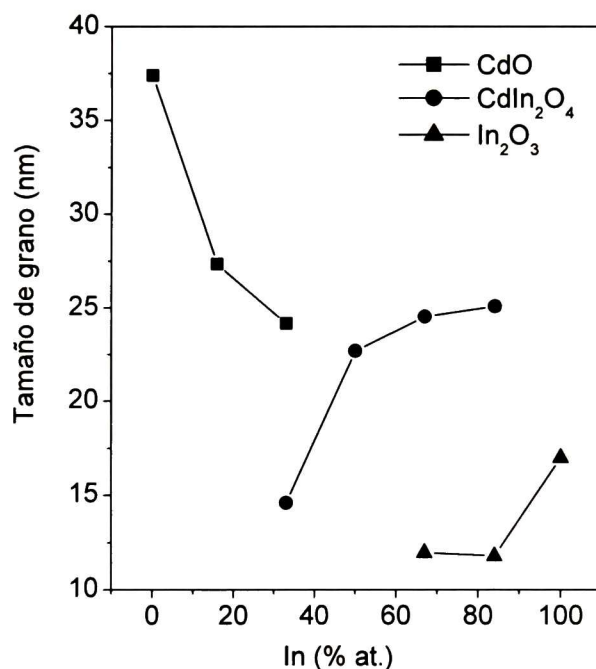


Figura 4-26 Tamaño de grano para los polvos compuestos de Cd-In-O en función del contenido de indio, sinterizados a 550 °C.

La Figura 4-26 muestra el tamaño de grano para el material en polvo, hay diferencias respecto al material en película delgada, pero presentan un comportamiento similar. El indato de cadmio se mantiene en el mismo intervalo de valores que el material en película delgada de 15 a 25 nm.

El óxido de indio presenta un menor tamaño de grano cuando se obtiene en polvo y por su parte el óxido de cadmio presenta un tamaño de grano mayor cuando se obtiene en polvo, en promedio 10 nm arriba que en película delgada.

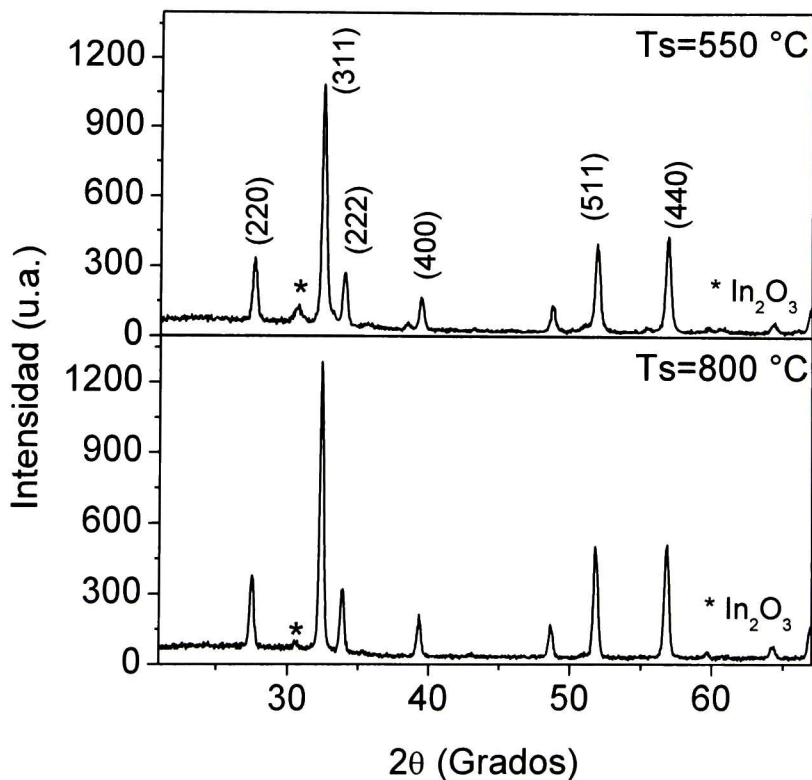


Figura 4-27 DRX de polvos de indato de cadmio (X=67 % at.) , sinterizados a Ts= 550 y 800 °C

En la Figura 4-27 se muestra que los polvos con 67 % at. de indio están constituidos principalmente de indato de cadmio, pero además contienen una pequeña concentración de óxido de indio. El material sinterizado a 800 °C tiene una concentración menor de óxido de indio que el material sinterizado a 550 °C.

4.3.2. Caracterización Raman

Los espectros Raman de polvos son muy parecidos a los de las películas delgadas, pero con estos espectros se asegura que la señal solamente proviene del material analizado y no del sustrato. Por otra parte, se tienen señales con mayor intensidad debido a que se analiza mayor cantidad de material. Los cambios que presentan se pueden deber a pequeñas diferencias en la estequiometría del material, debido a que los procesos de obtención son diferentes, Figura 4-28.

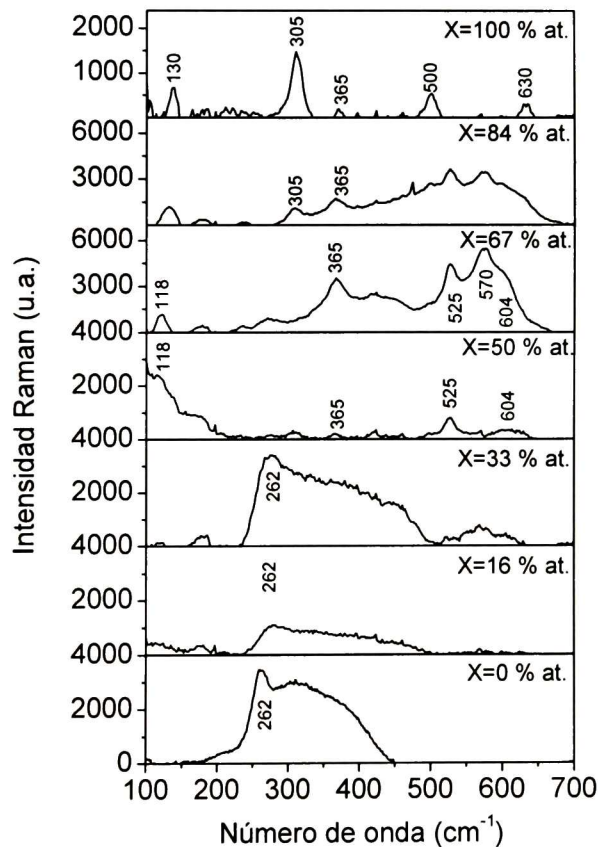


Figura 4-28 Espectros Raman de polvos multicomponentes Cd-In-O sinterizados a $T_s=550\text{ }^\circ\text{C}$.

Para el caso de los polvos obtenidos de 0 a 33 % at. de indio que presentan una concentración considerable de óxido de cadmio, los espectros presentan los modos vibracionales del óxido de cadmio.

El óxido de indio ($X=100$ % at.) en polvo conserva los mismos modos vibracionales que las películas obtenidas a la misma concentración. Los polvos que contienen el 67 % at. de indio que se conforman principalmente de indato de cadmio, presentan los modos 118, 365, 525, 570 y 604 cm^{-1} . Los polvos con 84 % at. de indio están constituidos de óxido de indio e indato de cadmio, por lo tanto sus espectros muestran la presencia de los modos vibracionales de las dos estructuras.

La Figura 4-53 muestra los espectros Raman del indato de cadmio obtenido a 550 y 800 $^{\circ}\text{C}$, estructuralmente las muestras obtenidas a 800 $^{\circ}\text{C}$ presentan una concentración mayor que el polvo obtenido a 550 $^{\circ}\text{C}$.

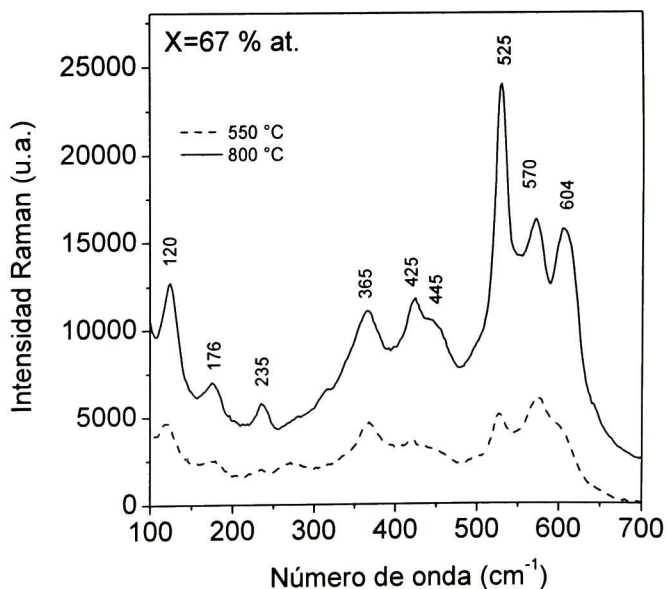


Figura 4-29 Espectro Raman del indato de cadmio en polvo obtenido a 550 y 800 $^{\circ}\text{C}$

Del espectro obtenido a 800 °C podemos enunciar que los modos vibracionales que presenta el indato de cadmio son: 120, 176, 235, 365, 425, 445, 525, 570 y 604 cm^{-1} , sin embargo teoría de grupos sólo predice 5 modos activos Raman (Capítulo 4.2.7).

Hacer una asignación de los modos resulta difícil, debido a que las vacancias de oxígeno y defectos de red rompen la simetría de la red y por lo tanto las reglas de selección son alteradas, esto puede explicar la existencia de bandas anchas y que se observe un mayor número de modos vibracionales que el esperado. Este efecto ha sido observado en la espinela LiMn_2O_4 [88].

4.3.3. Caracterización FTIR

Se obtuvieron los espectros FTIR en la región del medio infrarrojo de polvos multicomponentes Cd-In-O sinterizados a 550 °C, en la Figura 4-30 A) se muestra el barrido completo de 370 a 4000 cm^{-1} y en B) se muestra el intervalo de 370 a 700 cm^{-1} , que es la región donde se presentan los modos vibracionales característicos del material.

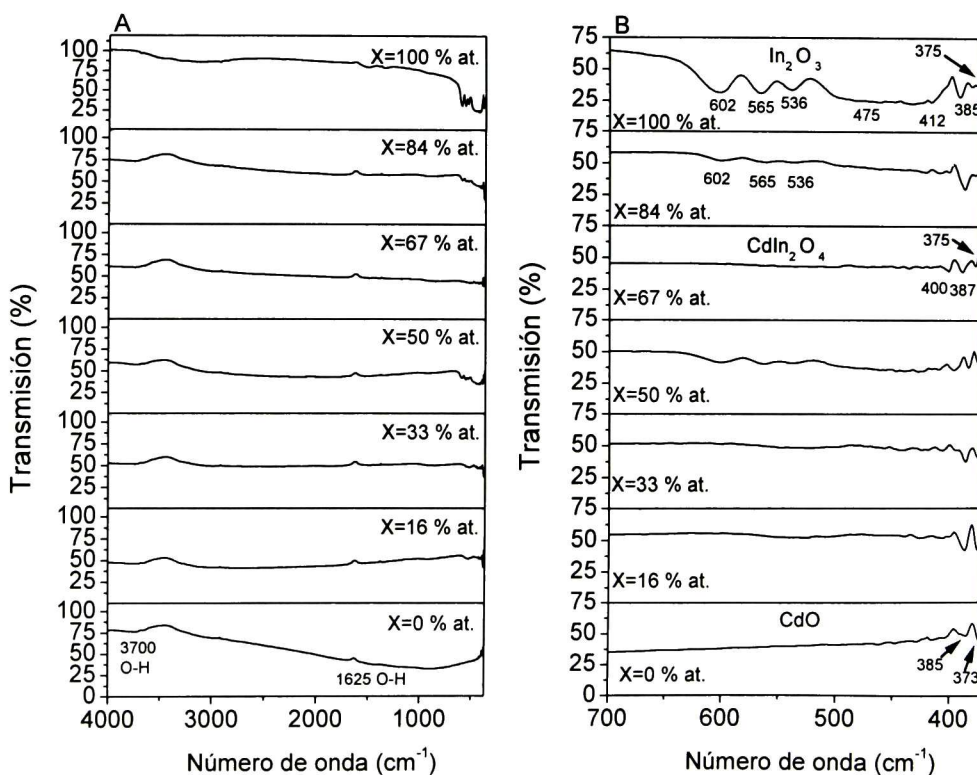


Figura 4-30 Espectros IR de polvos multicomponentes Cd-In-O sinterizados a 550 °C, en dos intervalos A) 370 a 4000 cm^{-1} B) 370 a 700 cm^{-1} .

Se puede apreciar en el barrido completo que el óxido de indio tiene una alta transmisión en el medio infrarrojo (de 60 a 80 %), el óxido de cadmio presenta una transmisión menor en la mayor parte de esta región.

En los espectros aparecen los modos vibracionales a 3700 y 1625 cm^{-1} los cuales corresponden al enlace O-H del grupo hidroxilo [89] y al enlace O-H proveniente del agua adsorbida [90] respectivamente.

Los modos vibracionales del espectro del material que corresponde al óxido de indio, están muy próximos a los obtenidos por Hamberg y Granqvist [91], estos modos se encuentran en 602, 565, 536, 475, 412, 385 y 375 cm^{-1} . Existen modos adicionales pero el equipo utilizado no permite hacer mediciones a intervalos más amplios.

Del óxido de cadmio podemos apreciar dos modos vibracionales a 373 y 385 cm^{-1} .

El polvo del indato de cadmio ($X= 67\%$ at.) presenta tres modos a 375, 387 y 400 cm^{-1} aproximadamente.

Los polvos con $X= 84\%$ at. presentan la contribución de los modos del óxido de cadmio y del indato de cadmio.

4.4. Optimización de las películas delgadas de CdIn_2O_4

4.4.1. Propiedades estructurales

Espectros de difracción de rayos X de las películas sin tratamiento y con tratamiento térmico en vacío a $T_a = 600\text{ }^\circ\text{C}$ son mostrados en la Figura 4-26, debido a que con este tratamiento las películas presentan valores de resistividad menores.

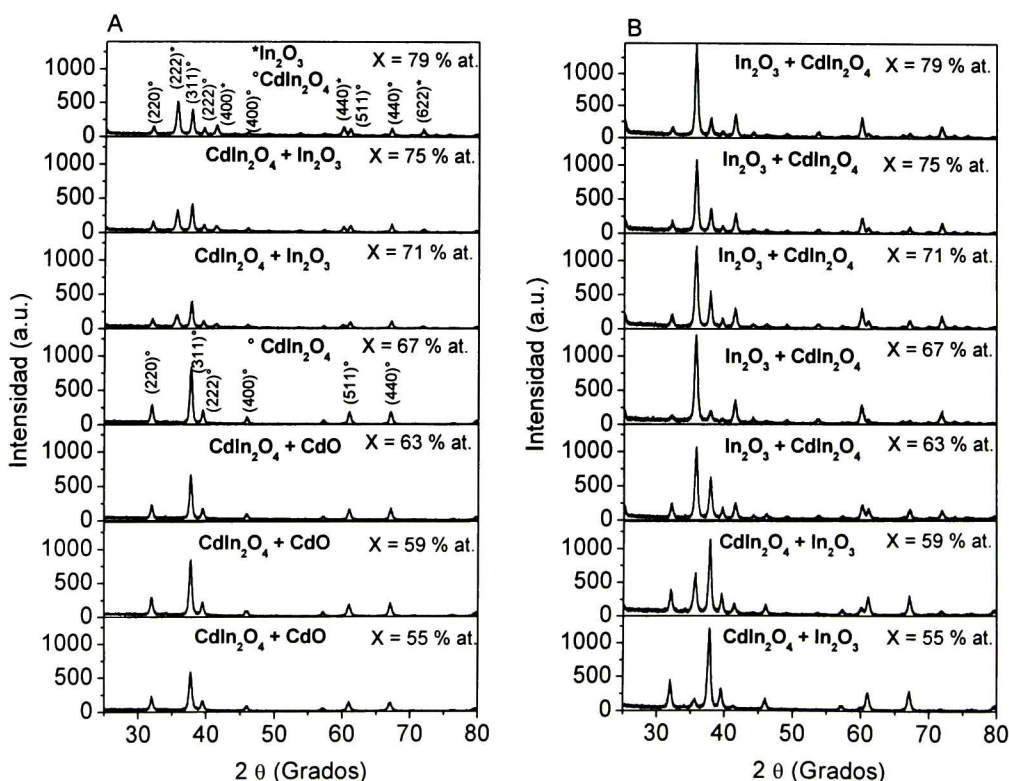


Figura 4-31 Patrones de DRX de películas sinterizadas a 550 °C A) sin tratamiento térmico posterior B) con tratamiento térmico posterior en vacío durante 60 minutos

Estos tratamientos térmicos modifican la estequiometría del material, ya que producen vacancias de oxígeno y también se da una salida de cadmio con la temperatura. En los difractogramas se puede apreciar los cambios que

ocurren en la estructura cristalina de las películas. De forma general, en todas las películas se presenta el mismo efecto con el tratamiento térmico, hay una salida considerable de cadmio del indato de cadmio y por lo tanto una porción de indio reacciona para formar óxido de indio.

Otro de los efectos que produce el tratamiento térmico en vacío es una densificación de las películas, la Figura 4-32 muestra la disminución en el espesor que produce este tratamiento. El espesor de las películas sin y con tratamiento térmico posterior en las otras atmósferas estudiadas no presenta cambios.

Puede ser visto que las películas con mayor contenido de cadmio, presentan una mayor disminución en su espesor. Conforme el contenido disminuye también disminuye el espesor.

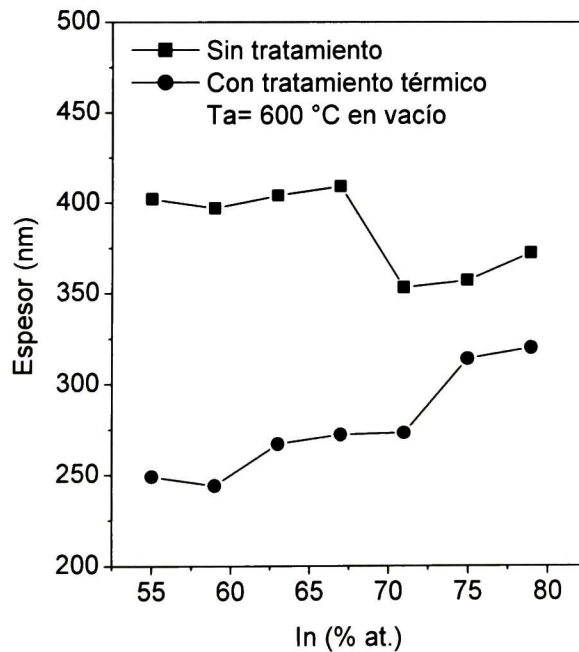


Figura 4-32 Espesor de las películas de indato de cadmio en función del contenido de indio.

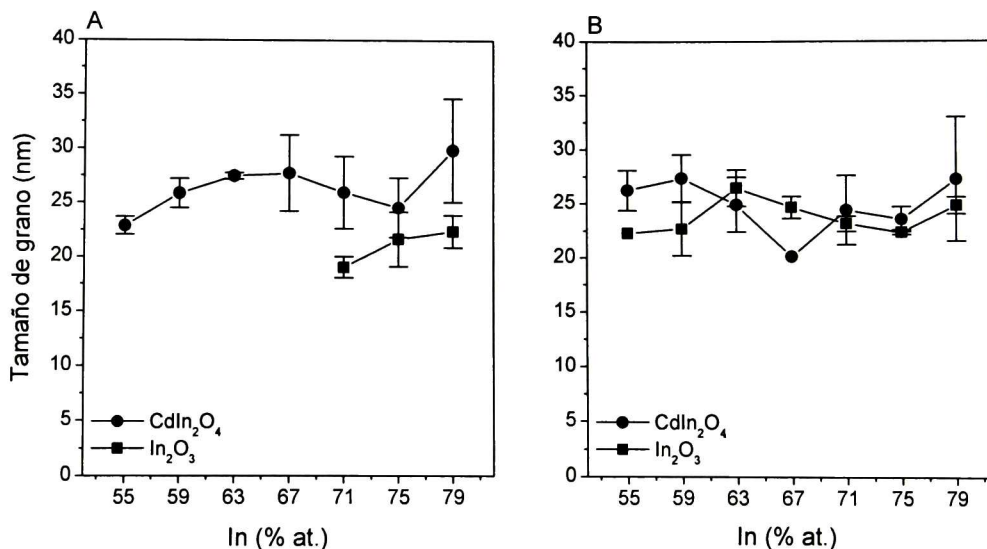


Figura 4-33 Tamaño de grano de películas de indato de cadmio A) Sin tratamiento térmico posterior y B) Con tratamiento térmico posterior en vacío, $T_a = 600\text{ }^\circ\text{C}$.

La Figura 4-33 muestra el tamaño de grano del indato de cadmio y del óxido de indio en función del contenido de indio. El tamaño de grano del indato se encuentra en el intervalo de 22 a 28 nm y de 18 a 26 nm para el óxido de indio. El tamaño de grano prácticamente no tiene dependencia con el contenido de indio, ni con el tratamiento térmico en vacío.

4.4.2. Propiedades eléctricas

Los valores de resistividad de las películas mostrados en la Figura 4-34 corresponden a los valores obtenidos por el método de cuatro puntas, los obtenidos de medidas I-V, usando la configuración Van der Pauw, no son mostrados por ser muy similares. Las películas sin tratamiento térmico tienen un mínimo de resistividad alrededor del 67 % at. que corresponde al indato de cadmio. Los tratamientos en “forming gas” y en hidrógeno disminuyen la resistividad ligeramente, pero el tratamiento en vacío a 600°C por una hora disminuye la resistividad hasta un valor mínimo cercano a $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ para las películas que inicialmente tenían una concentración de 55 % at. de indio. Sin embargo cabe mencionar que estas películas cuando se les aplica un tratamiento térmico, su estructura cristalina cambia y quedan constituidas principalmente de indato de cadmio, además que durante el tratamiento en vacío son producidas vacancias de oxígeno en el interior del material.

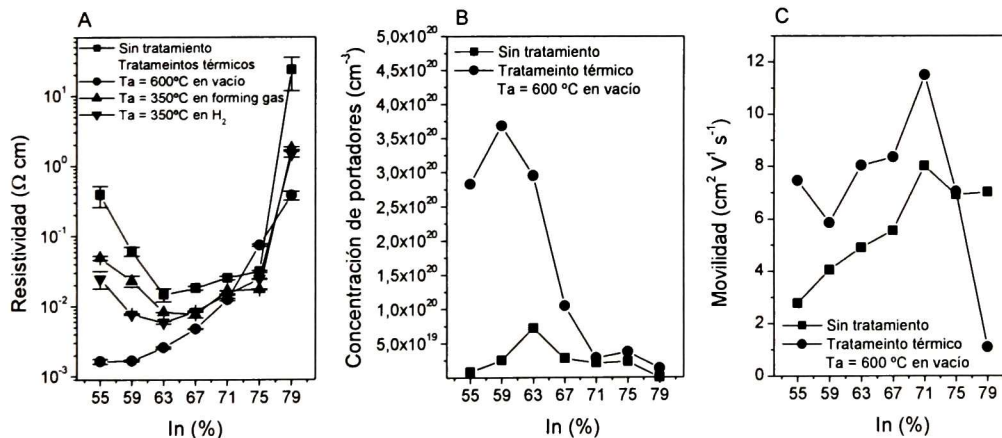


Figura 4-34 Propiedades eléctricas de películas de indato de cadmio en función del contenido de indio y del tratamiento térmico, A) Resistividad eléctrica, B) Concentración de portadores y C) Movilidad

El efecto mas significativo que podemos apreciar en la Figura 4-34 B) es el incremento en la concentración de portadores debido al tratamiento térmico en vacío. Este efecto se debe principalmente a la generación de vacancias de oxígeno, las muestras del 55 al 63 % at. incrementan su concentración hasta un valor cercano a $3.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$, el cual está cercano a los obtenidos por otras técnicas [68,92].

Por otro lado el tratamiento térmico también ayuda a incrementar la movilidad (excepto al 75 y 79 % at.), este efecto probablemente se deba a la densificación del material, sin embargo los valores obtenidos son menores que los publicados por otros grupos [67,92]

4.4.3. Propiedades ópticas

La Figura 4-35 muestra los espectros de transmisión de las películas sin tratamiento posterior y con tratamiento posterior en vacío. Todas las películas presentan una alta transmisión, excepto la del 79 % at. donde el tratamiento en vacío disminuye su transmisión a bajas longitudes de onda. Así también, es evidente un corrimiento del borde de absorción a mayores energías, con el tratamiento térmico, con excepción de la película al 79 % at.

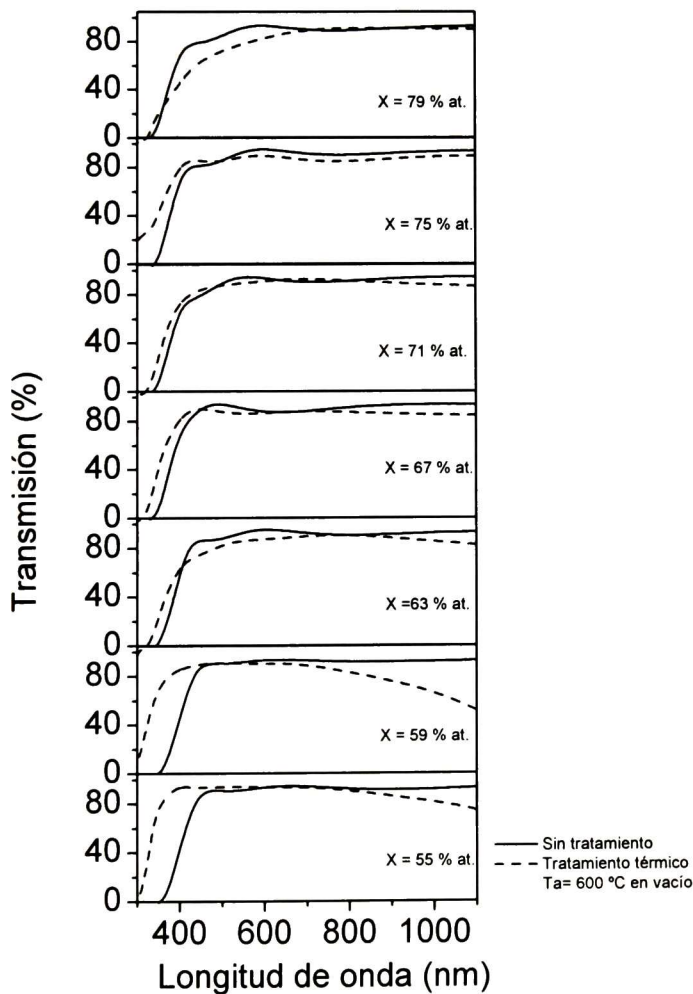


Figura 4-35 Efecto del tratamiento en vacío en la transmisión de las películas de indato de cadmio en función del contenido de indio (X).

La Figura 4-36 muestra el cambio de energía de banda prohibida directa en el material, las películas obtenidas al 55 y 59 % at. presentan un mayor cambio en su energía de banda prohibida con el tratamiento térmico en vacío. Este hecho se puede atribuir a que estas películas tienen un mayor número de vacancias de oxígeno, por lo que tienen una mayor concentración de portadores que da lugar a corrimientos en la energía de la banda prohibida, efecto conocido como efecto Moss-Burstein [60], por tal motivo es menor la resistividad.

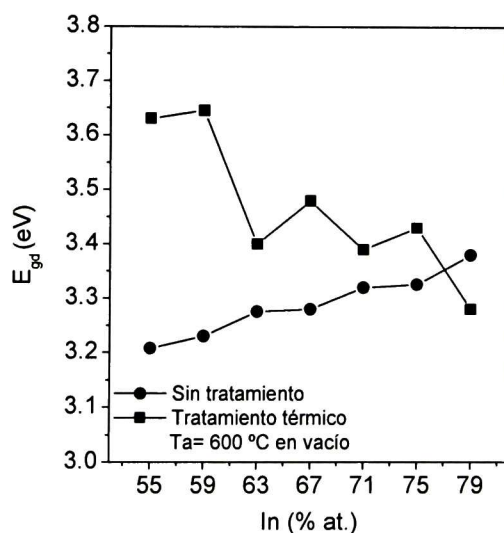


Figura 4-36 Efecto del tratamiento térmico en vacío en la energía de banda prohibida de las películas de indato de cadmio en función del contenido de indio.

Inicialmente las películas presentan un valor de energía de banda prohibida muy cercano a 3.2 eV, esto es debido a que las películas tienen una alta concentración de indato de cadmio, el cual posee una energía de banda prohibida de 3.2 eV [61,64]. Posterior al tratamiento térmico las películas están constituidas de una mezcla de indato de cadmio y óxido de indio. El incremento considerable del valor de energía de banda prohibida se atribuye también a la presencia del óxido de indio el cual tiene un valor cercano a 3.6 eV [93].

4.5. Crecimiento de películas de CdTe en vacío

4.5.1. Propiedades estructurales

Las películas de telururo de cadmio obtenidas en vacío son policristalinas y presentan la estructura cúbica [94] para las tres temperaturas fuente-sustrato utilizadas.

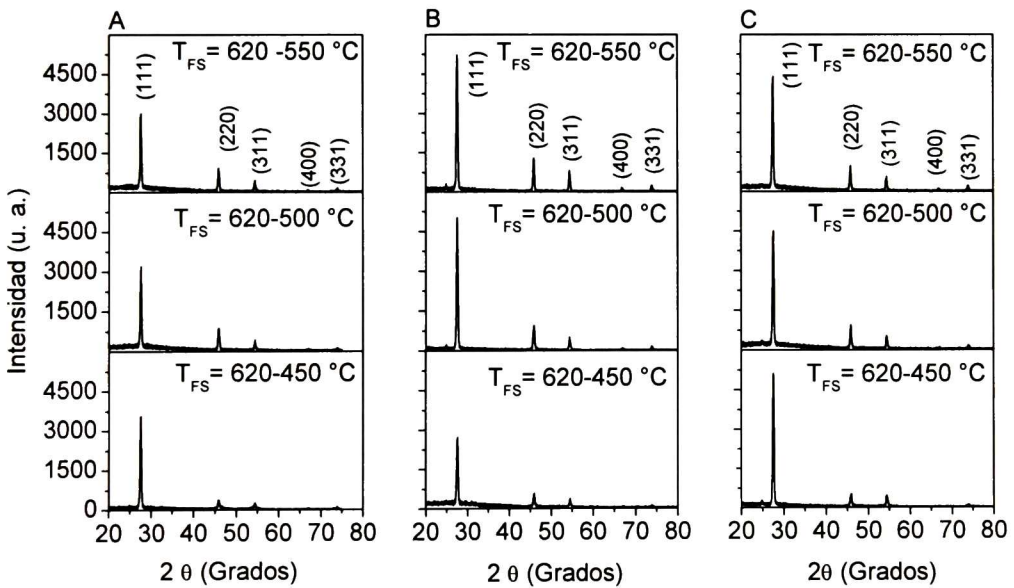


Figura 4-37 Patrones de DRX de películas de CdTe depositadas en vacío a diferente temperatura fuente-sustrato, durante A) 2, B) 5 y C) 10 min

En la Figura 4-37 se muestran las películas crecidas durante 2, 5 y 10 minutos. Se puede ver que los difractogramas son muy similares y que una ligeramente mayor orientación preferencial en el plano (111) es obtenida para las películas depositadas a la menor temperatura de sustrato.

4.5.1.1 Orientación preferencial

En los patrones de difracción se observa una orientación preferencial del crecimiento a favor del plano (111), la cual es mayor en las películas depositadas a baja temperatura de sustrato. Para hacer un análisis mas cuantitativo de este parámetro se calculan los coeficientes de textura (C_i) y el factor de orientación preferencial (f) [95,96], las expresiones usadas son las siguientes.

$$C_i = \frac{I_i/I_{0i}}{(1/N)\sum_{i=1}^N I_i/I_{0i}}, \quad \text{Ec. 4-4}$$

donde C_i es el coeficiente de textura, I_i es la intensidad normalizada de los picos del difractograma, I_{0i} es la intensidad del pico de la muestra en polvos (carta cristalográfica del material) y N es el número de picos para el análisis, en nuestro caso consideramos 5 picos, correspondientes a los planos (111), (220), (311), (400) Y (331).

$$f = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2}{N}} \quad \text{Ec. 4-5}$$

Con los valores de f calculados se puede determinar el grado de orientación preferencial del material. Si f es igual a cero no existe una orientación preferencial, la orientación de la muestra es aleatoria tal como el material en polvo y si f es diferente a cero esto indica que existe una orientación preferencial.

