

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

UNIDAD QUERÉTARO

Óxidos conductores transparentes de los sistemas Cd-In-O y
Cd-Sn-O para celdas solares, TCO/CdS/CdTe/Contacto metálico

Tesis que presenta

Carolina Janani Diliegros Godines

para obtener el Grado de

Doctora en Ciencias

en la Especialidad de

Materiales

**CINVESTAV
IPN
ADQUISICION
LIBROS**

Directora de la Tesis:
Dra. Rebeca Castanedo Pérez

Santiago de Querétaro, Qro.

Diciembre de 2014

CLASIF.. CQ 00244
ADQUIS.. CQ-239-331
FECHA: 22-October-2015
PROCED.. Don=2015
\$ _____

ID : 224317-1001

AGRADECIMIENTOS

- Agradezco a mis padres y hermanos, por el apoyo incondicional que siempre me han otorgado y la confianza que han depositado en mí.
- A la Dra. Rebeca Castanedo Pérez, por darme la oportunidad de trabajar junto ella, por guiarme e instruirme en mi formación como investigadora y sobre todo por el respeto y amistad que me otorgó.
- A Francisco quien me ha apoyado y motivado tanto científica como personalmente.
- Gracias al CONACyT por el apoyo que me otorgó durante el programa de posgrado.
- A mis compañeros de generación por brindarme su amistad durante estos años.
- Gracias al CINVESTAV por albergarme durante mi formación como doctora en ciencias.
- Gracias a mi comité sinodal: Dr. José Santos Cruz, Dr. Orlando Zelaya ángel, Dr. Gerardo Torres delgado y Dr. Arturo Mendoza Galván, por sus contribuciones a este trabajo de tesis.
- A todo el personal académico y compañeros del CINVESTAV por su aportación, ya que contribuyeron en este proyecto de tesis. En especial a la M. en C. Cyntia Zúñiga Romero y al Dr. Joaquín Márquez Marín.
- Agradezco el apoyo de los recursos derivados de los proyectos de la Secretaría de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal proyecto num.: 258/2012, del Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología bajo el proyecto Fomix-Qro #199228, y al CeMIE-Sol PY-207450/25.

CONTENIDO GENERAL

AGRADECIMIENTOS.....	i
CONTENIDO GENERAL	iii
LISTA DE FIGURAS	vii
LISTA DE TABLAS	xiii
RESUMEN	xv
ABSTRACT	xvii
Capítulo 1. INTRODUCCIÓN.....	1
Capítulo 2. ANTECEDENTES	5
2.1 Óxidos conductores transparentes.....	5
2.2 Estanato de cadmio	6
2.3 Sol-Gel.....	8
2.3.1 Método de inmersión-remoción	9
2.4 Celdas solares basadas en CdS/CdTe	10
2.5 Métodos de caracterización.....	11
2.5.1 Propiedades estructurales.....	11
2.5.1.1 Cálculo de tamaño de cristalito.....	11
2.5.2 Propiedades eléctricas	12
2.5.3 Propiedades ópticas.....	13
2.5.3.1 Cálculo de ancho de banda prohibida.....	13
2.5.3.2 Efecto Moss-Burstein	15
2.5.3.3 Espectroscopia elipsométrica	16
2.5.4 Propiedades mecánicas	21
2.5.4.1 Nanoindentación	21
Capítulo 3. OBJETIVOS	27
3.1 Objetivo general.....	27
3.2 Objetivos particulares.....	27
Capítulo 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	29
4.1 Obtención de materiales.....	29
4.1.1 Películas delgadas de CdO, In_2O_3 , $CdIn_2O_4$	29
4.1.2 Películas delgadas de CdO:Sn.....	31
4.1.3 Películas del sistema Cd-Sn-O: mezcla de las soluciones CdO y SnO_2	33
4.1.4 Optimización de películas delgadas de Cd_2SnO_4 para su uso como TCO	34

4.1.5	<i>Construcción de celda tipo TCO/CdS/CdTe/contacto metálico</i>	35
4.2	Caracterización de películas delgadas	37
4.2.1	<i>Caracterización estructural</i>	37
4.2.1.1	Difracción de rayos-X.....	37
4.2.1.2	Microscopía de Fuerza Atómica	37
4.2.1.3	Espectroscopia de Dispersión de Electrones	37
4.2.1.4	Microscopía de Transmisión de Electrones.....	37
4.2.1.5	Perfilometría.....	38
4.2.2	<i>Caracterización eléctrica</i>	38
4.2.3	<i>Caracterización óptica</i>	38
4.2.3.1	UV-Vis y UV-Vis-NIR.....	38
4.2.3.2	Elipsometría.....	39
4.2.4	<i>Caracterización J-V</i>	39
4.2.5	<i>Caracterización nanomecánica</i>	40
Capítulo 5.	ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS	41
5.1	PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DE In_2O_3, CdIn_2O_4 Y CdO	41
5.1.1	<i>Modelado de espectros de transmitancia, reflexión y elipsometría</i>	41
5.1.1.1	Películas de óxido de indio.....	41
5.1.1.2	Películas de indato de cadmio.....	47
5.1.1.3	Películas de óxido de cadmio.....	51
5.1.2	<i>Constantes ópticas: índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k)</i>	53
5.1.2.1	n y k de películas de óxido de indio	54
5.1.2.2	n y k de películas de indato de cadmio	55
5.1.2.3	n y k de películas de óxido de cadmio	56
5.2	PELÍCULAS DE $\text{CdO}:\text{Sn}$	58
5.2.1	<i>Propiedades estructurales</i>	58
5.2.2	<i>Propiedades eléctricas</i>	65
5.2.3	<i>Propiedades ópticas</i>	67
5.3	PELÍCULAS DEL SISTEMA Cd-Sn-O: MEZCLA DE SOLUCIONES DE CdO Y SnO_2	68
5.3.1	<i>Propiedades estructurales</i>	68
5.3.2	<i>Composición química</i>	74
5.3.3	<i>Propiedades eléctricas</i>	75
5.3.4	<i>Propiedades ópticas</i>	77
5.3.5	<i>Construcción de celda tipo TCO/CdS/CdTe/Contacto metálico</i>	78

5.3.6	<i>Propiedades mecánicas</i>	79
5.3.6.1	Pruebas de nanoindentación	79
5.3.6.2	Pruebas de desgaste y fricción	84
5.4	OPTIMIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE Cd₂SnO₄ PARA SU USO COMO TCO	90
5.4.1	<i>Efecto de la temperatura de tratamiento térmico posterior y substrato en atmósfera de vacío y Ar/CdS</i>	90
5.4.1.1	Propiedades estructurales	91
5.4.1.2	Propiedades eléctricas	94
5.4.2	<i>Efecto de la temperatura de tratamiento térmico posterior en atmósfera Ar/CdS, en películas de Cd₂SnO₄/cuarzo</i>	96
5.4.2.1	Propiedades estructurales	96
5.4.2.2	Propiedades eléctricas	98
5.4.2.3	Propiedades ópticas	99
Capítulo 6.	CONCLUSIONES	101
6.1	PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DE In ₂ O ₃ , CdIn ₂ O ₄ Y CdO	101
6.2	PELÍCULAS DE CdO:Sn	101
6.3	PELÍCULAS DEL SISTEMA Cd-Sn-O: MEZCLA DE SOLUCIONES DE CdO Y SnO ₂	102
6.4	OPTIMIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE Cd ₂ SnO ₄ PARA SU USO COMO TCO	103
Capítulo 7.	PERSPECTIVA DE TRABAJO FUTURO	105
Capítulo 8.	BIBLIOGRAFÍA	107
	LISTA DE ARTÍCULOS PUBLICADOS	113

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Estructura cúbica tipo espinela del Cd_2SnO_4	6
Figura 2. Dibujo esquemático de la configuración de una celda solar basada en CdTe.	10
Figura 3. Transición de electrones de la banda de conducción a la banda de valencia.....	14
Figura 4. Esquema de la estructura de bandas en el cual se muestra el efecto Moss-Burstein.	16
Figura 5. <i>Cambio de estado de polarización por reflexión.</i>	17
Figura 6. Ilustración esquemática de datos carga-desplazamiento mostrando los parámetros importantes obtenidos experimentalmente.	22
Figura 7. Esquema de parámetros tomados desde el ensayo de nanoindentación durante la carga y después de la carga.	23
Figura 8. Equipo de inmersión-remoción.	29
Figura 9. Esquema de celda solar fabricada en este trabajo, utilizando una película de Cd_2SnO_4 obtenida por sol-gel.....	35
Figura 10. Modelo multicapa usado para ajustar los espectros de las películas de In_2O_3 constituidas de 6 recubrimientos. Las capas de color verde indican solamente material de óxido de indio, mientras que las capas moradas indican combinación de espacio vacío y material de óxido de indio. El espesor de cada capa está indicado en la figura.....	42
Figura 11. Imagen de SEM de la sección transversal de una película de In_2O_3	42
Figura 12. Espectros de a) transmitancia, b) reflexión, c) Ψ y d) Δ de las películas de óxido de indio de 6 recubrimientos. La línea azul muestra el espectro obtenido experimentalmente y la línea roja muestra el espectro calculado usando el software FilmWizard. Los cuatro espectros fueron ajustados de manera simultánea. La línea vertical punteada en los espectros Δ y Ψ muestra el valor de energía de banda prohibida.....	44
Figura 13. Modelo multicapa usado para modelar los espectros de las películas de In_2O_3 de un recubrimiento.	45
Figura 14. Espectros de a) transmitancia, b) reflexión, c) Ψ y d) Δ de las películas de óxido de indio de 1 recubrimiento. La línea azul muestra el espectro obtenido experimentalmente y la línea roja muestra el espectro calculado usando el software FilmWizard. Los cuatro espectros fueron ajustados de manera simultánea. La línea vertical punteada en los espectros Δ y Ψ muestra el valor de energía de banda prohibida.....	46
Figura 15. Modelo multicapa usado para ajustar los espectros de las películas de CdIn_2O_4 de 6 recubrimientos. Las capas color verde indican solamente material de indato de	

	cadmio, mientras que las capas moradas indican combinación de espacio vacío y material de indato de cadmio. el espesor de cada capa está indicado en la figura...47
Figura 16.	Espectros de a) transmitancia, b) reflexión, c) Ψ y d) Δ de las películas de indato de cadmio de 6 recubrimientos. La línea azul muestra el espectro obtenido experimentalmente y la línea roja muestra el espectro calculado usando el software FilmWizard. Los cuatro espectros fueron ajustados de manera simultánea. La línea vertical punteada en los espectros Δ y Ψ muestra el valor de energía de banda prohibida.48
Figura 17.	Imagen de SEM en sección transversal de una película de $CdIn_2O_4$ compuesta de 6 recubrimientos en donde se puede observar el acomodo multicapa de la película.49
Figura 18.	Espectros de a) transmitancia, b) reflexión, c) Ψ y d) Δ de las películas de indato de cadmio de 1 recubrimiento. La línea azul muestra el espectro obtenido experimentalmente y la línea roja muestra el espectro calculado usando el software FilmWizard. Los cuatro espectros fueron ajustados de manera simultánea. La línea vertical punteada en los espectros Δ y Ψ muestra el valor de energía de banda prohibida.50
Figura 19.	Imagen de topografía de AFM de una película de CdO en donde se puede observar la superficie del material.....51
Figura 20.	Imagen de SEM de la sección transversal de una película de CdO de seis recubrimientos.....52
Figura 21.	Modelo usado para modelar los espectros de las películas de CdO de 6 recubrimientos. La capa color verde indican material de óxido de cadmio, la capa azul es la rugosidad del material. El espesor de cada capa está indicado en la figura.52
Figura 22.	Espectros de a) transmitancia y reflexión, b) Ψ y Δ de las películas de óxido de cadmio de 6 recubrimientos. En a) la línea roja y verde muestra el espectro obtenido experimentalmente de T y R, respectivamente, y los puntos azules y rojos muestran el espectro calculado usando el software FilmWizard. En b) la línea azul y verde muestra el espectro obtenido experimentalmente de Δ y Ψ , respectivamente, y la línea rosa y morada muestra el espectro calculado. Los cuatro espectros fueron ajustados de manera simultánea.....53
Figura 23.	Valores de las constantes ópticas n (línea roja) y k (línea azul) para las películas de óxido de indio de a) un recubrimiento y b) seis recubrimientos.54
Figura 24.	Valores de las constantes ópticas n (línea roja) y k (línea azul) para las películas de indato de cadmio de a) un recubrimiento y b) seis recubrimientos.56
Figura 25.	Valores de las constantes ópticas n (línea roja) y k (línea azul) para las películas de óxido de cadmio de seis recubrimientos.....57

Figura 26. a) Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de CdO impurificadas con Sn sinterizadas a 550°C, b) coeficiente de textura para todos los planos de las películas de CdO y CdO:Sn.	59
Figura 27. Imagen de TEM de una película crecida con 10 %at. de Sn, en la cual se observan cristalitas de CdO de diámetro promedio de $\sim 11 \pm 2$ nm. La figura insertada muestra el patrón de difracción de electrones de la película en la cual se identifica la fase cúbica del CdO.....	60
Figura 28. Posición 2θ de la distancia interplanar (111) para todas las películas únicamente sinterizadas a $T_s=550^\circ\text{C}$	61
Figura 29. Tamaño de cristalito en función del contenido de estaño presente en la solución precursora, para películas con (■) y sin tratamiento térmico (●) en atmósfera forming gas.	63
Figura 30. Imágenes de topografía por AFM de las películas de CdO impurificadas con Sn al a) 0 %at, b) 1 %at., c) 5 %at y d) 10 %at., sinterizadas a 550°C.	64
Figura 31. a) Resistividad, b) concentración de portadores de carga y c) movilidad de las películas en función del contenido de estaño, para películas con (■) y sin (●) tratamiento térmico en forming gas.	66
Figura 32. Espectros de transmitancia para a) películas sinterizadas ($T_s=550^\circ\text{C}$), b) películas con el menor valor de resistividad (1 %at.) con y sin tratamiento térmico en forming gas, así como del sustrato usado (vidrio). c) Valores de energía de banda prohibida para todas las películas.	67
Figura 33. Patrones de difracción de rayos X de películas a diferentes porcentajes atómicas de Sn (X) en solución a) únicamente sinterizadas (T_s), b) con tratamiento posterior en atmósfera de vacío (VA) y c) en forming gas (FG). En la parte inferior de cada figura se muestran el patrón de difracción de polvos de a) CdO, b) Cd_2SnO_4 y c) CdSnO_3	71
Figura 34. Espesor de las películas del sistema Cd-Sn-O en función del contenido de estaño en solución.	72
Figura 35. Tamaño de cristalito de las películas sinterizadas (T_s) y tratadas térmicamente en atmósfera de vacío (VA) y forming gas (FG) en función del contenido de Sn en solución.....	73
Figura 36. a) Resistividad, b) concentración de portadores de carga y c) movilidad de las películas en función del contenido de estaño, para las películas sinterizadas (T_s) y tratadas térmicamente en atmósfera controlada de vacío (VA) y forming gas (FG). 76	
Figura 37. Espectros de transmitancia de las películas a) con diferentes concentraciones atómicas de Sn únicamente sinterizadas y b) de Cd_2SnO_4 obtenidas a $X=29$ %at., con los tres diferentes tratamientos térmicos. c) Valores de energía de banda	

prohibida (E_{gap}) de las películas sinterizadas (Ts) y tratadas en atmósfera controlada de vacío (VA) y forming gas (FG) en función del contenido de Sn en solución.....	77
Figura 38. Densidad de corriente versus voltaje bajo condiciones estándar de iluminación de una celda solar Au/Cu ₂ Te/CdTe/CdS/Cd ₂ SnO ₄ /vidrio. Dentro de la gráfica se encuentran los parámetros de la celda.....	79
Figura 39. Curvas carga versus profundidad de penetración de películas del sistema Cd-Sn-O a diferentes contenidos de Sn, X=0 %at., 16 %at., 29 %at, 40 %at. y 100 %at.....	80
Figura 40. a) Dureza y b) módulo de elasticidad en función del contenido de estaño. Las flechas indican los valores de dureza y módulo de elasticidad de las películas de CdO y SnO ₂ . b) se muestran los valores de módulo de elasticidad calculados usando el método de Oliver y Pharr y el método de Zhuo y Prorok.....	82
Figura 41. a) Patrón de difracción de rayos X alrededor del pico principal (311) del Cd ₂ SnO ₄ y b) perfiles de profundidad de los ensayos de desgaste para las películas a X=16 %at, 25 %at. y 29 %at.....	85
Figura 42. a) Coeficiente de fricción y b) tasa de desgaste en función del número de ciclos de rayado para todas las películas.....	86
Figura 43. Rugosidad promedio en función del número de ciclos para todas las películas. ..	88
Figura 44. Imágenes de topografía por AFM de películas con a) X=16 %at. de Sn y b) 29 %at. de Sn.....	89
Figura 45. Arreglo experimental de los tratamientos en atmósfera de Ar/CdS.....	90
Figura 46. Patrones de difracción de rayos X de películas de estannato de cadmio tratadas térmicamente en atmósfera de a) vacío y b) Ar/CdS, a temperaturas de 450°C, 500°C, 550°C, 600°C y 650°C. Al fondo de la imágenes e muestra el patrón de difracción de las películas sin tratamientos térmicos (Ts=550°C).....	92
Figura 47. Valores de la razón Cd/Sn conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico en atmósfera de vacío y Ar/CdS.	94
Figura 48. a) Resistividad, b) concentración de portadores de carga y c) movilidad función de la temperatura de tratamiento térmico (Ta), para las películas tratadas en atmósfera de vacío (■) y Ar/CdS (●). La gráfica insertada en a) muestra la resistencia de cuadro en función de Ta para todas las películas.	95
Figura 49. a) Patrones de difracción de rayos X y b) tamaño de cristalito como función de la temperatura de tratamiento térmico (Ta), para las películas tratadas en atmósfera de Ar/CdS y depositadas sobre sustrato de cuarzo. La gráfica insertada en b) muestra el espesor en función de Ta.....	97
Figura 50. Imágenes de topografía por AFM de películas de Cd ₂ SnO ₄ tratadas térmicamente en atmósfera de Ar/CdS a) a 600°C y b) 650°C.	98
Figura 51. a) Resistividad, b) concentración de portadores de carga y c) movilidad en función de la temperatura de tratamiento térmico (Ta), para las películas tratadas en	

atmósfera Ar/CdS. Los valores agregados con flechas en a) muestra la resistencia de cuadro. 99