La Tabla 4-1 contiene los coeficientes de textura y el factor de orientación preferencial calculados para toda la serie de difractogramas. El plano (111)

presenta los coeficientes de textura mas altos para las tres temperaturas y para los 3 tiempos de depósito, esto indica que el material tiene una preferencia en el crecimiento en este plano.

El factor de orientación preferencial es mayor para baja temperatura de sustrato y no presenta cambios grandes en función del tiempo de depósito, Figura 4-38.

Tabla 4-1 Coeficientes de textura y factor de orientación preferencial de las películas de CdTe depositadas en vacío

Temperatura fuente-sustrato	Tiempo de depósito (min)	C_i					f
		(111)	(220)	(311)	(400)	(331)	
620-450 °C	2	3.0599	0.0456	0.7133	0	0.7703	1.1215
	5	2.4040	0.0741	0.9394	0	0.9157	0.8763
	10	3.0932	0.0494	0.8071	0	0.6053	1.1383
620-500 °C	2	1.7848	0.0791	0.7865	0.8327	0.8050	0.5613
	5	2.1137	0.0684	0.7463	0.7424	0.7133	0.6813
	10	2.0646	0.0726	0.7772	0.6657	0.7664	0.6647
620-550 °C	2	1.6547	0.0849	0.7801	0.8627	0.8535	0.5205
	5	1.7618	0.0721	0.8840	0.8220	0.8108	0.5518
	10	1.8335	0.0695	0.7509	0.89	0.8302	0.5768

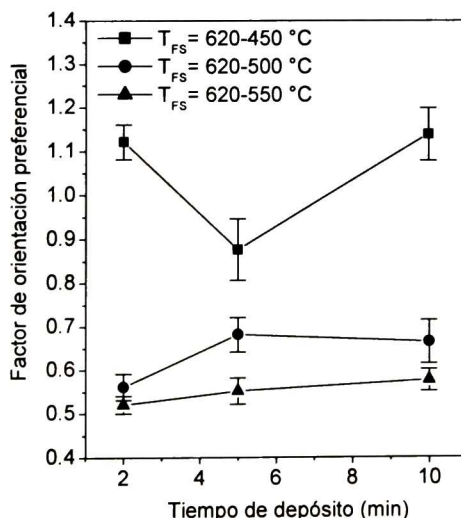


Figura 4-38 Factor de orientación preferencial del CdTe obtenido en vacío en función del tiempo de depósito y T_{FS} .

El tamaño de grano cristalino para todas las películas es mostrado en la Figura 4-39. Puede ser visto que tamaños de grano muy similares son obtenidos a un tiempo fijo de depósito, sin depender de la temperatura de sustrato.

Así también es observado que para el mayor tiempo de depósito, tamaños de grano mayores son obtenidos. El tamaño de grano cristalino cambia de 32 nm a 42 nm, al incrementar el tiempo de depósito.

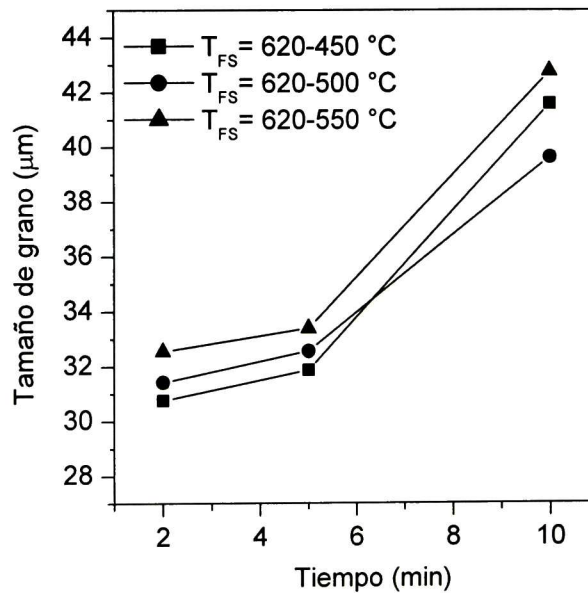


Figura 4-39 Tamaño de grano de CdTe en películas obtenidas en vacío en función del tiempo de depósito a diferente T_{FS} .

4.5.2. Razón de crecimiento

El espesor de las películas fue determinado con el microscopio óptico a partir de un corte transversal de la película, en la Figura 4-40 se muestra la sección transversal de una película de CdTe obtenida a temperatura fuente-sustrato de 620-500 °C con tiempo de depósito de 5 minutos.



Figura 4-40 Imagen de sección transversal de la película de CdTe obtenido en vacío a temperatura fuente-sustrato de 620-500 °C con tiempo de depósito de 5 minutos

En la Figura 4-41 se muestra el espesor de las películas de CdTe para las tres temperaturas de sustrato, podemos estimar que en condiciones de vacío la tasa de depósito es de 4 μm/min para las tres temperaturas.

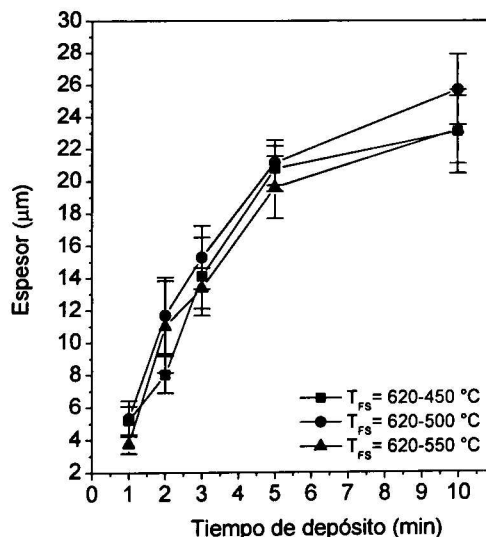


Figura 4-41 Espesor de las películas de CdTe depositadas en vacío en función del tiempo de depósito, a diferente T_{FS}.

4.5.3. Caracterización morfológica

En general las películas de CdTe cuando se depositan por la técnica CSS en vacío, el tamaño de los agregados es muy grande, del orden de micras. De la Figura 4-42 se puede ver el cambio de la morfología en función del tiempo de depósito, para las tres temperaturas fuente-sustrato, puede observarse que la morfología no muestra cambios con la temperatura fuente-sustrato.

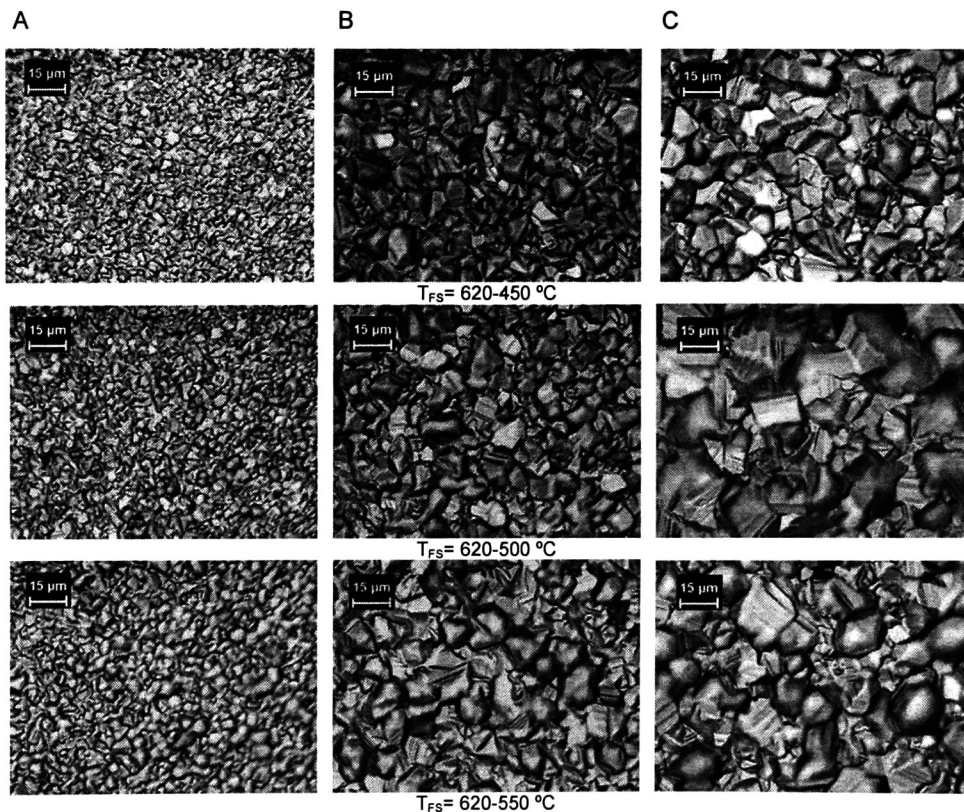


Figura 4-42 Imágenes de microscopio óptico del CdTe obtenido en vacío en función de la temperatura fuente-sustrato durante A) 2 min, B) 5 min y C) 10 min

Es evidente que se tienen tamaños de agregado mayores al incrementar el tiempo de crecimiento. El tamaño de agregado se encuentra entre 4 y 20 micras, Figura 4-43.

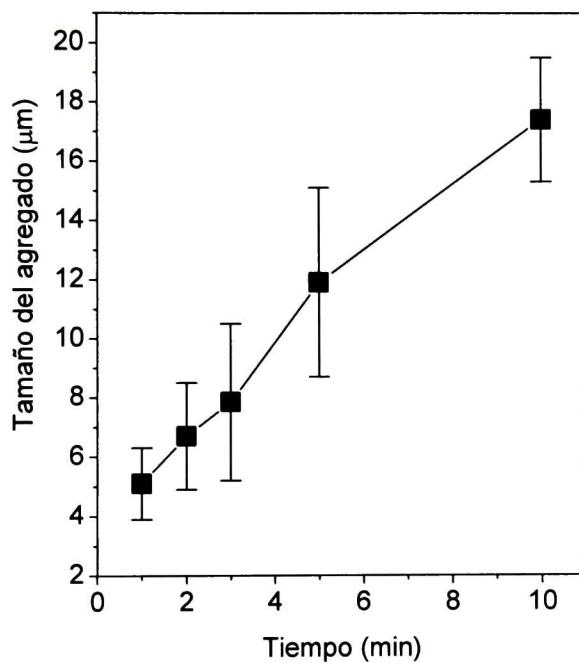


Figura 4-43 Tamaño de agregado de las películas de CdTe depositadas en vacío en función del tiempo de depósito.

4.5.4. Resistividad eléctrica

La resistividad eléctrica del CdTe no muestra cambios significativos en función del tiempo de depósito ni de la temperatura de sustrato, presenta un valor cercano a $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$ en todos los casos. En la Figura 4-44 se muestran los valores de resistividad en función del tiempo de depósito y a las tres temperaturas fuente-sustrato.

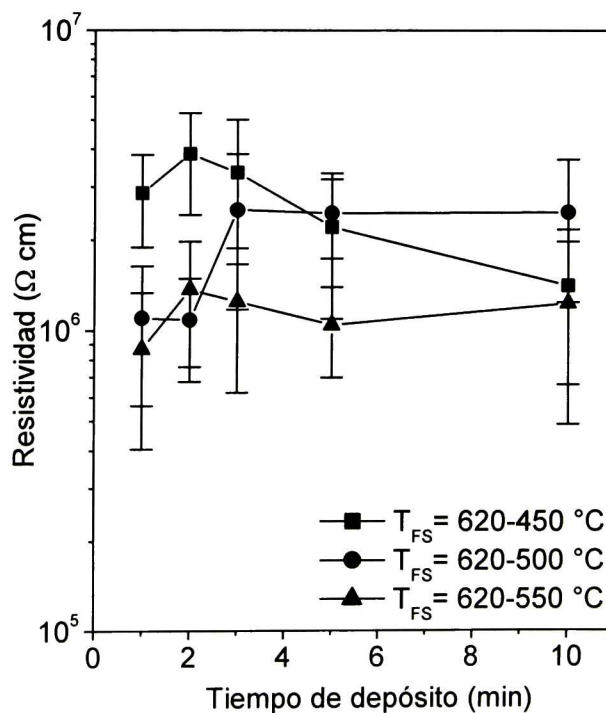


Figura 4-44 Resistividad de las películas de CdTe obtenidas en vacío en función de la temperatura fuente-sustrato y del tiempo de depósito.

4.6. Películas de CdTe obtenidas en atmósfera Ar-O₂

4.6.1. Propiedades estructurales

La Figura 4-45 muestra los difractogramas de rayos X de las películas de telururo de cadmio depositadas en diferentes atmósferas, vacío y diferentes contenidos porcentuales de oxígeno (X) y argón (1-X) y de las temperaturas fuente-sustrato. Todos los difractogramas están presentados a la misma escala para poder apreciar las diferencias que existen en las intensidades de los picos.

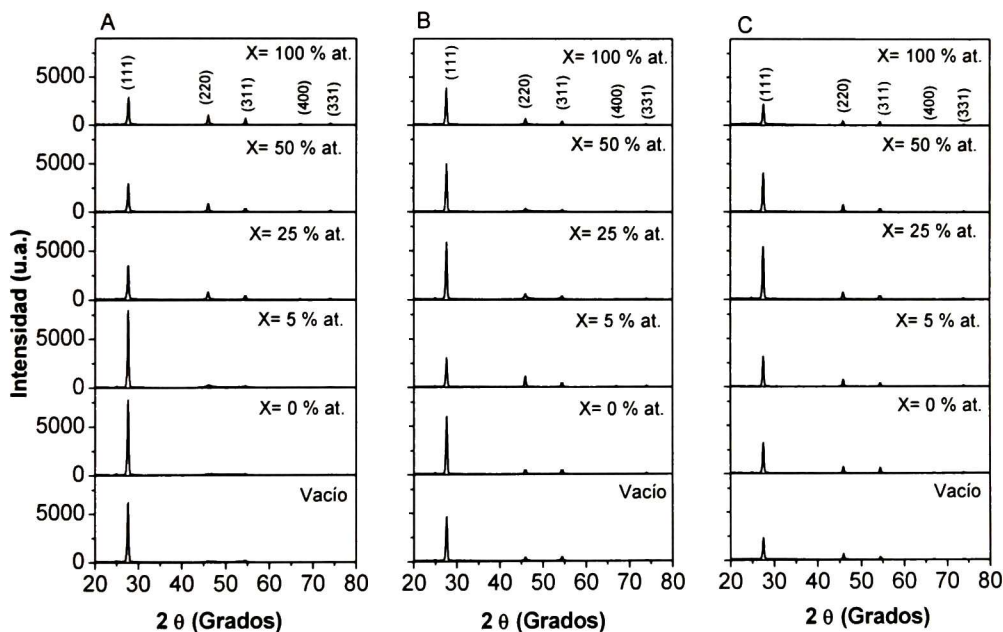


Figura 4-45 DRX de películas de CdTe depositadas en diferentes atmósferas (vacío y Ar-O₂), en función del contenido de oxígeno (X) y temperatura fuente-sustrato de A) T_{FS}= 550-400 °C, B) T_{FS}= 600-500 °C y C) T_{FS}= 650-600 °C,

Para todos los casos el CdTe es policristalino y presenta la estructura cúbica [94]. Se puede apreciar en los difractogramas la existencia de una orientación preferencial en el plano (111).

4.6.1.1 Orientación preferencial

La Tabla 4-2 contiene los coeficientes de textura y el factor de orientación preferencial calculados para toda la serie de difractogramas. De forma general los coeficientes de textura presentan valores mayores a temperaturas bajas y disminuyen cuando la temperatura se incrementa.

También podemos apreciar que los valores de los coeficientes de textura son mayores para el material obtenido en vacío que cuando se obtiene en atmósfera de Ar-O₂ cuando se deposita a baja temperatura fuente-sustrato

El plano (111) presenta los valores más altos para las tres temperaturas y para todas las concentraciones de oxígeno, esto indica que el material tiene una preferencia en el crecimiento en este plano.

Tabla 4-2 Coeficientes de textura y factor de orientación preferencial del CdTe depositado en diferentes atmósferas a diferente temperatura fuente-sustrato.

Temperatura fuente-sustrato	O ₂ (%)	C _i					f
		(111)	(220)	(311)	(400)	(331)	
T _{FS} = 550-400 °C	Vacío	4.2911	0.2042	0.5047	0	0	1.6559
	0	4.5440	0.1844	0.2717	0	0	1.7751
	5	3.9339	0.2468	0.3340	0.2879	0.1974	1.4676
	25	1.8312	0.7079	0.9195	0.8098	0.7315	0.4221
	50	1.5102	0.7487	1.0068	0.8714	0.8629	0.2679
	100	1.3731	0.8156	1.1166	0.7919	0.9028	0.2189
T _{FS} = 600-500 °C	Vacío	2.7846	0.4407	0.9216	0.3521	0.5010	0.9135
	0	2.6162	0.0454	0.9439	0.3631	0.6230	0.9027
	5	1.4329	0.0878	0.9326	0.9170	0.8393	0.4597
	25	2.9753	0.0489	0.5905	0.4640	0.4809	1.0517
	50	3.1463	0.0393	0.5192	0.4710	0.4710	1.1243
	100	2.2206	0.0625	0.7864	0.7577	0.6100	0.7246
T _{FS} = 650-600 °C	Vacío	1.8049	0.8023	0.8264	0.7883	0.7781	0.4028
	0	1.7634	0.6484	1.1076	0.7807	0.6999	0.4138
	5	1.6932	0.6757	0.8836	0.9410	0.8065	0.3578
	25	2.4071	0.5501	0.8351	0.5891	0.6186	0.7105
	50	2.0944	0.6708	0.8776	0.6405	0.7167	0.5533
	100	1.6153	0.6218	1.0803	0.7681	0.9145	0.3433

Por su parte el factor de orientación preferencial muestra un tipo de comportamiento diferente para las temperaturas de fuente-sustrato utilizadas y diferentes atmósferas estudiadas. De la Figura 4-46 se puede ver que no se tiene una misma tendencia.

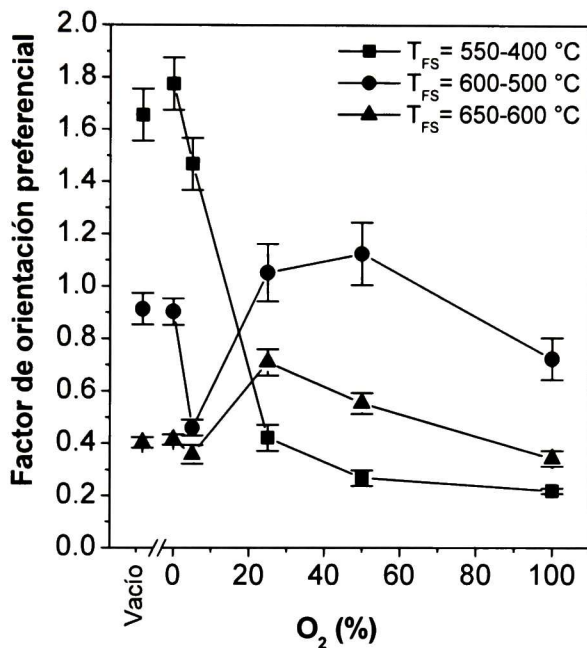


Figura 4-46 Factor de orientación preferencial de las películas depositadas bajo diferentes atmósferas en función del contenido de oxígeno y de la temperatura fuente-sustrato.

Las películas con temperatura fuente-sustrato, T_{FS} = 550-400 °C inicialmente tienen una alta orientación preferencial cuando se obtienen en vacío y a bajas concentraciones de O₂ en la atmósfera, pero esta orientación disminuye cuando se incrementa el contenido de oxígeno [95]. Las películas con T_{FS} = 600-500 °C y T_{FS} = 650-600 °C no muestran un comportamiento claro en función del contenido de oxígeno, de forma comparativa podemos ver que la orientación preferencial en el plano (111), de las películas con T_{FS} = 600-500 °C es mayor que las de T_{FS} = 650-600 °C.

Otro efecto que presentan los difractogramas, es el desplazamiento de los picos en 2θ , los cuales los asociamos directamente con cambios en el parámetro de red debidos a la generación de esfuerzos. La Figura 4-47 muestra los valores del parámetro de red calculados para las películas a las tres temperaturas fuente-sustrato utilizadas.

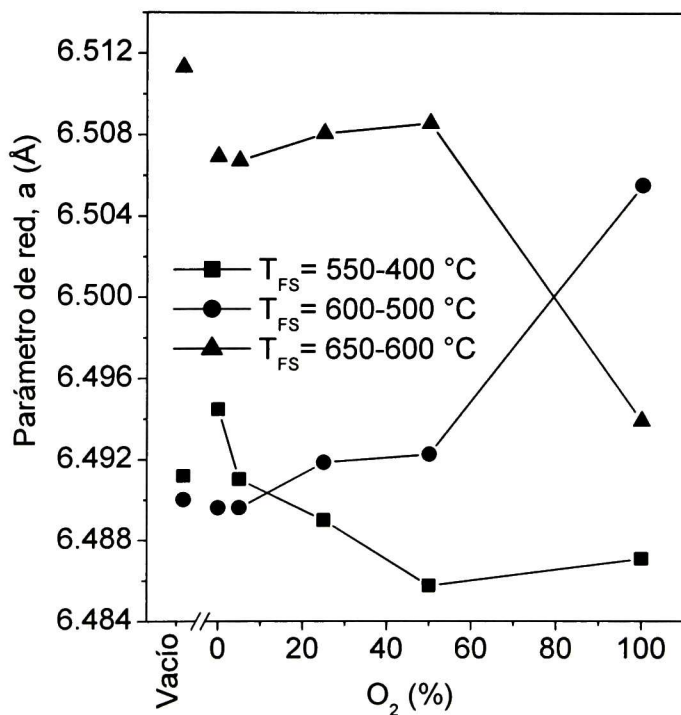


Figura 4-47 Parámetro de red de las películas de CdTe depositadas en diferentes atmósferas, en función del contenido de O_2 y de las temperaturas de fuente-sustrato.

El parámetro de red de la estructura del telururo de cadmio en la carta cristalográfica es de 6.481 Å, los valores estimados para las tres temperaturas de obtención son mayores al mencionado. Las películas que presentan mayores valores en el parámetro de red son las obtenidas a temperatura fuente-sustrato de 650-600 °C, no se puede apreciar un efecto claro del contenido de oxígeno en el parámetro de red

Otro de los efectos que tiene el oxígeno en las películas de CdTe es que disminuye la razón de crecimiento, esto puede deberse a que el oxígeno presente durante la sublimación obstaculiza la llegada de los átomos de Cd y Te al sustrato. En la Figura 4-48 podemos ver que la temperatura fuente-sustrato es el factor más significativo en el espesor. A mayor temperatura fuente-sustrato se incrementa el espesor de las películas [97,98]. Las películas obtenidas a $T_{FS} = 650-600$ °C tienen espesores entre 12 y 20 micras, mientras que las películas obtenidas a $T_{FS} = 550-400$ °C tienen espesores de 1 a 3 micras.

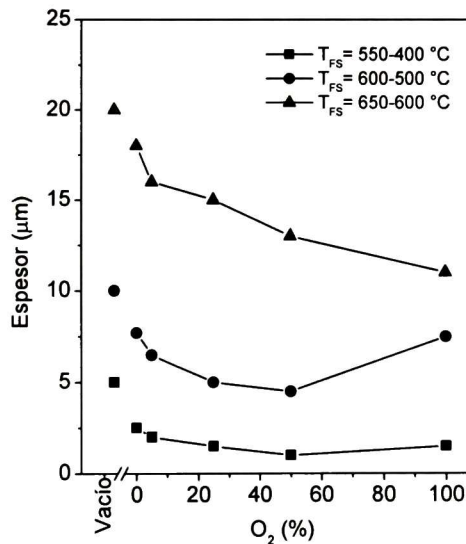


Figura 4-48 Espesor de las películas de CdTe depositadas en vacío y en atmósfera Ar-O₂, en función de contenido de oxígeno y de las tres temperaturas fuente-sustrato.

Respecto al comportamiento del espesor en función del contenido de oxígeno, se puede ver un mayor efecto de este a la temperatura de fuente-sustrato mayor. En general se puede decir que se tiene una disminución del espesor conforme se incrementa el contenido de oxígeno de 0 a 50 % para todas las películas, y esta disminución se observa también para el contenido de oxígeno del 100 % cuando $T_{FS} = 550-400$ °C, la temperatura fuente-sustrato mas baja del estudio.

También se calculó el tamaño de grano a partir de los patrones de difracción, en la Figura 4-49 se muestra el comportamiento en función del contenido de oxígeno.

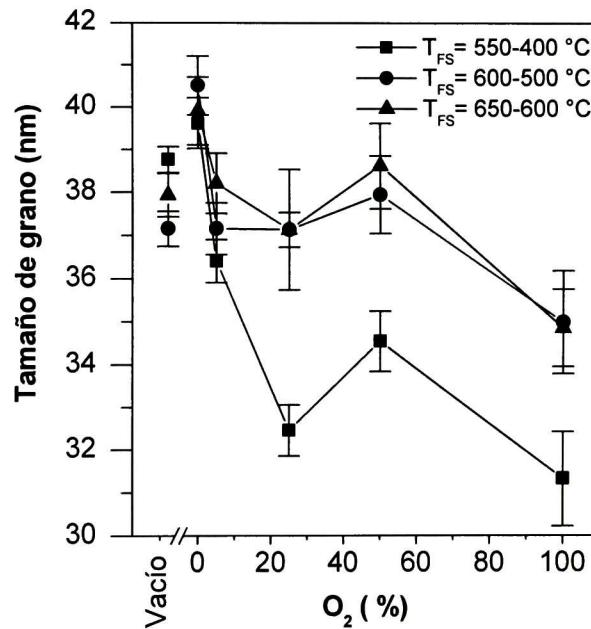


Figura 4-49 Tamaño de grano de las películas de CdTe depositadas en vacío y en atmósfera Ar-O₂, en función del contenido de O₂ y de las temperaturas fuente-sustrato.

Todos los tamaños de grano están en el intervalo de 30 a 40 nm, como es observado en otros materiales, a medida que la temperatura se incrementa también el tamaño de grano aumenta. Se observa que las películas obtenidas con $T_{FS} = 550-400$ °C presentan menores tamaños de grano que los obtenidos para las otras temperaturas de fuente-sustrato.

Hay un efecto del contenido de oxígeno en el tamaño de grano cristalino, principalmente para las películas obtenidas con $T_{FS} = 550-400$ °C se observa una tendencia a disminuir cuando se incrementa el contenido de oxígeno. Esto se atribuye a que la presencia de oxígeno aumenta la densidad de sitios de nucleación por tanto los tamaños de grano disminuyen [99].

4.6.2. Caracterización morfológica

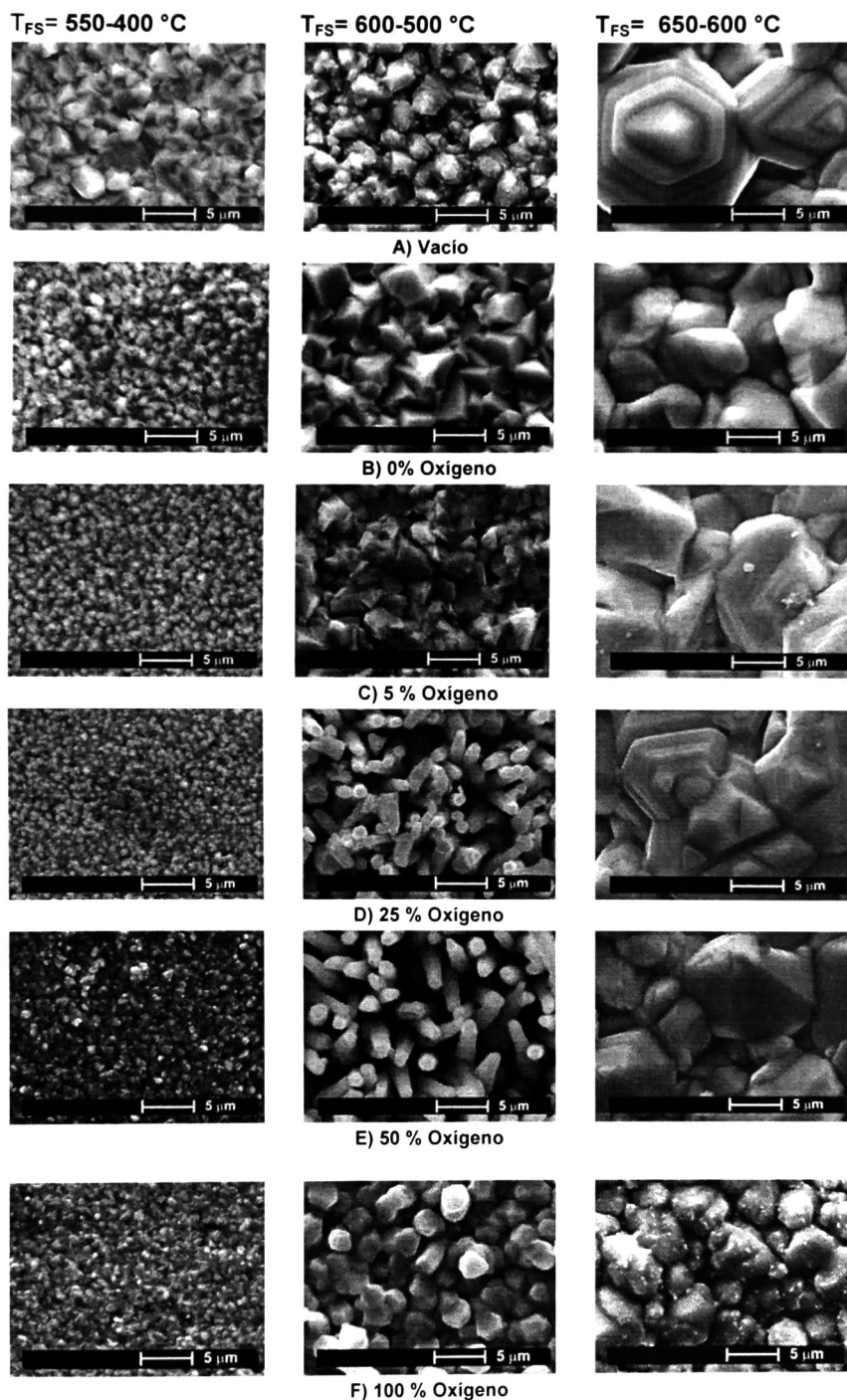


Figura 4-50 Imágenes SEM del CdTe obtenido en diferentes condiciones de depósito

En la Figura 4-50 se muestra la morfología de las películas de CdTe en función del contenido de oxígeno y de la temperatura fuente-sustrato. Se observa que la temperatura fuente-sustrato tiene una influencia muy importante en el tamaño y forma de estos agregados. También podemos ver que las películas de CdTe obtenidas a $T_{FS} = 550-400$ °C presentan forma granular, mientras que las películas obtenidas a $T_{FS} = 600-500$ °C sus agregados se presentan con tendencia columnar. Las películas obtenidas a $T_{FS} = 650-600$ °C también son granulares, pero el tamaño de grano es mayor.

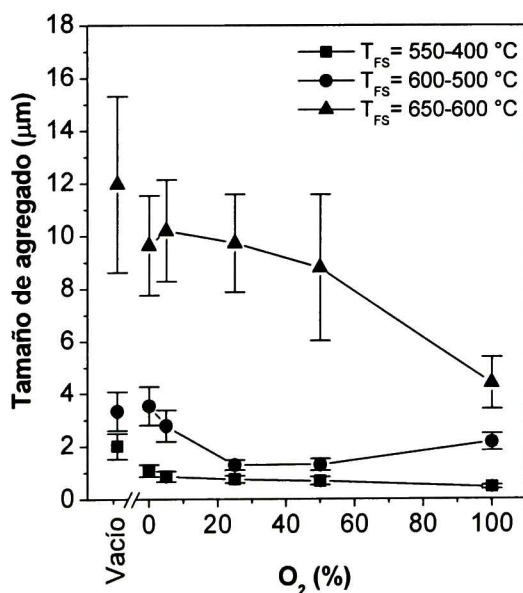


Figura 4-51 Tamaño del agregado del CdTe depositado en función del contenido de O_2 y vacío a diferentes T_{FS} .

Las películas obtenidas a temperaturas fuente-sustrato de 650-600 °C poseen agregados con un tamaño entre 5 a 15 μm , mientras que las películas obtenidas a $T_{FS} = 550-400$ °C presentan tamaños de agregado de 0.5 a 2 μm . El oxígeno tiene una influencia en el tamaño de agregado, a medida que aumenta el contenido de oxígeno hay una disminución del tamaño de los agregados.