Figura 52. a) Espectros de transmitancia de las películas tratadas en atmósfera Ar/CdS a diferentes temperaturas (T_a), b) valores de energía de banda prohibida (E_{gap}) de las películas tratadas en atmósfera Ar/CdS en función de la temperatura (T_a)..... 100

LISTA DE TABLAS

Tabla 1. Compuestos y proporciones molares utilizadas en las soluciones precursoras de CdO y In ₂ O ₃	30
Tabla 2. Proporciones molares de los reactivos utilizados para la obtención de la solución precursora simple de óxido de estaño.	32
Tabla 3. Proporciones molares de los reactivos utilizados en la obtención de películas de CdS por la técnica de baño químico.....	35
Tabla 4. Valores de FWHM de los picos de difracción, correspondientes a los planos (111), (200) y (220) de las películas de CdO impurificadas con Sn, únicamente sinterizadas en aire.	62
Tabla 5. Razón Cd/Sn, en solución, en películas sinterizadas (Ts) y tratadas térmicamente en vacío (VA) y forming gas (FG).....	74

RESUMEN

En este trabajo se estudian las propiedades ópticas de películas delgadas de In_2O_3 , CdIn_2O_4 y CdO depositadas por la técnica de sol-gel, usando transmisión (T), reflexión (R) y espectroscopia elipsométrica (SE). Los datos de R, T y SE fueron analizados simultáneamente usando un modelo multicapa en el cual se incluyen interfaces entre capas y rugosidad. El análisis da como resultado el espesor de cada capa, interfaces, rugosidad y el índice de refracción complejo ($N=n+ik$). Se mostró que la microestructura de las películas de In_2O_3 y CdIn_2O_4 da como resultado un valor bajo de N. Sin embargo, para las películas de CdO los valores de N son comparables con los reportados en la literatura.

Las películas de CdO impurificadas con Sn hasta el 10% at. en solución fueron obtenidas por el método de sol-gel. La solución precursora fue preparada a partir de las soluciones de CdO y SnO_2 . El impurificante da lugar a la disminución del tamaño de cristalito. La menor resistividad de $5.7 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ fue obtenida para las películas con 1 %at. de Sn con tratamiento térmico en forming gas y $T > 75\%$. Se estudiaron películas del sistema Cd-Sn-O con porcentaje atómico de Sn hasta del 40 %. Los difractogramas de rayos X muestran tres tipos de películas: i) para $X < 29$ las películas están constituidas de cristales de $\text{CdO} + \text{Cd}_2\text{SnO}_4$, ii) para $X = 29$ at% y $X = 33$ at%, se obtuvieron películas policristalinas de Cd_2SnO_4 , y iii) para $X > 33$ at%, las películas están formadas por cristales de $\text{Cd}_2\text{SnO}_4 + \text{CdSnO}_3$. Las películas de Cd_2SnO_4 con tratamiento térmico en vacío son las que presentan el mínimo de resistividad, de $2 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ y $T \sim 85\%$. Como prueba de la calidad de estas películas como electrodos transparentes, se construyó una celda solar con estructura $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{Te}/\text{CdTe}/\text{CdS}/\text{Cd}_2\text{SnO}_4/\text{vidrio}$ obteniendo una eficiencia promedio de 10.7%. Se realizó la optimización de películas de Cd_2SnO_4 , éstas fueron depositadas sobre cuarzo y con tratamiento térmico posterior en atmósfera de Ar/CdS a temperaturas de 600°C y 650°C las cuales dieron como resultado las mejores características

para su aplicación como electrodo transparente, $\rho \sim 6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$, $T > 90\%$ y energía de banda prohibida 3.44 eV.

Se estudiaron las propiedades mecánicas y tribológicas de las películas del sistema Cd-Sn-O. Se observó un incremento en el módulo de elasticidad de 50 GPa para películas de CdO+Cd₂SnO₄ a 90 GPa para películas de Cd₂SnO₄. La película con mayor dureza fue la de Cd₂SnO₄ con $H=5.7$ GPa, la cual es comparable con lo reportado para películas de ITO.

ABSTRACT

In this work are studied the optical properties of CdO, In₂O₃ and CdIn₂O₄ deposited by sol-gel technique, using normal incidence transmittance (T), reflectance (R) and spectroscopic ellipsometry (SE). The *R*, *T* and SE data were simultaneously analyzed with a multilayered model including interfaces between layers and roughness. The analysis provides the thicknesses of layers, interfaces, and roughness as well as the layer complex refractive index ($N=n+ik$). It was found that the microstructure of the In₂O₃ and CdIn₂O₄ films gives low values of *N*. However, for the CdO films the values of *N* are comparable with those reported in the literature.

CdO:Sn films up to 10 at%., were deposited by sol-gel. The precursor solution was prepared mixing CdO and SnO₂ solutions. The doping provokes a decrease of the average crystallite. The minimum resistivity value of 5.7×10^{-4} Ω-cm was for the films at 1 at.% of tin and thermal treatment in forming gas atmosphere and *T* > 75%. Thin films of the Cd-Sn-O system with tin atomic percent up to 40 were studied. X-ray diffraction patterns show three types of films: i) for *X* < 29 at%, the films were constituted of CdO+Cd₂SnO₄ crystals, ii) for *X* = 29 at% and *X* = 33 at%, Cd₂SnO₄ polycrystalline thin films were obtained, and iii) for *X* > 33 at%, Cd₂SnO₄+CdSnO₃ crystals were formed. A minimum resistivity value was around 2×10^{-3} Ω-cm and *T* ~ 85 for Cd₂SnO₄ films. As a test of the quality of these films as transparent electrodes, Au/Cu₂Te/CdTe/CdS/Cd₂SnO₄/glass solar cells were obtained with average efficiency of 10.7%.

The mechanical and tribological properties of the thin films of the system Cd-Sn-O were studied. The elastic modulus shown an increment from 50 GPa, for CdO+Cd₂SnO₄ films, to 90 GPa, for Cd₂SnO₄ films, while the hardest coating was the Cd₂SnO₄ film with *H* = 5.7 GPa, comparable to the hardness and elastic modulus reported for ITO films.

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad la fabricación de películas delgadas de óxidos ternarios con estructura cristalina tipo espinela, tales como el Zn_2SnO_4 , $CdIn_2O_4$, $MgIn_2O_4$ y Cd_2SnO_4 , han recibido gran interés debido a su uso como electrodos transparentes en dispositivos fotovoltaicos, dispositivos electrocrómicos y electrodos en celdas solares foto-electroquímicas entre otros [1-4]. Estos óxidos tienen una baja resistividad eléctrica, alta concentración de portadores de carga y alta transmitancia en la región visible del espectro solar.

En particular, el Cd_2SnO_4 depositado por la técnica de erosión catódica ha sido usado como óxido conductor transparente (TCO, por sus siglas en inglés) en una celda solar policristalina basada en CdTe con una eficiencia total de 16.5% [2]. Debido a esta ventaja, se ha estudiado el estanato de cadmio con diversos métodos de depósito, como rocío pirolítico [5, 6, 9,10], depósito por láser pulsado [11], erosión catódica [8, 12-15], entre otros para mejorar su aplicación como TCO.

Sin embargo en la literatura sólo existen dos estudios en los cuales se usa la técnica por sol-gel, utilizando el método de inmersión-remoción para obtener películas delgadas de estanato de cadmio. Es importante señalar que en estos trabajos es necesario someter a las películas a tratamientos térmicos a temperaturas entre 600°C y 700°C para lograr obtener películas únicamente constituidas de Cd_2SnO_4 [16, 17].

La técnica de sol gel ofrece diversas ventajas sobre otras técnicas, entre las que destaca ser una técnica de fácil escalamiento a nivel industrial, además de ser sencilla y económica. En particular para depósito de películas que contienen cadmio por el método de sol-gel, a diferencia de otros métodos, no se usan compuestos volátiles.

El grupo de trabajo en el que se desarrolló esta tesis tiene amplia experiencia en la obtención y aplicación en celdas solares de óxidos conductores transparentes [18]. En donde el óxido estudiado recientemente es el CdIn_2O_4 , el cual fue usado en una celda solar $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{Te}/\text{CdTe}/\text{CdIn}_2\text{O}_4/\text{vidrio}$ con eficiencia de 12.1% [18].

En este trabajo de tesis se estudiaron las propiedades ópticas de películas de CdIn_2O_4 . Así también se obtuvieron y estudiaron las propiedades estructurales, ópticas, eléctricas y mecánicas de las películas del sistema Cd-Sn-O y se realizó la optimización del Cd_2SnO_4 para su uso como TCO.

En el capítulo 2 se presentan los antecedentes del estudio realizado al estannato de cadmio entorno a su aplicación como TCO. Así también se presentan los principios básicos de las técnicas de estudio utilizadas en este trabajo. El capítulo 3 contiene los objetivos de la tesis. En el capítulo 4 se detalla el desarrollo experimental para la obtención de las soluciones precursoras usadas para obtener películas de CdIn_2O_4 y del sistema Cd-Sn-O, así como las condiciones y equipos usados para la caracterización estructural, óptica, eléctrica y mecánica.

En el capítulo 5 se presentan los resultados y discusión de los mismos. Este capítulo está dividido en 4 partes, la primera sección (5.1) corresponde a los resultados del estudio de las propiedades ópticas de las películas de In_2O_3 , CdIn_2O_4 y CdO . La sección 5.2 corresponde a los resultados de películas de óxido de cadmio impurificadas con Sn hasta el 10 %at. En la sección 5.3 se muestran los resultados de la caracterización de las películas del sistema Cd-Sn-O, bajo diferentes tratamientos térmicos y con porcentaje de Sn hasta del 40 %at.. Así también se presentan los resultados obtenidos de una celda del tipo TCO/CdS/CdTe/Contacto metálico utilizando como TCO, el Cd_2SnO_4 obtenido en este trabajo de tesis. En la sección 5.4 se muestra la optimización de las películas de Cd_2SnO_4 , el cual

se divide en dos partes. La primer parte muestra el comportamiento y características del estanato de cadmio sometido a tratamientos térmicos posteriores en atmósfera de vacío y Ar/CdS a temperaturas desde 450°C hasta 650°C y sobre substrato de vidrio y cuarzo, dependiendo de la temperatura usada. La segunda parte se enfoca en el estudio del estanato de cadmio en atmósfera de Ar/CdS sobre substrato de cuarzo a temperaturas de hasta de 650°C.

El capítulo 6 corresponde a las conclusiones alcanzadas para cada sistema estudiado. Finalmente se muestran las perspectivas a futuro del trabajo de investigación, las publicaciones derivadas del mismo y los trabajos presentados en congresos internacionales.

Capítulo 2. ANTECEDENTES

2.1 Óxidos conductores transparentes

Los óxidos conductores transparentes (TCO, por sus siglas en inglés) han sido investigados por muchos años debido a sus propiedades ópticas, eléctricas y estructurales. Los TCO's son excelentes conductores eléctricos debido a defectos intrínsecos (vacancias de oxígeno o metales intersticiales) o debido a impurificantes extrínsecos (metales con altas valencias) [7].

En la actualidad el desarrollo de la tecnología solar depende en gran medida de alcanzar valores adecuados en las propiedades eléctricas de películas delgadas de óxidos transparentes sin detrimento de su alta transmitancia, 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.

Los valores de resistividad que se buscan para considerar su aplicación como electrodo transparente son del orden de 10^{-4} Ω -cm. Así también un factor importante a considerar es la resistencia de cuadro del material, en donde se buscan valores menores a $10\Omega/\square$.

Un parámetro de suma importancia para su aplicación como TCO es la transmitancia del material, la cual es deseable que sea mayor al 90% preferiblemente en todo el espectro solar. En dispositivos fotovoltaicos, la concentración de portadores de carga debe ser baja para reducir la absorción de portadores de carga en el rango del espectro infrarrojo, mientras que la movilidad de los portadores debe ser alta para asegurar una alta conductividad.

2.2 Estanato de cadmio

El estanato de cadmio (Cd_2SnO_4) es un óxido ternario cuya estructura cristalina es la cúbica tipo espinela. La estructura cúbica tipo espinela tiene como fórmula general $(\text{M}^{2+})_2\text{M}^{4+}(\text{O}^{2-})_4$, en donde en este caso M^{2+} es el Cd, con estado de oxidación 2+ y M^{4+} representa al Sn. En la estructura tipo espinela, los aniones (O^{2-}) tienen un arreglo de empaquetamiento cúbico cercano, en el cual existen dos tipos de huecos, octaédricos y tetraédricos. Los cationes de Sn^{4+} están localizados en la mitad de los huecos octaédricos; la otra mitad está ocupada por los cationes Cd^{2+} . Los sitios tetraédricos disponibles están ocupados por cationes de Cd^{2+} [8].

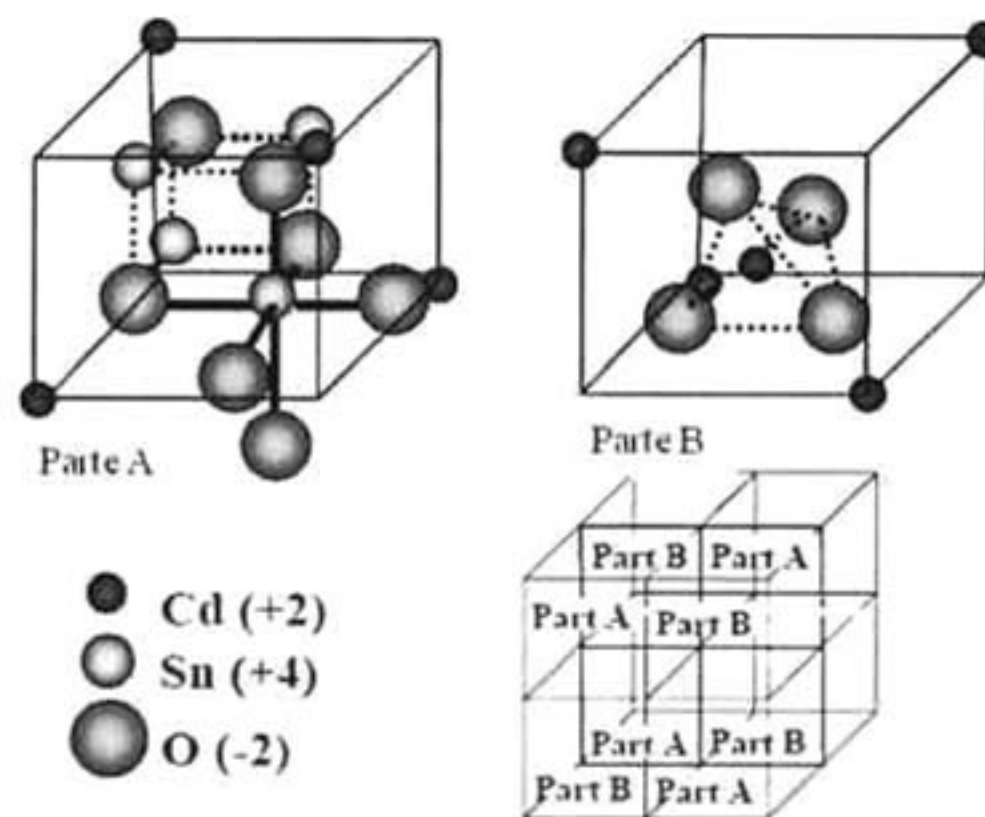


Figura 1. Estructura cúbica tipo espinela del Cd_2SnO_4 .