4.6.3. Resistividad eléctrica

La resistividad de las películas depositadas a las diferentes temperaturas fuente-sustrato, en función del contenido de oxígeno y vacío se presentan en la Figura 4-52. Se puede ver que la resistividad no cambia apreciablemente en función de los parámetros estudiados, ésta se encuentra en el intervalo de 6×10^5 a $4 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$. Valores de resistividad muy similares a los obtenidos fueron informados por Lianghuan Feng [95].

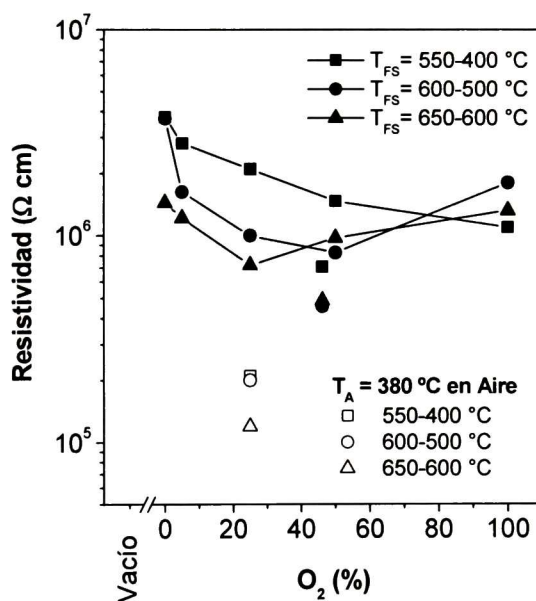


Figura 4-52 Resistividad de CdTe obtenido en diferentes condiciones

Sin embargo en el intervalo de 0 al 50 % se tiene un pequeño efecto en la resistividad, a medida que se incrementa el contenido de oxígeno hay una disminución de la resistividad, esto se debe a que el oxígeno incrementa la densidad de aceptores del CdTe [99]. En la Figura 4-52, fueron incluidos los valores de resistividad de películas sujetas a un tratamiento posterior en aire, puede ser observado que se logra disminuir su resistividad en un orden de magnitud.

4.6.4. Propiedades ópticas

La energía de banda prohibida directa de las películas no presenta cambios significativos en función del contenido de oxígeno ni en función de la temperatura fuente-sustrato. Los valores observados están en el intervalo de 1.46 a 1.49 eV. Sin embargo de forma general podemos decir que a mayores temperaturas de fuente-sustrato tenemos energías más bajas.

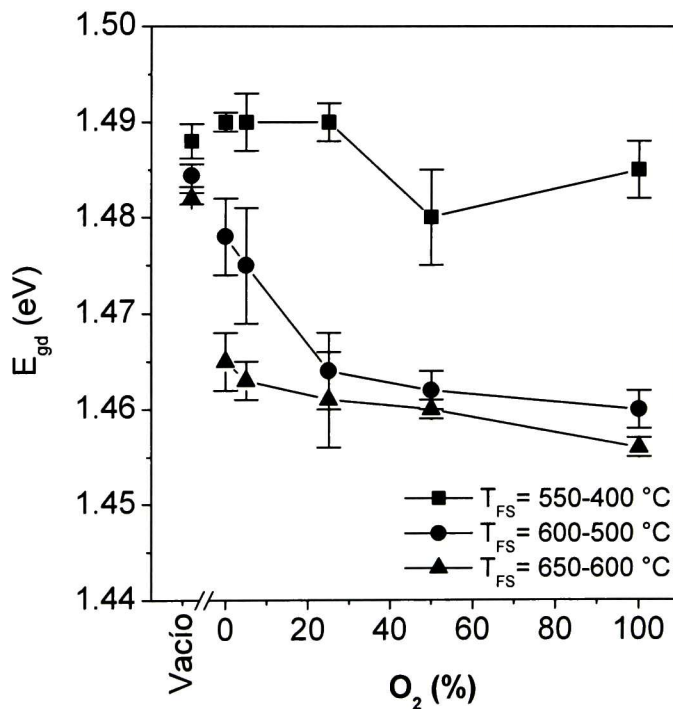


Figura 4-53 Energía prohibida del CdTe en diferentes condiciones de crecimiento

Los valores de banda prohibida son menores que los publicados por otros grupos [95].

4.7. Heterouniones TCO/CdTe

4.7.1. Caracterización estructural

Los patrones de difracción de rayos X obtenidos para las diferentes heterouniones, muestran solo la presencia del óxido conductor transparente utilizado y de la capa del material absorbente, en la Figura 4-54 se muestran los difractogramas obtenidos para los cuatro óxidos utilizados a las tres temperaturas de fuente-sustrato usadas en el crecimiento.

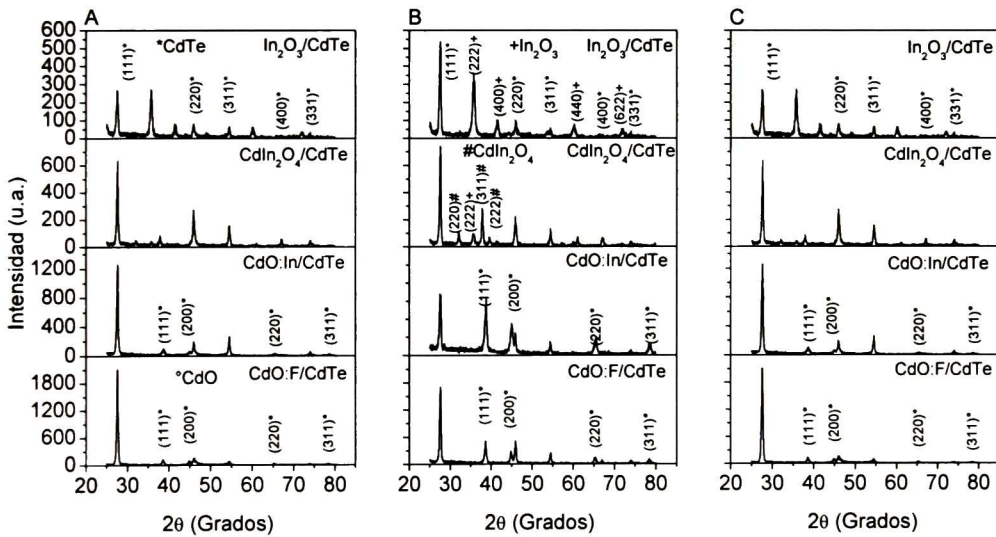


Figura 4-54 DRX de las heterouniones TCO/CdTe de los diferentes TCO'S y de la temperatura fuente-sustrato A) $T_{FS} = 550-400^\circ\text{C}$, B) $T_{FS} = 600-500^\circ\text{C}$ y C) $T_{FS} = 650-600^\circ\text{C}$

4.7.2. Voltaje en circuito abierto

El voltaje en circuito abierto es un parámetro importante para medir el efecto fotovoltaico de la unión, la Figura 4-55 muestra los valores observados para los cuatro óxidos conductores usados, para las tres temperaturas fuente-sustrato y para las dos atmósferas de crecimiento utilizadas. Los datos graficados no muestran un comportamiento que podamos atribuir directamente a una variable, simplemente muestra de forma comparativa el efecto fotovoltaico producido por los diferentes óxidos conductores como parte de la unión.

Las películas que obtuvieron mayores valores de voltaje en circuito abierto son las películas de óxido de cadmio impurificadas con indio al 5 % at. y el crecimiento de telururo de cadmio obtenido a una temperatura fuente-sustrato $T_{FS} = 600-500$ °C y en atmósfera de vacío.

De forma general podemos observar que no existen cambios significativos cuando el telururo de cadmio crece en una atmósfera rica de oxígeno.

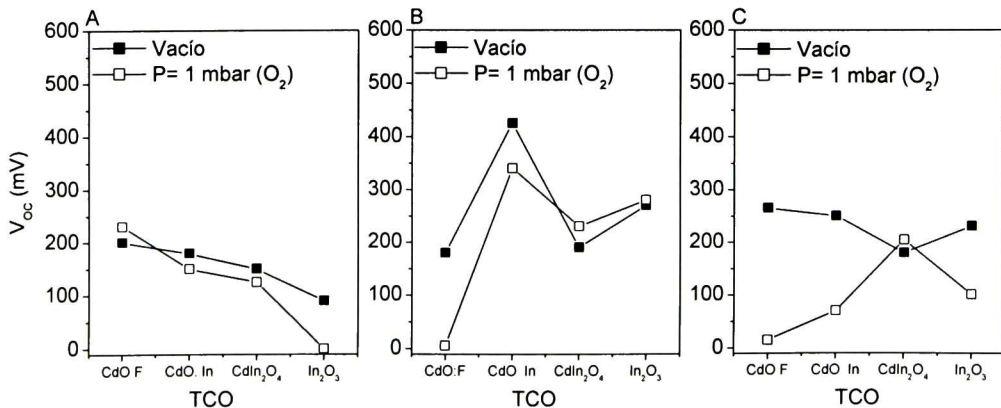


Figura 4-55 Voc de las diferentes heteroestructuras TCO/CdTe con temperatura fuente-sustrato de A) $T_{FS} = 550-400$ °C, B) $T_{FS} = 600-500$ °C y C) $T_{FS} = 650-600$ °C

4.7.3. Densidad de corriente en corto circuito

La densidad de corriente generada por las diferentes uniones TCO/CdTe se muestra en la Figura 4-56. Las heterouniones con mayores valores de densidad de corriente son las que se obtienen el telururo de cadmio a temperatura de fuente-sustrato de 600-500 °C. Las heterouniones obtenidas a temperatura fuente-sustrato de 650-600 °C presentan los valores mas bajos de densidad de corriente, lo cual se atribuye a una mayor densificación de la película del óxido. El mayor valor de densidad de corriente se obtuvo con la película de CdO:In y el depósito de CdTe a temperatura fuente sustrato de 600-500 °C en vacío.

La atmósfera de oxígeno durante el crecimiento del CdTe no favorece a la densidad de corriente.

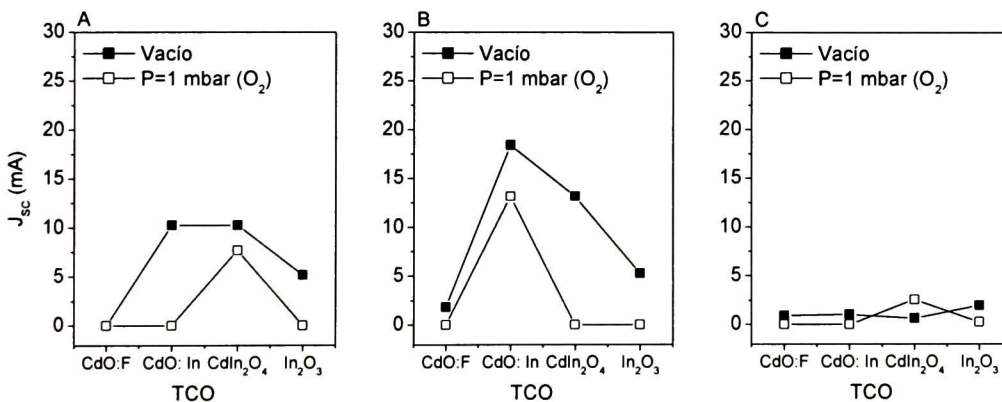


Figura 4-56 J_{sc} de las diferentes heteroestructuras TCO/CdTe con temperatura fuente-sustrato de A) $T_{FS} = 550-400\text{ }^{\circ}\text{C}$, B) $T_{FS} = 600-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ y C) $T_{FS} = 650-600\text{ }^{\circ}\text{C}$

4.7.4. Curvas J-V de las heterouniones

A partir de las curvas densidad de corriente-voltaje se puede calcular la eficiencia de la celda solar, la Figura 4-57 muestra la curva para cada óxido conductor usada en la heterounión y los valores de eficiencia, factor de llenado y resistencia en serie para cada caso. Le heterounión con mayor eficiencia fue la integrada por sustrato con CdO:In y el CdTe obtenido a temperatura fuente-sustrato, $T_{FS}=600-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ en vacío. El valor más alto de eficiencia alcanzada fue de 3.36 %.

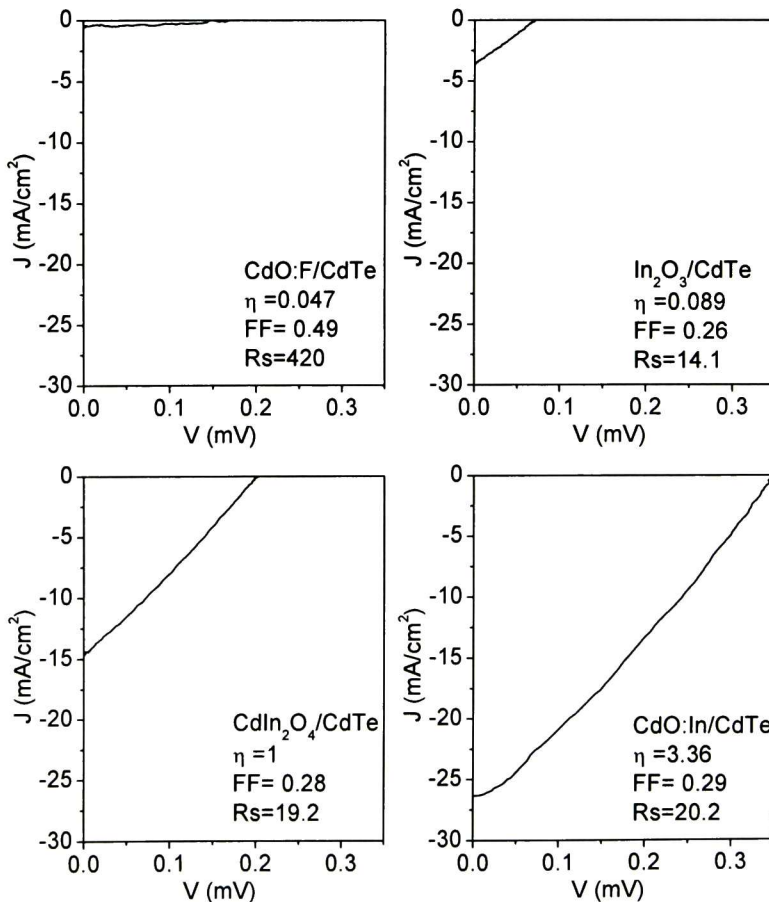


Figura 4-57 Curvas J-V de las heterouniones TCO/CdTe, para el CdTe obtenido a $T_{FS}=600-500\text{ }^{\circ}\text{C}$ en atmósfera de vacío

Capítulo 5 Conclusiones

5.1. Películas de CdO: In

Las películas de CdO:In con contenido menor o igual al 5 % at. presentan un efecto de impurificación en el material, el indio sustituye al cadmio en sitios de red. Las películas obtenidas al 10 % at. de indio, además de estar constituidas de óxido de cadmio, se tiene indato de cadmio a baja concentración.

La impurificación con indio, produce efectos significativos en las propiedades de las películas, aún para los bajos contenidos de indio $X \leq 5$ % at.

El aumento del contenido de indio hasta el 5 % at. produce directamente un aumento en la concentración de portadores, disminución de la movilidad y de la resistividad eléctrica. El aumento en la concentración de portadores produce un desplazamiento de la energía de banda prohibida a mayores energías debido al efecto Moss-Burstein. Adicionalmente se observa que a medida que aumenta el contenido de indio disminuye el parámetro de red y el tamaño de grano.

El indato de cadmio que forma parte de las películas de CdO:In con $X = 10$ % at., influye significativamente en el incremento de la movilidad, energía de banda prohibida, deformación de la estructura y en la disminución del tamaño de grano.

Todas las películas son policristalinas, transparentes y homogéneas.

El mínimo valor de resistividad, $\rho = 6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ se obtuvo para las películas con 5 % at. de indio y sinterizadas a $T_s = 450$ °C.

5.2. Películas de multicomponentes cadmio-indio-oxígeno.

El contenido de indio ($X= 0-100 \%$) en un amplio intervalo tiene un efecto directo en las formación estructural del material. Es posible la formación de materiales con diferentes estructuras (CdO , In_2O_3 , CdIn_2O_4 , $\text{CdO} + \text{CdIn}_2\text{O}_4$ y $\text{In}_2\text{O}_3 + \text{CdIn}_2\text{O}_4$) controlando el contenido de indio atómico en la solución. Las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas dependen directamente de la formación estructural del material. Las propiedades del In_2O_3 y CdO coinciden con estudios realizados anteriormente.

La formación del CdIn_2O_4 , se presentó con $X= 67 \%$ que es la composición estequiométrica de este compuesto. El valor de energía de banda prohibida obtenido fue aproximadamente 3.2 eV , el cual coincide con los informados en la literatura. El valor de resistividad obtenido fue $8 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$, más de un orden mayor a los obtenidos por otras técnicas. La diferencia en los valores de resistividad se atribuyó al control que se puede tener en el control de las vacancias de oxígeno utilizando otras técnicas, como erosión catódica.

Las propiedades de los materiales constituidos por dos óxidos tienen influencia de los dos materiales, existen mecanismos en la interacción de estos compuestos.

Las transiciones radiativas observadas por los distintos materiales están relacionadas con defectos del material como vacancias de oxígeno, pero no se pudo establecer a que tipo de defecto corresponden las transiciones observadas. La caracterización Raman e FTIR para todos los óxidos obtenidos muestran que se rompen las reglas de selección de teoría de grupos por lo que no es posible identificar los modos vibracionales.

5.3. Polvos de multicomponentes cadmio-indio-oxígeno.

La formación estructural de los polvos multicomponentes es similar a la obtenida en las películas multicomponentes.

Los polvos obtenidos a bajas concentraciones de indio, además de la existencia de indato de cadmio y óxido de cadmio, presentan la estructura de óxido de indio a baja concentración. Esta diferencia estructural entre películas delgadas y material en polvo, puede ser atribuida a que las películas se obtienen a partir de un sol homogéneo y los polvos se obtienen a partir de la solución precipitada no homogénea.

Los polvos de indato de cadmio ($X=67\%$ at.) sinterizados a $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ presentan una concentración baja de óxido de indio.

Los modos vibracionales del material en polvo son similares a los observados por el material en película delgada. La caracterización Raman del indato de cadmio muestra 9 modos vibracionales, los cuales no pueden ser identificados por teoría de grupos.

Las vacancias de oxígeno rompen la simetría de la estructura por lo que las reglas de selección no se cumplen.

5.4. Optimización del CdIn_2O_4

El contenido de indio en la solución influye en la formación estructural del material.

El tratamiento térmico posterior tiene un efecto significativo en las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas.

Los tratamientos térmicos a 350 °C para todas las atmósferas utilizadas no producen cambios estructurales, pero si producen una disminución pequeña en los valores de resistividad debida a la generación de vacancias de oxígeno.

Los tratamientos térmicos a 450 °C para todas las atmósferas utilizadas producen un desprendimiento y deterioro del material.

El tratamiento a 600 °C en vacío produce cambios estructurales en el material, por lo que se disminuye la resistividad debido a la densificación de las películas y a la generación de vacancias de oxígeno.

Después del tratamiento térmico posterior en vacío las películas quedan constituidas por indato de cadmio y óxido de indio. Por lo tanto las propiedades dependen de la influencia de estos óxidos.

El valor mínimo alcanzado de resistividad es $1 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ y la energía de banda prohibida es de 3.6 eV aproximadamente. Para las películas obtenidas inicialmente con el 55 % at. de indio y con tratamiento en vacío de 600 °C.

5.5. CdTe obtenido en vacío.

El Teluro de cadmio obtenido en vacío es policristalino y presenta la fase cúbica.

El material obtenido a temperatura de sustrato de 450 °C presenta una alta orientación preferencial al plano (111). A medida que se aumenta la temperatura de sustrato la orientación preferencial disminuye.

El tamaño de grano aumenta con el tiempo de depósito, de 32 nm en 2 minutos hasta 40 nm con 10 minutos de depósito. Pero no presenta cambios significativos en función de la temperatura de sustrato.

La resistividad eléctrica está en el orden de $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$, las películas con mayor temperatura de sustrato presentan valores menores de resistividad.

La tasa de depósito es cercana a las 4 $\mu\text{m}/\text{min}$, para las tres temperaturas de sustrato.

El tamaño de los agregados aumenta con la tasa de depósito y no presenta cambios con la temperatura de sustrato. El tamaño de los agregados va de 4 a 20 micras en función del tiempo de depósito.

5.6. CdTe obtenido en atmósfera de Ar-O₂.

El CdTe obtenido presenta la estructura cúbica y es policristalino. El CdTe que se obtiene en vacío y concentraciones bajas de oxígeno, a temperatura fuente-sustrato, $T_{FS} = 550-400$ °C presenta una alta orientación preferencial al plano (111). La orientación preferencial disminuye cuando el contenido de oxígeno aumenta.

La temperatura influye de manera significativa en las propiedades del CdTe, el oxígeno tiene una influencia menos significativa en estas propiedades.

El contenido de oxígeno tiene un efecto en la disminución del tamaño de los agregados debido a que su presencia en el crecimiento produce colisiones que generan mayor número de sitios de nucleación y por lo tanto se inhibe el crecimiento de los agregados vecinos.

El contenido de oxígeno también influye en la resistividad debido al aumento en la densidad de aceptores. La menor resistividad es de 7×10^5 Ω -cm y se obtiene a temperatura fuente-sustrato de 650-600 °C y con 25 % de oxígeno en la atmósfera de crecimiento

Las películas obtenidas a temperatura fuente-sustrato tienen una formación granular con tamaños cercanos a 2 μ m y disminuye con la concentración de oxígeno. Las películas que crecen a temperatura fuente-sustrato de 600-500 °C presentan una formación tipo columnar y el tamaño de las columnas está cercano a las 4 μ m. Las películas obtenidas a temperatura fuente-sustrato de 650-600 °C tienen formas granulares y el tamaño de los granos puede ser desde 6 hasta 15 μ m.

5.7. Heterouniones.

Las heterouniones obtenidas solo presentan las estructuras del CdTe y del TCO utilizado en cada heterounión. La formación de nuevos compuestos no se presenta, al depositar el CdTe sobre el TCO.

Se obtuvieron heterouniones con efecto fotovoltaico a partir de distintos heterouniones tipo TCO/CdTe.

Se obtuvo eficiencia del 3.26 % para la heterounión CdO:In/CdTe, el CdTe se creció en vacío con temperatura fuente sustrato 600-500 °C.

Perspectivas

Por primera vez se obtuvieron óxidos conductores transparentes con estructura espinela por la técnica de Sol-Gel, esto abre un área de oportunidad para la obtención de una amplia variedad de compuestos con aplicaciones diversas.

Los resultados de espectroscopias Raman y fotoluminiscencia no pueden explicarse con la información actual, por lo que es necesario introducir modelos teóricos que permitan dar una explicación a los fenómenos o mecanismos que ocurren en el material.

La construcción de sistema de tres cámaras de crecimiento permite realizar depósitos de CdTe, tratamientos térmicos en distintas atmósferas y depósito de contactos metálicos, por lo que se podrá continuar en el desarrollo de materiales fotovoltaicos, así como de tratamientos térmicos y de contactos óhmicos con mejor funcionamiento.

Las heterouniones obtenidas han demostrado la capacidad de producir efecto fotovoltaico, sin embargo las eficiencias obtenidas pueden ser mejoradas para poder ser competitivas con otras tecnologías.

Bibliografía

- [1] www.cfe.gob.mx
- [2] www.iea.org/about/copyright.asp
- [3] Diario oficial de la federación, 28 de noviembre de 2008
- [4] Handbook of *Photovoltaic Science and Engineering*. A. Luque and S. Hegedus 2003 John Wiley & Sons p. 12
- [5] Martin A. Green, Keith Emery, Yoshihiro Hishikawa and Wilhelm Warta, PROGRESS IN PHOTOVOLTAICS: RESEARCH AND APPLICATIONS, Solar cell efficiency tables (version 36), 2010; 18:346–352
- [6] Zhao J, Wang A, Green MA, Ferrazza F. Novel 19.8% efficient ‘honeycomb’ textured multicrystalline and 24.4% monocrystalline silicon solar cells. *Applied Physics Letters* 1998; 73: 1991–1993.
- [7] Schultz O, Glunz SW, Willeke GP. Multicrystalline silicon solar cells exceeding 20% efficiency. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications* 2004; 12: 553–558.
- [8] Bergmann RB, Rinke TJ, Berge C, Schmidt J, Werner JH. Advances in monocrystalline Si thin-film solar cells by layer transfer, *Technical Digest, PVSEC-12*, June 2001, Cheju Island, Korea; 11–15.
- [9] Keevers MJ, Young TL, Schubert U, Green MA. 10% efficient CSG minimodules, 22nd European Photovoltaic Solar Energy Conference, Milan, September 2007.
- [10] Bauhuis GJ, Mulder P, Haverkamp EJ, Huijben JCCM, Schermer JJ. 26.1% thin-film GaAs solar cell using epitaxial lift-off. *Solar Energy Materials and Solar Cells* 2009; 93: 1488–1491.
- [11] Venkatasubramanian R, O’Quinn BC, Hills JS, Sharps PR, Timmons ML, Hutchby JA, Field H, Ahrenkiel A, Keyes B. 18.2% (AM1.5) efficient GaAs solar cell on optical-grade polycrystalline Ge substrate, *Conference Record, 25th IEEE Photovoltaic Specialists Conference*, Washington, May 1997; 31-36.

Bibliografía

- [12] Keavney CJ, Haven VE, Vernon SM. Emitter structures in MOCVD InP solar cells, Conference Record, 21st IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Kissimimee, May 1990; 141–144.
- [13] Repins I, Contreras M, Romero Y, Yan Y, Metzger W, Li J, Johnston S, Egaas B, DeHart C, Scharf J, McCandless BE, Noufi R. Characterization of 19.9%-efficient CIGS absorbers, 33th IEEE Photovoltaics Specialists Conference Record, 2008.
- [14] Kessler J, Bodegard M, Hedstrom J, Stolt L. New world record Cu (In,Ga) Se₂ based mini-module: 16.6%, Proceedings of 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Glasgow, 2000; 2057–2060.
- [15] Wu X, Keane JC, Dhere RG, DeHart C, Duda A, Gessert TA, Asher S, Levi DH, Sheldon P. 16.5%- efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell, Proceedings of 17th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Munich, 22–26 October 2001; 995–1000.
- [16] Benagli S, Borrello D, Vallat-Sauvain E, Meier J, Kroll U, Hötzel J, et al. High-efficiency amorphous silicon devices on LPCVD-ZNO TCO prepared in industrial KAI-M R&D reactor, 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference, Hamburg, September 2009.
- [17] Yamamoto K, Toshimi M, Suzuki T, Tawada Y, Okamoto T, Nakajima A. Thin film poly-Si solar cell on glass substrate fabricated at low temperature, MRS Spring Meeting, April 1998, San Francisco.
- [18] Chiba Y, Islam A, Kakutani K, Komiya R, Koide N, Han L. High efficiency dye sensitized solar cells, Technical Digest, 15th International Photovoltaic Science and Engineering Conference, Shanghai, October 2005; 665–666.
- [19] Morooka M, Noda K. Development of dye-sensitized solar cells and next generation energy devices, 88th Spring Meeting of The Chemical Society of Japan, Tokyo, 26 March 2008.
- [20] <http://www.konarka.com>
- [21] <http://www.solarmer.com>
- [22] Ohmori M, Takamoto T, Ikeda E, Kurita H. High efficiency InGaP/GaAs tandem solar cells, Technical Digest, International PVSEC-9, Miyasaki, Japan, November 1996; 525–528.

- [23] Mitchell K, Eberspacher C, Ermer J, Pier D. Single and tandem junction CuInSe₂ cell and module technology, Conference Record, 20th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, Las Vegas, September 1988; 384-1389.
- [24] Yoshimi M, Sasaki T, Sawada T, Suezaki T, Meguro T, Matsuda T, Santo K, Wadano K, Ichikawa M, Nakajima A, Yamamoto K. High efficiency thin film silicon hybrid solar cell module on 1m²-class large area substrate, Conference Record, 3rd World Conference on Photovoltaic Energy Conversion, Osaka, May 2003; 1566–1569.
- [25] <http://www.heliatek.com>.
- [26] Desarrollo de celdas solares de CdTe con CdS procesado por baño químico, Rogelio Mendoza Pérez, 2007, IPN
- [27] Física del estado sólido y de semiconductores, J.P. Mckelvey, Editorial Limusa, Mexico, primera reimpresión, 1980
- [28] Química, séptima edición, Raymond Chang, 2002, Mc Graw Hill, p. 822
- [29] Física, Robert Resnik, David Halliday, Kenneth S. Krane, Primera reimpresión. México 2003, Compañía Editorial Continental.
- [30] Semiconductor physics and devices, Donald A. Neamen, Third edition. Mc Graw Hill, 2003
- [31] Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Antonio Luque, Steven Hegedus, John Wiley & Sons Ltd, 2003
- [32] Ponpon J. Siffert P, Rev. Phys. Appl. 12, 427-431 (1977)
- [33] Mitchell K. Fahrenbruch A. Bube R. J. Appl. Phys. 48, 829-830 (1977)
- [34] Yamaguchi K, Matsumoto H, Nakayama N, Ikegami S, J. Appl. Phys. 16, 1203-1211 (1977)
- [35] Aranovich J, Golmaya D. Fahrenbruch A, Bube R, J. Appl. Phys. 51, 4260-4265 (1980)
- [36] Cohen-Solal G, Lincot D, Barbe M, Conf. Rec. 4TH ECPVS, 621-626 (Stresa, Italy, 1982)

Bibliografía

- [37] Nakazawa T, Takamizawa K, Ito K, Appl. Phys. Lett. 50, 279-280 (1987)
- [38] Britt J, Ferekides C, Appl. Phys. Lett. 62, 2851-2852 (1993)
- [39] Wu X, et al., Conf. Rec. 17th European Photovoltaic Solar Energy Conversion, 995-1000 (2001)
- [40] J. Santos Cruz, G. Torres Delgado, R. Castanedo Pérez, S. Jiménez Sandoval, J. Márquez Marín and O. Zelaya Angel. Influence of the Growth Parameters of p-CdTe Thin Films on the Performance of Au-Cu/p-CdTe/n-CdO Type Solar Cells. Aceptado: Solar Energy , 80 (2006) 142-147
- [41] J. Santos-Cruz, G. Torres Delgado, R. Castanedo-Pérez, S. Jiménez-Sandoval, J. Márquez-Marín, and O. Zelaya-Angel. Au-Cu/p-CdTe/n-CdO/glass Type Solar Cells. Solar Energy Materials & Solar Cells 90 (2006) 2272-2279
- [42] H.L. Hartnagel, Semiconducting Transparent Thin Films, Institute of Physics Publishing Briston and Philadelphia, USA (1995), p. 10
- [43] A. J. Nozic, Phys. Rev. B 6, 453 (1972)
- [44] C. Jeffrey Brinker, George W. Scherrer, Sol-Gel Science: the physics and chemistry of sol-gel processing, Academic Press, 1990
- [45] D.C. Altamirano-Juárez, R. Castanedo-Pérez, O. Jiménez-Sandoval, S. Jiménez -Sandoval, A. Maldonado-Alvarez, J. Márquez-Marín and G. Torres Delgado. Properties of ZnO:Al Thin Films, Obtained by the Sol-Gel Method. Modern Physics Letters B, Vol.15, No. 17,18 y 19; pp.730, August 20, 2001.
- [46] Delia Cristina Altamirano-Juárez, Gerardo Torres-Delgado, Sergio Jiménez-Sandoval, Omar Jiménez-Sandoval and Rebeca Castanedo-Pérez. Low-resistivity ZnO:F:Al Transparent Thin Films. Solar Energy Materials & Solar Cells 82 (2004) 35-43.
- [47] Miguel Angel Flores Mendoza, Tesis de maestría "Estudio de las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas delgadas de In_2O_3 obtenidas por la técnica Sol-Gel", Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politecnico Nacional Unidad Querétaro, noviembre 2006

-
- [48] D.M. Carballada Galicia, R. Castanedo Pérez, O. Jiménez Sandoval, S. Jiménez Sandoval, G. Torres Delgado and C.I. Zuñiga Romero. High Transmittance CdO Thin Films Obtained by the Sol-Gel Method. *Thin Solid Films* 371 (2000) 105-108.
- [49] J. Santos-Cruz, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, S. Jiménez-Sandoval, O. Jiménez-Sandoval, C. I. Zúñiga-Romero, J. Márquez-Marín and O.Zelaya-Angel. Dependence of electrical and optical properties of sol-gel prepared undoped cadmium oxide thin films on annealing temperature. *Thin Solid Films* 493(2005)83-87.
- [50] J. Santos-Cruz, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, O. Zelaya-Angel, and C. I. Zúñiga-Romero. Optical and electrical characterization of F-doped CdO thin films prepared by the sol gel method. *Thin Solid films* 515 (2007) 5381-5385
- [51] B.D. Cullity, S.R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, third edition, 2001, Prentice-Hall, Inc. p 170
- [52] Powder Diffraction File, The International Center for Diffractional Data, Philadelphia , PA, 2001. Card. 01-075-1529
- [53] R. Kumaravel, S. Menaka, S. Regina Mary Snega, K. Ramamurthi, K. Jeganathan. Electrical, optical and structural properties of aluminum doped cadmium oxide thin films prepared by spray pyrolysis technique. *Materials Chemistry and Physics*. 122 (2010) 444–448
- [54] R.J. Deokate, S.M. Pawar, A.V. Moholkar, V.S. Sawant, C.A. Pawar, C.H. Bhosale, K.Y. Rajpure. Spray deposition of highly transparent fluorine doped cadmium oxide thin films. *Applied Surface Science* 254 (2008) 2187–2195
- [55] Powder Diffraction File, The International Center for Diffractional Data, Philadelphia , PA, 2001. Card. 00-029-0258
- [56] Williamson, G. K. and Hall, W. H., X-ray line broadening from filed aluminum and wolfram. *Acta Metallurg.*, 1953, 1, 22–31.
- [57] B. Li, L. Zeng, F. Zhang, *Phys. Status Solidi A* 201 (2004) 960.