El estanato de cadmio ha sido estudiado ampliamente por diversas técnicas de depósito. En 2009 V. Krishnakumar *et al.* [9] depositaron películas de Cd_2SnO_4 por el método de spray pyrolysis, obteniendo la fase

cristalina ortorrómbica (111), transmitancia de alrededor del 86%, energía de banda prohibida entre 2.7 y 2.94 eV, y una resistividad de $3.56 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$.

El mismo grupo de trabajo en 2010 realizó el estudio del comportamiento del estanato de cadmio bajo diversas condiciones de tratamiento térmico, en el cual encontraron un decrecimiento de la transmitancia óptica al 74% con tratamiento en vacío. Así también la resistividad decrece al valor de $9.24 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ [5].

En 2003 W. Wang *et al.* [19] reportan el estudio de películas de estanato de cadmio depositadas por erosión catódica reactiva a partir de un blanco de Cd-Sn en atmósfera de Ar-O₂. En este reporte se muestra que la transmitancia de las películas obtenidas es de alrededor del 85%, con una resistividad eléctrica del orden de $10^{-5} \Omega\text{-cm}$.

R. Mamazza *et al.* [8], depositaron películas de estanato de cadmio por el método erosión catódica a partir de blancos de CdO y SnO₂ ("co-sputtering"), en donde obtuvieron valores de movilidad Hall de $32.3 \text{ cm}^2/\text{V}\text{-seg}$, concentración de portadores de $7.4 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y resistividad de $2.07 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$. Estas películas también poseen una alta transmitancia del 90% y un valor de energía de banda prohibida entre 2.97 y 3.18 eV.

Respecto a películas de estanato de cadmio depositadas por sol-gel, hasta donde nosotros conocemos sólo existen dos trabajos en los cuales se han obtenido estas películas. Bel Hadj Tahar *et al.* [16] utilizan como material precursor acetato de cadmio e isopropoxido de estaño y temperaturas de sinterizado de hasta 680°C para lograr obtener películas compuestas de estanato de cadmio, los mas bajos valores de resistividad que se reportan en ese trabajo son de $3.3 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ y concentración de portadores y movilidad de $1.55 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$ y $12.0 \text{ cm}^2/\text{V}\text{-seg}$, respectivamente. Valincius *et al.* [17] a partir de tetra-butoxido de estaño como precursor, logran obtener la fase cúbica tipo espinela a una temperatura de 750°C. Como puede ser visto de

los dos trabajos mencionados, se requieren temperaturas altas de 680°C o mayores para la formación de películas constituidas únicamente de Cd₂SnO₄ por la técnica de sol-gel.

2.3 Sol-Gel

La técnica sol-gel se caracteriza por ser sencilla y económica. Consiste en la preparación de soles transparentes, también llamados soluciones precursoras, que eventualmente llevan a la obtención de geles. Un sol es una suspensión coloidal de partículas sólidas en un líquido. Un coloide es una suspensión en que la fase dispersa es tan pequeña (1-1000 nm), que las fuerzas gravitacionales son despreciables y las interacciones están dominadas por fuerzas de corto alcance, como las de van der Waals y las que son debidas a las cargas superficiales. Las partículas en solución suelen ser muy grandes y a causa de sus interacciones comienza un proceso de densificación que busca minimizar su energía, tal proceso da a lugar a la producción de largas cadenas poliméricas en su medio acuoso.

Un gel es una estructura sólida continua que contiene una fase líquida. El proceso de gelación consiste en el crecimiento de cúmulos debidos a la condensación de polímeros o por la agregación de partículas hasta que estos cúmulos se junten formando enlaces dando lugar a la formación de un cúmulo gigante único denominado gel. El punto de gel es el tiempo en el cual se forma el último enlace que completa esta molécula gigante; la formación de enlaces no se detiene en el punto de gel ya que los segmentos de la red pueden moverse lo suficientemente cerca uno de otro y así permitir una mayor condensación u otros procesos de formación de enlaces.

Existen diferentes tipos de materiales precursores que pueden ser empleados en la preparación de un sol; todos ellos deben ser solubles en

compuestos orgánicos y deben convertirse fácilmente en el óxido que se desea a través de la hidrólisis o mediante la reacción química o descomposición térmica u oxidativa [20].

2.3.1 Método de inmersión-remoción

El método de inmersión-remoción, usado para recubrir sustratos con la técnica de sol-gel, es ampliamente utilizado en la elaboración de películas delgadas, principalmente por que permite el depósito de películas de óxidos sobre diversos sustratos, así como diversos tamaños de sustrato.

Los principios del proceso de recubrimiento es la hidrólisis de los compuestos del metal en la solución alcohólica. Estos son convertidos en óxidos por la hidrólisis y la poli condensación que ocurren durante y después del contacto del sustrato con la solución. Es importante tener en consideración, que la velocidad de reacción de la hidrólisis y condensación para la formación del gel debe ser mayor a la velocidad de cristalización de la solución, para poder obtener recubrimientos transparentes y uniformes. Es por ello que se prefieren los alcóxidos. El buen mojado de los sustratos es muy importante y esto hace que el etanol sea el solvente preferido; otros alcoholes y solventes pueden ser utilizados también. El contenido de agua para la reacción de hidrólisis puede ser agregado a la solución, dependiendo de la velocidad de reacción para la formación del óxido. Ya que en ocasiones las soluciones se pre hidrolizan y pre condensan. Tales soluciones tienen una vida útil limitada debido a que la reacción se lleva a cabo continuamente.

Durante la formación de la película delgada, en la etapa de la evaporación del solvente, agua y vapores son difundidos desde la atmósfera controlada al recubrimiento para continuar con el proceso de hidrólisis. Al

mismo tiempo continua el proceso de poli condensación hasta la formación a alta temperatura del óxido puro [21].

2.4 Celdas solares basadas en CdS/CdTe

El CdTe posee un valor de energía de banda prohibida (E_{gap}) de 1.5 eV [22] y un alto coeficiente de absorción $>10^5 \text{ cm}^{-1}$ en la región visible, lo cual asegura absorción de $\sim 99\%$ de los fotones incidentes con energías mayores a la energía de banda prohibida [2]. La configuración de las celdas solares basadas en CdTe es usualmente como la que se muestra en la Figura 2, en donde el efecto fotovoltaico se lleva a cabo en la heterounión p-n. El CdTe es un conductor tipo p debido a que presenta vacancias de Cd. El CdS es un material tipo n debido a los defectos que presenta, con valor de $E_{\text{gap}} \sim 2.4 \text{ eV}$, el cual causa absorción en la región azul del espectro UV-Vis. Por esta razón, la película de CdS usada en la celda debe ser delgada (50-200 nm) y es llamada "capa ventana" y su función es dejar pasar a los fotones para que estos sean absorbidos por la capa de CdTe ($\sim 5 \mu\text{m}$) [23].

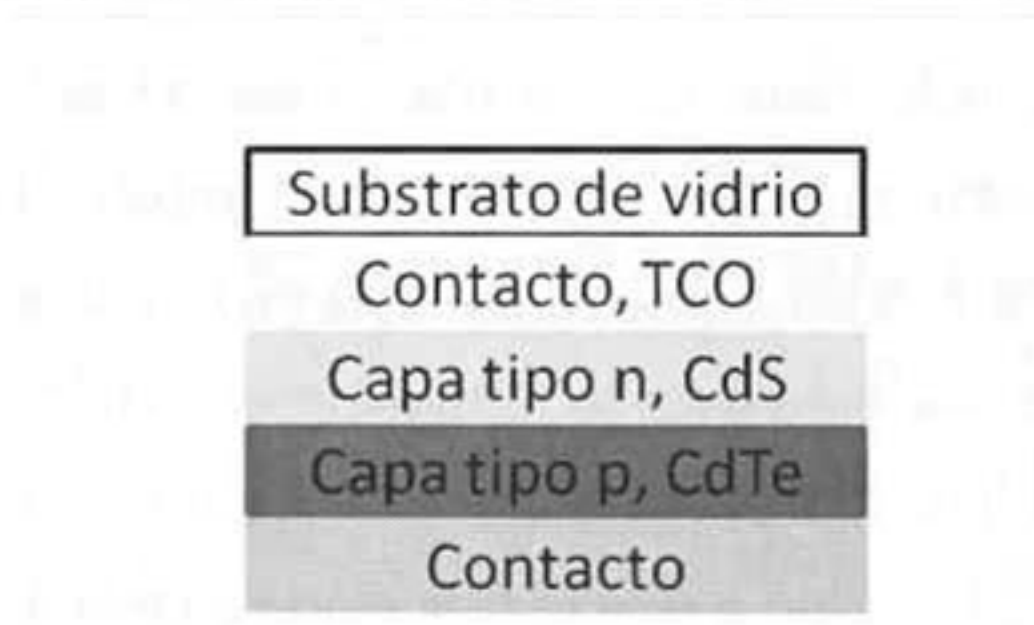


Figura 2. Dibujo esquemático de la configuración de una celda solar basada en CdTe.

Los materiales mayormente usados como TCO en celdas solares basadas en CdTe son el $\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$ (ITO) [24] y el $\text{SnO}_2:\text{F}$ (FTO). En el trabajo

realizado por Wu et al. [2] reportan eficiencia de celda de 16.5% para celdas de CdTe que usan como TCO al Cd_2SnO_4 .

En el grupo de trabajo se tiene una amplia experiencia en la construcción de celdas solares basadas en CdTe, y se han logrado eficiencias de 12.1% usando como TCO al CdIn_2O_4 [18].

2.5 Métodos de caracterización

2.5.1 Propiedades estructurales

En el estudio de las propiedades estructurales de las películas usadas en este trabajo, se llevó a cabo el cálculo del tamaño de cristalito. A continuación se describe brevemente el procedimiento usado para obtener este parámetro.

2.5.1.1 Cálculo de tamaño de cristalito

Si la red cristalina está libre de deformación y los cristales predominan de manera general en la muestra entonces se puede estimar el tamaño promedio de cristalito empleando la fórmula de Scherrer [25]:

$$\beta = \frac{k \lambda}{FWHM(S) \cos \theta} \quad (1)$$

donde β es el tamaño de cristalito, k el factor de forma del cristal y usualmente tiene un valor típico de 0.9, aunque este valor varía dependiendo de la forma del cristalito, λ es la longitud de onda de la radiación utilizada, θ es la posición del pico de difracción y $FWHM(S)$ es el ancho a la altura media del pico de difracción de la muestra.

Para calcular el tamaño de cristalito de manera correcta se usó el software Jade 6. El cual se debe calibrar, antes de realizar los cálculos, con ayuda del patrón de difracción de una muestra de referencia medida con la misma calibración del equipo que se usó para medir la muestra a analizar, esta calibración determinará de manera precisa el factor de forma k el cual está afectado por el error instrumental dado por el equipo de difracción

Para calcular el ancho a la altura media del pico de difracción Jade 6 usa la fórmula:

$$FWHM(S)_{muestra}^D = FWHM(M)_{medido}^D - FWHM(I)_{instrumental}^D \quad (2)$$

donde $FWHM(S)$ es el ancho medio a la altura media del pico de difracción de la muestra, D es el parámetro de deconvolución el cual cambia de acuerdo al tipo de perfil del pico de difracción, para un perfil Gaussiano $D=2$ y para un perfil Lorentziano $D=1$, $FWHM(M)$ es el ancho medio a la altura media del pico de difracción medido en el difractómetro y $FWHM(I)$ es la contribución originada por el instrumento y se calcula mediante la función instrumental del equipo de rayos X.

Para calcular el tamaño de cristalito se debe escoger un pico de difracción definido y asegurarse de que el valor de $FWHM(S)$ esté convertido a radianes para que el tamaño de cristalito tome las unidades de la longitud de onda del ánodo utilizado.

2.5.2 Propiedades eléctricas

El recíproco de la conductividad es la resistividad y están relacionados con la concentración de portadores de carga y la movilidad de los mismos de la siguiente manera [26]

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{e(\mu_n n + \mu_p p)}$$

donde μ_n es la movilidad de los electrones, n es la concentración de electrones y μ_p es la movilidad de los huecos y p la concentración de huecos.

2.5.3 Propiedades ópticas

Dentro de las propiedades ópticas estudiadas en este trabajo destaca la transmisión, reflexión y absorción del material. De la espectroscopia UV-Vis se obtiene un gráfico de la interacción entre la radiación y el material en función de la longitud de onda, el cual es conocido como espectro.

La espectroscopia resulta ser el método más simple y directo para analizar la estructura de bandas de los materiales semiconductores. Un espectrofotómetro, permite medir de la luz incidente (I_0), luz transmitida (I), y por tanto la luz absorbida. Cuando se grafica la absorbancia en función de la longitud de onda se obtiene un espectro en el que las bandas de absorción corresponden con las diferentes transiciones electrónicas que tienen lugar cuando sobre el material incide un haz de luz.

Cuando un material transparente es irradiado con radiación UV y/o visible, parte de la energía es absorbida por los átomos y/o moléculas del material, entonces se promueve la transferencia de un electrón que se encuentra en un nivel bajo de energía molecular a un orbital de mayor energía. Este cambio de nivel de energía se conoce como transición electrónica.

2.5.3.1 Cálculo de ancho de banda prohibida

La banda prohibida es la diferencia de energía entre el punto más bajo de la banda de conducción y el más elevado de la banda de valencia. Los

mejores valores de ancho de banda prohibida se obtienen mediante la absorción óptica.

En el proceso de absorción directa un fotón es absorbido por el cristal con la creación de un electrón y un hueco [27]. Considerado transiciones directas entre dos valles donde todas las transiciones con conservación de momento son permitidas (Figura 3); la probabilidad de las transiciones P_{if} es independiente de la energía de los fotones. Cada estado inicial a E_i está asociado a un estado final con E_f tal que $E_f = h\nu - E_i$.

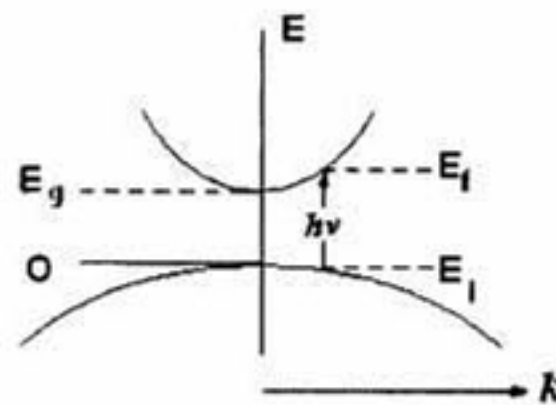


Figura 3. Transición de electrones de la banda de conducción a la banda de valencia.

Pero para bandas parabólicas,

$$E_f - E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_e^*} \quad (3)$$

y

$$E_i = \frac{\hbar^2 k^2}{2m_h^*} \quad (4)$$

Por lo que,

$$h\nu - E_g = \frac{\hbar^2 k^2}{2} \left(\frac{1}{m_e^*} + \frac{1}{m_h^*} \right) \quad (5)$$

la densidad de estados está dada por,

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{8\pi\hbar^2 dk}{(2\pi)^3} \quad (6)$$

$$N(h\nu)d(h\nu) = \frac{(2m_r)^{3/2}}{2\pi^2\hbar^3} (h\nu - E_g)^{1/2} d(h\nu) \quad (7)$$

donde m_r es la masa reducida del sistema dada por $1/m_r = 1/m_e^* + 1/m_h^*$. Por lo tanto el coeficiente de absorción es [27]:

$$\alpha h\nu = A^*(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (8)$$

donde A^* es una constante, α es el coeficiente de absorción y $h\nu$ la energía de los fotones (eV). Se puede calcular el valor del ancho de banda prohibida E_g , extrapolar la parte lineal de la curva al eje de energía ($(\alpha h\nu)^2=0$).

2.5.3.2 Efecto Moss-Burstein

En 1954 T. S. Moss [28] y E. Burstein [29], a través de experimentos acerca de las propiedades ópticas del InSb llevados a cabo de manera independiente, mostraron que el borde de absorción del InSb se desplaza hacia longitudes de onda más cortas a medida que aumenta el dopaje tipo n. Este efecto se asocia a que en un semiconductor degenerado (es decir, fuertemente dopado) los estados de energía más bajos de la banda de conducción permanecerán ocupados y la transición de energía de la banda de valencia a la banda de conducción a través del gap se producirá hasta los primeros estados disponibles (Figura 4). Así que el efecto Moss-Burstein nos dice que a mayor concentración de electrones libres mayor será la energía de absorción fundamental, es decir, el gap óptico.

Por lo tanto la energía del gap óptico puede escribirse como [30]:

$$E_{gap} = E_{g0} + \Delta E_{mb} \quad (9)$$

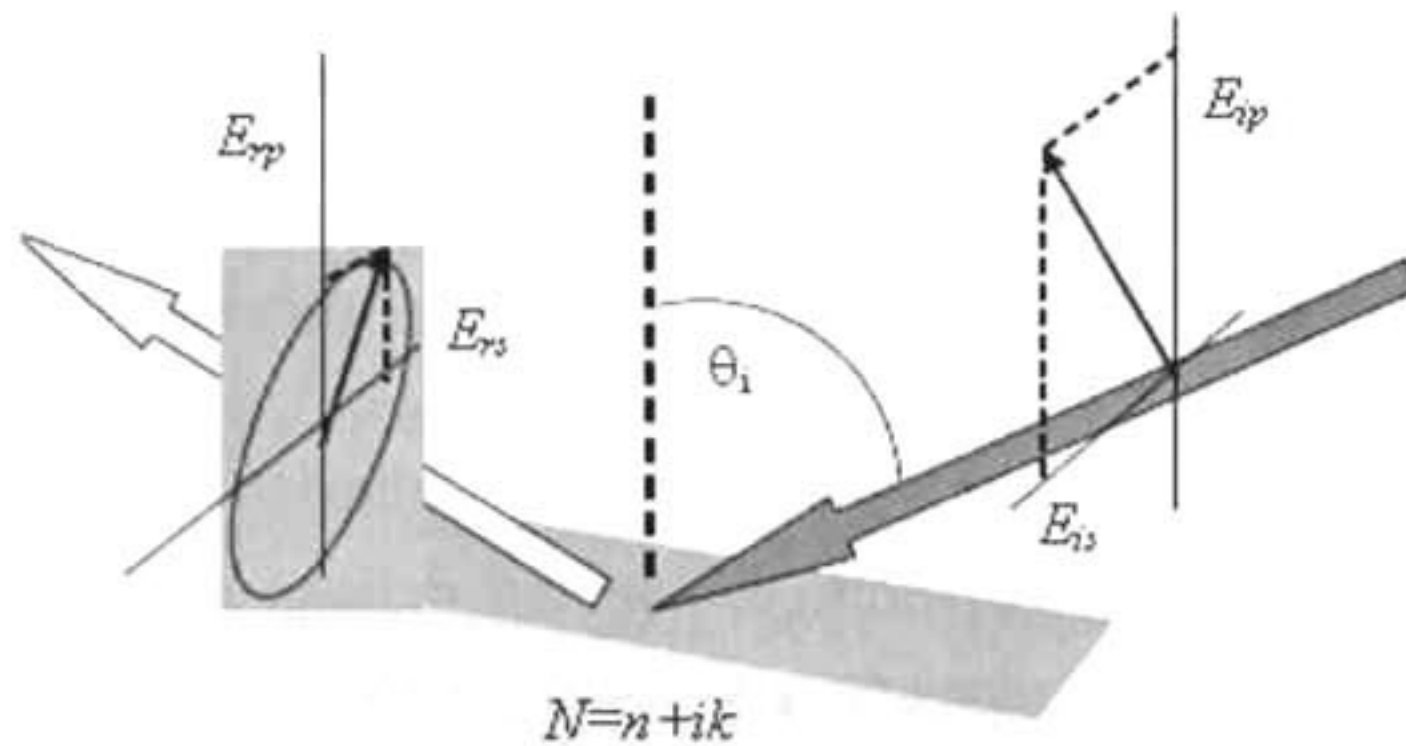


Figura 5. Cambio de estado de polarización por reflexión.

El sistema de coordenadas usado para describir la elipse de polarización, es el sistema de coordenadas $p - s$. La dirección s , es tomada como perpendicular a la dirección de propagación y paralela a la superficie de la muestra. La dirección p , es tomada como perpendicular a la dirección de propagación y contenida en el plano de incidencia.

El cambio en el estado de polarización queda determinado por la razón entre los coeficientes complejos de Fresnel para las componentes paralela (r_p) y perpendicular (r_s) al plano de incidencia. Dicha razón se parametriza en términos de los ángulos elipsométricos (Ψ) y (Δ) mediante la relación

$$\frac{\chi_r}{\chi_i} = \frac{E_{rp}/E_{rs}}{E_{ip}/E_{is}} = \frac{E_{rp}/E_{ip}}{E_{rs}/E_{is}} = \frac{r_p}{r_s} = \tan \Psi \exp(i\Delta) = f(\lambda, \Phi_0, n_0, n, h, N_s) \quad (11)$$

En la ecuación anterior se muestra la dependencia sobre la cantidad de interés para un sistema ambiente/película/substrato como el de la Figura

5 λ -longitud de onda, Φ_0 ángulo de incidencia, n_0 índice de refracción del ambiente, n, h índice de refracción y espesor de la película, respectivamente, y N_s índice de refracción complejo del substrato. El sistema elipsométrico determina experimentalmente Ψ y Δ como función de la longitud de onda.

Las mediciones ópticas espectrales de reflexión, transmisión y elipsometría, no miden directamente constantes ópticas o espesores de película. Las mediciones de reflexión y transmisión determinan la razón de intensidad del haz reflejado $R = I_R/I_0$ y transmisión $T = I_T/I_0$ al incidente, respectivamente. Por su parte, la elipsometría determina el cambio en el estado de polarización del haz incidente al reflejarse en la muestra.

Para obtener información útil referente a la muestra, es necesario efectuar un análisis dependiente de un modelo de las cantidades medidas (Ψ, Δ, R, T). Cabe mencionar que en el modelo se considera la posible estructura de capas múltiples que conforman la muestra. La propagación del haz en su interior tomando en cuenta las condiciones de frontera para los campos eléctrico y magnético de onda en las interfaces presentes. Implícitamente en lo anterior queda involucrada la respuesta óptica de los materiales y las ecuaciones de Maxwell, ecuaciones fundamentales del electromagnetismo.

A continuación se muestran los pasos a seguir para realizar el análisis de datos ópticos.

- Realizar mediciones sobre la muestra (datos experimentales)
- Construir un modelo físico para describir la muestra (capa n , capa $n-1$... capa 1, substrato)
- Usar la estructura del modelo para predecir los datos de la teoría

- Comparar los datos generados del modelo y experimentales y ajustar los parámetros del modelo para minimizar la diferencia (ajuste de datos) [32].

Adquisición de datos: Primero, se adquieren datos en el intervalo espectral y ángulos de incidencia deseados. Entonces se construye un modelo para la estructura óptica de la muestra. Por ejemplo, el modelo puede incluir un substrato y una sola película sobre él, o un substrato con rugosidad, o estructuras multicapas más complejas.

Datos generados por el modelo: como segundo paso, se utilizan las ecuaciones de Fresnel correspondientes al modelo supuesto, para predecir los datos esperados para las longitudes de onda y ángulo de incidencia escogidos, suponiendo valores para las constantes ópticas y grosores de los materiales involucrados.

Por ejemplo, en el caso de un sistema aire-substrato, suponiendo una interface plana, las ecuaciones de Fresnel permiten determinar $\varepsilon(\omega)$ de las mediciones elipsométricas de acuerdo con la relación,

$$\varepsilon(\omega) = \text{Sen}^2 \phi \left(1 + \tan^2 \phi \left(\frac{1-\rho}{1+\rho} \right)^2 \right) \quad (12)$$

donde ϕ es el ángulo de incidencia. En este caso, $\varepsilon(\omega)$ se puede analizar con un modelo apropiado dependiendo del material bajo estudio.

Para este sistema aire-substrato, la reflectividad está dada por,

$$R(\omega) = \left| \frac{1-N(\omega)}{1+N(\omega)} \right|^2 = \frac{(n-1)^2+k^2}{(n+1)^2+k^2} \quad (13)$$

siendo $N(\omega)$ el índice de refracción complejo.

En el caso de un sistema aire-película-substrato con interfaces planas, los coeficientes complejos de Fresnel para reflexión son,

$$r_{p,s} = \frac{r_{01(p,s)} + r_{12(p,s)} e^{i\beta}}{1 + r_{01(p,s)} r_{12(p,s)} e^{i\beta}} \quad (14)$$

donde los subíndices p y s denotan polarización paralela y perpendicular al plano de incidencia, respectivamente; $\beta = (4\pi d/\lambda)(N_f^2 - \sin^2 \phi)^{1/2}$ siendo d el grosor de la película y N_f su índice de refracción, $r_{01(p,s)}$ y $r_{12(p,s)}$ son los coeficientes complejos de reflexión para las interfaces aire-película y película substrato, respectivamente, los cuales dependen de ϕ , N_f y N_s (índice de refracción del substrato). Puesto que para incidencia normal se tiene $r_p = -r_s = r$, la reflectividad de este sistema es simple $R = |r|^2$, para un substrato opaco. En el caso de sistemas de más de una película, es preferible utilizar la formulación matricial para los coeficientes de reflexión y transmitancia.

Una vez seleccionada la estructura del modelo, se asignan valores para las constantes ópticas de los materiales involucrados, para los cual se puede utilizar los valores reportados en las tablas, o bien utilizar una relación de dispersión apropiada. A continuación se describe una de las relaciones de dispersión más simple.

Si el material es transparente en el intervalo espectral escogido, se puede utilizar la ecuación de Cauchy,

$$n(\lambda) = A + \frac{B}{\lambda^2} + \frac{C}{\lambda^4}$$

$$k(\lambda) = 0 \rightarrow \lambda(nm) \tag{15}$$

donde A, B y C son parámetros ajustables.

Ajuste de datos: la tercera parte del proceso es comparar los valores medidos con las predicciones del modelo basadas en las ecuaciones de Fresnel. El procedimiento de análisis usualmente se denomina ajuste de datos, ya que los parámetros ajustables del modelo se varían para encontrar el mejor ajuste de los datos generados a los datos experimentales reales. Los parámetros de ajuste a utilizar acordes al modelo seleccionado pueden

ser: los grosores de las películas, los coeficientes de la relación de dispersión para sus constantes ópticas, fracciones de volumen, etc. [32].

El software usado para ajuste de datos es FilmWizard el cual minimiza el error medio cuadrático con la siguiente ecuación,

$$MSE = \frac{1}{2N-M} \sum_{i=1}^N \left[(\Psi_i^{mod} - \Psi_i^{exp})^2 + (\Delta_i^{mod} - \Delta_i^{exp})^2 \right] \quad (16)$$

los datos de Ψ y Δ que son determinados por el elipsómetro a partir de las ecuaciones siguientes y se comparan con los del modelo para obtener el mejor ajuste.

Cantidades medidas por el elipsómetro, I_s, I_{c2}, I_{c3} , configuración II: $M = 0^\circ$, con normalización respecto a I_0 .

$$\begin{aligned} I_0 &= 1 \\ I_s &= \text{sen}(2\Psi)\text{sen}(\Delta) \\ I_{c2} &= \text{sen}(2\Psi)\text{cos}(\Delta) \end{aligned} \quad (17)$$

Configuración III: $M = 45^\circ$,

$$\begin{aligned} I_0 &= 1 \\ I_s &= \text{sen}(2\Psi)\text{sen}(\Delta) \\ I_{c2} &= \text{cos}(2\Delta) \end{aligned} \quad (18)$$

2.5.4 Propiedades mecánicas

2.5.4.1 Nanoindentación

Nanoindentación es la técnica comúnmente usada para determinar las propiedades mecánicas de películas y recubrimientos con espesores (t) que van desde cientos de nanómetros hasta micras. En el caso del método de nanoindentación aplicado a películas delgadas ($100 \text{ nm} < t < 1000 \text{ nm}$), es necesario tener consideraciones especiales ya que se mide el desplazamiento de un indentador dentro de la superficie de la película como una función de la carga aplicada y bajo estas condiciones puede existir

influencia de las propiedades mecánicas desde el substrato. Oliver y Pharr [33, 34]. desarrollaron una metodología para determinar las propiedades mecánicas desde curvas carga-desplazamiento ($P-h$) la cual se describe brevemente a continuación. La típica forma de la curva carga-desplazamiento obtenida con un indentador Berkovich es presentado en la Figura 6.

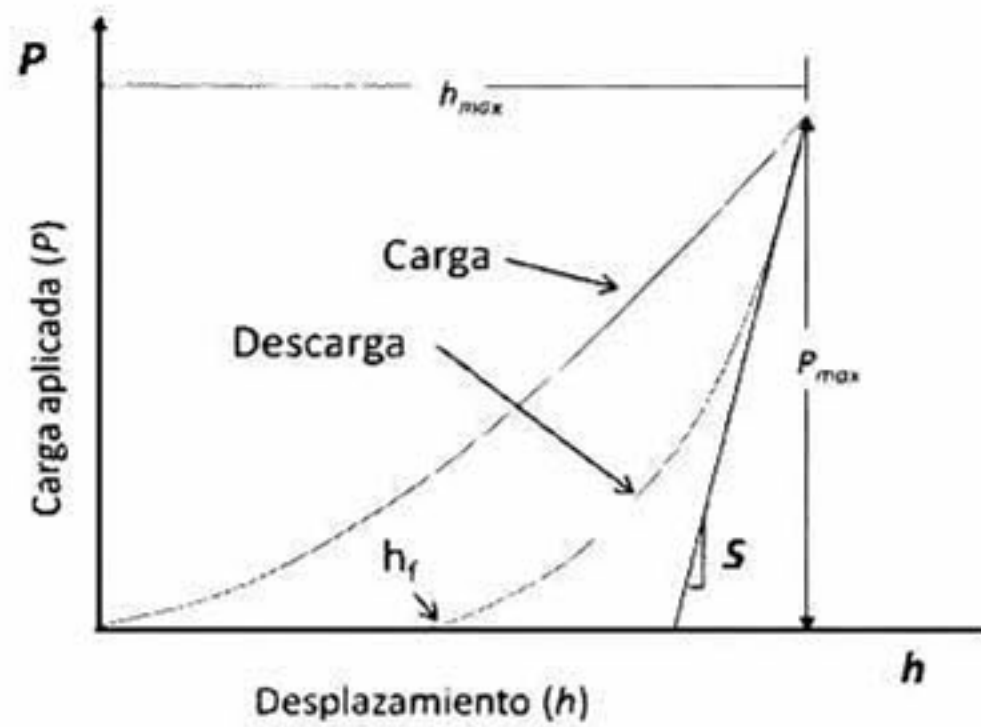


Figura 6. Ilustración esquemática de datos carga-desplazamiento mostrando los parámetros importantes obtenidos experimentalmente.

El parámetro P designa la carga y h el desplazamiento relativo a la superficie inicial no deformada. Se asume que la deformación durante la carga es de naturaleza elástica y plástica. Durante la descarga, se asume que solamente el desplazamiento elástico es recuperado; esta es la naturaleza elástica de la curva de descarga, lo cual facilita el análisis.

Hay tres cantidades importantes que deben ser medidas desde las curvas $P-h$: la carga máxima, P_{max} , el desplazamiento máximo, h_{max} , y la rigidez en la parte elástica de la descarga, $S=dP/dh$, definida como la pendiente de la porción superior de la curva de descarga durante las etapas iniciales de descarga (también llamada rigidez de contacto). Las mediciones

precisas de dureza y modulo dependen inherentemente de que tan bien estos parámetros puedan ser medidos experimentalmente. Otra importante cantidad es la profundidad final, h_f , que es la profundidad permanente de penetración después de que el indentador ha sido completamente descargado. La curva de descarga es usualmente aproximada por una relación de ley de potencias, como la que se muestra a continuación:

$$P = \alpha(h - h_f)^m \quad (19)$$

donde α y m son constantes de ajuste de la ley de potencia. Los valores típicos de estas constantes pueden ser consultados en el trabajo de pelos et al. [33].