Bibliografía

- [58] H.M. Ali, H.A. Mohamed, M.M. Wakkad, M.F. Hasaneen, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3024.
- [59] Jacques I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductor*, Dover, New York, 1971, p. 124.
- [60] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.
- [61] R.Mamazza, U.Balasubramanian, D.L.Morel, C.S.Ferekides, in: T. Jester, H.Ullal, D.Marvin, J.Yang, J.Wohlgemuth (Eds.), *Thin Films of CdIn₂O₄ as Transparent Conducting Oxides*, Proceedings of the 29th IEEE VSC, New Orleans, USA, May 20–24, 2002, pp. 616–619.
- [62] Powder Diffraction File, The International Center for Diffractional Data, Philadelphia, PA, 2001. Card. 00-006-0416
- [63] J. Santos Cruz, G. Torres Delgado, R. Castanedo Pérez, O. Jiménez Sandoval, S. Jiménez Sandoval, C.I. Zúñiga Romero, J. Márquez Marín, O. Zelaya Angel, *Thin Solid Films* 493 (2005) 83.
- [64] F.F. Yang, L. Fang, S.F. Zhang, K.J. Liao, G.B. Liu, J.X. Dong, L. Li, G.Z. Fu, *J. Cryst. Growth* 297 (2006) 411.
- [65] X. Wu, T.J. Coutts, W.P. Mulligan, *J. Vac. Sci. Technol., A* 15 (1997) 1057.
- [66] P. Mohan Babu, G. Venkata Rao, P. Sreedhara Reddy, S. Uthanna, *Mater. Lett.* 60 (2006) 274.
- [67] Li Bin, Zeng Ling, Zhang Fengshan, *Phys. Status Solidi A* 201 (2004) 960.
- [68] M. Labeau, V. Reboux, D. Dhahri, J.C. Joubert, *Thin Films* 136 (1986) 257.
- [69] P.K. Ghosh, R. Maity, K.K. Chattopadhyay, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 81 (2004) 279.
- [70] J.Y.W. Seto, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 5247.
- [71] M.A. Flores Mendoza, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, J. Márquez Marín, O. Zelaya, *Thin Solid Films* 517 (2008) 681.

-
- [72] K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, S.a.K. Narayandass, K. Sekar, C.P. Girija Vallabhan, *Semicond. Sci. Technol.* 9 (1994) 1827.
- [73] T. Maruyama, K. Fukui, *Japanese J. Appl. Phys.* 29 (1990) L1705.
- [74] R.S. Ram, OM Prakash, A N Pankey, *J. Phys.*, 28, 3 (1987) pp. 293-297
- [75] W.L. Wang, J.Y. Gao, K.J. Lao, D.L. Peng, S.R. Jiang, *Mater. Lett.* 13 (1992) 342.
- [76] D.J. Seo, *J. Korean Phys. Soc.* 45 (2004) 1575.
- [77] X.C. Wu, J.M. Hong, Z.J. Han, Y.R. Tao, *Chem. Phys. Lett.* 373 (2003) 28.
- [78] H. Zhou, W. Cai, L. Zhang, *Appl. Phys. Lett.* 75 (4) (1999) 495.
- [79] G. Korotcencov, V. Brinzari, M. Ivanov, A. Cerneavschi, J. Rodriguez, A. Cirera, A. Cornet, J. Morantre, *Thin Solid Films* 479 (2005) 38.
- [80] D. Bai, Z. Zhang, L. Li, F. Xu, K. Yu, *Cryst. Res. Technol.* 45 (2010) 173.
- [81] S. Kaleemulla, A. Sivasankar Reddy, S. Uthanna, P. Sreedhara Reddy, *J. Alloys Compd.* 479 (2009) 589.
- [82] D. Liu, W. W. Lei, B. Zou, S. D. Yu, J. Hao, K. Wang, B. B. Liu, Q. L. Cui, a_ and G. T. Zou, High-pressure x-ray diffraction and Raman spectra study of indium oxide , *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS* 104, 083506,2008
- [83] White WB, Keramidas VG. Vibrational spectra of oxides with the C-type rare earth oxide structure. *Spectrochem Acta* 1972;28A:501.
- [84] Nita Dilawar, Shalini Mehrotra, D. Varandani, B.V. Kumaraswamy, S.K. Haldar, A.K. Bandyopadhyay. A Raman spectroscopic study of C-type rare earth sesquioxides. *MATERIALS CHARACTERIZATION* 59 (2008) 462–467
- [85] Z.V. Popovic, G. Stanisic, D. Stojanovic and R. Kostic, Infrared and Raman spectra of CdO, *Physica Status Solidi (b)* 165, K109-112 (1991)

Bibliografía

- [86] G. Shaak and N. Uhle, Raman spectra in doped cadmium oxide, *Solid State communications*, 19, pp 315-318, 1976
- [87] C. Julien, C. Perez-Vicente and G.A. Nazri, Vibrational Studies of Spinel $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ ($0.3 < x < 1.0$) Cathodes, *Ionics* 2 (1996), pp 468-473
- [88] C. V. Ramana, M. Massot and C. M. XPS and Raman spectroscopic characterization of LiMn_2O_4 spinels *Surf. Interface Anal.* 2005; 37: 412–416
- [89] Kazuo Nakamoto, *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. A Wiley-interscience publication, p 106
- [90] Yates, D. J. *Phys. Chem.* 1961, 65, 746.
- [91] I. Hamberg and C. G. Granqvist, Evaporated Sn-doped In_2O_3 films: Basic optical properties and applications to energy-efficient windows *J. Appl. Phys.* 60 (11) 1986, R123-159
- [92] F.F. Yang, L. Fang, S.F. Zhang, J.S. Sun, Q.T. Xu, S.Y. Wu, J.X. Dong, C.Y. Kong, Structure and electrical properties of CdIn_2O_4 thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5481–5486
- [93] M.A. Flores, R. Castanedo, G. Torres, O. Zelaya, Influence of the annealing temperature on the properties of undoped indium oxide thin films obtained by the sol–gel method, *Thin Solid Films* 517 (2008) 681–685.
- [94] Powder Diffraction File, The International Center for Diffractional Data, Philadelphia, PA, 2001. Card. 00-015-0770
- [95] Lianghuan Feng, Jingquan Zhang, Bing Li, Wei Cai, Yaping Cai, Lili Wu, Wei Li, Jiagui Zheng, Qiang Yan, Genpei Xia, Daolin Cai, The electrical, optical properties of CdTe polycrystalline thin films deposited under Ar-O_2 mixture atmosphere by close-spaced sublimation, *Thin Solid Films* 491(2005) 104–109.

- [96] H.R.Moutinho, F.S.Hasson, F.Abulfotuh, L.L. Kazmerski, Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor deposition, close-spaced sublimation, and sputtering, *J.Vac.Sci. Technol. A: Vac. Surf.Films* 13 (1995) 2877–2883.
- [97] J. Luschitz, K. Lakus-Wollny, A. Klein, W. Jaegermann, Growth regimes of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5814–5818.
- [98] S.N. Alamri, The growth of CdTe thin film by close space sublimation system, *Phys. Status Solidi A* 200 (2003) 352–360.
- [99] Rose, D.H. Levi, D.H. Matson, R.J. Albin, D.S. Dhere, R.G. Sheldon, P. The role of oxygen in CdS/CdTe solar cells deposited by close-spaced sublimation, *Photovoltaic Specialists Conference, 1996., Conference Record of the Twenty Fifth IEEE*, (1996) pp 777 - 780

Apéndice

Artículos publicados



Influence of the annealing temperature on the properties of undoped indium oxide thin films obtained by the sol–gel method

M.A. Flores-Mendoza^a, R. Castanedo-Perez^{a,*}, G. Torres-Delgado^a, J. Márquez Marín^a, O. Zelaya-Angel^b

^a Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro, A.P. 1-798, Querétaro, Qro. 76001 Mexico

^b Depto. de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, A.P. 07000, México, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 July 2007

Received in revised form 19 June 2008

Accepted 28 July 2008

Available online 5 August 2008

Keywords:

In₂O₃ films

Sol–gel

Transparent conductive oxides

Indium oxide

Thin films

X-ray diffraction

Electrical properties

ABSTRACT

Undoped indium oxide thin films were deposited on glass slides by the sol–gel method, starting from a simple precursor solution. The effect of the annealing temperature on the electrical, optical and structural properties of the films was studied. The structural and optical characterization techniques used were X-ray diffraction and ultraviolet–visible spectroscopy. The electrical characterization was made by Hall effect, four probes method and photoconductivity decay measurements. The crystalline indium oxide was formed with a first annealing (in air) at 300 °C and it showed the type-bixbyite phase. A second annealing treatment in controlled atmosphere enhanced the crystalline quality of the films. The grain size increased with this second annealing, for the films previously annealed in air at temperature lower than 500 °C. All the films showed photoconductive effect when they were only subjected to the first annealing. This effect decreased when they were again annealed. The energy of the traps responsible for this effect was evaluated by considering a multi-exponential model. The highest conductivity value of 10² Ω cm, corresponded to the films with the first annealing at 300 °C and the second annealing at 500 °C. When the films were thermally treated under these conditions, the conductivity value neither changed in time, nor in the presence of light. The films were highly transparent and had a direct band gap value around 3.65 eV.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Indium oxide (In₂O₃) is an n-type degenerate semiconductor with a direct band gap around 3.65 eV for thin films. For undoped In₂O₃ films the free carrier concentration is between 10¹⁸ and 10²⁰ cm⁻³ and the conductivity around 10² (Ω cm)⁻¹ [1,2], which is due to the non-stoichiometric character of the films [3]. The carrier concentration and the conductivity can be increased to values around 10²¹ cm⁻³ and 10⁴ (Ω cm)⁻¹ respectively, when the films are doped with tin or fluorine impurities [4,5], among others. As the doped In₂O₃ films exhibit good electrical conductivity and high transmittance in the UV–vis region, they are widely used as transparent conductive electrodes in electronic devices [6–9]. Amongst other uses this material has been shown to be a promising material as gas sensor [10]. The In₂O₃ films have been deposited by different techniques, such as sputtering, thermal evaporation, spray pyrolysis and sol–gel [2,11–13].

In this work the effect of the annealing treatments on the optical, electrical and structural properties of undoped In₂O₃ films deposited by sol–gel technique, starting from a simple precursor solution has been studied. The films show photoconductive effect, which is practically eliminated when the films are subjected to a first annealing

(in air) and a second annealing (in controlled atmosphere) treatments at the optimum temperatures. The results are explained by considering the presence of traps and their passivation, which is enhanced with these thermal treatments. The energy of the traps was calculated starting from the photoconductive decay and a multi-exponential fitting similar to the one used by Studenikin et al. [14].

2. Experimental details

The In₂O₃ precursor solution was prepared starting from indium acetate (1 mol), 1-propanol (40 mol), lactic acid (3 mol) and deionized water (45 mol). The precursor solution was obtained by means of a simple procedure: the lactic acid is added to the indium acetate and after that, a solution consisting of 1-propanol and deionized water was incorporated. The solution was stirred constantly for 2 h until a transparent solution was obtained. The procedure was done at room temperature (RT).

The films were deposited by the multiple-dipping method on commercial glass substrates 24 h after the preparation of the precursor solution. The withdrawal speed was 3.7 cm/s. All the films were first thermally pre-treated at 100 °C and then subjected to a first annealing treatment at different temperatures, T_{FA} : 200, 300, 400 and 500 °C, in both cases in an air atmosphere for 1 h. Other samples were additionally annealed (second annealing) in forming gas for 1 h at three different temperatures, T_{SA} : 300, 400 and 500 °C.

* Corresponding author. Tel.: +52 442 441 49 02; fax: +52 442 441 49 38.
E-mail address: rcastanedo@qro.cinvestav.mx (R. Castanedo-Perez).

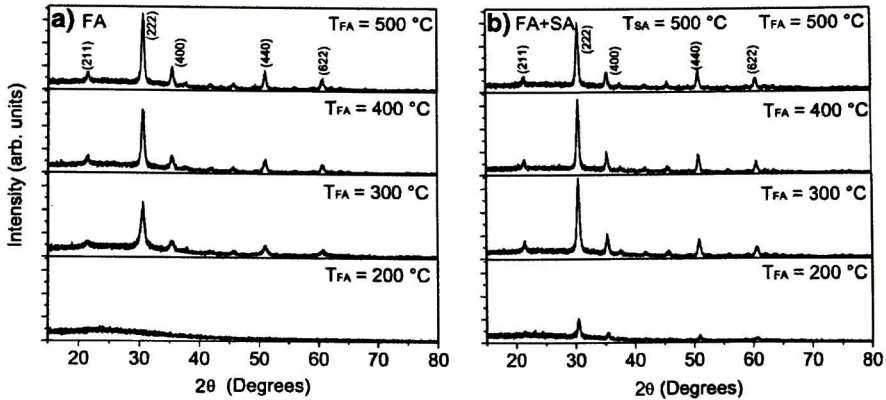


Fig. 1. Diffractograms of films with first annealing in the 200 to 500 °C (T_{FA}) range. a) with only first annealing (FA) and b) with second annealing (SA) at $T_{SA}=500$ °C.

The average thickness of the films was 2100 Å, which was obtained by six dippings. The thickness of the films was determined by means of a profilometer (Sloan Dektak II), after removal of a step-like portion of them with diluted HCl. The adherence to the substrate was checked by means of the tape method. The X-ray diffraction (XRD) studies were carried out in a Rigaku D/max-2100 diffractometer ($\text{CuK}\alpha_1$ radiation, 1.5406 Å), with a thin film attachment. The ultraviolet–visible (UV–vis) spectra of the films were measured on a Perkin-Elmer Lambda-2 spectrometer, in the 300–1100 nm wavelength range. The transmission was measured using glass as reference. The resistivity was measured by the conventional four aligned probe method using a Loresta-6P model MCP-T600 equipment. This parameter was also measured by current–voltage measurements in accordance with the standard Van der Pauw configuration. Hall effect measurements were carried out in an Ecopia, model HMS-3000, using a magnetic field of 0.5 T. Indium contacts were used in the Van der Pauw and Hall effect measurements. All the characterization was carried out at RT.

Due to some samples showing photoconductive effect, the electrical parameters (conductivity, carrier concentration and mobility) were measured under specific conditions of illumination, after stationary values were reached. These conditions were: a) the laboratory light and b) exposure to an ultraviolet light from a G15T8 germicide lamp, with luminous intensity of 20 mW/cm^2 , in the case of conductivity and c) exposure of ultraviolet light from the same lamp, in the case of photoconductivity. The photoconductive effect was evaluated starting from reliable square resistance values, which were obtained using an arrangement consisting of a dark box with a germicide lamp inside. Measurements were made using a Hewlett-Packard 34401-A multimeter connected to a plotter by means of an impedance coupling, with a constant separation of 0.5 cm between tips. To guarantee a good contact, small pieces of indium were placed at the end of the tips. The samples were illuminated for enough time to reach stationary square resistance values, then the light was turned off. The square resistance was measured as a function of the time. The conductivity of the films was calculated using the square resistance values obtained from this arrangement and the corresponding thickness values. The number and the energy of the traps were determined using photoconductivity data and considering a multi-exponential decay model.

3. Results and discussion

XRD patterns of the In_2O_3 films with only a first annealing are shown in Fig. 1a. It can be seen, that the indium oxide is formed at T_{FA} of 300 °C. The In_2O_3 films are polycrystalline with a bixbyite-type

cubic structure. The main diffraction peaks are associated with the (211), (222), (400), (440) and (622) planes [15]. The crystalline quality is enhanced as the T_{FA} is increased. Fig. 1b shows the XRD patterns of the films with a second annealing at $T_{SA}=500$ °C in a 98% $\text{N}_2+2\%$ H_2 atmosphere. The films initially annealed at T_{FA} of 300 °C and 400 °C show an increase in the crystalline quality with the second annealing treatment, whereas, the films with the first annealing at $T_{FA}=500$ °C do not show significant changes. The effect of the temperature in the second annealing is greater for the films with $T_{SA}=500$ °C than the films with T_{SA} of 300 and 400 °C, for this reason their XRD patterns are not shown.

The crystalline grain size (D) was calculated starting from the full-width at half maximum (FWHM) of the main peaks ((222), (400), (440)) and using Scherrer's formula:

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

where, k is a constant ($=1$), λ is the wavelength of X-ray source and $\beta=(\text{FWHM}-b)$, b is the instrumental broadening. In our XRD system $b=0.12$. The grain size values obtained for the films without and with a second annealing at $T_{SA}=500$ °C, for the four T_{FA} studied are shown in Fig. 2. A slight increase of the grain size from 13 to 20 nm as the T_{FA} is increased can be seen. These lower values fall within the range of the data for grain size published in the literature for this

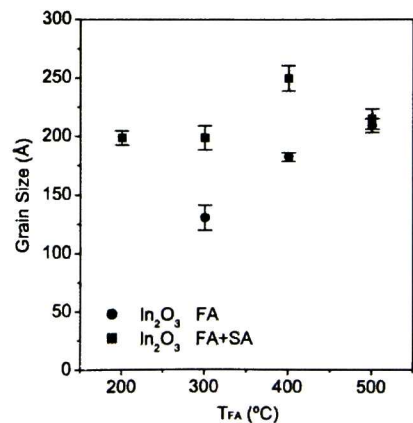


Fig. 2. Grain size of the In_2O_3 thin films at different T_{FA} . With only first annealing (FA) (●) and with second annealing (SA) (■).

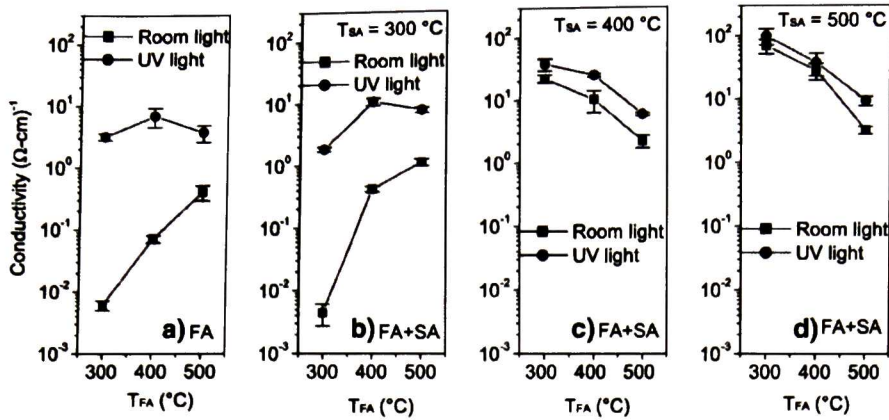


Fig. 3. Conductivity values as a function of T_{FA} , for films a) with only first annealing (FA), and with second annealing (SA) at three different temperatures (T_{SA}) b) 300°C , c) 400°C and d) 500°C . Two measurement conditions: laboratory light and UV light.

material [16]. On the other hand, it is expected that the grains will coalesce when the temperature is increased, which results in grains with larger size [17]. With respect to the films with second annealing it is evident an increase of the grain size, when the films are annealed at T_{FA} of 300 and 400°C , however the grain size for the films annealed at $T_{FA} = 500^{\circ}\text{C}$ does not show an appreciable difference. The films with the first annealing at 200°C , after the second annealing treatment, exhibit indium oxide grains immersed into an amorphous material, and the grain size is similar to the ones obtained in the films at higher T_{FA} (and second annealing). From these results, one can ensure that the second annealing at $T_{SA} = 500^{\circ}\text{C}$ determines the highest grain size possible to be obtained by means of a first and second annealing for the range of temperatures studied.

The effect of the first and second thermal treatments and the two illumination conditions (normal laboratory lamps and germicide lamp) on the resistivity of the films is shown in Fig. 3. The films with only the first annealing and with the second annealing at the lowest T_{SA} (300°C) show the lowest conductivity values and a higher photoconductive effect (Fig. 3a and b). The conductivity of the films (only with the first annealing) in full darkness (during one day) is around $2 \times 10^{-3} (\Omega \text{ cm})^{-1}$. The conductivity (at normal laboratory light) increases around two orders of magnitude when the films have only a first annealing and T_{FA} increases from 300 to 500°C . This fact can be

associated with an increase of the grain size, which in turn, implies a reduction of the grain-boundaries-web dimensions (Fig. 2).

The films with a second annealing at $T_{SA} = 300^{\circ}\text{C}$ (Fig. 3b) do not show meaningful changes in their conductivity values, with respect to the films that were not subjected to a second annealing (Fig. 3a) and they continue showing meaningful changes with the ultraviolet light. The higher conductivity values are obtained when T_{SA} is increased (Fig. 3c and d). The photoconductive effect strongly decreases in relation to without or with second annealing at $T_{SA} = 300^{\circ}\text{C}$ samples. The highest conductivity values are obtained for the films annealed at $T_{FA} = 300^{\circ}\text{C}$ and subsequently at $T_{SA} = 500^{\circ}\text{C}$ (Fig. 3d), under these conditions the photoconductive effect is, for all practical purposes, eliminated. From these results one can say that the lower annealing temperature during the first thermal treatment ($T_{FA} = 300^{\circ}\text{C}$) is desirable before the second annealing treatment at $T_{SA} = 500^{\circ}\text{C}$. Possibly due to this condition, the material is less dense and the second annealing treatment in controlled atmosphere can eliminate a significant number of charge centers located at the grain boundaries, decreasing the potential barrier between grains [18,19] and increasing the conductivity.

The uncompensated electrically active electron concentration (type and concentration of majority carriers were determined by means of Hall effect measurements) and mobility values of the In_2O_3

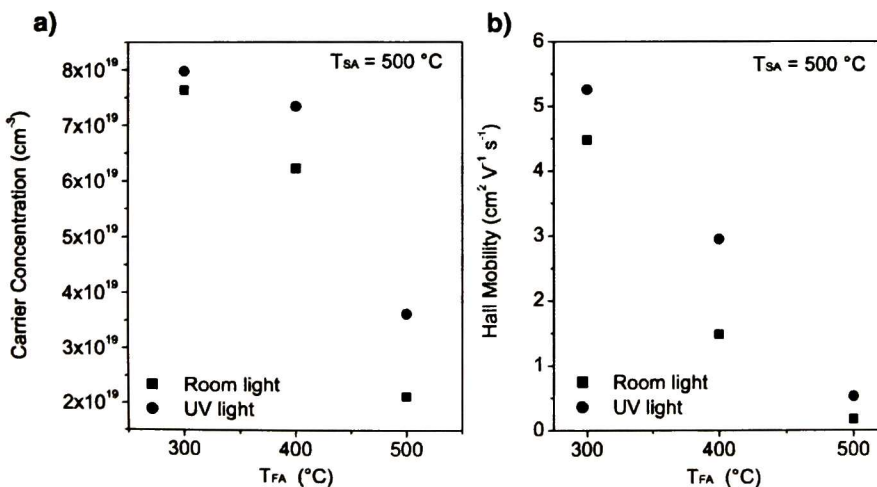


Fig. 4. a) Carrier concentration and b) mobility as a function of T_{FA} , for In_2O_3 films with second annealing at $T_{SA} = 500^{\circ}\text{C}$. Two measurement conditions: laboratory light and UV light.

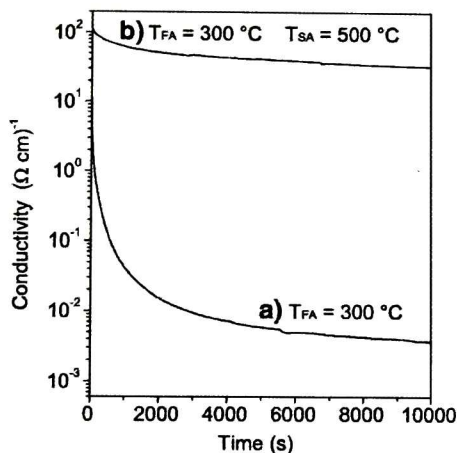


Fig. 5. Photoconductivity decay for the In_2O_3 thin films: a) with only first annealing at $T_{\text{FA}}=300^\circ\text{C}$ and b) with a second annealing at $T_{\text{SA}}=500^\circ\text{C}$ (optimum conditions).

films annealed at $T_{\text{SA}}=500^\circ\text{C}$, as a function of T_{FA} , are shown in Fig. 4a and b respectively. From these figures it can be seen that a higher number of electrons and a higher mobility for the films with the highest conductivity values ($T_{\text{FA}}=300^\circ\text{C}$ and $T_{\text{SA}}=500^\circ\text{C}$), for both illumination conditions exist. These results are in accordance with the conductivity measurements. The higher electron number is obtained when the potential barriers decrease and the higher mobility values are obtained when the charge centers are diminished or eliminated.

The photoconductive decay of the In_2O_3 films without and with second annealing ($T_{\text{SA}}=500^\circ\text{C}$) and with the first annealing at $T_{\text{FA}}=300^\circ\text{C}$ are shown in Fig. 5. This behavior is in accordance with the results discussed in Fig. 3. The photoconductive effect, as above mentioned, practically disappears for films annealed in air at $T_{\text{FA}}=300^\circ\text{C}$ and subsequently annealed at $T_{\text{SA}}=500^\circ\text{C}$ in a controlled atmosphere. This fact can be attributed to a decrease in the number and concentration of traps, as a result, the traps do not contribute to the material's conductivity.

The energy of the traps was calculated starting from an analysis of the photoconductivity data [20] and considering a multi-exponential model, similar to the model used by Studenikin et al. [14].

The number of traps and their energy levels associated were determined by the number and slope values of the straight lines of the

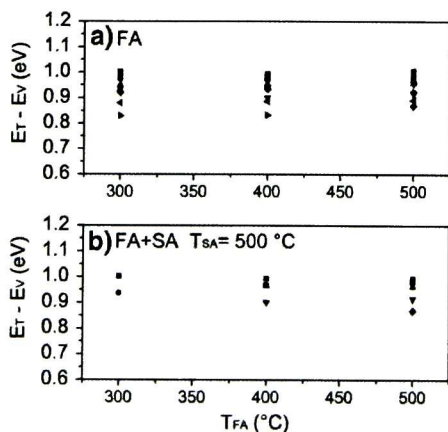


Fig. 6. Energy values of the traps versus T_{FA} a) In_2O_3 films with only first annealing (FA), b) In_2O_3 films with second annealing (SA) at $T_{\text{SA}}=500^\circ\text{C}$.

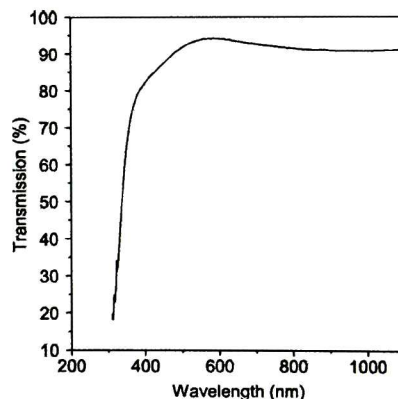


Fig. 7. In_2O_3 thin films' typical transmission spectrum. Data correspond to the films with $T_{\text{FA}}=300^\circ\text{C}$ and $T_{\text{SA}}=500^\circ\text{C}$.

photoconductivity relaxation curves. The traps of the In_2O_3 which were only annealed one time, show an energy range, between 0.81 and 1.0 eV (Fig. 6a). The energy range for the films with the first annealing at temperatures lower than 500°C decreased when they were put down to a second annealing (Fig. 6b). All films with a second annealing show a lower number of traps. From this figure it can be seen that the films with the lowest trap number and the narrowest interval of energy are those thermally treated at $T_{\text{FA}}=300^\circ\text{C}$ and $T_{\text{SA}}=500^\circ\text{C}$. These temperatures were found to be optimum for diminishing the number and the concentration (Fig. 3d) of the traps.

All the films show high transparency and good adherence to the substrate. Fig. 7 shows a typical transmission spectrum of the In_2O_3 film. From this spectrum an abrupt absorption edge at 310 nm can be seen, which is characteristic of a material with a direct energy band gap (E_g), as well as a transmission value higher than 90% at wavelengths above 500 nm. The direct band gap energy was calculated by employing the optical absorption coefficient (α) as a function of the photon energy ($h\nu$) obtained from the absorption spectra of the films and the relationship $(\alpha h\nu)^2 = A(E_g - h\nu)$. Fig. 8 shows the plot from which the band gap is calculated, by extrapolating the linear portion of the curves to $\alpha h\nu \rightarrow 0$, for the films with second annealing at 500°C . The linear fitting was made in the 327 to 337 nm range (3.78–3.67 eV), due to the fact that the transmission of the film decreases abruptly in this range (i.e. the absorption abruptly increases). Fig. 9 shows the direct band gap values obtained for In_2O_3

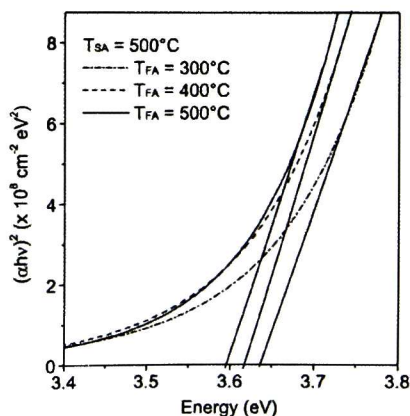


Fig. 8. Plots of $(\alpha h\nu)^2$ as a function of energy for the In_2O_3 thin films with second annealing at $T_{\text{SA}}=500^\circ\text{C}$.

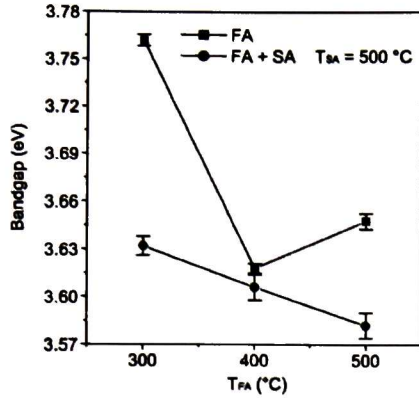


Fig. 9. Direct band gap energy values versus T_{FA} of the In_2O_3 films, with first annealing (FA) (■) and with second annealing (SA) (●) at $T_{SA} = 500$ °C.

without and with second annealing at 500 °C, and the first annealing at 300, 400 and 500 °C. The films without second annealing show higher band gap values. E_g is lower for T_{FA} of 400 and 500 °C, which can be attributed to a higher densification of the films [21] and a larger grain size (Fig. 2). With respect to the behavior of the In_2O_3 films with second annealing, the E_g value decreases monotonically as the T_{FA} increases. The highest E_g value (~3.63 eV) is obtained for the films in which the photoconductivity decay is practically eliminated, and the carrier concentration and mobility are highest. It is important to point out that, the carrier concentration shows a similar behavior to that of E_g , therefore, the observed result can be attributed to the Burstein–Moss effect [22].

4. Conclusions

Undoped In_2O_3 thin films were obtained starting from a very simple precursor solution. The films are highly transparent, uniform and with good adherence. The highest conductivity value $10^2 (\Omega \text{ cm})^{-1}$ was obtained when the films are firstly annealed in air at 300 °C and followed by an second annealing in a forming gas atmosphere at 500 °C. This value is within the values reported in the literature for undoped In_2O_3 thin films. This result is associated with better

passivation effect of the traps, whether located at grain boundaries or in the bulk of the indium oxide grains. The highest carrier concentration, mobility and band gap values were obtained for the samples treated under the optimum conditions of annealing temperatures ($T_{FA} = 300$ °C, $T_{SA} = 500$ °C).

Acknowledgements

The authors thank Quim. Cynthia I. Zúñiga Romero for her technical assistance. The authors also thank CONACYT for the fellowship awarded to M.Sci. Miguel A. Flores Mendoza.

References

- [1] T. Maruyama, T. Kitamura, *Jpn. J. Appl. Phys.* 28 (1989) L1096.
- [2] S. Noguchi, H. Sakata, *J. Phys., D. Appl. Phys.* 13 (1980) 1129.
- [3] T. Maruyama, K. Fukui, *J. Appl. Phys.* 70 (1991) 3848.
- [4] C.H. Chung, Y.W. Ko, Y.H. Kim, C.Y. Sohn, H.Y. Chu, S.H. Ko Park, J.H. Lee, *Thin Solid Films* 491 (2005) 294.
- [5] J.N. Avaritsiotis, R.P. Howson, *Thin Solid Films* 77 (1981) 351.
- [6] T. Fukano, T. Motohiro, H. Hashizume, *Jpn. J. Appl. Phys.* 44 (2005) 8747.
- [7] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, D.C. Paine, *Mater. Res. Soc. Bull.* 32 (2007) 242.
- [8] H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda, H. Hosono, *Mater. Res. Soc. Bull.* 25 (2000) 28.
- [9] T.J. Coultts, D.L. Young, X.N. Li, *Mater. Res. Soc. Bull.* 25 (2000) 58.
- [10] G. Korotcenkov, A. Cernevschi, V. Brinzari, A. Vasiliev, M. Ivanov, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, J. Arbiol, *Sens. Actuators, B* (2004) 99–297.
- [11] Y. Shigesato, N. Shin, Masayuki Kamei, P.K. Song, Itatu Yasui, *Jpn. J. Appl. Phys.* 39 (2000) 6422.
- [12] S.P. Singh, A. Raza, A.K. Sharma, O.P. Agnihotri, L.M. Tewari, *Thin Solid Films* 105 (1983) 131.
- [13] C. Cantalini, W. Wlodarski, H.T. Sun, M.Z. Atashbar, M. Passacantando, S. Santucci, *Sens. Actuators, B* 65 (2000) 101.
- [14] S.A. Studenikin, N. Golego, M. Cocivera, *J. Appl. Phys.* 83 (1998) 2104.
- [15] Powder Diffraction File, The International Centre for Diffraction Data, Philadelphia, PA, 2001 Card. 06-0416.
- [16] A. Pokaipisit, N. Udomkan, P. Limsuwan, *Mod. Phys. Lett. B* 20 (2006) 1049.
- [17] J. Santos Cruz, G. Torres Delgado, R. Castanedo Pérez, S. Jiménez Sandoval, O. Jiménez Sandoval, C.I. Zúñiga Romero, J. Márquez Marin, O. Zelaya Angel, *Thin Solid Films* 493 (2005) 83.
- [18] P.K. Ghosh, R. Maity, K.K. Chattopadhyay, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 81 (2004) 279.
- [19] J.Y.W. Seto, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 5247.
- [20] R.H. Bube, *Photoelectronic Properties of Semiconductor*, Cambridge University Press, Cambridge, 1992, p. 318.
- [21] R. Castanedo-Pérez, O. Jiménez-Sandoval, S. Jiménez-Sandoval, J. Márquez-Marín, A. Mendoza-Galván, G. Torres-Delgado, A. Maldonado-Alvarez, *J. Vac. Sci. Technol., A* 17 (1999) 1811.
- [22] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.



ELSEVIER

Optical, electrical and structural properties of indium-doped cadmium oxide films obtained by the sol–gel technique

M.A. Flores^a, R. Castanedo^{a,*}, G. Torres^a, O. Zelaya^b^a*Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., Unidad Querétaro, A.P. 1-798, Querétaro, Qro. 76001, Mexico*^b*Depto. de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., A.P. 14-740, Mexico 07360, D.F. Mexico*

Received 31 August 2007; received in revised form 11 February 2008; accepted 16 February 2008

Available online 3 April 2008

Abstract

Indium-doped cadmium oxide films were obtained by mixing cadmium oxide and indium oxide precursor solutions by the sol–gel technique. The indium atomic concentrations in solution (x) studied were 0, 2, 5 and 10 at%. The films were sintered at two different sintering temperatures (T_s) 350 and 450 °C, and after that annealed in a 96:4 N₂/H₂ gas mixture atmosphere at 350 °C. X-ray diffraction patterns showed that all films sintered at $T_s = 350$ °C only consisted of cadmium oxide crystals. The films sintered at $T_s = 450$ °C consisted of cadmium oxide crystals also; however, for the highest indium atomic concentration (10 at%) the formation of cadmium indate oxide crystals was evident. All films show high optical transmission (>85%) and an increase of the direct band gap value from 2.4 to 3.1 eV, as the indium atomic concentration in solution increases. The minimum resistivity value obtained was $6.3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ for the films with $x = 5$ at%, $T_s = 450$ °C and annealed at 350 °C.

© 2008 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Cadmium oxide; Indium oxide; Thin films; Sol–gel; Transparent conductor oxide

1. Introduction

CdO thin films have great technological interest due to their high-quality electrical and optical properties. Doped CdO films, as multicomponent oxides films constituted of CdO, have been used in several applications: photovoltaic devices [1,2], gas sensors [3], phototransistors and diodes [4], etc. Different methods have been adopted to deposit these films such as metalorganic chemical vapor deposition (MOCVD) [5], sputtering [6], electron beam evaporation [7] and sol–gel [8,9] among others. However, there are few works reported in the literature with respect to CdO films obtained by the sol–gel technique, a fact rather surprising due to the several advantages that the sol–gel technique presents [10]. Among the impurities used as doping agents for CdO films are fluorine [1,8,9,11], aluminum [12], tin [2,13] and indium [2,5,7]; with indium, it has been possible to reach resistivity values of $6 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ [5,7]. In the case of solar cells and diodes fabrication, high values of ionic

radii of impurities are important in doping in order to decrease impurity diffusion towards the p–n junction. In this way, tin and indium are better doping materials than fluorine and aluminum.

In this work, indium-doped CdO thin films were obtained starting from a simple precursor solution by the sol–gel method. The main objective was to increase the conductivity and band gap energy value of the films, without detriment to their high optical transmission.

2. Experimental

The indium-doped cadmium oxide precursor solution was prepared starting from cadmium oxide and indium oxide precursor solutions obtained separately. The procedure employed for the preparation of the cadmium oxide precursor solution was similar to the one previously reported [8], only the molar concentration of methanol was changed. The cadmium oxide precursor solution was prepared using cadmium acetate (1 mol), methanol (33 mol), glycerol (0.2 mol) and triethylamine (0.5 mol). With respect to the indium precursor solution, this one was

*Corresponding author. Tel.: +52 442 4414902; fax: +52 442 4414938.

E-mail address: rcastanedo@qro.cinvestav.mx (R. Castanedo).

prepared starting from indium acetate (1 mol), 1-propanol (90 mol), lactic acid (9 mol) and deionized water (135 mol). The procedure was simple; lactic acid was added to the indium acetate and after that a solution consisting of 1-propanol and deionized water was incorporated. The solution was stirred constantly for 2 h until a transparent solution was obtained. The indium-doped cadmium oxide precursor solution was obtained mixing both precursor solutions at room temperature (RT) using several volumetric proportions, which were calculated to obtain the indium concentrations of 0, 2, 5 and 10 at% in solution.

The films were deposited on glass substrates, at RT by the dipping method, 24 h after the preparation of the final solution. The withdrawal speed was 3.0 cm/min. All the films were thermally pre-treated at 100 °C and sintered at two different sintering temperatures of 350 and 450 °C, in both cases in an air atmosphere for 1 h. Finally, they were annealed in a 96:4 N₂/H₂ gas mixture, at an annealing temperature of 350 °C for 1 h, also.

Due to the fact that the viscosity of the precursor solution decreases as higher volume of indium precursor solution is added, and the dipping number was different for each indium concentration in the solution, the thicknesses were between 1000 and 2500 Å.

The thickness of the films was measured by means of a profilometer (Sloan Dektak II), after removal of a step-like portion of them with diluted HCl. The X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded using a Rigaku D/max-2100 diffractometer (CoK α_1 radiation, 1.78899 Å), employing a thin film attachment. The ultraviolet–visible (UV–vis) spectra of the films were measured on a Perkin-Elmer Lambda-2 spectrometer, in the 300–1100 nm wavelength range. The transmission was measured using a non-coated

glass in the reference beam. The resistivity was measured by the conventional four-aligned probe method using a Loresta-6P model MCP-T600 equipment. This parameter was also measured by current–voltage measurements in accordance with the standard Van der Pauw configuration. Hall effect measurements were carried out in an Ecopia, model HMS-3000 using a magnetic field of 0.5 T. Indium contacts were used in the electrical measurements with the exception of the four-probes method. All the characterization was carried out at RT.

3. Results and discussion

XRD patterns of the CdO films and indium-doped CdO films are displayed in Fig. 1a and b, for the two sintering temperature values of 350 and 450 °C, respectively. The films sintered at $T_s = 350$ °C only show the cubic crystalline structure of the cadmium oxide with five characteristic peaks assigned to the (111), (200), (220), (311) and (222) planes. The intensity of the peaks decreases and the full-width at half-maximum (FWHM) increases as the indium content increases; both these observations are very evident for the film with high indium content (10 at%). This behavior can be associated with the presence of indium–cadmium compounds in the amorphous phase and with a diminishing of the cadmium oxide grain size. With respect to the CdO films sintered at $T_s = 450$ °C, they show a similar behavior to the films sintered at $T_s = 350$ °C; however, the presence of a shoulder in the CdO (111) peak to lower 2θ values could be attributed to a new compound. Fig. 2a shows only the XRD patterns of the CdO films doped with indium at 10 at%. By means of a Gaussian deconvolution of the above-mentioned peak (Fig. 2b), the

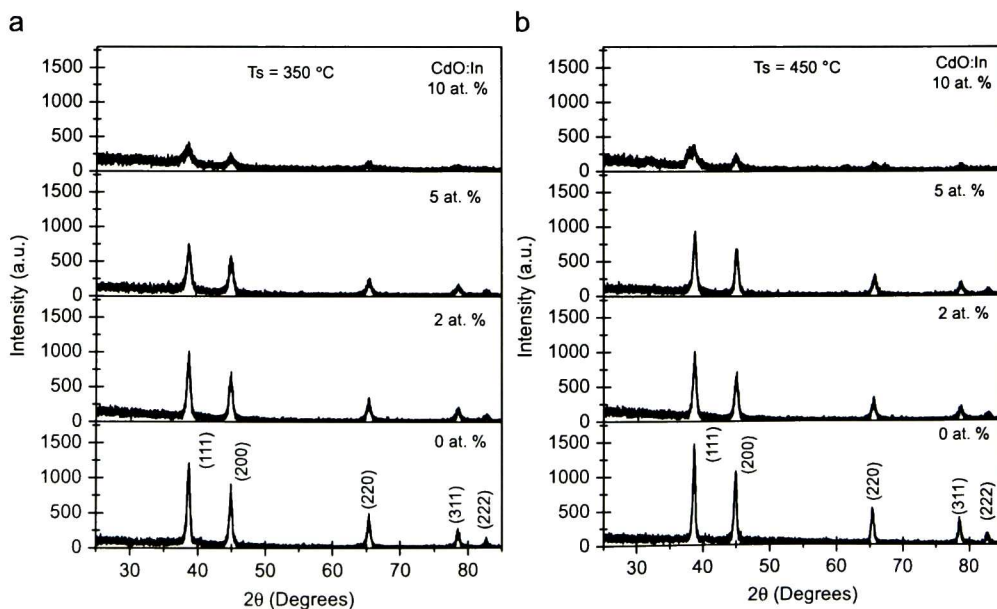


Fig. 1. XRD patterns of the CdO films and indium-doped CdO films sintered at (a) $T_s = 350$ °C and (b) $T_s = 450$ °C.

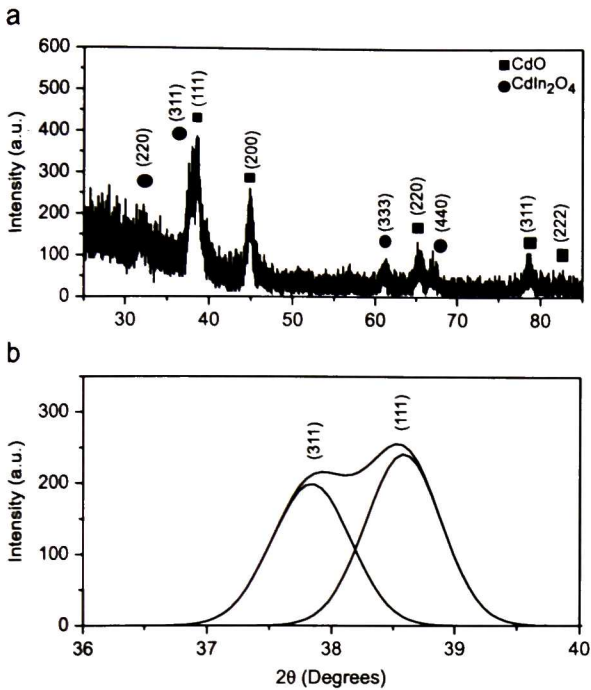


Fig. 2. (a) XRD pattern of the CdO film doped with indium at 10 at% and sintered at $T_s = 450^\circ\text{C}$ and (b) Gaussian deconvolution of the peak located around $2\theta = 38^\circ$.

shoulder can be associated with the presence of the (3 1 1) plane of the cadmium indanate (CdIn_2O_4). From Fig. 2a, the peaks associated with (2 2 0), (3 3 3) and (4 4 0) of the CdIn_2O_4 , for the films sintered at $T_s = 450^\circ\text{C}$ can be seen. The presence of indium oxide crystals in the films is not observed at the sintering temperatures studied. The cadmium oxide grain size was calculated starting from the FWHM of the three main diffraction peaks, corresponding to (1 1 1), (2 0 0) and (2 2 0) crystalline planes and using Scherrer's formula. The average cadmium oxide grain size decreases as the indium content increases, for the two different sintering temperatures (Fig. 3). The incorporation of indium can be inhibiting the growth of the cadmium oxide crystals, possibly due to the presence of indium and indium–cadmium compounds in amorphous phase or crystalline phase. On the other hand, the CdO films sintered at a higher sintering temperature (450°C) show a higher grain size, which is in accordance with the results reported earlier [14].

The resistivity values of the films as a function of the indium content are shown in Fig. 4a. The undoped CdO films and the ones doped at the lowest indium concentration (2 at%) show a resistivity value around $10^{-3}\ \Omega\text{cm}$ for the two sintering temperatures studied. However, when the films are doped with indium at 5 at% and sintered at $T_s = 450^\circ\text{C}$, they show the lowest resistivity value, $6 \times 10^{-4}\ \Omega\text{cm}$. For the highest indium content, the resistivity increases about three to four orders of

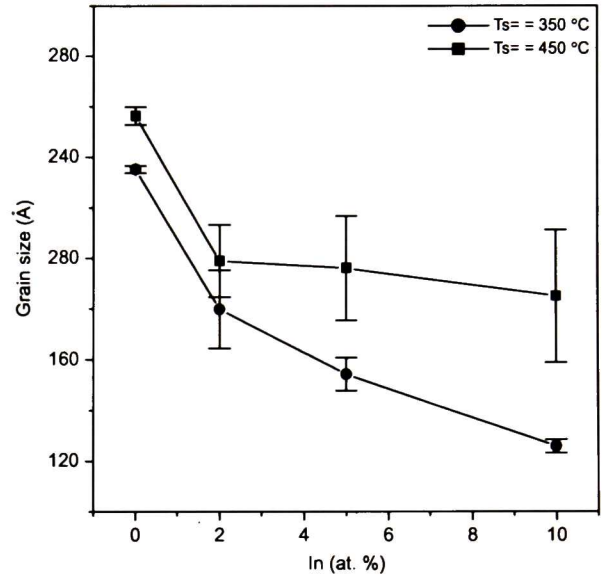


Fig. 3. Grain size of the films as a function of the indium content, for the two sintering temperatures studied.

magnitude, which can be associated with the presence of CdIn_2O_4 in amorphous or crystalline phase. Although, in the literature, there are works about the benefits of the CdIn_2O_4 to obtain transparent conductive oxides films with even lower resistivity, in our films this fact is not observed. This result can be attributed to low crystallization of the CdIn_2O_4 due to lower sintering temperatures [6] and lower In/Cd ratios [15] used in this work. In Ref. [7] is reported a resistivity value of $7 \times 10^{-5}\ \Omega\text{cm}$ for $(\text{CdO})_{1-x}(\text{In}_2\text{O}_3)_x$, prepared by thermal evaporation, when $x = 0.1$; however, these films constituted of CdIn_2O_4 crystals are obtained starting from a target with thermal treatment at high temperature (800°C). Research is in progress to study physical properties of CdO– In_2O_3 mixed oxides with higher values of In concentration and higher sintering temperatures. We think, after all, that sol–gel is a simpler method to grow thin films than many other techniques.

The dependence of carrier concentration and mobility on indium content is shown in Fig. 4b and c, respectively. An increase in the carrier concentration and a decrease in the mobility as the indium content increases up to 5 at% can be seen, with the exception of the mobility value for the film sintered at 450°C . From these results, the decrease of the resistivity is due to an increase of the carrier concentration, which can be attributed to indium placed in interstitial sites or oxygen vacancies. The decrease of the mobility obtained for both films sintered at $T_s = 350^\circ\text{C}$ in the 0–5 at% indium content range, and films sintered at $T_s = 450^\circ\text{C}$ with 0 and 2 at% indium content, is associated with a diminishing of the CdO grain size. The small increment of the mobility value for the film sintered at $T_s = 450^\circ\text{C}$ with indium content equal to 5 at%, as well as the higher

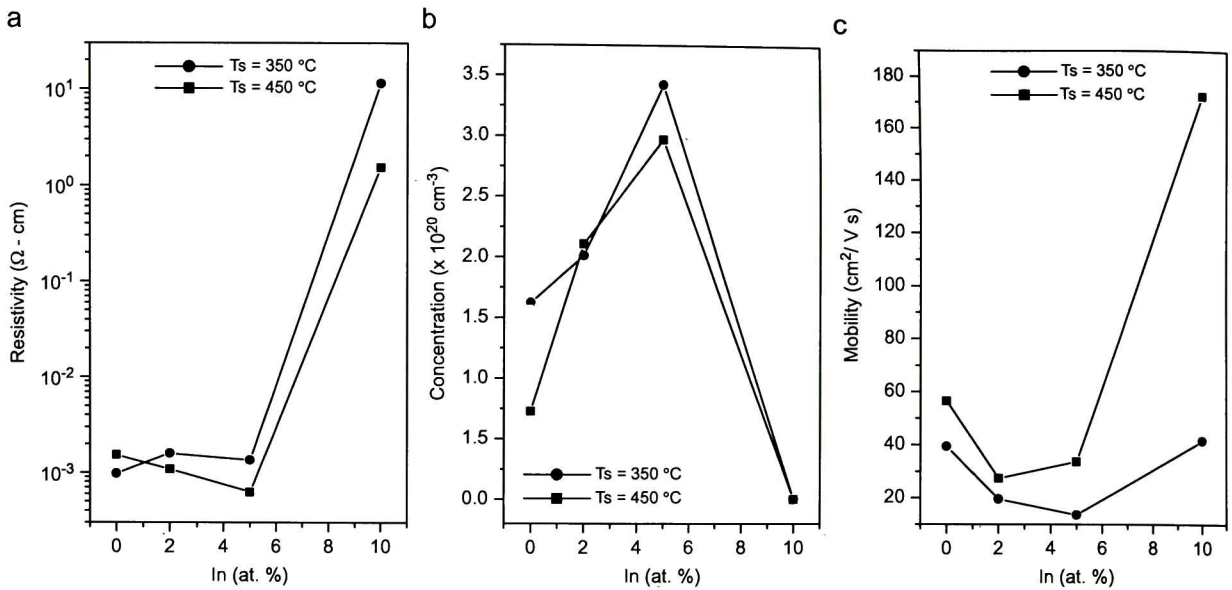


Fig. 4. (a) Resistivity, (b) carrier concentration and (c) mobility of the films as a function of the indium content, for the two sintering temperatures studied.

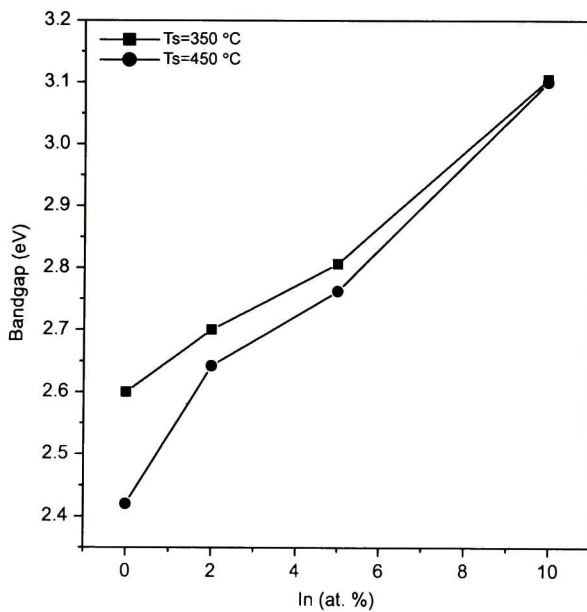


Fig. 5. E_g values as a function of indium content.

mobility values obtained with the highest indium content (10 at%), could be attributed to the presence of CdIn_2O_4 .

All films show transmission higher than 85% for $\lambda \geq 600 \text{ nm}$; the indium content does not degrade this property. A shift of the absorption edge to higher energies as the indium content increases is observed. Starting from absorbance measurements, the absorption coefficient (α) of the films was determined for each wavelength. Direct forbidden energy (E_g) values were calculated from the plots

$(\alpha h\nu)^2$ vs. $h\nu$ and by extrapolating the linear portion of the curves until they intercept the photon energy axis. E_g values as a function of the indium content for the films sintered at $T_s = 350$ and 450°C , and annealed at $T_a = 350^\circ\text{C}$ are shown in Fig. 5. From this figure an increase of the E_g values as the indium content increases is evident. For indium content lower than or equal to 5 at% this behavior is associated with an increase in the carrier concentration (Moss–Burstein effect) [16]. The films with 10 at% indium content show the highest E_g value. This fact can be attributed to the presence of CdIn_2O_4 , which has a higher E_g value than CdO [15].

4. Conclusions

Undoped and indium-doped CdO thin films were obtained by the sol–gel technique starting from a simple precursor solution. All films show the cubic crystalline structure of the CdO . Additionally, the films with highest indium content in solution (10 at%) and $T_s = 450^\circ\text{C}$ show the presence of CdIn_2O_4 crystals. The lowest resistivity value is $6 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ for the indium-doped CdO films with $x = 5$ at%, $T_s = 450^\circ\text{C}$ and $T_a = 350^\circ\text{C}$. All films show a high optical transmission and a shift of E_g to higher energies when the indium content increases. For their optical and electrical properties, these films can be used as transparent electrodes in optoelectronic devices.

Acknowledgments

The authors thank Ing. Laura Leticia Cabrera Castillo, Ing. Joaquín Márquez Marin and Quim. Cynthia I. Zúñiga Romero for their technical assistance. The authors also

thank CONACyT for the fellowship awarded to M.Sci. Miguel A. Flores Mendoza.

References

- [1] J. Santos Cruz, G. Torres Delgado, R. Castanedo Pérez, S. Jiménez Sandoval, J. Márquez Marín, O. Zelaya Angel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 2272.
- [2] C.S. Ferekides, R. Mamazza, U. Balasubramanian, D.L. Morel, *Thin Solid Films* 480 (2005) 224.
- [3] Chu Xiangfeng, *Mater. Res. Bull.* 38 (2003) 1705.
- [4] M. Ristic, S. Popovic, S. Music, *Mater. Lett.* 58 (2004) 2494.
- [5] A. Wang, J.R. Babcock, N.L. Edleman, A.W. Metz, M.A. Lane, R. Asahi, V.P. Dravid, C.R. Kannewurf, *PNAS* 98 (2001) 7113.
- [6] B. Li, L. Zeng, F. Zhang, *Phys. Status Solidi A* 201 (2004) 960.
- [7] H.M. Ali, H.A. Mohamed, M.M. Wakkad, M.F. Hasaneen, *Thin Solid Films* 515 (2007) 3024.
- [8] J. Santos Cruz, G. Torres Delgado, R. Castanedo Pérez, C.I. Zúñiga Romero, O. Zelaya Angel, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5381.
- [9] P.K. Ghosh, R. Maity, K.K. Chattopadhyay, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 81 (2004) 279.
- [10] D.M. Carballada Galicia, R. Castanedo Pérez, O. Jiménez Sandoval, S. Jiménez Sandoval, G. Torres Delgado, C.I. Zúñiga Romero, *Thin Solid Films* 371 (2000) 105.
- [11] R. Ferro, J.A. Rodríguez, *Thin Solid Films* 347 (1999) 295.
- [12] R. Maity, K.K. Chattopadhyay, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 597.
- [13] X. Wu, T.J. Cotts, W.P. Mulligan, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1057.
- [14] J. Santos Cruz, G. Torres Delgado, R. Castanedo Pérez, S. Jiménez Sandoval, O. Jiménez Sandoval, C.I. Zúñiga Romero, J. Márquez Marín, O. Zelaya Angel, *Thin Solid Films* 493 (2005) 83.
- [15] R. Mamazza, U. Balasubramanian, D.L. Morel, C.S. Ferekides, in: T. Jester, H. Ullal, D. Marvin, J. Yang, J. Wohlgemuth (Eds.), *Thin Films of CdIn₂O₄ as Transparent Conducting Oxides*, Proceedings of the 29th IEEE PVSC, New Orleans, USA, May 20–24, 2002, pp. 616–619.
- [16] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632.



Cadmium oxide, indium oxide and cadmium indate thin films obtained by the sol–gel technique

M.A. Flores Mendoza ^a, R. Castanedo Pérez ^{a,*}, G. Torres Delgado ^a, O. Zelaya Angel ^b

^a Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I. P.N., Unidad Querétaro, A.P. 1-798, Querétaro, Qro. 76001, Mexico

^b Depto. de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., A.P. 14-740, Mexico 07360 D. F. Mexico

ARTICLE INFO

Available online 5 July 2009

Keywords:

CdIn₂O₄ films

Sol–gel

Transparent conductive oxides

ABSTRACT

Thin films of the mixed CdO–In₂O₃ system were deposited on glass substrates by the sol–gel technique. The precursor solution was obtained starting from the mixture of two precursor solutions of CdO and In₂O₃ prepared separately at room temperature. The In atomic concentration percentages (*X*) in the precursor solution with respect to Cd (1–*X*), were: 0, 16, 33, 50, 67, 84 and 100. The films were sintered at two different sintering temperatures (*T_s*) 450 and 550 °C, and after that, annealed in a 96:4 N₂/H₂ gas mixture at 350 °C. X-ray diffraction patterns showed three types of films, excluding those constituted only of CdO and In₂O₃ crystals: i) For *X* ≤ 50 at.%, the films were constituted of CdO + CdIn₂O₄ crystals, ii) For *X* = 67 at.%, the films were only formed of CdIn₂O₄ crystals and iii) For *X* = 84 at.% the films were constituted of In₂O₃ + CdIn₂O₄ crystals. In all films in the 0 < *X* < 100 range, the formation CdIn₂O₄ crystals of this material was prioritized with respect to the formation of CdO and In₂O₃ materials. All films showed high optical transmission and an increase of the direct band gap value from 2.4 (for CdO) to 3.6 eV (for In₂O₃), as the *X* value increases. The resistivity values obtained were in the interval of 8 × 10^{−4} Ω cm to 10⁶ Ω cm. The CdIn₂O₄ films had a resistivity value of 8 × 10^{−3} Ω cm and a band gap value of 3.3 eV.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Thin films of cadmium indate (CdIn₂O₄) have been studied in the last several years due to their various applications, such as: A transparent conductive oxide in solar cells [1], gas sensors [2,3], electrodes in biosensors [4] and transparent heat mirrors [5,6]. The crystallographic structure of CdIn₂O₄ films generally corresponds to the cubic spinel phase. The films show an n-type semiconductor behavior, with resistivity values near to 10^{−4} Ω cm [7] without additional doping and a wide optical bandgap around 3.2 eV [8]. Two techniques have mainly been used to deposit CdIn₂O₄ thin films, rf sputtering [1,7,9] and dc reactive magnetron sputtering [8,10], and only in one study were these films deposited by pyrolysis, from organometallic indium and cadmium compounds in solution [11]. To the best of our knowledge, no attempt has been made to obtain CdIn₂O₄ thin films using the sol–gel method. The sol–gel method offers several advantages such as: i) composition control, ii) homogeneity, iii) purity, iv) simplicity, v) the films are deposited starting from a precursor solution (no volatile toxic compounds) and vi) it is possible to cover large areas with irregular geometry.

In this work, thin films of the mixed CdO–In₂O₃ system were obtained with different indium atomic concentration percentages in solution, starting from the mixture of two precursor solutions CdO and In₂O₃ by the sol–gel technique. The main objectives were to study the structural, optical and electrical properties of the multicomponent oxide films and to obtain CdIn₂O₄ thin films.

2. Experimental details

The CdO precursor solution was prepared starting from 1 mol of dehydrated cadmium acetate, 33 mol of methanol, 0.2 mol of glycerol, and 0.5 mol of triethylamine. The In₂O₃ precursor solution was prepared using 1 mol of indium acetate, 90 mol of 1-propanol, 9 mol of lactic acid and 135 mol of deionized water. Both CdO and In₂O₃ precursor solutions were obtained using simple procedures at room temperature (RT), which were previously reported by the authors [12,13]. The precursor solution of mixed CdO–In₂O₃ was obtained by mixing both CdO and In₂O₃ precursor solutions at RT, at different volumetric proportions, which were calculated to obtain the indium concentrations in the solutions of: 0, 16, 33, 50, 67, 84 and 100 at.%. The films were deposited on glass slides as substrates at RT by the dipping method, after the final solution was obtained. The withdrawal speed was 10 cm/min. All the films were thermally pre-treated at 100 °C and sintered at two different sintering temperatures of 450 and 550 °C, in both cases in an air atmosphere for 1 h. All the films were obtained

* Corresponding author. Tel.: +52 442 211 99 02; fax: +52 442 211 99 38.
E-mail address: rcastanedo@qro.cinvestav.mx (R. Castanedo Pérez).

starting from six coatings, after each coating, the films were thermally pre-heated and sintered. In order to decrease the resistivity values, other series of films of the same afore mentioned set were additionally annealed in a 96:4 N₂/H₂ gas mixture, at an annealing temperature of 350 °C for 1 h.

The thickness of the films was measured by means of a profilometer (Sloan Dektak II). The structural analysis of the films was performed using X-ray diffraction (XRD) with a Rigaku D/max-2100 diffractometer (CoK_{1α} line, λ = 1.78899 Å), using a thin film attachment. The resistivity of the films was measured by a linear four-point probe using a Loresta-6P model MCP-T600 equipment. The ultraviolet–visible (UV–Vis) spectra of the films were measured on a Perkin-Elmer Lambda-2 spectrometer using a non-coated glass in the reference beam.