El procedimiento usando para medir dureza (H) y modulo de elasticidad (E) está basado en el proceso de descarga el cual se muestra esquemáticamente en la Figura 7. La cantidad de profundidad, h_s , esta dado por

$$h_s = \varepsilon \frac{P_{max}}{s} \quad (20)$$

donde ε es una constante que depende de la geometría del indentador (para la geometría Berkovich $\varepsilon=0.75$).

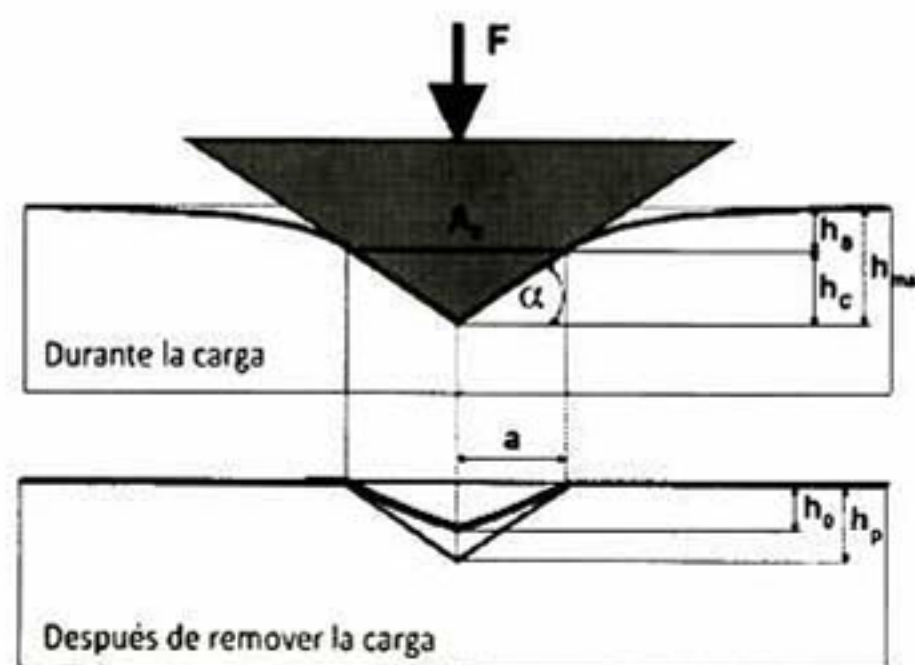


Figura 7. Esquema de parámetros tomados desde el ensayo de nanoindentación durante la carga y después de la carga.

Usando la anterior ecuación para aproximar el desplazamiento vertical de la periferia de contacto, vemos desde la geometría de la Figura 7, que la profundidad a través del cual el contacto es hecho entre el indentador y la muestra, $h_c = h_{max} - h_s$, es:

$$h_c = h_{max} - \varepsilon \frac{P_{max}}{S} \quad (21)$$

El área de contacto proyectada del indentador a una distancia (d) desde la punta esta dado por $A = F(h_c)$, conocida como función de área ó función de forma del indentador, la cual debe ser calibrada de manera precisa para considerar desviaciones desde la geometría ideal de un indentador. Una vez que el área de contacto es determinada, la dureza es estimada como

$$H = \frac{P}{A} \quad (22)$$

El modulo de elasticidad está relacionado con el área de contacto y con la rigidez obtenida desde la parte inicial de la curva de descarga a través de la relación $S = \beta \frac{2}{\sqrt{\pi}} E_{eff} \sqrt{A}$, donde E_{eff} es el modulo de elasticidad efectivo definido por

$$\frac{1}{E_{eff}} = \frac{1-\nu^2}{E} + \frac{1-\nu_i^2}{E_i} \quad (23)$$

El modulo de elasticidad efectivo toma en cuenta el hecho de que el desplazamiento elástico ocurre en la muestra (E, ν) y en el indentador (E_i, ν_i).

Como se observa, utilizando las ecuaciones anteriores es posible determinar la dureza y el modulo de elasticidad del material en estudio. Como se menciona al inicio, cuando se trabaja con películas delgadas, deben tomarse algunas precauciones para evitar influencia desde el substrato en las propiedades mecánicas de la película bajo investigación.

Como regla general, la profundidad de indentación se debe limitar a un 10% del espesor de la película para obtener valores confiables de las propiedades mecánicas. Sin embargo, cuando los datos experimentales exceden este 10%. Existen métodos alternativos para eliminar la influencia del sustrato, uno de estos métodos es el de Zhuo y Prorok [35] el cual tiene la ventaja que los datos obtenidos desde el análisis de Oliver y Pharr pueden ser utilizados.

Capítulo 3. OBJETIVOS

3.1 *Objetivo general*

Obtener y estudiar las propiedades físicas de óxidos conductores transparentes obtenidos por la técnica de sol-gel para aplicación en celdas solares

3.2 *Objetivos particulares*

- Estudiar las propiedades ópticas de las películas de CdO, In_2O_3 y CdIn_2O_4 usando técnicas de elipsometría y transmisión-reflexión en la región UV-Vis.
- Obtener películas de CdO impurificadas con Sn por la técnica de sol-gel.
- Estudiar las propiedades ópticas eléctricas y estructurales de las películas de CdO impurificadas con Sn y sometidas a distintos tratamientos térmicos en atmósfera controlada.
- Obtener películas delgadas del sistema Cd-Sn-O por la técnica de sol-gel.
- Estudiar las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas del sistema Cd-Sn-O con distintos tratamientos térmicos en diferentes atmósferas controladas.
- Estudiar las propiedades mecánicas de las películas del sistema Cd-Sn-O.
- Optimizar las películas delgadas de Cd_2SnO_4 para su uso como óxido conductor transparente mediante tratamientos térmicos a altas temperaturas y en atmósferas de vacío y Ar/CdS.

Capítulo 4. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.1 Obtención de materiales

En este trabajo se obtuvieron películas por la técnica de sol-gel , utilizando para el depósito de las películas el método de inmersión-remoción mostrado en la Figura 8.



Figura 8. Equipo de inmersión-remoción.

A continuación se describirán las formulaciones de las distintas soluciones y condiciones de depósito usadas en la obtención de las películas estudiadas.

4.1.1 Películas delgadas de CdO , In_2O_3 , $CdIn_2O_4$

Las películas de óxido de cadmio, óxido de indio e indato de cadmio se obtuvieron siguiendo lo reportado por Flores et al. [36]. Para las

soluciones precursoras de óxido de cadmio y óxido de indio se usaron las proporciones molares descritas en la Tabla 1.

Tabla 1. Compuestos y proporciones molares utilizadas en las soluciones precursoras de CdO y In₂O₃

Solución de CdO		Solución de In ₂ O ₃	
Compuesto Químico	Proporción Molar	Compuesto Químico	Proporción Molar
Acetato de Cadmio, dihidratado	1 mol	Acetato de Indio	1 mol
Metanol	33 mol	Ácido Láctico	3 mol
Glicerol	0.20 mol	1-Propanol	40 mol
Trietilamina	0.50 mol	Agua Destilada	45 mol

La solución precursora de óxido de cadmio se inicia agregando 16 moles de metanol al acetato de cadmio hasta disolverlo y obtener una solución transparente mediante agitación manual. Posteriormente se agrega la proporción de glicerol y una mezcla constituida de 0.50 moles de trietilamina y 17 moles de metanol, se continúa en agitación manual constante durante 5 min.

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 mantiene en agitación magnética durante dos horas obteniendo una solución transparente.

La solución precursora del CdIn₂O₄ se obtiene al mezclar las soluciones precursoras del CdO y del In₂O₃ en una proporción de 67 %at. de In respecto al Cd en la solución.

Las condiciones de depósito para estas películas fueron:

- Velocidad de remoción: 10 cm/min
- Temperatura y tiempo de secado: 100°C, 1 hr
- Temperatura y tiempo de sinterizado (Ts): 550°C, 1 hr
- Número de recubrimientos: 6
- Substrato: vidrio Corning (2947)

Todo el proceso fue llevado a cabo en atmósfera de aire.

4.1.2 Películas delgadas de CdO:Sn

Se obtuvo una solución precursora de óxido de cadmio impurificada con estaño a partir de dos soluciones precursoras independientes de CdO y SnO₂, las cuales se mezclaron a distintas proporciones molares, controlando el contenido de estaño en la solución.

La solución precursora de óxido de cadmio ya fue descrita en la sección anterior. La solución precursora de óxido de estaño es preparada usando los reactivos y proporciones molares mostrados en la Tabla 2. La metodología usada para preparar esta solución fue reportada previamente por D. Torres et al. [37], sin embargo en este trabajo se modificó la proporción molar de trietilamina en la solución con la finalidad de obtener una solución transparente. Para la preparación de la solución inicialmente se disuelve el cloruro de estaño (II) dihidratado en 20 moles de etanol utilizando agitación magnética, posteriormente se agrega el glicerol y finalmente se agrega poco a poco una mezcla de 20 mol de etanol y 0.10 mol de trietilamina. Una vez que se agregan todos los reactivos, se mantiene en agitación magnética constante aproximadamente 30 min más; todo el proceso es llevado a temperatura ambiente.

Tabla 2. Proporciones molares de los reactivos utilizados para la obtención de la solución precursora simple de óxido de estaño.

Compuesto Químico	Proporción Molar
Cloruro de estaño (II), dihidratado	1 mol
Etanol	40 mol
Glicerol	0.20 mol
Trietilamina	0.10 mol

La solución de óxido de cadmio impurificado con estaño fue obtenida mezclando las soluciones precursoras de CdO y SnO₂ a temperatura ambiente en agitación magnética. La solución que se obtiene es transparente y libre de precipitados, la cual debe refrigerarse por 24 hrs antes de usarse. El contenido de estaño agregado a solución fue de X=0, 0.5, 1, 2, 3, 5 y 10 %at. en solución.

El depósito de las películas se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones:

- Velocidad de remoción: 2 cm/min
- Temperatura y tiempo de secado: 100°C, 1 hr
- Temperatura y tiempo de sinterizado (Ts): 550°C, 1 hr
- Número de recubrimientos: 6
- Substrato: vidrio Corning (2947)

Adicionalmente a los tratamientos de sinterizado en aire se realizaron tratamientos térmicos en atmósfera controlada de forming gas (FG) (N₂:H₂, 96:4) en un horno de tubo transversal a una temperatura (Ta) de 350°C por 1 hr.

4.1.3 Películas del sistema Cd-Sn-O: mezcla de las soluciones CdO y SnO₂

La solución precursora de las películas del sistema Cd-Sn-O se realizó de manera similar a la solución de CdO:Sn, partiendo de las soluciones precursoras de óxido de cadmio y óxido de estaño por separado. Para su obtención se agregan 0.4 moles de ácido láctico a la solución de óxido de cadmio en agitación magnética constante y posteriormente se incorpora por goteo la solución de óxido de estaño, manteniendo la agitación por 30 min a temperatura ambiente. La solución que se obtiene es transparente y libre de precipitados y se deja reposar 24 hrs antes de usarse.

El contenido de estaño agregado a solución para este estudio fue de X=16, 25, 29, 33, 36 y 40 %at. de Sn en solución. Cabe mencionar que no fue posible mezclar mas allá del 40 %at. de Sn debido a que la solución no se mantenía transparente, sino que se tornaba de un color blanco y con aspecto gelatinoso.

El depósito de las películas se llevó a cabo en atmósfera abierta bajo las siguientes condiciones:

- Velocidad de remoción: 2 cm/min
- Temperatura y tiempo de secado: 100°C, 1 hr
- Temperatura y tiempo de sinterizado (Ts): 550°C, 1 hr
- Número de recubrimientos: 7
- Substrato: vidrio Corning (2947)

Se realizaron tratamientos térmicos posteriores en dos atmósferas controladas. Un conjunto de películas se trataron térmicamente en atmósfera de forming gas a Ta=350°C por 1hr y otro conjunto de películas recibió tratamiento en atmósfera de vacío (VA) a Ta=550°C por 1 hr.

4.1.4 Optimización de películas delgadas de Cd_2SnO_4 para su uso como TCO

Se obtuvieron películas de Cd_2SnO_4 mezclando las soluciones precursoras de óxido de cadmio y óxido de estaño a $X=29\%$ at de Sn usando la metodología descrita en la sección anterior.

Se realizaron tratamientos térmicos posteriores a en atmósfera de vacío por 1 hr a temperaturas de $450^\circ C$, $500^\circ C$ y $550^\circ C$ para los cuales se depositaron las películas sobre substrato de vidrio y a $T_a=600^\circ C$ y $650^\circ C$ en películas depositadas sobre substrato de cuarzo. Así también se realizó un tratamiento en un horno horizontal de tubo, en atmósfera de Ar/CdS por 30 min a temperaturas de $450^\circ C$, $500^\circ C$ y $550^\circ C$ para las películas sobre substrato de vidrio y a $T_a=600^\circ C$ y $650^\circ C$ en películas depositadas sobre substrato de cuarzo.

Películas de CdS de 300 nm depositadas sobre vidrio o cuarzo en contacto directo con la película de estanato de cadmio fueron utilizadas para crear la atmósfera controlada. La película de sulfuro de cadmio fue depositada por el método de baño químico utilizando los compuestos mostrados en la Tabla 3. La preparación de la solución fue previamente reportada por Márquez et al. [18] y su preparación parte de calentar el agua a una temperatura de $90^\circ C$, posteriormente, bajo agitación magnética se agrega el acetato de cadmio, el acetato de amonio, el hidróxido de amonio y la thiourea; se dejan los substratos dentro de esta solución por 1 hr para lograr películas de 300 nm de espesor.

Tabla 3. Proporciones molares de los reactivos utilizados en la obtención de películas de CdS por la técnica de baño químico

Compuesto Químico	Proporción Molar
Acetato de Cadmio	0.031 mol
Acetato de Amonio	1.081 mol
Hidróxido de Amonio	30 ml, 28-30%
Thiourea	0.246 mol
Agua	550 ml

Posteriormente se realizó tratamiento térmico, a las mismas temperaturas, en atmósfera Ar/CdS a otro conjunto de películas de Cd₂SnO₄ depositadas todas sobre cuarzo. Cabe mencionar que para cada tratamiento térmico fueron usadas películas nuevas de CdS, con el fin de garantizar la misma atmósfera de CdS en cada tratamiento.

4.1.5 Construcción de celda tipo TCO/CdS/CdTe/contacto metálico

Se construyó una celda solar con la configuración que se muestra en la Figura 9.

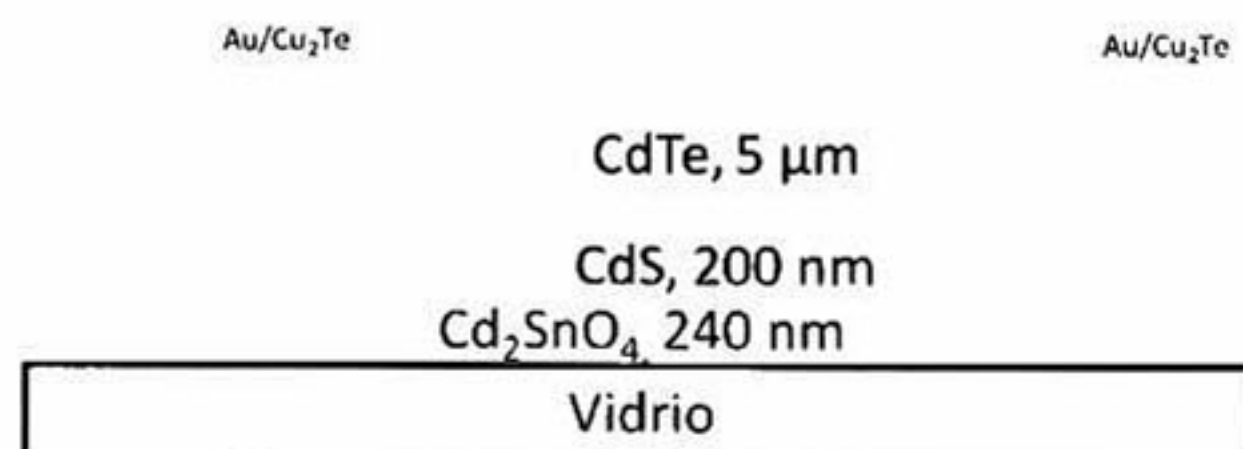


Figura 9. Esquema de celda solar fabricada en este trabajo, utilizando una película de Cd₂SnO₄ obtenida por sol-gel.

Como óxido conductor transparente una película de estannato de cadmio depositada al 29 %at de Sn, como se describe en la sección 4.1.3, sobre substrato de vidrio fue utilizada. Posteriormente se realizó el depósito de la película de CdS por el método de baño químico a partir de la solución constituida de 172.5 mg de acetato de cadmio, 1 gr de acetato de amonio, 36.9 ml de hidróxido de amonio, 220.2 mg de thiourea y 450 ml de agua. La temperatura del baño se mantuvo en 90°C. El espesor de la película de CdS depositada fue de 200 nm.

Posteriormente se procedió a depositar la película de CdTe usando el sistema de sublimación en espacio cercano (CSS) desarrollado en el laboratorio. Las temperaturas del blanco y del substrato se mantuvieron a 625°C y 525°C, respectivamente, siendo la distancia entre el blanco y el substrato de 3mm. El depósito de la película se llevó a cabo durante 1 hr en atmósfera de vacío y el espesor de la película fue de 5 µm.

Posteriormente se realizó un tratamiento térmico a la heteroestructura de CdTe/CdS/Cd₂SnO₄/vidrio, en atmósfera de vapor de CdCl₂ usando el sistema CSS. En el cual se usó una fuente de polvos de CdCl₂ a 380°C, mientras que la temperatura de la heteroestructura se mantuvo a 420°C a una presión de 150 mbar a 3% de O₂. El proceso de tratamiento térmico se llevó a cabo durante 20 min. El proceso de obtención de las capas de CdS, CdTe así como de los contactos es descrito con mayor detalle en el trabajo de J. Márquez et al. [18], en donde se usó como TCO una película de CdIn₂O₄.

Finalmente se realizó la evaporación de contactos de Au/Cu₂Te de área de 0.027±0.004 cm² siguiendo el procedimiento reportado por Uda et al. [38]. Se distribuyeron 25 celdas solares equidistantemente sobre muestras de 2.0 cm ×2.0 cm.

4.2 Caracterización de películas delgadas

4.2.1 Caracterización estructural

4.2.1.1 Difracción de rayos-X

Para las películas de CdO:Sn los patrones de difracción de rayos X (XRD) fueron medidos usando un difractómetro Rigaku D/max-2100 (radiación $\text{CoK}\alpha_1$, 1.7889 Å). Para todas las demás películas se usó un difractómetro Rigaku Ultima IV (radiación $\text{CuK}\alpha_1$, 1.5406 Å).

4.2.1.2 Microscopía de Fuerza Atómica

Se obtuvieron imágenes de topografía de las películas usando la técnica de microscopía de fuerza atómica (AFM) usando un sistema SPM Bruker/Veeco/Digital Instruments Nanoscope IV Dimension 3100 usado en modo intermitente y usando puntas de silicio recubiertas de Cr/Pt de la marca Budget Sensors (Electric-Tap300-G). Las medidas fueron llevadas a cabo a humedad relativa de 2% y temperatura de 15°C.

4.2.1.3 Espectroscopia de Dispersión de Electrones

La concentración atómica de los elementos presentes en las películas fue medida por la técnica de espectroscopia de dispersión de electrones (EDS) usando un equipo Phillips XL30 (ESEM).

4.2.1.4 Microscopía de Transmisión de Electrones

Para las películas de CdO:Sn se realizó la determinación de tamaño de cristalito usando un microscopio de transmisión de electrones (TEM) Jeol JEM a 200 kV y 106 μA .

4.2.1.5 Perfilometría

El espesor de las películas fue medido usando un perfilómetro Sloan Dektak II. Para esto fue necesario remover una parte de la película usando HCl.

4.2.2 Caracterización eléctrica

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. Las muestras fueron preparadas con contactos de indio.

4.2.3 Caracterización óptica

4.2.3.1 UV-Vis y UV-Vis-NIR

Los espectros de transmitancia ultravioleta-visible-cercano infrarrojo (UV-Vis-NIR) fueron medidos usando el equipo Cary 5000 UV-Vis-NIR, en el rango de 200 nm $<\lambda<$ 2600 nm. Las medidas fueron realizadas sin usar como referencia el substrato de vidrio o cuarzo (según sea el caso).

Para la determinación de la calidad óptica de las películas de CdO, In₂O₃ y CdIn₂O₄ se obtuvieron los espectros de reflexión (*R*) y transmitancia (*T*) con un equipo FilmTek™ 3000 (SCI, Inc.). Las mediciones ópticas se realizan iluminando la muestra y analizando las propiedades de la luz reflejada y/o transmitida. En el caso de mediciones de reflexión (*R*) y transmitancia (*T*), que usualmente se efectúan bajo incidencia cercana a la normal de la muestra, se detecta la intensidad de los haces reflejado y transmitido. Con una calibración adecuada, se puede determinar la razón de

dichas intensidades a la intensidad del haz incidente, obteniéndose de esta manera mediciones cuantitativas susceptibles de ser analizadas por medio de un modelo óptico [39].

4.2.3.2 *Elipsometría*

La determinación de las constantes ópticas se hizo por medio de espectroscopia elipsométrica con un equipo Jobin Yvon Uvisel-DH10. La elipsometría mide dos parámetros: Ψ y Δ como función de la longitud de onda y ángulo de incidencia. Los ángulos elipsométricos Ψ y Δ son funciones de los espesores y constantes ópticas de los materiales bajo estudio. La información deseada debe extraerse mediante un análisis basado en un modelo, usando las leyes de la física (ecuaciones de Maxwell, ley de Snell, coeficientes de Fresnel- r_p , r_s , etc.).

4.2.4 *Caracterización J-V*

Se midió el voltaje en circuito abierto (V_{oc}) y la densidad de corriente en corto circuito (J_{sc}) usando un simulador solar construido en el laboratorio, el cual está compuesto por un conjunto de lámparas Solux Q50MR16/CG/47/10. Este tipo de lámparas poseen un espectro muy similar al del sol, en particular en la región espectral de 350-800 *nm*.

Este simulador fue calibrado usando como referencia un sistema de celda fotovoltaica (91150 V, Oriel). La distancia entre las lámparas y la muestra fue variada hasta medir 1 un sol en el sistema de celda referencia, 1 sol en la celda referencia es la unidad para la cual se tiene 1000 W/m² a 25°C y masa de aire de 1.5. Toda la caracterización fue llevada a cabo a temperatura ambiente.

4.2.5 Caracterización nanomecánica

Los ensayos de nanoindentación fueron realizados en el equipo Hysitron Triboindenter TI-959 equipado con una punta de diamante tipo Berkovich. Se llevaron a cabo 16 indentaciones, espaciadas entre sí 5 μm , sobre cada película a una carga de 300 μN , con esta carga se penetra alrededor del 10% del espesor de la muestra.

El módulo de elasticidad (E) y la dureza (H) fueron calculados de las curvas carga-desplazamiento aplicando el método de Oliver y Pharr [33]. La influencia del indentador de diamante a los datos de módulo de elasticidad reducido obtenidos desde el experimento fue evitado usando la siguiente ecuación:

$$E_2 = \frac{E_r E_1 (1 - \nu_2^2)}{E_1 - E_r (1 - \nu_1^2)} \quad (24)$$

en donde E_1 y ν_1 son el módulo de elasticidad y la razón de Poisson del indentador de diamante, con valores de 1140 GPa y 0.07, respectivamente; ν_2 es la razón de Poisson para las películas el cual fue tomado de la literatura para TCO's con un valor de 0.25 [40], E_r es el módulo de elasticidad reducido del análisis de Oliver y Pharr y E_2 es el módulo de elasticidad de la película estudiada.

Para los ensayos de fricción y desgaste, el equipo Hysitron Triboindenter fue equipado con una punta de diamante a 90° tipo cónica de 5.06 μm de radio de curvatura. La carga aplicada fue de 100 μN y la longitud del trazo fue de 5 μm , el ensayo consistió de 12 ciclos de rayado para evaluar la evolución del coeficiente de fricción y el desgaste.

El coeficiente de fricción fue calculado usando $\mu = FF/L$, en donde FF es la fuerza de fricción y L es la carga aplicada; mientras que el desgaste fue obtenido usando la ecuación de Archards [41].

Capítulo 5. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS

5.1 PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DE In_2O_3 , CdIn_2O_4 Y CdO

Se realizaron medidas de reflexión (R), transmitancia (T) y elipsometría (Δ y Ψ) de películas de CdO , In_2O_3 y CdIn_2O_4 depositadas sobre vidrio por la técnica de sol-gel. Las películas están constituidas de 1, 2, 3 y 6 recubrimientos y de los espectros obtenidos en distintos puntos de la película se puede concluir que las películas poseen homogeneidad en su espesor.

Se realizó el ajuste simultáneo de los espectros de R , T , Δ y Ψ con el software FilmWizard, en el que se usó la relación de dispersión SCI. Debido a la complejidad de las muestras sólo se realizó el análisis de las películas formadas de 1 y 6 recubrimientos para las películas de In_2O_3 y CdIn_2O_4 , mientras que para las películas de CdO sólo se efectuó el análisis de las películas con 6 recubrimientos.

5.1.1 Modelado de espectros de transmitancia, reflexión y elipsometría

5.1.1.1 Películas de óxido de indio

Para las películas de óxido de indio de 6 recubrimientos se usó un modelo basado en una configuración de 6 capas de óxido de indio, con una interfase entre cada capa, compuesta por óxido de indio y espacio vacío, como se muestra en la Figura 10. Este modelo permite ajustar simultáneamente los espectros de reflexión, transmitancia y elipsometría. En el proceso de ajuste del modelo se mantuvo la rugosidad constante, ya que ésta fue medida previamente por AFM. Así también se procuró obtener valores realistas de cada capa así como del espesor total.



Figura 10. Modelo multicapa usado para ajustar los espectros de las películas de In_2O_3 constituidas de 6 recubrimientos. Las capas de color verde indican solamente material de óxido de indio, mientras que las capas moradas indican combinación de espacio vacío y material de óxido de indio. El espesor de cada capa está indicado en la figura.

En la Figura 11 se observan las imágenes de SEM de una película de In_2O_3 de 6 recubrimientos, en la cual es posible observar la condición multicapa de la película, por lo que la aplicación del modelo multicapa se justifica.

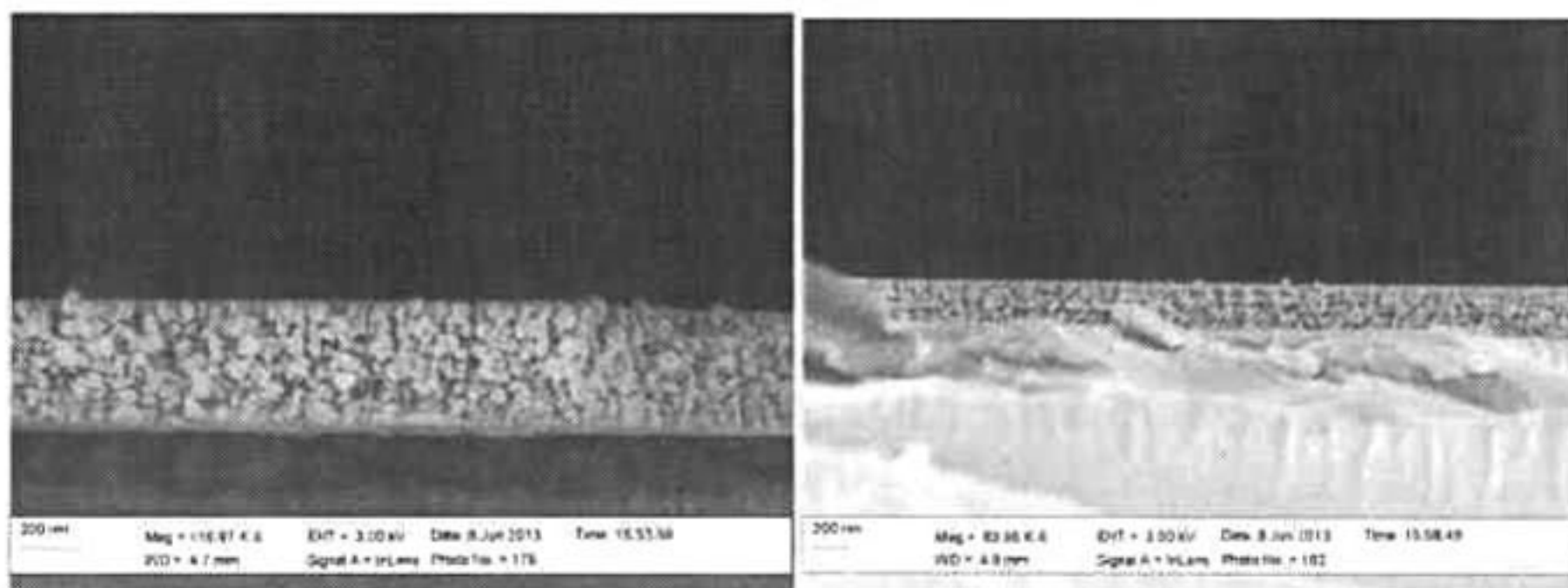


Figura 11. Imagen de SEM de la sección transversal de una película de In_2O_3 .

En la Figura 12 se observan los espectros de T , R , ψ y Δ para la película de óxido de indio de 6 recubrimientos (línea azul). En general se

observa una alta transmitancia de 90% para $\lambda > 450$ nm. En la Figura 12 también es posible observar los espectros de T , R , Ψ y Δ calculados con el modelo anteriormente mencionado (línea roja). En éste se calcula un espesor total de la película de 372.67 nm con rugosidad de 5 nm y un RMSE de 0.8726. El espesor calculado por esta técnica es similar al obtenido por perfilometría, el cual tiene un valor de 402 nm. Así también en los espectros de elipsometría (Figura 12c) y d)) se observa interferencia en el espectro hasta ~ 3.6 eV, posterior a este valor los espectros de elipsometría se observan claramente y corresponden al espectro característico de la muestra. Este valor corresponde al valor de energía de banda prohibida para la películas, el cual es cercano al valor de energía prohibida reportada para el óxido de indio de 3.65 eV [42]. Los valores de espesor calculados para cada capa son mostrados en la Figura 10.

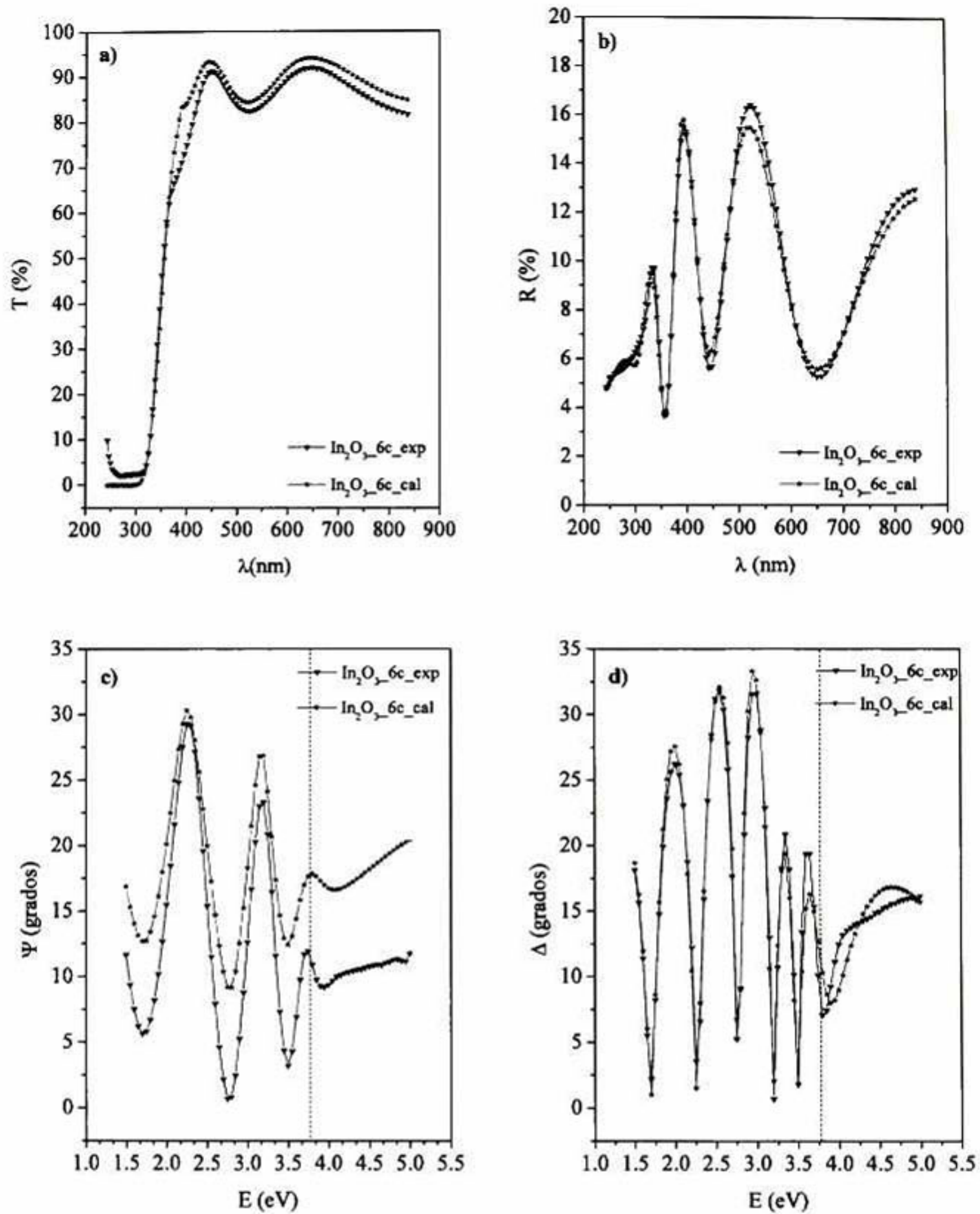


Figura 12. Espectros de a) transmitancia, b) reflexión, c) Ψ y d) Δ de las películas de óxido de indio de 6 recubrimientos. La línea azul muestra el espectro obtenido experimentalmente y la línea roja muestra el espectro calculado usando el software FilmWizard. Los cuatro espectros fueron ajustados de manera simultánea. La línea vertical punteada en los espectros Δ y Ψ muestra el valor de energía de banda prohibida.