3. Results and discussion

X-ray diffraction patterns of the films of the mixed CdO–In₂O₃ system, at different indium atomic percentages in solution (*X*) and sintered at 450 and 550 °C are shown in Fig. 1a and b) respectively. For *X* = 0 at.%, the diffraction patterns show polycrystalline CdO with a cubic structure, with no preferential orientation. For *X* = 100 at.% the diffraction patterns correspond to polycrystalline In₂O₃ with a bixbyite-type cubic structure and do not show preferential orientation. For *X* = 67 at.%, which would correspond to the stoichiometric composition of CdIn₂O₄ compound, the diffraction patterns (for both temperatures) show the main peaks belonging to the CdIn₂O₄ cubic spinel phase: (220), (311), (222), (511) and (440). The films are polycrystalline and do not show preferential orientation. The absence of CdO and In₂O₃ crystals at this composition is indicative of the priority in the formation of CdIn₂O₄. Starting from this result, we can speak of rich Cd compositions (*X* ≤ 50 at.%) and rich In composition (*X* = 84 at.%). For the first, the films are constituted of CdO + CdIn₂O₄ crystals and for the second they are constituted of In₂O₃ + CdIn₂O₄

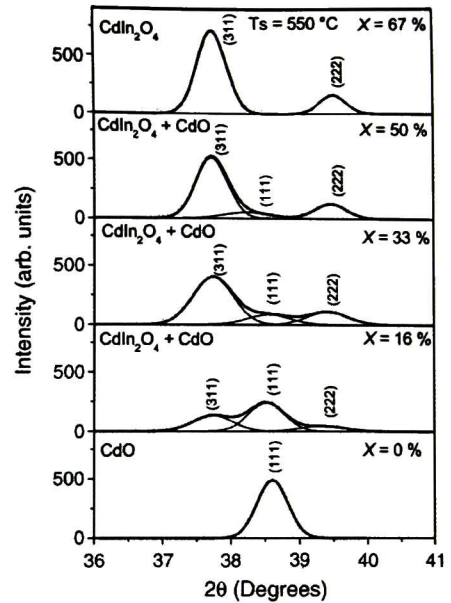


Fig. 2. Gaussian deconvolution of the X-ray diffraction peaks: (311), (222) and (111).

crystals. The presence of CdO crystals could be not clear for *X* = 50 at.%, for this reason in Fig. 2, it is shown the contribution of the (111) CdO peak in the X-ray patterns for 16 ≤ *X* ≤ 50% by means of Gaussian deconvolutions. The presence of the (111) CdO peak located between the (311) and (222) peaks of the CdIn₂O₄ is more evident for *X* = 16 and 33% than for 50%.

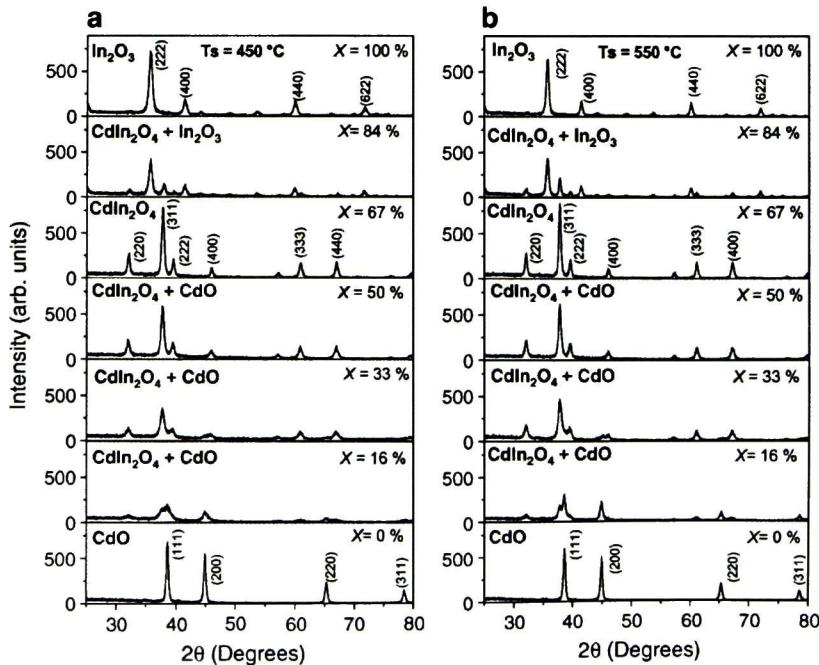


Fig. 1. XRD patterns of the films at different *X* values, sintered at a) 450 °C and b) 550 °C.

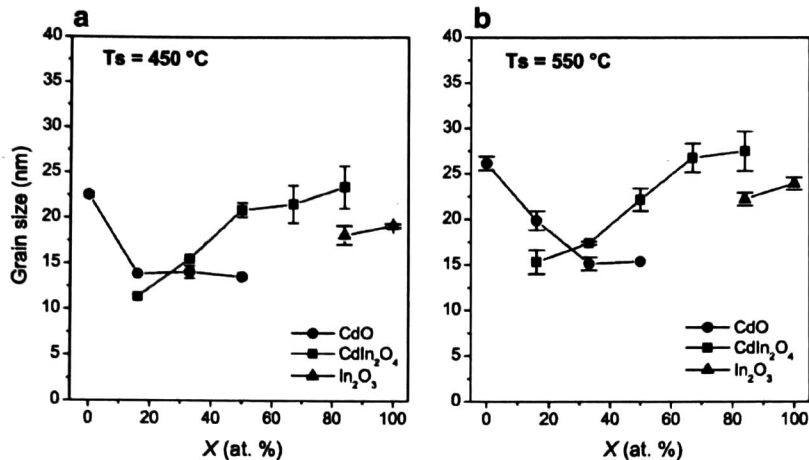


Fig. 3. Average crystalline grain sizes of the films of the mixed CdO-In₂O₃ system, sintered at a) Ts = 450 °C and b) Ts = 550 °C.

From the XRD patterns shown in Fig. 1a) and b), a slight effect of the sintering temperature can be seen. The diffraction peaks intensity of the films sintered at Ts = 550 °C are slightly more intense. By employing the Scherrer's formula and the full-width at half-maximum of the three main diffraction peaks, the grain sizes were calculated for the three oxides found in the films: CdO, In₂O₃ and CdIn₂O₄. Fig. 3a) and b) show the average grain sizes for the films sintered at 450 and 550 °C, respectively. From both figures, it is possible to observe a similar behavior of the grain size as a function of the In atomic concentration (X) in the precursor solution. As X increases, the CdO grain size decreases due to the presence of CdIn₂O₄ crystals, which can be inhibiting its growth. The CdIn₂O₄ grain size increases as X rises, reaching its maximum value of 28 nm for X = 84% and Ts = 550 °C. Similar grain size value has been reported for CdIn₂O₄ deposited by DC reactive magnetron sputtering [10]. With respect to the In₂O₃ grain size, its value changes slightly with the CdIn₂O₄ presence (X = 84%), an average grain size of 22 nm is obtained for the In₂O₃ crystals. The grain sizes for the three oxides are the higher for the films sintered at higher temperature (Ts = 550 °C), which is in agreement with previous results [12].

The average thicknesses of the films are shown in Table 1. The thicknesses are in the 2300 to 4700 Å range depending on the sintering temperature and the precursor solution used.

Table 1
Average thickness of the films for all X values. Films sintered at 450 °C and 550 °C.

X (at.%)	Ts (°C)	Thickness (Å)
0	450	2962
	550	2538
16	450	2373
	550	2499
33	450	4389
	550	3814
50	450	4753
	550	4009
67	450	3980
	550	3320
84	450	4708
	550	2873
100	450	4431
	550	4020

The optical transmission spectra, as a function of X, are shown in Fig. 4a) and b) for the films sintered at 450 and 550 °C, respectively. All films show high transparency. The spectrum of the CdO film shows a relatively sharp absorption edge that is consistent with the contribution of a direct (~2.5 eV) and indirect (~2.0 eV) energy bandgap (E_g), as has been previously reported [14,15]. The spectrum of the In₂O₃ film shows an abrupt absorption edge at 340 nm, which is characteristic of a material with a direct E_g (~3.6 eV) [16]. For the films with intermediate composition (0 < X < 100%), a shift of the absorption edge to higher energies is observed as X increases, which can be attributed to the presence of CdIn₂O₄ and In₂O₃ (for X = 84%). Direct energy bandgap values for CdIn₂O₄ have been reported in the literature, of around 3.1 eV [8,10]. By employing the optical absorption coefficient (α) as a function of the photon energy ($h\nu$) calculated from the absorbance data, and the relationship $(\alpha h\nu)^2 = A(E_g - h\nu)$, where A is a constant, a direct band gap was calculated for each film. Fig. 5 shows the E_g values as a function of X, for the two sintering temperatures studied. From this figure, the increase of the band gap as X increases in the 0–33 at.% range can be seen. This fact is associated with the increase of cadmium indiate in the films. For 33 ≤ X ≤ 67 the band gap value is practically constant around 3.25 eV, which shows the strong influence of the CdIn₂O₄ on the band gap of the films. This result is in agreement with the X-ray results, where the (111) peak of the CdO decreases notoriously at these indium concentrations. For X > 67%, the band gap increases due to the In₂O₃.

The resistivity values of the films as a function of the indium content, sintered at 450 and 550 °C are shown in Fig. 6a and b, respectively. The minimum values of resistivity are obtained for the films constituted only of one oxide component. CdO films have the lowest resistivity value, in addition, previous works have shown that it is possible to decrease the resistivity when the films are doped with fluorine (10 at.%) and indium (5 at.%) and annealed in controlled atmosphere [17,13]. CdIn₂O₄ films show the minimum resistivity value of $8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, when they are sintered at 550 °C. This value is one and a half order of magnitude above of the reported minimums for CdIn₂O₄ films deposited by sputtering [7,8,9] and spray pyrolysis [11], however to obtain CdIn₂O₄ films starting from a simple technique, where volatile compounds are not used, is of great importance for ambient conservation. In order to decrease the resistivity of these films, research is being carried out on the dependence of this parameter with different annealing treatments and the doping of

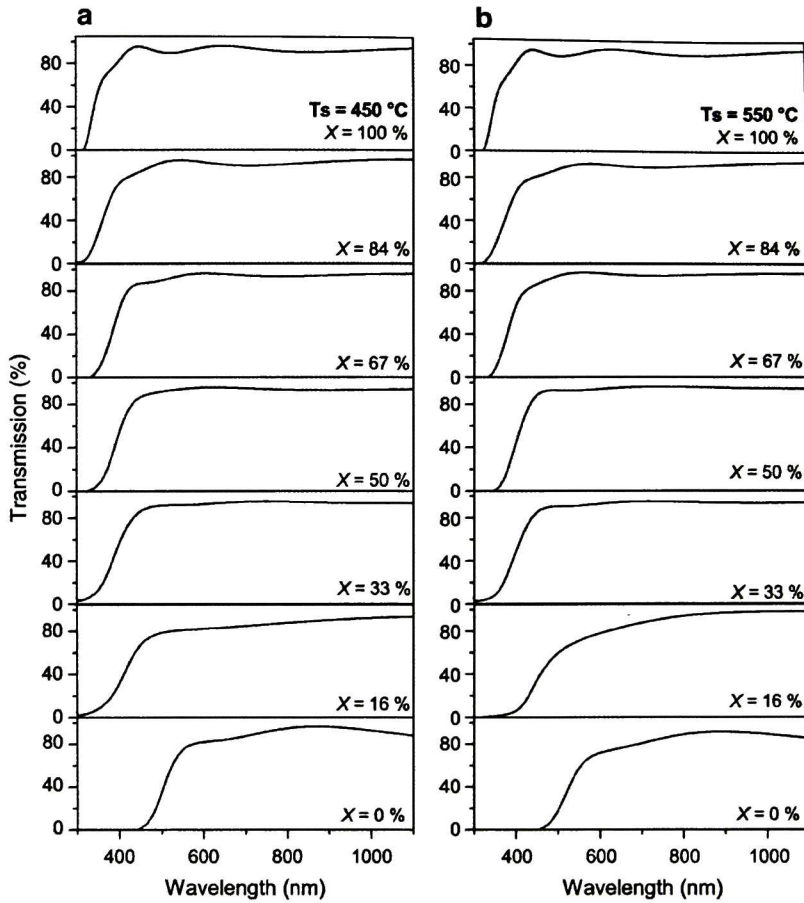


Fig. 4. Optical transmission spectra of the mixed CdO-In₂O₃ system, sintered at a) Ts = 450 °C and b) Ts = 550 °C.

the films. The decrease of the resistivity due to thermal treatments in controlled atmosphere can be attributed to the elimination of a number of charge centers located at the grain boundaries, decreasing the potential barrier between grains [18–20] and increasing the

conductivity; or the formation of vacancies of oxygen in the structure of the material. The highest resistivity value obtained for the films with 84%, could be associated to a higher defect concentration, which could be participating as traps of carriers [17]. Research is in progress to study the physical properties of the films around X = 84%.

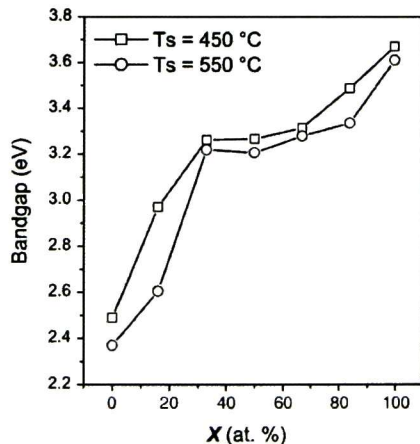


Fig. 5. E_g values as a function of X, for the films sintered at a) Ts = 450 °C and b) 550 °C.

4. Conclusions

Starting from the mixture of simple precursor solutions of In₂O₃ and CdO, at different indium atomic percentages in solution (X), it was possible to obtain CdO + CdIn₂O₄, CdIn₂O₄ and In₂O₃ + CdIn₂O₄ films by the sol-gel technique. All films are highly transparent and show a shift of the absorption edge to lower wavelengths as X in solution increases. CdIn₂O₄ films show a band gap energy and resistivity values of 3.2 eV and $8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, respectively.

Acknowledgements

This work was supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) under project CB-2007-01-83290. The authors also thank CONACYT for the fellowship awarded to M. Sci. Miguel A. Flores Mendoza. The authors wish to thank Quim. C. I. Zúñiga Romero and M. Sci. Joaquín Márquez Marín for their technical assistance.

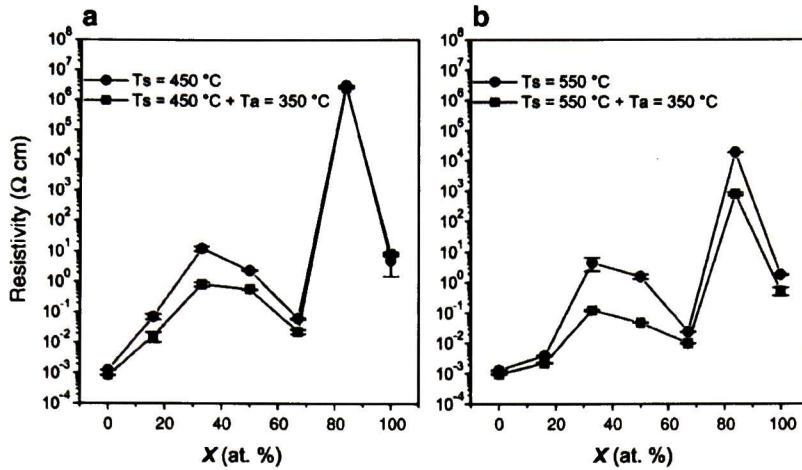
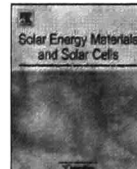


Fig. 6. Resistivity values as a function of X, for the films sintered at a) $T_s = 450\text{ °C}$ and b) 550 °C , without annealing and with annealing ($T_a = 350\text{ °C}$).

References

- [1] C.S. Ferekides, R. Mamazza, U. Balasubramanian, D.L. Morel, *Thin Solid Films* 480 (2005) 224.
- [2] M.D. Mahanubhav, L.A. Patil, *Sens. Actuators, B* 128 (2007) 186.
- [3] Lou Xiangdong, Shi Dongyang, Liu Shuping, Peng Chuanyun, *Sens. Actuators, B* 123 (2007) 114.
- [4] A. Zebda, V. Stambouli, M. Labeau, C. Guiducci, J.P. Diard, B. Gorrec, *Biosens. Bioelectron* 22 (2006) 178.
- [5] G. Haacke, *Solar Energy Mater* 14 (1986) 233.
- [6] S.X. Wang, W.L. Wang, K.J. Liao, *Rare Metal Mater. Eng.* 31 (2002) 73.
- [7] X. Wu, T.J. Coutts, W.P. Mulligan, *J. Vac. Sci. Technol., A* 15 (1997) 1057.
- [8] P. Mohan Babu, G. Venkata Rao, P. Sreedhara Reddy, S. Uthanna, *Mater. Lett.* 60 (2006) 274.
- [9] Li Bin, Zeng Ling, Zhang Fengshan, *Phys. Status Solidi A* 201 (2004) 960.
- [10] F.F. Yang, L. Fang, S.F. Zhang, K.J. Liao, G.B. Liu, J.X. Dong, L. Li, G.Z. Fu, *J. Cryst. Growth* 297 (2006) 411.
- [11] M. Labeau, V. Reboux, D. Dhahri, J.C. Joubert, *Thin Films* 136 (1986) 257.
- [12] J. Santos Cruz, G. Torres Delgado, R. Castanedo Pérez, O. Jiménez Sandoval, S. Jiménez Sandoval, C.I. Zúñiga Romero, J. Márquez Marín, O. Zelaya Angel, *Thin Solid Films* 493 (2005) 83.
- [13] M.A. Flores, R. Castanedo, D. Torres, O. Zelaya, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 28.
- [14] D.M. Carballeda Galicia, R. Castanedo Pérez, O. Jiménez Sandoval, S. Jiménez Sandoval, G. Torres Delgado, C.I. Zúñiga Romero, *Thin Solid Films* 371 (2000) 105.
- [15] K. Gurumurugan, D. Mangalaraj, S.a.K. Narayandass, K. Sekar, C.P. Girija Vallabhan, *Semicond. Sci. Technol.* 9 (1994) 1827.
- [16] T. Maruyama, K. Fukui, *Japanese J. Appl. Phys.* 29 (1990) L1705.
- [17] J. Santos Cruz, G. Torres Delgado, R. Castanedo Pérez, O. Zelaya Angel, C.I. Zúñiga Romero, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5381.
- [18] P.K. Ghosh, R. Maity, K.K. Chattopadhyay, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 81 (2004) 279.
- [19] J.Y.W. Seto, *J. Appl. Phys.* 46 (1975) 5247.
- [20] M.A. Flores Mendoza, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, J. Márquez Marín, A. Zelaya, *Thin Solid Films* 517 (2008) 681.



Cadmium indate thin films, as transparent conducting oxides, obtained by the sol-gel technique

M.A. Flores Mendoza^a, R. Castanedo Pérez^{a,*}, G. Torres Delgado^{a,b}, O. Zelaya Angel^b

^a Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., Unidad Querétaro, A.P. 1-798, Querétaro, Qro. 76001, Mexico

^b Depto. de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N., A.P. 14-740, Mexico 07360 D. F., Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 1 September 2008

Received in revised form

27 May 2009

Accepted 2 June 2009

Available online 27 June 2009

Keywords:

CdIn₂O₄ films

Sol-gel

Transparent conductive oxides

ABSTRACT

Cadmium indate (CdIn₂O₄) thin films were deposited on glass substrates by the sol-gel technique, starting from the mixture of two simple precursor solutions of CdO and In₂O₃ obtained at room temperature. The In atomic concentration percentage (*X*) in the precursor solution with respect to Cd (1–*X*) was varied from 55 to 79 at% with steps of 4 at%. The films were sintered in an open atmosphere at 550 °C and after that, exposed to different annealing treatments, 96/4 N₂/H₂ gas mixture, H₂ and vacuum, at different temperatures. X-ray diffraction patterns showed three types of films, consisting of crystals of (a) CdO+CdIn₂O₄, (b) CdIn₂O₄ and (c) In₂O₃+CdIn₂O₄. It was found that the films with *X* ≤ 59 at% and annealed at 600 °C in vacuum for 60 min, showed the lowest resistivity, ~1 × 10⁻³ Ω cm. The carrier concentration and mobility were determined from Hall measurements. The films were highly transparent (~80%) in the 400–1100 nm range. In addition to the low-resistivity value and high transparency, the CdIn₂O₄ films had a direct bandgap around 3.2 eV, which shows the importance of using this oxide as a transparent electrode in solar cells.

© 2009 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Due to their low resistivity, high mobility and transparency, ternary oxide thin films such as Zn₂SnO₄, Cd₂SnO₄ and CdIn₂O₄ have recently received greater attention for use as transparent electrodes in photovoltaics, flat-panel displays and electrochromic devices [1–3]. These films are n-type semiconductors with a spinel-type crystalline structure. They have the advantage of having low resistivity ~10⁻⁴ Ω cm and high carrier concentration ~10²⁰ cm⁻³ without any doping [1–3,4], which is desirable in order to avoid decrease in their optical transparency. In particular, CdIn₂O₄ thin films have been mainly deposited by rf-sputtering [1,2,5], dc-reactive magnetron sputtering [5,6], and only in one study, were these films deposited by pyrolysis, from organometallic indium and cadmium compounds in solution [7]. Yang et al. [6] prepared CdIn₂O₄ films using dc-reactive magnetron sputtering, and the lowest resistivity of 2 × 10⁻⁴ Ω cm was obtained for the films annealed in nitrogen. Due to annealing treatments, these films also show the presence of In₂O₃ crystals. Wu et al. [2] obtained CdIn₂O₄ films using rf-magnetron sputtering, and when the films were annealed in Cds/Ar a resistivity value of 2.3 × 10⁻⁴ Ω cm was obtained. Mamazza et al. [8] reported a minimum resistivity value of 2.95 × 10⁻⁴ Ω cm, for CdIn₂O₄+In₂O₃ films

deposited by rf co-sputtering (Cd/In ratio of 0.37), when the films were annealed at 600 °C, in He.

In this work, CdIn₂O₄ thin films were obtained starting from the mixture of two precursor solutions, CdO and In₂O₃, by the sol-gel technique. The indium atomic concentration percentage in solution (*X*) was varied in a range around the stoichiometric composition of CdIn₂O₄, which is due to the fact that in a previous work the films obtained starting from this composition had the lowest resistivity value (8 × 10⁻³ Ω cm). The effect of annealing treatments on the electrical, optical and structural properties of the films was studied, with the objective of determining the best deposition parameters for use of these films as transparent electrodes in optoelectronic devices. To the best of our knowledge, CdIn₂O₄ thin films have not been obtained using the sol-gel method. The results reported in this work represent original findings.

2. Experimental

The cadmium indate-precursor solution was obtained from the mixture of the cadmium oxide and indium oxide-precursor solutions obtained separately. Both precursor solutions were mixed at room temperature (RT), at different indium concentrations in solution (*X*) in a range around the stoichiometry of the CdIn₂O₄. The *X* value was varied from 55 to 79 at%, in steps of 4 at%.

The In₂O₃-precursor solution was prepared starting from the following reagents: for 1 mol of indium acetate, 48 mol of

* Corresponding author. Tel.: +52 442 211 9902; fax: +52 442 211 9938.
E-mail address: rcastanedo@qro.cinvestav.mx (R. Castanedo Pérez).

1-propanol, 45 mol of deionized water and 3 mol of lactic acid were used. For its preparation, lactic acid was added to the indium acetate and after that a solution consisting of 1-propanol and deionized water was incorporated. The solution was stirred constantly for 2 h at RT, until a transparent solution was obtained. The cadmium precursor solution was prepared starting from 1 mol of cadmium acetate, 33 mol of methanol, 0.2 mol of glycerol and 0.5 mol of triethylamine. The procedure employed for its preparation was also simple: (a) The cadmium acetate was dissolved in half of the methanol at constant magnetic stirring, until a transparent solution was obtained. (b) The glycerol was added to the solution. (c) The triethylamine previously dissolved in the other half of the methanol was also incorporated. The solution was stirred constantly during its preparation. The procedure was also carried out entirely at room temperature.

The films were obtained by the dipping method, on glass substrates, 24 h after the preparation of the final solution. The withdrawal speed was 10 cm/min. All films were obtained using a total of six dippings. The samples were thermally pre-heated at 100 °C and sintered at 550 °C, both treatments in air for 1 h. After that, the films were subjected to different annealing treatments: (i) in an N₂/H₂ (96/4) mixture at T_a = 350 and 500 °C for 1 h, (ii) in a hydrogen atmosphere at T_a = 350 and 450 °C for 1 h, and (iii) in vacuum at T_a = 600 °C for 5, 20, 30 and 60 min. The thickness of the films was determined by means of a profilometer (Sloan Dektak II). The X-ray diffraction (XRD) studies were carried out in a Rigaku D/max-2100 diffractometer (CoK_{1α} line, λ = 1.78899 Å), using a thin-film attachment. The ultraviolet-visible (UV-Vis) spectra of the films were measured on a Perkin-Elmer Lambda-2 spectrometer using a non-coated glass in the reference beam. The resistivity of the films was measured by a linear four-point probe using a Loresta-6P model MCP-T600 equipment and current-voltage measurements in accordance with the standard Van der Pauw configuration. The carrier concentration and mobility were determined from Hall measurements. All the measurements were carried out at RT.

3. Results and discussion

In this work, only the results of the films annealed in vacuum, N₂/H₂ mixture and H₂ (T_a = 350 °C) are shown, due to the fact that the films annealed in H₂ at T_a = 450 °C are whitish. The thickness of the films without annealing, and with annealing in N₂/H₂ mixture and H₂ at 350 °C do not show changes. The average thickness is of 380 nm. However, an important decrease of the thickness is obtained when the films are subjected to annealing treatments in vacuum. The thickness values are shown in Table 1, for the films without and with annealing in vacuum.

X-ray diffraction patterns of the films without annealing and with annealing in vacuum for 60 min are shown in Figs. 1(a) and (b), respectively. These patterns were compared with the JCPDS-ICDD-Tables: CdIn₂O₄-PDF#00-029-0258, In₂O₃-PDF#00-006-0416,

CdO-PDF#00-005-0640. The films without annealing and X = 67 at% are only constituted of CdIn₂O₄ crystals with a cubic spinel phase, which is in accordance with the stoichiometric composition of the CdIn₂O₄ compound. The films are polycrystalline and do not show preferential orientation. CdIn₂O₄+In₂O₃ crystals are found for X > 67 at%; this fact can be attributed to an excess of indium in the precursor solution as a result of the priority in the formation of the CdIn₂O₄ compound. The presence of CdIn₂O₄ crystals is clear for the films with X < 67 at%; however, the presence of CdO crystals is not evident, possibly due to its low concentration and very small grain size. The (111) CdO main peak should be located between the (331) and (222) of the CdIn₂O₄ peaks. Structural changes can be observed in Fig. 1(b), when the films are annealed in vacuum. These changes are greater as the annealing time increases. For all films, the presence of In₂O₃ crystals is observed, due to the evaporation of Cd or Cd-O from the CdIn₂O₄ compound and the CdO (X < 67 at%, at very low concentration). The intensity of the diffraction peaks increases, which shows an enhanced crystalline quality of the material. The full-width at half-maximum (FWHM) is affected very little by the annealing in vacuum. The grain sizes calculated starting from the FWHM of the main diffraction peaks and using the Scherrer formula are in the 22–28 nm range for the CdIn₂O₄ and in the 18–26 nm for the In₂O₃. The grain-size values depend on the X value and whether the films were subjected at annealing in vacuum.

The XRD patterns of the films annealed in N₂/H₂ and H₂ at T_a = 350 °C are similar to those of the films without annealing; for this reason, these are not shown.

The effect of the annealing treatments on the resistivity of the films as a function of the indium concentration in solution (X) is shown in Fig. 2(a). From this figure, it is possible to observe a similar behavior of the resistivity of the films without annealing, and annealed in a N₂/H₂ mixture and H₂ (T_a = 350 °C), with X. A minimum resistivity value of 8 × 10⁻³ Ω cm is obtained for the films annealed in a N₂/H₂ mixture at T_a = 350 °C for 1 h and with X = 67 at%, i.e. films only constituted of CdIn₂O₄ crystals. Lower resistivity values can be reached when the films are annealed in vacuum for 60 min. The lowest resistivity value of 2 × 10⁻³ Ω cm is obtained for the films with the lowest values of X, 55 and 59 at%. From the XRD patterns shown in Fig. 1b, these films are constituted of CdIn₂O₄+In₂O₃, although the In₂O₃ content must be lower than the one found in the films with X > 63 at%. The reason for this is that the intensity of the peaks associated with In₂O₃ is lower than one of the peaks associated with CdIn₂O₄ for X < 63 at%. The decrease in the resistivity with the annealing treatments can be associated with an increase in the oxygen vacancy concentration, being higher for the films annealed in vacuum.

The resistivity values shown in Fig. 2(a) were obtained by a linear four-point probe; those obtained from I-V measurements as a function of X (configuration Van der Pauw) are not shown, because these values are very similar.

Carrier concentration and mobility values obtained from Hall measurements of the films without annealing, and with annealing in vacuum at T_a = 600 °C for 1 h as a function of X, are shown in Fig. 2(b) and (c), respectively. From Fig. 2(b), an increase in carrier concentration can be seen, when the films are annealed in a vacuum, for the X values lower than 71 at%. This increase is higher for the films with X values from 55 to 63 at%, which is in accordance with the lower resistivity values obtained for these films. The highest carrier concentration in our films is 3.8 × 10²⁰ cm⁻³. This value falls in the range of values reported using other techniques [8,9]. An increase in the mobility values is also obtained when annealing in vacuum (except for X = 75 and 79 at%); however, these values are lower than those reported [8,9].

Table 1
Thicknesses of the films without annealing (NA) and with annealing in vacuum (VA).

X (at%)	d (nm) NA	d (nm) VA
55	402	249
59	397	244
63	404	267
67	409	272
71	353	273
75	357	314
79	372	320

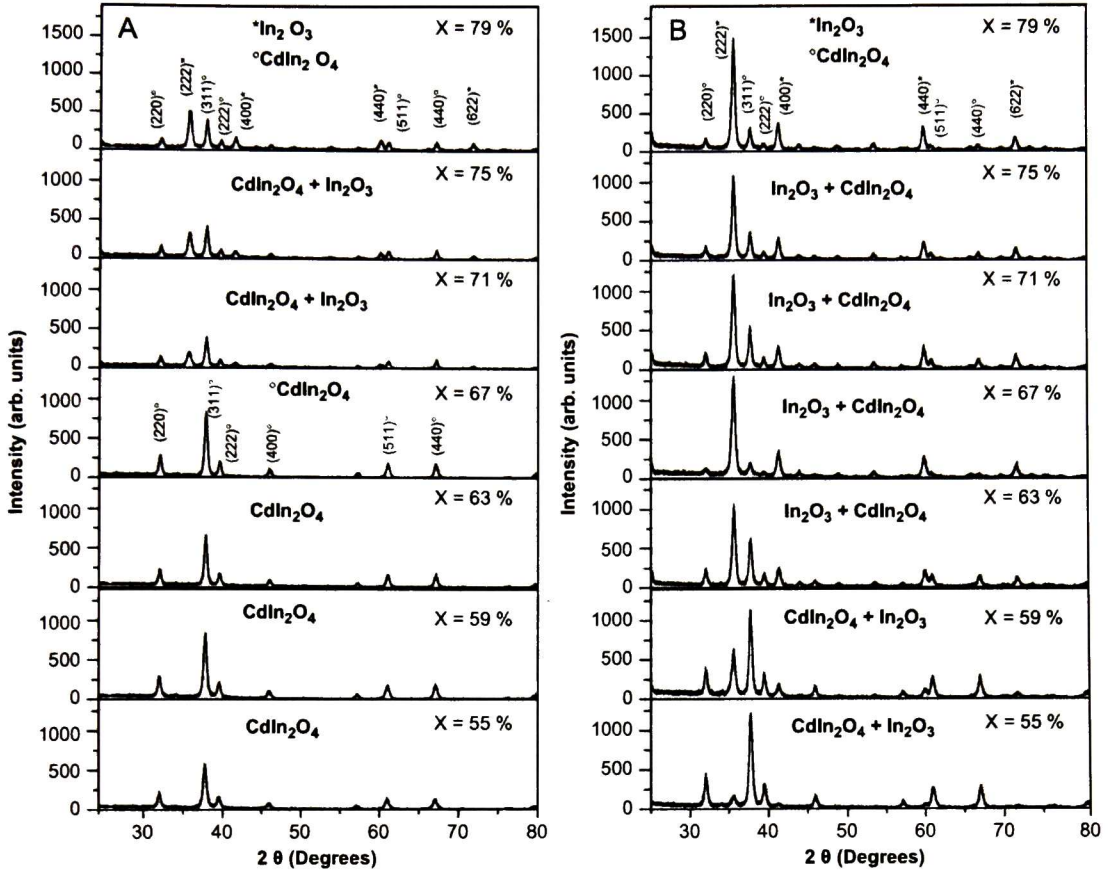


Fig. 1. XRD patterns of CdIn_2O_4 films (A) without annealing (NA) and (B) with annealing in vacuum for 60 min (VA).

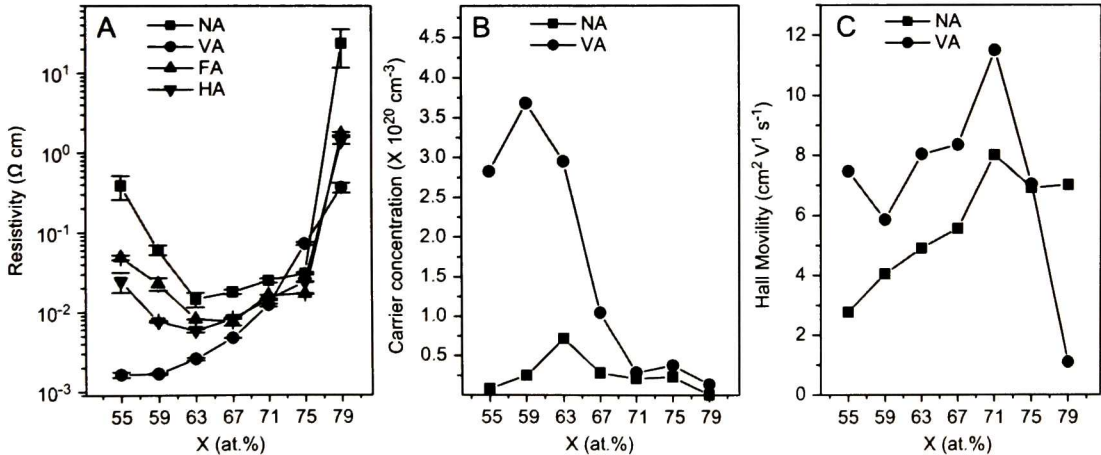


Fig. 2. (A) Resistivity, (B) carrier concentration and (C) mobility values as a function of X , for the films without annealing (NA) and annealing in vacuum at $T_a = 600^\circ\text{C}$ for 1 h (VA), N_2/H_2 mixture at $T_a = 350^\circ\text{C}$ for 1 h (FA) and H_2 at $T_a = 350^\circ\text{C}$ for 1 h (HA).

Transmission spectra of the films are shown in Fig. 3. All films show high transparency and a shift of the absorption edge to higher energies as a result of annealing them in vacuum (except for $X = 79$ at%). The shift towards higher energies is most evident when the direct bandgap energy (E_g) of the films is calculated. The direct forbidden energy bandgap was calculated from the

absorption coefficient (α) data obtained from the absorbance spectra and the plot $(\alpha h\nu)^2$ versus $h\nu$, and by extrapolation from the linear portion of the curves until they intercept the photon energy axis [10]. Fig. 4 shows the E_g values as a function of X , for the films with transmission spectra shown in Fig. 3. The highest E_g values correspond to the films with the lowest resistivity values

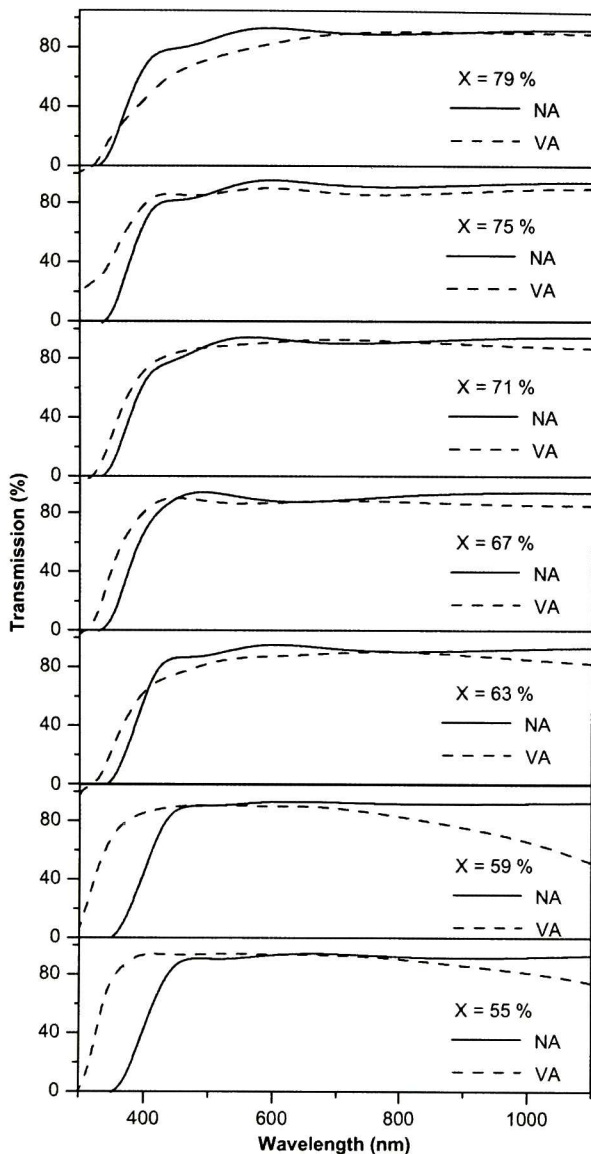


Fig. 3. Transmission spectra of the films, without annealing (NA) and with annealing in vacuum (VA).

($X = 55$ and 59 at%). These films have a higher carrier concentration ($\sim 3 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$), which can be associated with the Moss–Burstein effect [11] and also a greater contribution of CdIn_2O_4 than In_2O_3 crystals (Fig. 1(b)). The E_g value of In_2O_3 has been reported at around 3.6 eV [12] and the one of CdIn_2O_4 has been reported at around 3.2 eV [6,8]. Greater E_g values would be expected, as the In_2O_3 content grows; however, this does not happen for $X \geq 63$ at%.

4. Conclusions

The best optical, electrical and structural properties of the films studied are obtained when the films are subjected to annealing treatments in vacuum. The lowest resistivity value ($2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) and greatest bandgap energy (3.6 eV) is obtained

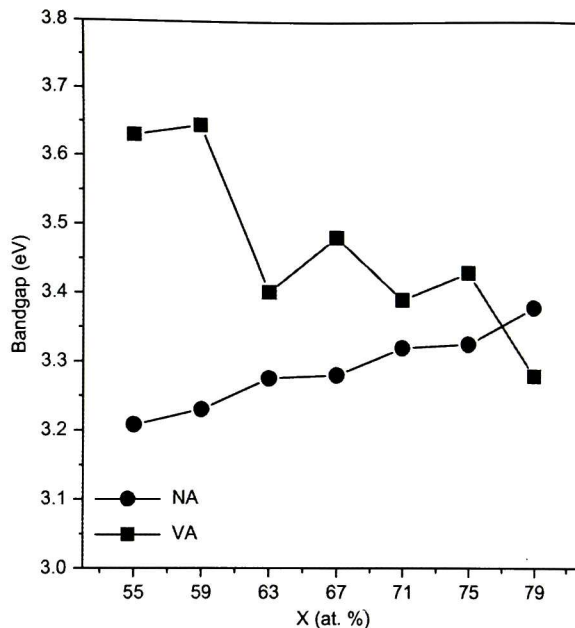


Fig. 4. E_g values for the films, without annealing (NA) and with annealing in vacuum (VA).

for the films constituted of $\text{CdIn}_2\text{O}_4 + \text{In}_2\text{O}_3$ crystals, with an indium concentration in the precursor solution of 55 at%. The optical and electrical characteristics of the films and the simplicity and economy of the technique used in their preparation make these films good candidates as transparent electrodes.

Acknowledgements

This work was supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) under project CB-2007-01-83290. The authors also thank CONACYT for the fellowship awarded to M. Sci. Miguel A. Flores Mendoza. The authors wish to thank Quim. C. I. Zúñiga Romero and M. Sci. Joaquín Márquez Marín for their technical assistance.

References

- [1] C.S. Ferekides, R. Mamazza, U. Balasubramanian, D.L. Morel, Transparent conductors and buffer layers for CdTe solar cells, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 224–229.
- [2] X. Wu, T.J. Coutts, W.P. Mulligan, Properties of transparent conducting oxides formed from CdO and ZnO alloyed with SnO_2 and In_2O_3 , *Journal of Vacuum Science and Technology A* 15 (1997) 1057–1062.
- [3] T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, W.P. Mulligan, X. Wu, Search for improved transparent conducting oxides: a fundamental investigation of CdO , Cd_2SnO_4 and Zn_2SnO_4 , *Journal of Vacuum Science and Technology A* 18 (2000) 2646–2660.
- [4] Bin Li, Ling Zeng, Fengshan Zhang, *Physica Status Solidi A* 201 (2004) 960–966.
- [5] P. Mohan Babu, G. Venkata Rao, P. Sreedhara Reddy, S. Uthanna, Structure, electrical and optical properties of dc magnetron sputtered cadmium indate films: effect of substrate temperature, *Materials Letters* 60 (2006) 274–279.
- [6] F.F. Yang, L. Fang, S.F. Zhang, K.J. Liao, G.B. Liu, J.X. Dong, L. Li, G.Z. Fu, Optical properties of CdIn_2O_4 thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering, *Journal of Crystal Growth* 297 (2006) 411–418.
- [7] M. Labeau, V. Reboux, D. Dhahri, J.C. Joubert, New mixed oxides as thin film transparent electrodes: spinel phase CdIn_2O_4 , *Thin Films* 136 (1986) 257–262.
- [8] R. Mamazza, U. Balasubramanian, D. L. Morel, C. S. Ferekides, in: T. Jester, H. Ullal, D. Marvin, J. Yang, J. Wohlgemuth (Eds.), *Thin Films of CdIn_2O_4 as Transparent Conducting Oxides*, Proceedings of the 29th IEEE PVSC, New Orleans, USA, May 20–24, 2002, pp. 616–619.

- [9] F.F. Yang, L. Fang, S.F. Zhang, J.S. Sun, Q.T. Xu, S.Y. Wu, J.X. Dong, C.Y. Kong, Structure and electrical properties of CdIn_2O_4 thin films prepared by DC reactive magnetron sputtering, *Applied Surface Science* 254 (2008) 5481–5486.
- [10] Jacques I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductor*, Dover, New York, 1971, p. 124.
- [11] E. Burstein, Anomalous optical absorption limit in InSb, *Physical Review* 93 (1954) 632–633.
- [12] M.A. Flores, R. Castanedo, G. Torres, O. Zelaya, Influence of the annealing temperature on the properties of undoped indium oxide thin films obtained by the sol-gel method, *Thin Solid Films* 517 (2008) 681–685.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Luminescence

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jlumin

Low-temperature photoluminescence spectra of CdO–In₂O₃ thin films prepared by sol–gel

M.A. Flores-Mendoza^a, R. Castanedo-Perez^{a,*}, G. Torres-Delgado^a, S.A. Tomás^b,
J.G. Mendoza-Alvarez^b, O. Zelaya-Angel^b

^a Cinvestav-IPN, Unidad Queretaro, A.P. 1-798, Queretaro, Qro. 76001, Mexico

^b Depto. de Física, Cinvestav-IPN, Apdo, Postal 14-740, Mexico DF 07000, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 September 2009

Received in revised form

3 July 2010

Accepted 23 August 2010

Available online 26 August 2010

Keywords:

CdO–In₂O₃

CdIn₂O₄

Sol–gel

Transparent conductive oxides

ABSTRACT

(CdO)_{1-x}–(InO_{3/2})_x thin films were deposited on glass substrates by the sol–gel method. The precursor solutions for the mixed oxide films were obtained from the mixture of the precursor solutions for CdO and In₂O₃ prepared separately. The investigated In atomic concentrations in the solution, *x*, were 0.0, 0.16, 0.33, 0.50, 0.67, 0.84, and 1. X-ray diffraction measurements showed that the films were mainly constituted of CdO, In₂O₃, and CdIn₂O₄. CdO and In₂O₃ were obtained for *x*=0 and 1, respectively. For *x*=0.67, which is the stoichiometric composition of the CdIn₂O₄ compound, only this oxide was formed. CdO and CdIn₂O₄ crystals were obtained in the Cd-rich region, whereas In₂O₃ and CdIn₂O₄ crystals were formed in the In-rich region. The PL spectra at 15 K for CdO showed the presence of two main emission bands at energies close to 2.2 and 3.0 eV. A blue-shift of these bands took place for increasing In concentration, which is related to the increase in the band gap energy of the mixed system in going from CdO, with a band gap energy of 2.46 eV, to CdIn₂O₄, with 3.2 eV, to In₂O₃, with 3.6 eV.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

CdO–In₂O₃ mixed oxide thin films, or equivalently (CdO)_{1-x}–(InO_{3/2})_x, with *x* varying in the range 0 ≤ *x* ≤ 1, are nowadays the subject of extensive studies due to the importance acquired by the transparent conductive oxides (TCO) in basic and applied research [1–4]. Particularly, CdO–In₂O₃ TCOs are currently being applied in solar cells fabrication [5,6], gas sensing [7–9], and photocatalysis [10,11], among others. (CdO)_{1-x}–(InO_{3/2})_x thin films for different *x* values have been previously prepared by means of hot-press discs [9], electron beam evaporation [12], and metal organic chemical vapor deposition (MOCVD) [13]. CdIn₂O₄, an intermediate material, has been prepared in different solid forms by a wide variety of techniques, such as chemical coprecipitation [8], rf sputtering [5,11,14], flux method [15], MOCVD [5], pyrolysis [16], and sol–gel [17]. However, it is worth saying that neither (CdO)_{1-x}–(InO_{3/2})_x nor CdIn₂O₄ thin films have been synthesized by the sol–gel method so far. In the sol–gel process volatile compounds are not used, which is of great importance for safe handling reasons.

In this work, (CdO)_{1-x}–(InO_{3/2})_x thin films were prepared by the sol–gel technique, starting from the mixture of two precursor solutions of CdO and In₂O₃. Here, the indium atomic concentration, *x*, took specific values within the range 0 ≤ *x* ≤ 1. In addition, the photoluminescence of the system was analyzed in order to explore its potential in light emission devices.

2. Experimental details

The CdO precursor solution was prepared starting from 1 mol of dehydrated cadmium acetate, 33 mol of methanol, 0.2 mol of glycerol, and 0.5 mol of triethylamine. The In₂O₃ precursor solution was prepared using 1 mol of indium acetate, 40 mol of 1-propanol, 3 mol of lactic acid, and 45 mol of deionized water. Both CdO and In₂O₃ precursor solutions were obtained using simple procedures at room temperature (RT), which were previously reported by the authors [18,19]. The precursor solution of the mixed CdO–In₂O₃ system was obtained by mixing both CdO and In₂O₃ precursor solutions at RT, at different volumetric proportions, which were calculated to obtain the indium concentrations in the solution of *x*=0.0, 0.16, 0.33, 0.50, 0.67, 0.84, and 1.0. The films were deposited on glass substrates at RT by the dip coating method, after the final solution was obtained. The removing speed was 10 cm/min. All the films were thermally pre-treated at 100 °C and sintered at 550 °C in an air atmosphere

* Corresponding author. Tel.: +52 442 2119902; fax: +52 442 2119938.

E-mail address: rcastanedo@qro.cinvestav.mx (R. Castanedo-Perez).

for 1 h. All the films were obtained starting from six coatings, after each coating the films were thermally pre-heated and sintered.

The thickness of the films was measured by means of a profilometer (Sloan Dektak II). The structural analysis of the films was performed using X-ray diffraction (XRD) with a Rigaku D/max-2100 diffractometer (CuK α_1 line, $\lambda=1.5406 \text{ \AA}$), using a thin film attachment. The ultraviolet–visible (UV–vis) spectra of the films were measured on a Perkin-Elmer Lambda-2 spectrophotometer using a non-coated glass in the reference beam. The photoacoustic (PA) spectra were obtained in a home-made PA-cell. The photoluminescence (PL) spectra were achieved employing a conventional system with 325 nm line of an Ar-laser as excitation source, and a multiplier tube as detector. All the characterizations were carried out at RT, except the PL measurements that were measured at 15 K.

3. Results and discussion

The average thickness is in the 230–470 nm range. The crystalline structure of the films of the $(\text{CdO})_{1-x}(\text{In}_2\text{O}_3)_x$ system in the entire range $0 \leq x \leq 1$ was determined by means of X-ray diffraction (XRD) patterns, which are displayed in Fig. 1. The material does not show a continuous solid solution of CdO and In_2O_3 for all the x values, except for $x=0.0$, 0.67, and 1.0, where the films exhibit well-defined phases: CdO, CdIn_2O_4 , and In_2O_3 , respectively. The CdIn_2O_4 preparation is in accordance with the

stoichiometric values of precursor solutions: 33.3% CdO and 66.7% In_2O_3 [20]. For the remaining x values ($x \neq 0$ or 1) the material is constituted of two crystalline phases. For $x=0.0$, the XRD pattern shows polycrystalline CdO with a cubic structure, with no preferential orientation. For $x=1.0$ the XRD pattern corresponds to polycrystalline In_2O_3 with a bixbyite-type cubic structure with no preferential orientation, either. For $x=0.67$, the XRD pattern displays the main peaks belonging to the CdIn_2O_4 cubic spinel phase: (2 2 0), (3 1 1), (2 2 2), (5 1 1), and (4 4 0), with no preferential orientation also. From $x=0.67$, two regions were considered: the Cd-rich compositions for $0.0 < x < 0.67$ and the In-rich compositions for $0.67 < x < 1.0$. In the first region the films are constituted of CdO + CdIn_2O_4 crystals, whereas in the second one they are constituted of In_2O_3 + CdIn_2O_4 crystals. In addition, the existence of CdO crystals is not clear for $x=0.50$, however, the inset reveals the contribution of the (1 1 1) CdO XRD-peak (see Fig. 1); in fact, a similar result is also obtained for $x=0.33$. In both the cases Gaussian deconvolutions were employed in order to assess the contributions of each phase. These results indicate that during the growth process, in the reaction of the precursor solutions for $(\text{CdO})_{1-x}(\text{In}_2\text{O}_3)_x$ preparation, the formation of CdIn_2O_4 is prioritized when x differs from 0 or 1. After CdIn_2O_4 is synthesized, CdO or In_2O_3 crystals are formed from the surplus material when the investigated region is Cd-rich or In-rich, respectively.

The average grain size (AGS) determined from Scherrer's formula and the full-width at half-maximum (FWHM) of the three main diffraction peaks. The AGS lied in the interval 15–26 nm for all samples studied. The direct band gap energy (E_g) for each film was calculated from relationship $(\alpha h\nu)^2 = A(E_g - h\nu)$, where α is the optical absorption coefficient, $h\nu$ the photon energy, and A a constant. Strong differences have been reported for the band gap of CdO. In fact, direct and indirect E_g values are different for single crystals than those of films. For instance, experimental direct E_g values for single-crystals range from 2.16 eV at RT to 2.28 eV at 100 K [21,22], whereas for thin films E_g lies within the range 2.16–2.43 eV at RT [23–28]. In the

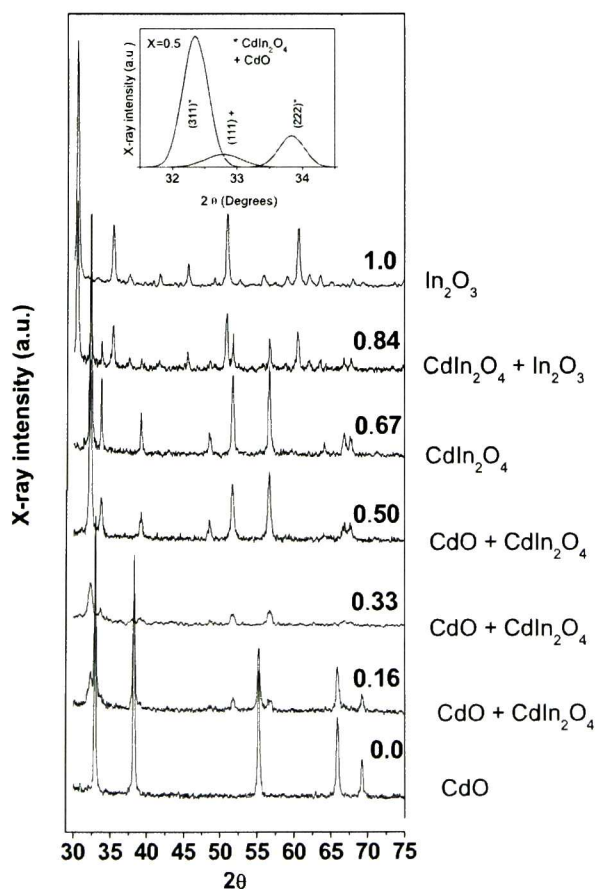


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of thin films of the mixed $(\text{CdO})_{1-x}(\text{In}_2\text{O}_3)_x$ system for all the x values. The inset illustrates the deconvolution method, using Gaussian lineshapes, for the sample prepared with $x=0.50$.

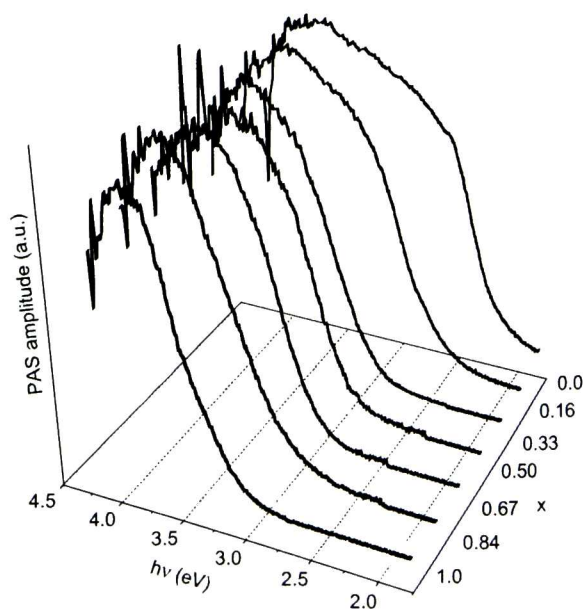


Fig. 2. Optical absorption spectra of thin films of the mixed $(\text{CdO})_{1-x}(\text{In}_2\text{O}_3)_x$ system for all the x values, measured by photoacoustic spectrometry. PAS means photoacoustic amplitude signal.

case of experimental indirect E_g data, the more accepted value for single-crystals has been reported as 1.1 ± 0.1 eV at RT [21], while for films at RT E_g ranges in a large interval. In the latter case, Koffyberg reported 1.47 eV for CdO deposited by sputtering [21], Dakhel found 1.95 eV in films grown by thermal evaporation [25], Gurumurugan obtained 1.98 eV in spray pyrolysis prepared films [28], and Carballeda measured 2.06 eV in samples prepared by sol-gel [23]. In addition, an indirect E_g value of 2.06 eV has been determined in nanoclusters in solution [29]. These accentuated differences in E_g between CdO single crystals and films arise from structural changes found in films [21]. Additionally, higher values of direct- E_g increase are observed in doped CdO due to the Burstein–Moss effect [13,22,30]. With regard to In_2O_3 , this oxide shows a direct band gap energy of 3.6 eV [31], whereas the direct E_g for CdIn_2O_4 is around 3.1 eV [32,33]. The optical absorption (OA) spectra of the films were obtained with both a spectrophotometer and a photoacoustic spectrometry (see Fig. 2). In Photoacoustic Spectroscopy, the optical absorption coefficient is proportional to the photoacoustic amplitude (PA_{amp}), and hence $(\text{PA}_{\text{amp}}/h\nu)^2 = A'(h\nu - E_g)$, where A' is a constant, can be used to obtain E_g . The inset in Fig. 3 illustrates this procedure for $x=0.67$. Fig. 3 shows the E_g values as a function of x in the entire range 0.0–1.0. For $x=0$, $E_g=2.46$ eV, which is an acceptable value for high-doping CdO films [18]. A rapid increase in the band gap as

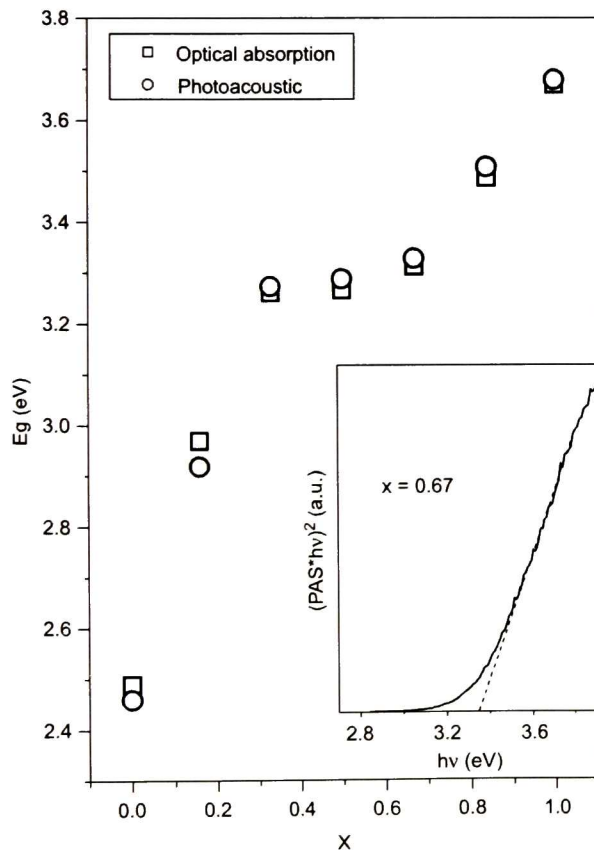


Fig. 3. Forbidden energy band gap of thin films of the mixed $(\text{CdO})_{1-x}-(\text{InO}_{3/2})_x$ system for $0 \leq x \leq 1$, calculated from optical absorption spectra measured by employing conventional spectrophotometer measurements and photoacoustic spectrometry. The inset shown the method for the determination of E_g from a photoacoustic spectrum.

increasing x takes place in the range $0 < x < 0.33$. The steep increase in E_g is in agreement with data reported by Wang and coworkers [13], who have explained this result in terms of the conduction band hybridization caused by extensive Cd 5s+In 5s orbital mixing. In the region $0.33 \leq x \leq 0.67$, the band gap energy is practically constant at around 3.25 eV, which shows the predominance of the CdIn_2O_4 on the band gap value of the films. This result is in agreement with the diffractograms, where the (111) peak of CdO decreases noticeably for these indium concentrations. For $x > 0.67$, the band gap increases probably due to CdIn_2O_4 doping, which exhibits a strong variation in E_g with doping as consequence of the Burstein–Moss effect [13,22,30]. The doping could be produced by oxygen vacancies, by small amounts of Cd or by In in interstitial positions [33,34].

There have been practically no studies of PL on $(\text{CdO})_{1-x}-(\text{InO}_{3/2})_x$ mixed oxides. To our best knowledge, only one report exists about PL measurements at 77 K in CdIn_2O_4 in the range $560 \leq \lambda \leq 780$ nm [14]; however, no reports have been published for other spectral regions or temperatures. In Fig. 4, the PL spectra of mixed $(\text{CdO})_{1-x}-(\text{InO}_{3/2})_x$ thin films in the entire $0 \leq x \leq 1$ interval are shown; these spectra were measured in the

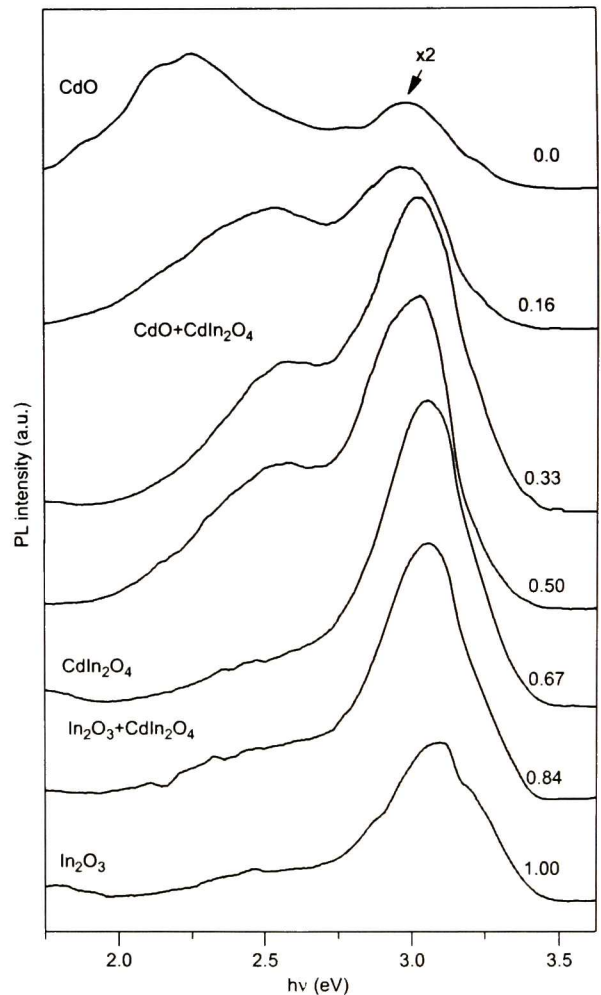


Fig. 4. Photoluminescence spectra of all the films of the mixed $(\text{CdO})_{1-x}-(\text{InO}_{3/2})_x$ system studied. The intensity spectrum for $x=0.0$ has been multiplied by 2.

$1.5 \leq h\nu \leq 3.7$ eV ($335 \leq \lambda \leq 827$ nm) spectral range at 15 K. PL data about CdO has not been reported except for nanocrystals; in this case, the maximum of the emission band depends on the excitation wavelength [29,34]. In the case of CdO nanocrystals, Zou et al. [29] proposed the occurrence of direct transitions around the band gap edge. As stated by Ma et al. [27], CdO cannot be used as luminescent material, except when is alloyed with other luminescent materials. Actually, this fact is not valid for nanoparticles. The deconvolution of the PL spectra for five different types of films is displayed in Fig. 5; here, Gaussian lineshapes have been used. It is observed that CdO ($x=0.0$) exhibits a band at 2.2 eV and another band at higher energies, at ca. 3.0 eV. Notice that the PL spectrum for CdO has been magnified twofold for clarity (See Fig. 4). The existence of the emission band at 3.0 eV for this oxide, measured at 15 K, has been reported by Seo [35]. Like Seo, we attribute the PL signals of CdO to the presence, into the films, of a smaller density of nanocrystals with smaller size than the average calculated by us (15–26 nm), but also to indium and oxygen vacancies as was already reported by Wu et al. [36], where the presence of oxygen vacancies was determined from XPS measurements. As expected, the spectra for

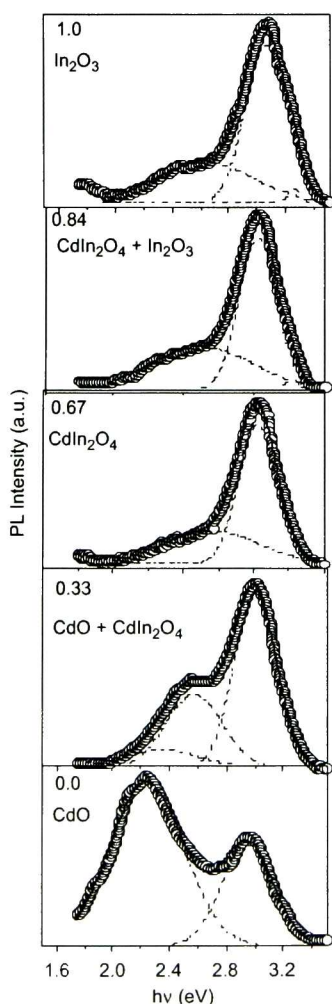


Fig. 5. Deconvolution of the PL spectra for the five types of films found in the films of the mixed $(\text{CdO})_{1-x}-(\text{InO}_3)_{2x}$ system.

$x=0.16, 0.33,$ and 0.50 show three bands. The first PL band, attributed to the presence of CdO, tends to disappear for increasing x . When $x=0.67$, CdIn_2O_4 is formed, and the PL spectrum shows only two bands, the first one taking place at ~ 2.6 eV and the second at ~ 3.0 eV. These two bands are still observed when $x=0.84$ and 1.0 , although with small shifts to higher energies. The wide band shown at ~ 2.6 eV has been attributed to amorphous indium oxide by Zhou et al. [37]. In addition, the PL spectrum for $x=0.84$ and 1.0 also exhibits a small peak at 3.25 eV. We suppose to be the same band of In_2O_3 observed by Korotencov and coworkers at 3.1 eV in PL measurements at RT [4]. Similar to CdO, there is not enough information, neither a theoretical model about the origin of the main bands of luminescence of CdIn_2O_4 and In_2O_3 . The visible emissions are currently assigned to oxygen vacancies, indium vacancies, and indium–oxygen–vacancy centers [38,39]. The band at $h\nu=3.0$ eV increases monotonically for all x as if a gradual solid solution of CdO and In_2O_3 were taking place. Considering their energy, we only can say, at this level of our research, that they are related to defects into the band gaps of the materials.