Debido a que en los espectros obtenidos para las películas de 6 recubrimientos se presenta interferencia por el efecto multicapa de la misma, se realizó el análisis para las muestras con 1, 2 y 3 recubrimientos. Sin embargo, el análisis de los mismos resultó ser de gran dificultad por lo que sólo se logró realizar el análisis de las películas de 1 recubrimiento.

Para realizar este ajuste se usó un modelo compuesto de una capa rugosa en la superficie, tres capas de óxido de indio y dos intercapas compuestas por óxido y espacio vacío, como se muestra en la Figura 13.



Figura 13. Modelo multicapa usado para modelar los espectros de las películas de In_2O_3 de un recubrimiento.

A pesar de que el modelo anterior no es el ideal para las películas de un sólo recubrimiento, debido a la consideración de varias capas, es el que mostró el mejor ajuste simultáneo de espectros de T , R y elipsometría, para estas películas de óxido de indio. Los espectros calculados se presentan en la Figura 14, a partir de los cuales el espesor de la película final resultó ser de 169.09 nm, con una rugosidad fija de 1 nm y un RMSE (error cuadrático medio) de 1.046. Así también en los espectros de elipsometría (Figura 14c) y d)) se aprecia menor interferencia a energías por debajo de 3.6 eV que la

observada en los espectros de las películas compuestas por 6 recubrimientos.

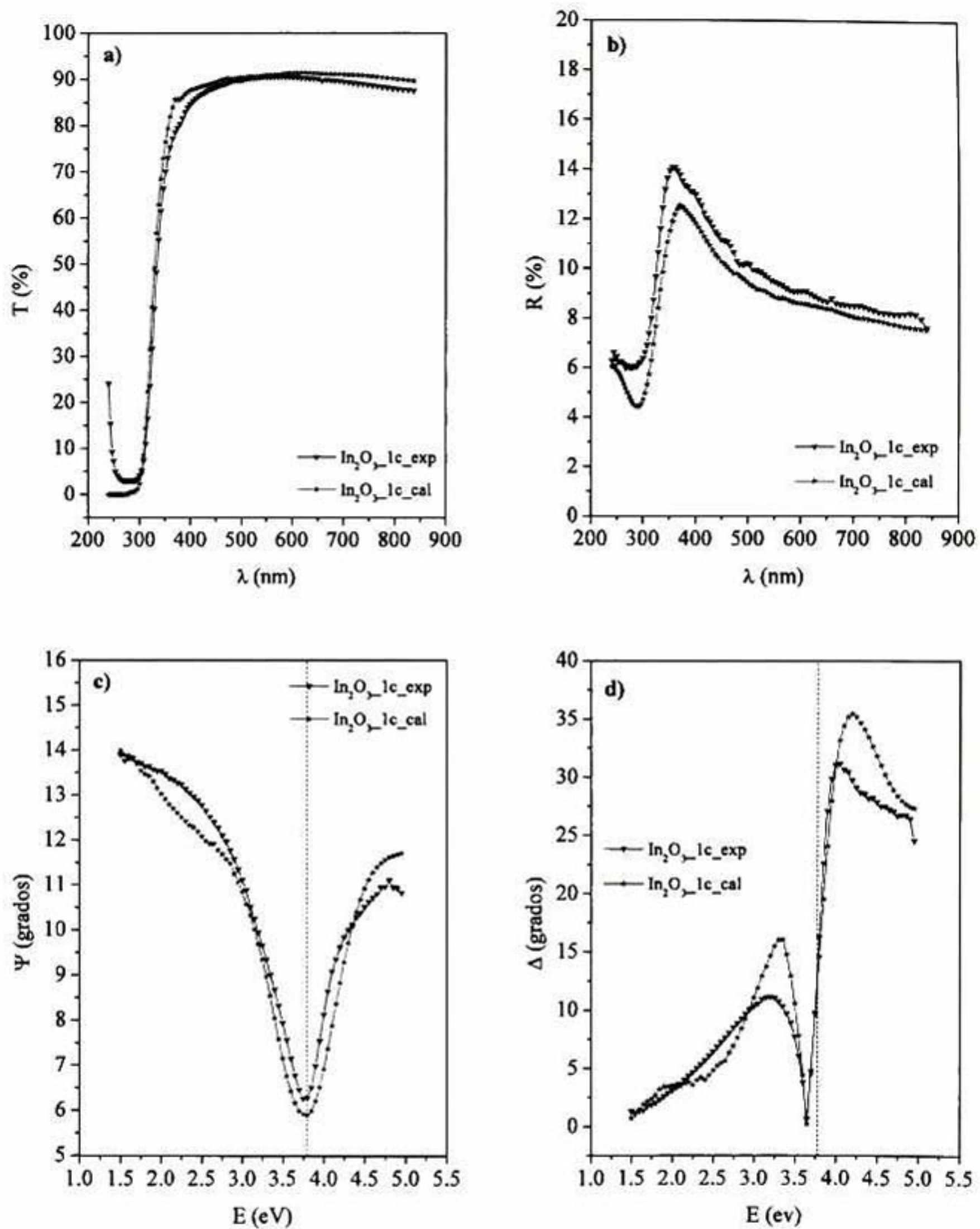


Figura 14. Espectros de a) transmitancia, b) reflexión, c) Ψ y d) Δ de las películas de óxido de indio de 1 recubrimiento. La línea azul muestra el espectro obtenido experimentalmente y la línea roja muestra el espectro calculado usando el software FilmWizard. Los cuatro espectros fueron ajustados de manera simultánea. La línea vertical punteada en los espectros Δ y Ψ muestra el valor de energía de banda prohibida.

5.1.1.2 Películas de indato de cadmio

Para las películas de indato de cadmio de 6 recubrimientos, se usó un modelo similar al del óxido de indio, el cual está basado en una sucesión de 5 capas de indato de cadmio, con una interfase entre cada capa compuesta por óxido de indio y espacio vacío, como se muestra en la Figura 15.



Figura 15. Modelo multicapa usado para ajustar los espectros de las películas de CdIn_2O_4 de 6 recubrimientos. Las capas color verde indican solamente material de indato de cadmio, mientras que las capas moradas indican combinación de espacio vacío y material de indato de cadmio. el espesor de cada capa está indicado en la figura.

En la Figura 16 se observan los espectros de T , R y elipsometría de las películas de CdIn_2O_4 de 6 recubrimientos, de los cuales se observa una alta transparencia de $\sim 90\%$ para $\lambda > 450$ nm. Así también, en los espectros de elipsometría (Figura 16c) y d)) se observa que a energías menores de 3.25 eV existe una menor interferencia debido al efecto multicapa en comparación con las películas de óxido de indio de 6 recubrimientos (Figura 12). El valor de 3.25 eV corresponde a la energía de banda prohibida del indato de cadmio. El ajuste de los espectros dio como resultado un RMSE de 0.8854, rugosidad de 5 nm y espesor de 332.2 nm.

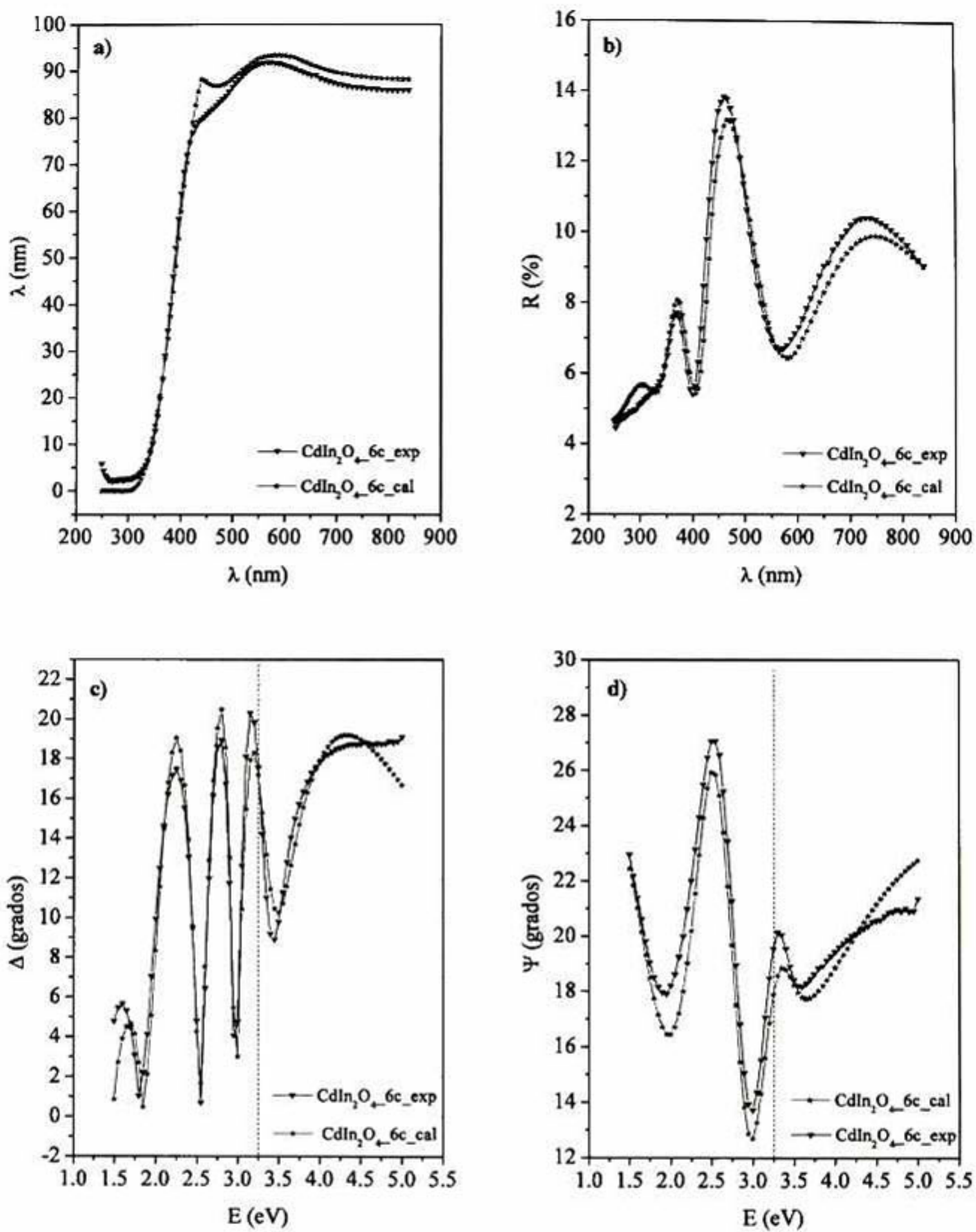


Figura 16. Espectros de a) transmitancia, b) reflexión, c) Ψ y d) Δ de las películas de indato de cadmio de 6 recubrimientos. La línea azul muestra el espectro obtenido experimentalmente y la línea roja muestra el espectro calculado usando el software FilmWizard. Los cuatro espectros fueron ajustados de manera simultánea. La línea vertical punteada en los espectros Δ y Ψ muestra el valor de energía de banda prohibida.

De la Figura 17 es posible observar, usando una micrografía obtenida por SEM, que a pesar de que no se definen claramente el número de capas presentes, la película está compuesta por agregados acomodados a manera de capas a través del espesor de la película.

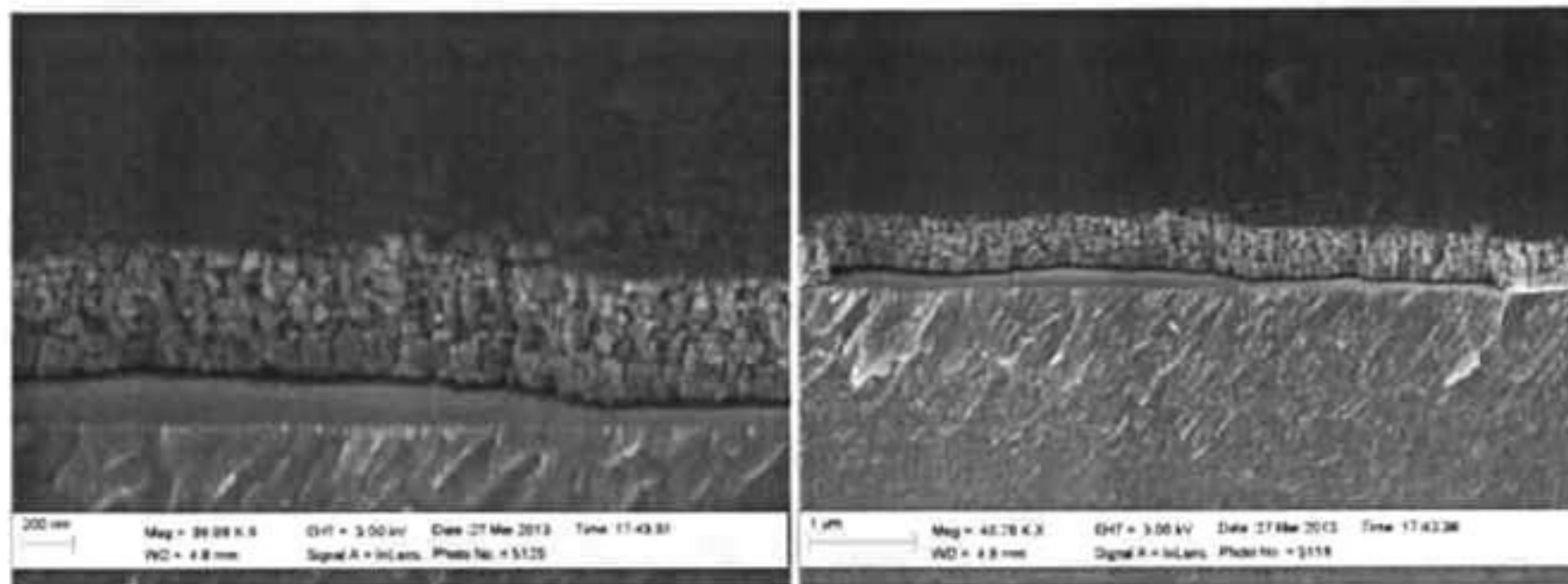


Figura 17. Imagen de SEM en sección transversal de una película de CdIn_2O_4 compuesta de 6 recubrimientos en donde se puede observar el acomodo multicapa de la película.

En la Figura 18a) y b) se presentan los espectros de T y R , respectivamente, de las películas compuestas de un recubrimiento de CdIn_2O_4 . Es posible observar que, en comparación con los espectros de T y R de las películas de indato de cadmio de 6 recubrimientos, no se presenta interferencia en los espectros debido al espesor de las películas y el efecto multicapa. Sin embargo, el modelo que resultó con un mejor ajuste de los espectros, fue similar al mostrado para las películas de óxido de indio (Figura 13), compuesto por tres capas de indato de cadmio y dos intercapas compuestas por indato de cadmio y espacio vacío.

El modelo dio como resultado un espesor total de 192.89 nm y un RMSE: 1.48. La rugosidad fue fijada en 2nm.