Finally, the position of the deconvoluted PL bands at around 2.6 and 3.0 eV is shown in Fig. 6. The former band is not present in CdO ($x=0$). The variation in the PL signal is smoother for the band close to 3.0 eV throughout the x range, while the band displayed at 2.6 eV shown an abrupt change within the range $0.50 \leq x \leq 0.84$. The band with higher energy thus behaves as if the material were a solid solution of CdO and In_2O_3 .

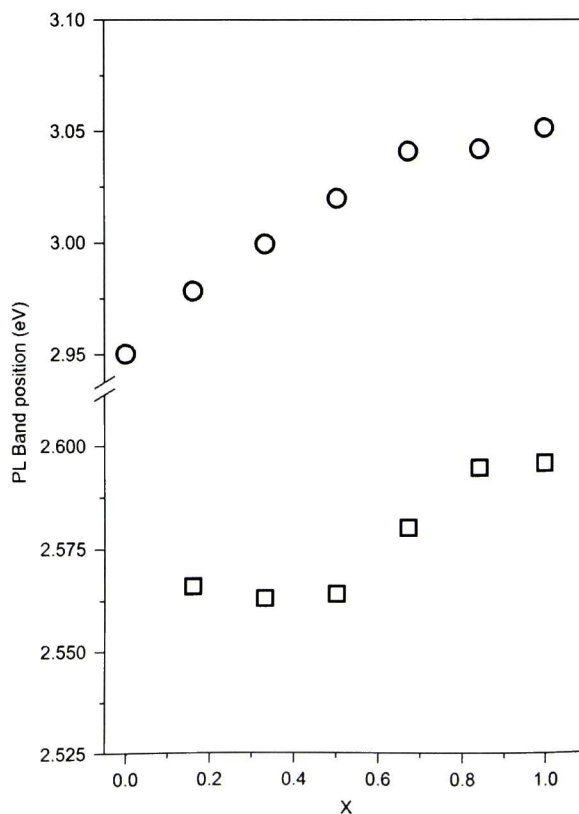


Fig. 6. PL band positions of the two main bands spectra of Fig. 3 of the samples of the mixed $(\text{CdO})_{1-x}-(\text{InO}_3)_{2x}$ system for all the x values studied.

4. Conclusions

From the mixture of simple precursor solutions of In_2O_3 and CdO , at different indium atomic concentrations, thin films of the mixed $(\text{CdO})_{1-x}(\text{InO}_{3/2})_x$ system were obtained in the entire $0 \leq x \leq 1$ range. CdO and In_2O_3 do not form a continuous solid solution, i.e., a $\text{Cd}_{(1-x)}\text{In}_x\text{O}_{(1+x/2)}$ compound. Instead, CdO , CdIn_2O_4 and In_2O_3 are formed in crystalline form, with the preferred formation of CdIn_2O_4 and the remaining material being segregated as CdO or In_2O_3 . However, in general, the material behaves as if it were a solid solution, as observed from the forbidden band gap energy and photoluminescence measurements. It is assumed that all the PL emission bands observed are related with defects to the band gap of the material.

Acknowledgements

This work was supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) under project CB-2007-01-83290. The authors also thank CONACYT for the fellowship awarded to Miguel A. Flores Mendoza (MSc). The authors wish to thank Quim. C.I. Zúñiga Romero, Joaquín Márquez Marín (MSc), and P. Rodríguez-Fragoso (MSc) for their technical assistance.

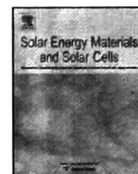
References

- [1] T.J. Coutts, D.L. Young, X. Li, W.P. Mulligan, X. Wu, J. Vac. Sci. Technol. 18 (2000) 2646.
- [2] G.J. Exarhos, X.-D. Zhou, Thin Solid Films 515 (2007) 7025.
- [3] D. Segev, S.-H. Wei, Phys. Rev. B 71 (2005) 125129.
- [4] G. Korotcencov, V. Brinzari, M. Ivanov, A. Cermeavski, J. Rodriguez, A. Cirera, A. Cornet, J. Morantre, Thin Solid Films 479 (2005) 38.
- [5] C.S. Ferekides, R. Mamazza, U. Balasubramanian, D.L. Morel, Thin Solid Films 480 (2005) 224.
- [6] J. Santos-Cruz, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, S. Jiménez-Sandoval, J. Márquez-Marín, O. Zelaya-Angel, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 90 (2006) 2272.
- [7] M. Epifani, S. Capone, R. Rella, P. Siciliano, L. Vasanelli, G. Faglia, P. Nelly, G. Sberveglieri, J. Sol-Gel Sci. Technol. 26 (2003) 741.
- [8] X. Chu, X. Liu, G. Meng, Mater. Res. Bull. 34 (1999) 693.
- [9] T. Chen, Q.J. Liu, Z.L. Zhou, Y.D. Wang, Sens. Actuators B 131 (2008) 301.
- [10] C. Emmanuel, S. Kanthimathi, R. Saibabu, K.M. Cherian, A. Ramesh, Curr. Sci. 88 (2005) 967.
- [11] B. Li, Y. Xie, M. Jing, G. Rong, Y. Tang, G. Zhang, Langmuir 22 (2006) 9380.
- [12] H.M. Ali, H.A. Mohamed, M.M. Wakkad, M.F. Hasaneen, Thin Solid Films 515 (2007) 3024.
- [13] A. Wang, J.R. Babcock, N.L. Eddleman, A.W. Metz, M.A. Lane, R. Ashi, V.P. Dravid, C.R. Kannewurf, A.J. Freeman, T.J. Marks, PNAS 98 (2001) 7113.
- [14] W.L. Wang, J.Y. Gao, K.J. Lao, D.L. Peng, S.R. Jiang, Mater. Lett. 13 (1992) 342.
- [15] M.D. Mahanubhav, L.A. Patil, Sens. Actuators B 128 (2007) 186.
- [16] A. Zebda, V. Stambouli, M. Labeau, C. Guiduci, J.P. Diard, B. Le Corre, Biosens. Bioelectron. 22 (2006) 178.
- [17] X. Dou, D. Shi, S. Liu, C. Peng, Sens. Actuators B 123 (2007) 114.
- [18] J. Santos Cruz, G. Torres Delgado, R. Castanedo Pérez, O. Jiménez Sandoval, S. Jiménez Sandoval, C.I. Zúñiga Romero, J. Márquez Marín, O. Zelaya Angel, Thin Solid Films 493 (2005) 83.
- [19] M.A. Flores, R. Castanedo, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 94 (2010) 80.
- [20] D.R. Kammler, B.J. Harder, N.W. Hrabe, N.M. McDonald, G.B. González, D.A. Penake, T.O. Mason, J. Am. Ceram. Soc. 85 (2002) 2345.
- [21] F.P. Koffyberg, Phys. Rev. B 13 (1976) 4470.
- [22] P.H. Jefferson, S.A. Hatfield, T.D. Veal, P.D.C. King, C.F. McConville, J. Zúñiga-Pérez, V. Muñoz-Sanjósé, Appl. Phys. Lett. 92 (2008) 022101.
- [23] D.M. Carballeda-Galicia, R. Castanedo-Pérez, O. Jiménez-Sandoval, S. Jiménez-Sandoval, G. Torres-Delgado, C.I. Zúñiga-Romero, Thin Solid Films 371 (2000) 105.
- [24] N. Ueda, H. Maeda, H. Hosono, H. Kawasoe, J. Appl. Phys. 84 (1998) 6174.
- [25] A.A. Dakhel, F.Z. Henari, Cryst. Res. Technol. 38 (2003) 979.
- [26] B.J. Zheng, J.S. Lian, L. Zhao, Q. Jiang, Appl. Surf. Sci. 256 (2010) 2910.
- [27] D. Ma, Z. Ye, L. Wang, J. Huang, B. Zhao, Mater. Lett. 58 (2003) 128.
- [28] K. Gurumurugan, C.D. Mangalaraj, Sa.K. Narayandass, K. Sekar, C.P. Girija Vallabhan, Semicond. Sci. Technol. 9 (1994) 1827.
- [29] B.S. Zhou, V.V. Volkov, Z.L. Wang, Chem. Mater. 11 (1999) 3037.
- [30] R. Ferro, J.A. Rodríguez, Phys. Status Solidi 220 (2000) 299.
- [31] T. Maruyama, K. Fukui, Jpn. J. App. Phys. 29 (1990) L1705.
- [32] P.M. Babu, G.V. Rao, P.S. Reddy, S. Uthanna, Mater. Lett. 60 (2006) 274.
- [33] F.F. Yang, L. Fang, S.F. Zhang, K.J. Liao, G.B. Liu, J.X. Dong, L. Li, G.Z. Fu, J. Cryst. Growth 297 (2006) 411.
- [34] Z. Guo, M. Li, J. Liu, Nanotechnology 19 (2008) 245611.
- [35] D.J. Seo, J. Korean Phys. Soc. 45 (2004) 1575.
- [36] X.C. Wu, J.M. Hong, Z.J. Han, Y.R. Tao, Chem. Phys. Lett. 373 (2003) 28.
- [37] H. Zhou, W. Cai, L. Zhang, Appl. Phys. Lett. 75 (4) (1999) 495.
- [38] D. Bai, Z. Zhang, L. Li, F. Xu, K. Yu, Cryst. Res. Technol. 45 (2010) 173.
- [39] S. Kaleemulla, A. Sivasankar Reddy, S. Uthanna, P. Sreedhara Reddy, J. Alloys Compd. 479 (2009) 589.



Contents lists available at ScienceDirect

Solar Energy Materials & Solar Cells

journal homepage: www.elsevier.com/locate/solmat

Structural, morphological, optical and electrical properties of CdTe films deposited by CSS under an argon–oxygen mixture and vacuum

M.A. Flores Mendoza^a, R. Castanedo Pérez^{a,*}, G. Torres Delgado^a, J. Márquez Marín^a, A. Cruz Orea^b, O. Zelaya Angel^b^a Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro, A.P. 1-798, Querétaro, Qro. 76001, Mexico^b Depto. de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, A.P. 07000, México, Mexico

ARTICLE INFO

Article history:

Received 31 August 2009

Received in revised form

14 July 2010

Accepted 22 July 2010

Keywords:

CdTe films

Close space sublimation

CSS

ABSTRACT

CdTe thin films were deposited by CSS at a pressure of 1 mbar, under different mixtures of argon and oxygen and in vacuum, on glass substrates. The samples were prepared under three source–substrate temperature conditions. The films were characterized by X-ray diffraction, UV–vis spectroscopy, SEM and two-probe resistivity. XRD patterns indicated that the films grown at low oxygen content and source temperature of 550 °C with substrate temperature of 400 °C showed a high preferential orientation in the (1 1 1) plane. The crystalline grain size was between 31 and 40 nm. The films had a direct band gap in the range 1.44–1.49 eV. SEM images showed higher aggregate sizes for the films deposited at higher temperatures and grain size decreases as oxygen content increases. The resistivity of the films was around $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

CdTe films are important because of their photovoltaic applications. Since CdTe has an ideal band gap energy of 1.45 eV and a high absorption coefficient ($6 \times 10^4 \text{ cm}^{-1}$ at 0.6 μm) [1], a very thin layer of CdTe is sufficient to absorb most of the incoming sunlight. Different techniques such as screen printing [2], close-spaced sublimation (CSS) [3–5], electrodeposition [6] and vacuum evaporation [7] have been used for the fabrication of CdTe films. However the highest efficiency small-area CdTe solar cells were obtained with CdTe deposited by CSS [8–10]. In order to increase efficiency with the enhancement of microstructure, homogeneity and density of CdTe different atmospheres have been used in the CSS process, such as helium [11], nitrogen [12], argon and oxygen [3,13].

In this work, optical, electrical and morphological properties of CdTe films grown on glass by CSS have been studied as a function of different growth parameters, such as three different source and substrate temperatures and six growth atmospheres (Ar–O₂ mixture and vacuum). The source–substrate temperatures and percentages of the mixture are within a wider range of values reported in the literature [3]. Higher percentages of oxygen in the Ar–O₂ mixture (25%, 50% and 100%) and lower source–substrate temperatures were studied.

2. Experimental details

CdTe films were deposited using the close-spaced sublimation system designed in our laboratory. The films were deposited on glass substrates under four different types of atmospheres: vacuum, argon, oxygen and argon–oxygen mixtures. The oxygen contents (X) in the mixture were 5%, 25% and 50%. First, the chamber was evacuated to a pressure of 1×10^{-5} mbar and when the gases were introduced to the system, the pressure was 1 mbar. The space between the source and the substrate was 9 mm. The CdTe powder was taken in a graphite container (source). Three sets of source–substrate temperatures were studied: 550–400, 600–500 and 650–600 °C. The deposition time was 4 min for all films.

X-ray diffraction (XRD) studies were carried out in a Rigaku D/max-2100 diffractometer (CoK α_1 radiation, 1.78899 Å), with a thin film attachment. Ultraviolet–visible (UV–vis) absorbance spectra of the films were measured on a Perkin-Elmer Lambda-2 spectrometer, in the 300–1100 nm wavelength range in order to obtain band gap energy of the films using the Tauc curves according to $(\alpha h\nu) = A(h\nu - E_g)^{1/2}$ for direct band semiconductors. Resistivity was measured by the two-probes method with a Hewlett Packard 4329A high resistance meter. Morphology of the films was obtained using a scanning electron microscope, Philips XL30-ESEM. Thickness of the films was measured with an optical microscope, Olympus BX60. All the characterizations were carried out at room temperature.

3. Results and discussion

Table 1 shows the average thickness of the films for the three sets of source–substrate temperatures. The films deposited in

* Corresponding author. Tel.: +52 442 211 99 02; fax: +52 442 211 99 38.

E-mail address: rcastanedo@qro.cinvestav.mx (R. Castanedo Pérez).

Table 1
Average thicknesses of the CdTe films deposited at different source–substrate temperatures under an argon–oxygen mixture and in vacuum. Deposition time of all films is 4 min.

Source temperature(°C)	Substrate temperature(°C)	Thickness (μm)	Rate of deposition (μm/min)	(Vacuum) Thickness (μm)
550	400	≈ 2.0	≈ 0.5	≈ 5.0
600	500	≈ 8.0	≈ 2.0	≈ 10.0
650	600	≈ 16.0	≈ 4.0	≈ 20.0

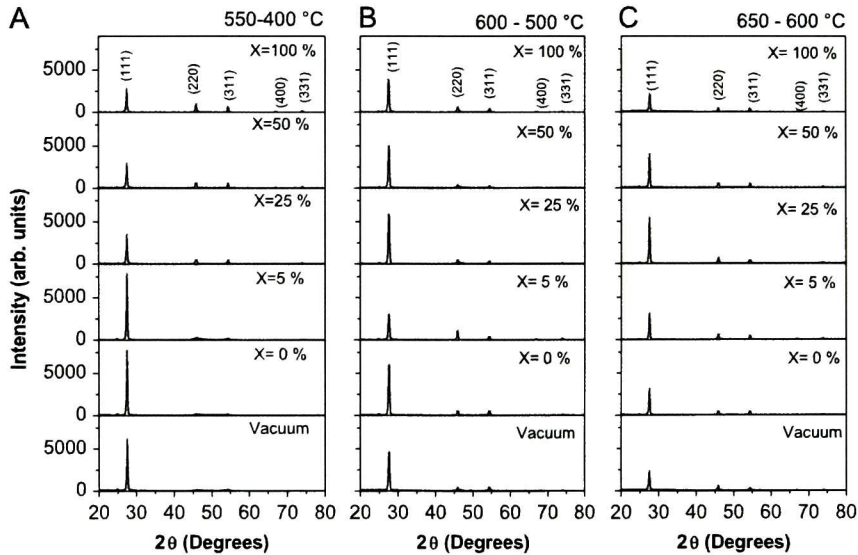


Fig. 1. XRD patterns of polycrystalline CdTe films deposited in different atmospheres (vacuum and different oxygen (X) and argon (100–X) percentage contents) at different temperature conditions. (A) $T_{\text{source}}=550$ °C and $T_{\text{sub}}=400$ °C, (B) $T_{\text{source}}=600$ °C and $T_{\text{sub}}=500$ °C and (C) $T_{\text{source}}=650$ °C and $T_{\text{sub}}=600$ °C.

vacuum show higher thicknesses than the films deposited in argon, oxygen and argon–oxygen mixture, where the latter films have nearly the same average thickness values. From Table 1, as expected, an increase can be seen in thickness when the source and substrate temperatures increase [4,5].

X-ray diffraction patterns of the films are shown in Fig. 1. All films are polycrystalline with cubic phase. Fig. 2 shows preferential orientation factor f , calculated using [3,11]

$$C_i = \frac{I_i/I_{0i}}{(1/N) \sum_{i=1}^N I_i/I_{0i}} \quad (1)$$

where C_i is the texture coefficient, I_i the intensity of a generic peak in the diffractogram, I_{0i} the intensity of a generic peak for a completely random sample [Joint Committee for Powder Diffraction Standard (JCPDS) value], and N the number of reflections considered in the analysis. We considered five main diffraction peaks. To analyze the preferential orientation of each sample as a whole, standard deviation of all the C_i values as compared to randomly oriented samples was used:

$$f = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (C_i - 1)^2}{N}} \quad (2)$$

Values of f are used to compare the degree of orientations between samples. If f equals 0, the grain orientation of a film sample is the same as that of the related powder sample and there is no preferred direction. Therefore, the f value indicates the preferred orientation level of thin film samples.

A preferential orientation is observed for the films deposited at low source–substrate temperatures, and in vacuum or low oxygen

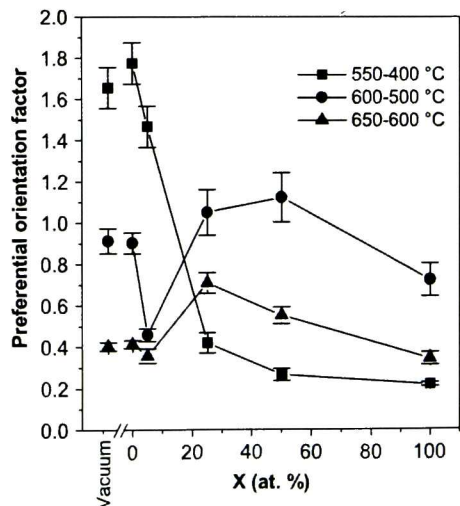


Fig. 2. Preferential orientation factor f of CdTe polycrystalline films deposited in different atmospheres (vacuum and different oxygen (X) and argon (100–X) percentage contents) at different temperature conditions. (A) $T_{\text{source}}=550$ °C and $T_{\text{sub}}=400$ °C, (B) $T_{\text{source}}=600$ °C and $T_{\text{sub}}=500$ °C and (C) $T_{\text{source}}=650$ °C and $T_{\text{sub}}=600$ °C.

contents (0% and 5%) as seen in Fig. 2. Starting from the C_i values calculated, the preferential orientation corresponds to the (1 1 1) plane. The preferential orientation decreases as the source–substrate

temperatures increase. This result is observed in other works reported in the literature [3–5]. Another fact observed in our films is that the preferential orientation in the (111) plane also

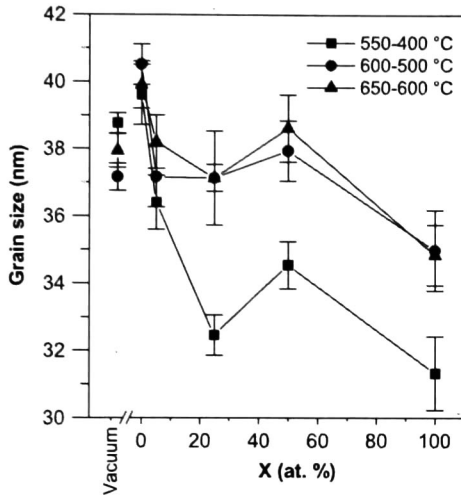


Fig. 3. Crystalline grain size of CdTe films deposited at different temperature conditions as a function of oxygen content, and in vacuum.

decreases for the films deposited at low source–substrate temperature as oxygen content increases [3].

Crystalline grain size is calculated using the full-width at half maximum (FWHM) of the main peak (111) and Scherrer's formula. Crystalline grain size of CdTe films deposited at different temperature conditions as a function of oxygen content and in vacuum is shown in Fig. 3. There is no noticeable change of the crystalline grain size in the deposition conditions studied; for all the films, the grain size is in the 30–40 nm range. However, a significant decrease of the crystalline grain size with oxygen content is observed for the films mainly deposited at low source–substrate temperatures.

Surface SEM micrographs of some representative CdTe films are shown in Fig. 4. From these images, it is observed that the morphology is mainly affected by the source–substrate temperatures. The CdTe films deposited at highest source–substrate temperature (650–600 °C) show higher aggregate size, which decreases as oxygen content increases. Fig. 5 shows the aggregate size of CdTe films deposited at different temperature conditions as a function of oxygen content (X), and in vacuum. Aggregate sizes between 0.5 and 10 μm are obtained on varying the growth conditions. From these images, a decrease of the aggregate size can be seen as the oxygen content increases.

Electrical resistivity values of the CdTe films are shown in Fig. 6. Resistivity (ρ) values do not show strong changes with the growth conditions, ρ is in the 4×10^6 – $7 \times 10^5 \Omega \text{cm}$ range. Lianghuan Feng et al. [3] reported low ρ values, around

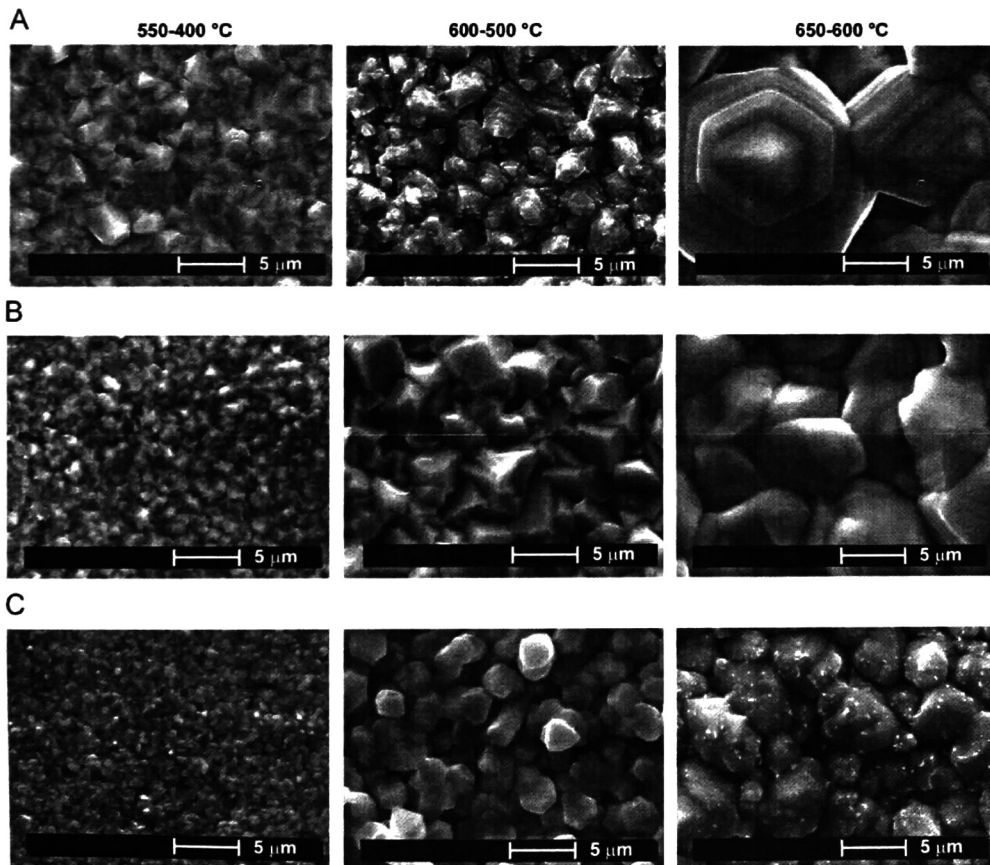


Fig. 4. SEM micrographs of CdTe films deposited at different temperature conditions as a function of oxygen content, and in vacuum. Films deposited in (A) vacuum, (B) argon (X=0%) and (C) oxygen (X=100%).

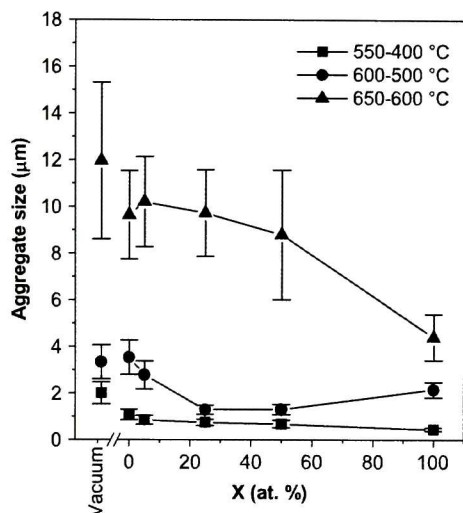


Fig. 5. Aggregate size of CdTe films deposited at different temperature conditions as a function of oxygen content (X), and in vacuum.

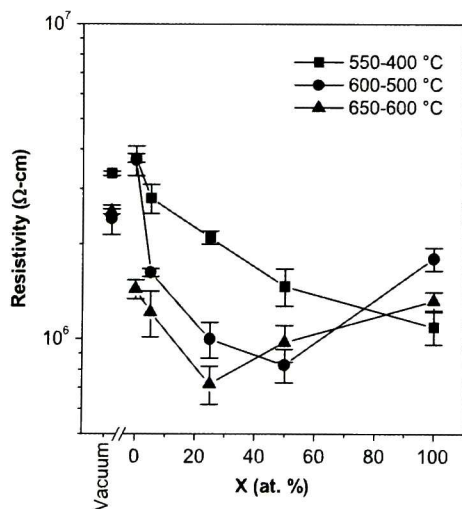


Fig. 6. Electrical resistivity of CdTe films deposited at different temperature conditions as a function of oxygen content, and in vacuum.

$10^4 \Omega \text{ cm}$; however these values are obtained for oxygen contents in the 9–15% range. Besides, we can generally see from Fig. 7 that the films grown at the highest source and substrate temperatures show lower resistivity values with respect to the ones grown at the lowest source and substrate temperatures, in accordance with data reported by Lianghuan Feng et al. [3].

Fig. 7 shows the direct band gap values for all films studied. The band gap values obtained are lower than those reported by Lianghuan Feng et al. [3] and generally lower band gap values are observed when source–substrate temperatures increase.

4. Conclusions

CdTe polycrystalline films with cubic phase are deposited in different atmospheres and at different source–substrate

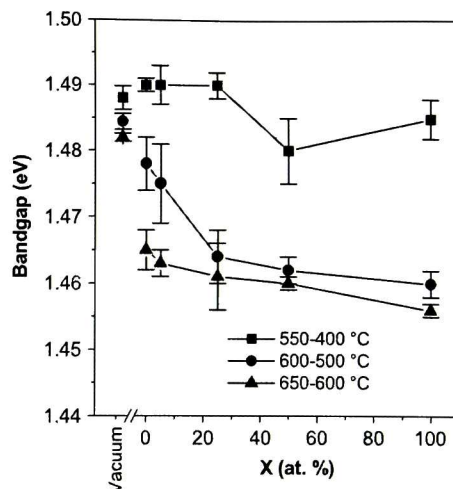


Fig. 7. Bandgap values of CdTe films deposited at different temperature conditions as a function of oxygen content, and in vacuum.

temperature values. The films deposited in vacuum and in low oxygen atmosphere and at low source and substrate temperatures show higher preferential orientation in the (111) plane. Morphology of the films is highly affected with source–substrate temperature than with oxygen content. The films grown at the highest source–substrate temperature show higher aggregate size. Lower aggregate size can be obtained as the oxygen content increases for the three sets of source–substrate temperatures studied. The films have a resistivity around $1 \times 10^6 \Omega \text{ cm}$.

Acknowledgements

The authors thank Quim. Cyntia I. Zúñiga Romero and Ing. José Eleazar Urbina Alvarez for their technical assistance. The authors also thank CONACyT for the M.Sci. fellowship awarded to Miguel A. Flores Mendoza.

References

- [1] D.M. Waters, D. Niles, T.A. Gessert, D. Albin, D.H. Rose, P. Sheldon, Surface analysis of CdTe after various pre-contact treatments, in: Proceedings of the second World Conference on Photovoltaic Solar Energy Conversion, European Commission, 1998, pp. 43–46.
- [2] H. Uda, H. Matsumoto, Y. Komatsu, A. Nakano, S. Ikegami, Interdiffusion of CdS and CdTe in screen-printed and sintered CdS, in: Proceedings of the 16th Photovoltaic Specialists Conference, San Diego, CA, 1982, IEEE, New York, 1982, 801 p.
- [3] Lianghuan Feng, Jingquan Zhang, Bing Li, Wei Cai, Yaping Cai, Lili Wu, Wei Li, Jiagui Zheng, Qiang Yan, Genpei Xia, Daolin Cai, The electrical, optical properties of CdTe polycrystalline thin films deposited under Ar–O₂ mixture atmosphere by close-spaced sublimation, *Thin Solid Films* 491 (2005) 104–109.
- [4] J. Luschnitz, K. Lakus-Wollny, A. Klein, W. Jaegermann, Growth regimens of CdTe deposited by close-spaced sublimation for application in thin film solar cells, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5814–5818.
- [5] S.N. Alamri, The growth of CdTe thin film by close space sublimation system, *Phys. Status Solidi A* 200 (2003) 352–360.
- [6] A.E. Rakhshani, Electrodeposited CdTe-optical properties, *J. Appl. Phys.* 81 (1997) 7988–7993.
- [7] S. Lalitha, R. Sathyamoorthy, S. Senthilarasu, A. Subbarayan, K. Natarajan, Characterization of CdTe thin film-dependence of structural and optical properties on temperature and thickness, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 82 (2004) 187–189.
- [8] J. Britt, C. Ferekides, Thin-film CdS/CdTe solar cell with 15.8% efficiency, *Appl. Phys. Lett.* 62 (1993) 2851–2852.
- [9] T. Aramoto, S. Kumazawa, H. Higuchi, T. Arita, S. Shibutani, T. Nishio, J. Nakajima, M. Tsuji, A. Hanafusa, T. Hibino, K. Omura, H. Ohyama,

- M. Murozono, 16.0% Efficient thin-film CdS/CdTe solar cells, *Jpn. J. Appl. Phys.* 36 (1997) 6304–6305.
- [10] X. Wu, J.C. Keane, R.G. Dhere, C. DeHart, A. Duda, T.A. Gessert, S. Asher, D.H. Levi, P. Sheldon, 16.5% Efficient CdS/CdTe polycrystalline thin-film solar cell, in: *Proceedings of the 17th European PVSEC*, 22–26 October 2001, Munich, Germany, 2001, pp. 995–1000.
- [11] H.R. Moutinho, F.S. Hasson, F. Abulfotuh, L.L. Kazmerski, Investigation of polycrystalline CdTe thin films deposited by physical vapor deposition, close-spaced sublimation, and sputtering, *J. Vac. Sci. Technol. A: Vac. Surf. Films* 13 (1995) 2877–2883.
- [12] J.D. Major, Y.Y. Proskuryakov, K. Durose, S. Green, Nucleation of CdTe thin films deposited by close-space sublimation under a nitrogen ambient, *Thin Solid Films* 515 (2007) 5828–5832.
- [13] M.E. Hernández Torres, R. Silva González, G. Casarrubias Segura, J.M. Gracia Jiménez, SEM, EDS, PL and absorbance study of CdTe thin films grown by CSS method, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 90 (2006) 2241–2247.

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DEL C. MIGUEL ANGEL FLORES MENDOZA TITULADA: "ESTUDIO Y OBTENCIÓN DE ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES Y TELURURO DE CADMIO PARA APLICACIÓN EN CELDAS SOLARES", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS DIECISIETE DIAS DEL MES DE DICIEMBRE DE 2010.



DR. JOSÉ SANTOS CRUZ



DR. ORLANDO ZELAYA ÁNGEL



DR. YURI V. VOROBIEV



DR. GERARDO TORRES DELGADO



DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0010047