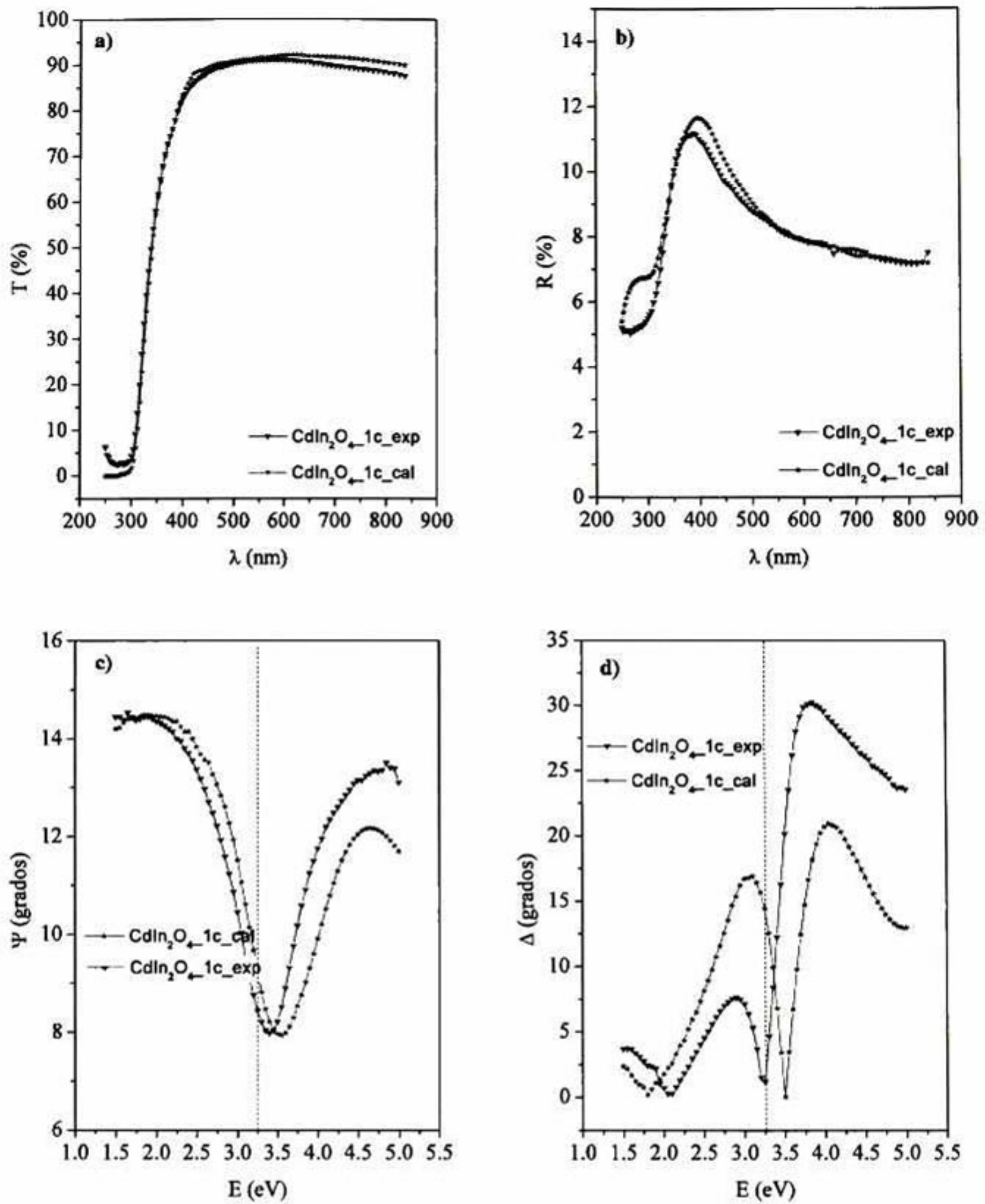


Figura 18. Espectros de a) transmitancia, b) reflexión, c) Ψ y d) Δ de las películas de indato de cadmio de 1 recubrimiento. La línea azul muestra el espectro obtenido experimentalmente y la línea roja muestra el espectro calculado usando el software FilmWizard. Los cuatro espectros fueron ajustados de manera simultánea. La línea vertical punteada en los espectros Δ y Ψ muestra el valor de energía de banda prohibida.

5.1.1.3 Películas de óxido de cadmio

Los espectros de CdO de uno, dos y tres recubrimientos presentaron un espectro de transmitancia muy bajo, esto dificultó el análisis, no lográndose el ajuste deseado. La baja transmitancia de las películas puede asociarse directamente con su topografía. En la Figura 19 se observa la topografía de una película de CdO de 6 recubrimientos, en la cual se tienen cúmulos de material depositados no uniformemente, esto da como consecuencia un espectro en el cual la transmitancia y la reflexión no son complementarias dando lugar a la absorción en el material.

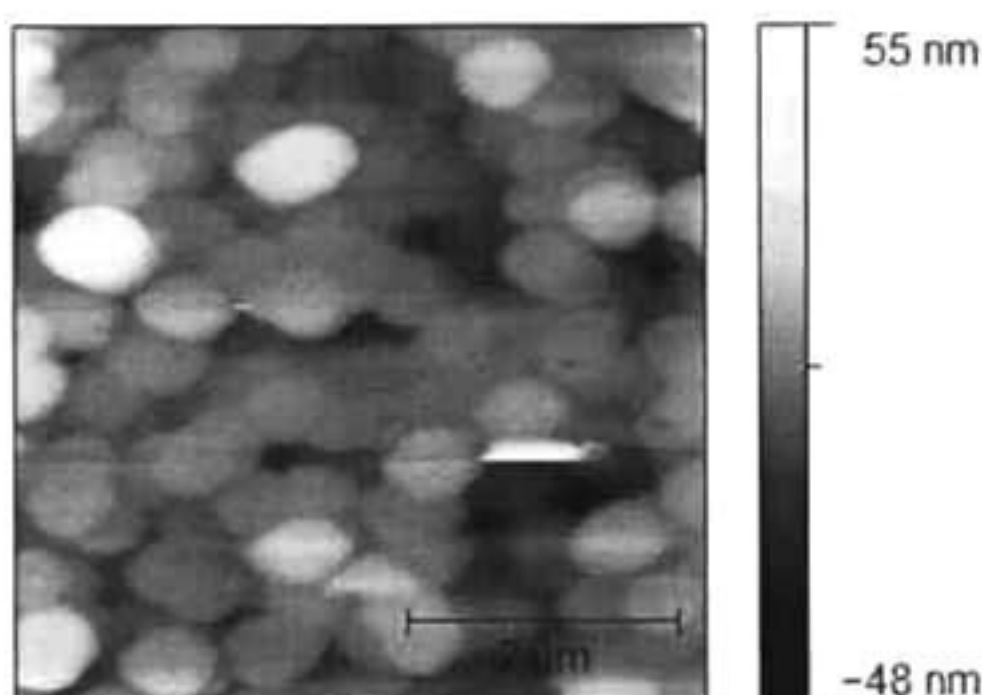


Figura 19. Imagen de topografía de AFM de una película de CdO en donde se puede observar la superficie del material.

Lo anterior también se observa en la imagen de sección transversal de una película de CdO de 6 recubrimientos (Figura 20), en la cual se aprecia que la película está compuesta por cúmulos grandes y dispersos.

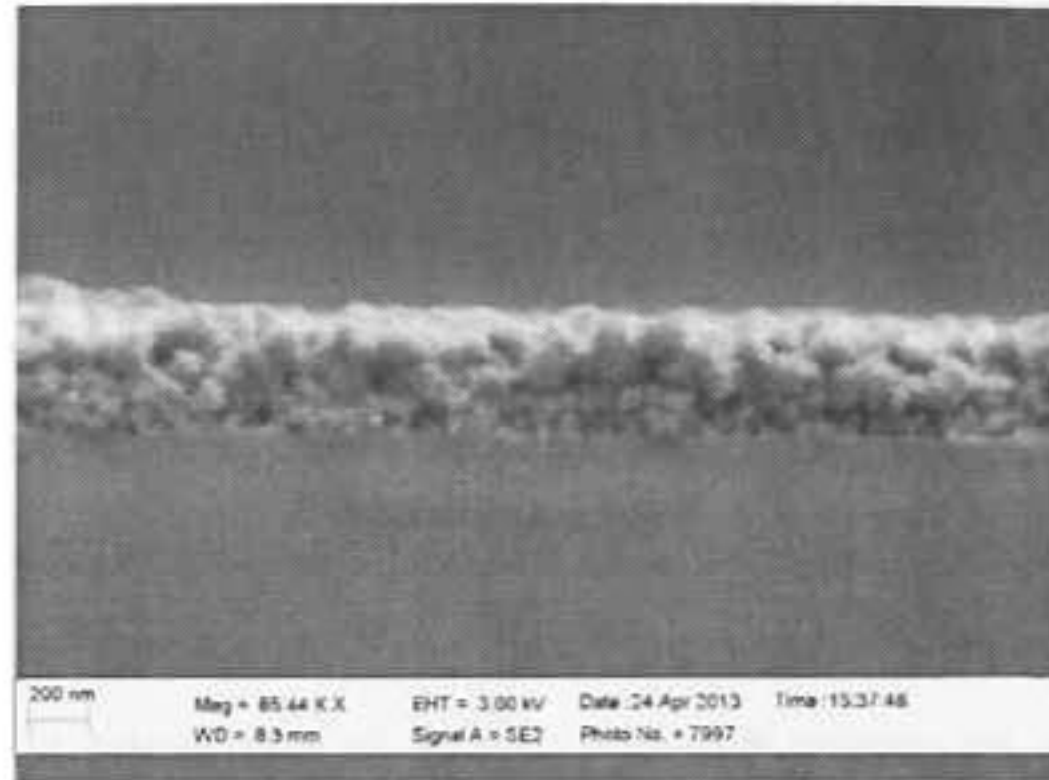


Figura 20. Imagen de SEM de la sección transversal de una película de CdO de seis recubrimientos.

Para las películas con seis recubrimientos el espectro es más uniforme y no hay un efecto multicapa mayor, por lo que se logró realizar un ajuste de datos siguiendo un modelo simple, como el que se muestra en la Figura 21.



Figura 21. Modelo usado para modelar los espectros de las películas de CdO de 6 recubrimientos. La capa color verde indican material de óxido de cadmio, la capa azul es la rugosidad del material. El espesor de cada capa está indicado en la figura.

El ajuste simultáneo de T , R , Δ y Ψ realizado para la película de óxido de cadmio de 6 recubrimientos es mostrado en la Figura 22. En este se calculó un espesor total de 227 nm con rugosidad de 38.83 nm y un RMSE: 0.93. Así también, desde los espectros de Δ y Ψ del CdO, se observa

interferencia hasta el valor 2.3 eV el cual es aproximado al valor de energía de banda prohibida reportado para el óxido de cadmio el cual es de 2.03 eV a 2.6 eV [45].

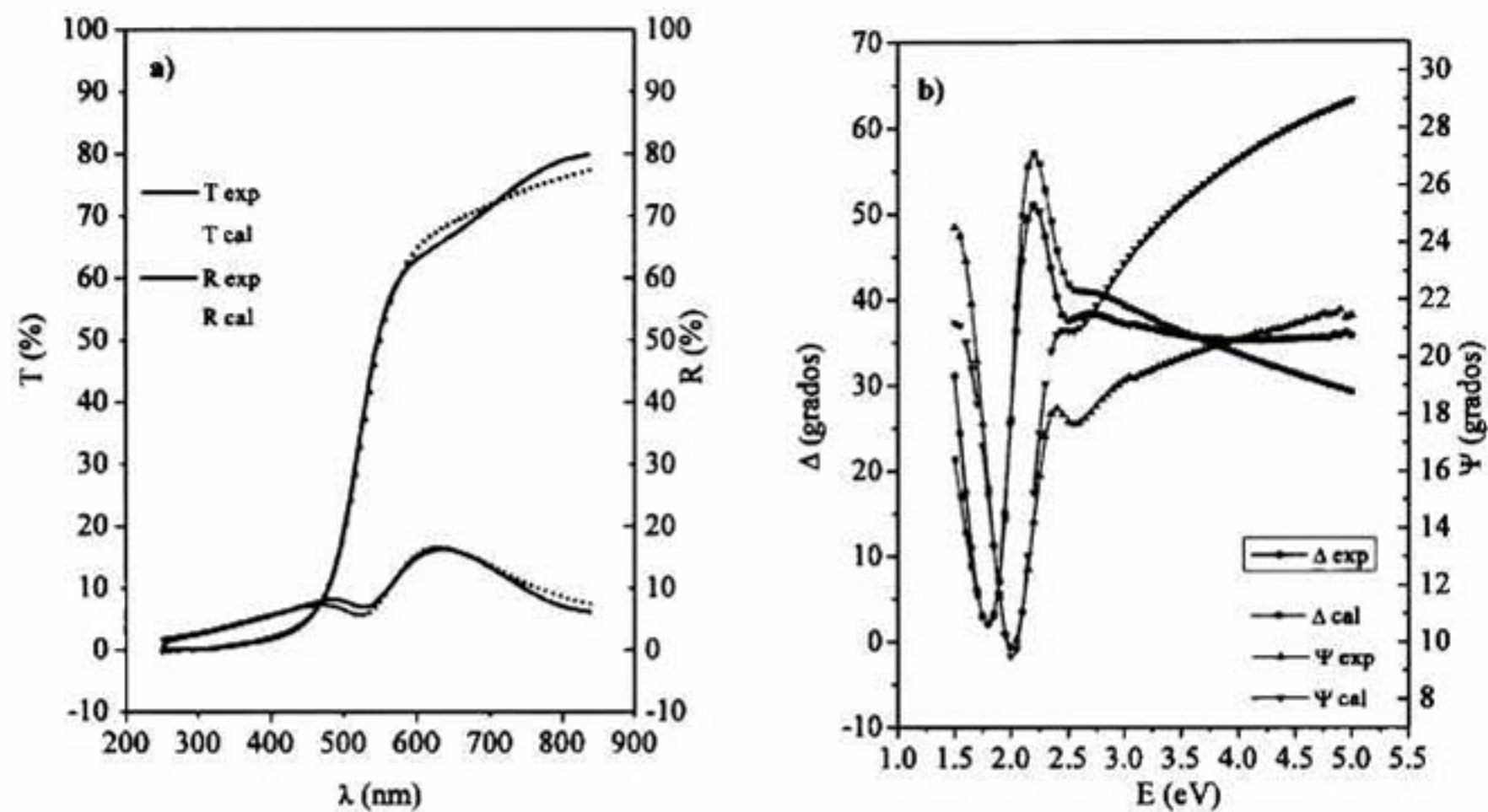


Figura 22. Espectros de a) transmitancia y reflexión, b) Ψ y Δ de las películas de óxido de cadmio de 6 recubrimientos. En a) la línea roja y verde muestra el espectro obtenido experimentalmente de T y R, respectivamente, y los puntos azules y rojos muestran el espectro calculado usando el software FilmWizard. En b) la línea azul y verde muestra el espectro obtenido experimentalmente de Δ y Ψ , respectivamente, y la línea rosa y morada muestra el espectro calculado. Los cuatro espectros fueron ajustados de manera simultánea.

5.1.2 Constantes ópticas: índice de refracción (n) y coeficiente de extinción (k)

A partir del ajuste de los espectros de transmitancia, reflexión y elipsometría, se calcularon el índice de refracción y coeficiente de extinción de las películas de In_2O_3 , CdIn_2O_4 y CdO .

5.1.2.1 n y k de películas de óxido de indio

En la Figura 23 se muestran los valores de las constantes n (línea roja) y k (línea azul) las películas de óxido de indio de a) uno y b) seis recubrimientos. Se observa que el valor de k tiende a cero a partir de $\lambda=400$ nm para ambas películas, mientras que la constante n varía con el número de recubrimientos. Las películas de 1 recubrimiento tienen $n=1.52$ y para las de 6 recubrimientos $n=1.89$, siendo el valor de n de las películas de 6 recubrimientos el más cercano a lo que se espera para óxidos conductores transparentes. Cabe mencionar que el modelo usado en las películas de un recubrimiento está compuesto por tres capas de óxido de indio y dos intercapas compuestas por óxido y espacio vacío, lo cual no es posible asociar a la estructura real de las películas, ya que éstas sólo están compuestas de un recubrimiento. Por lo que puede considerarse que los valores de n y k obtenidos para las películas de 6 recubrimientos están directamente relacionados con la estructura real de las películas.

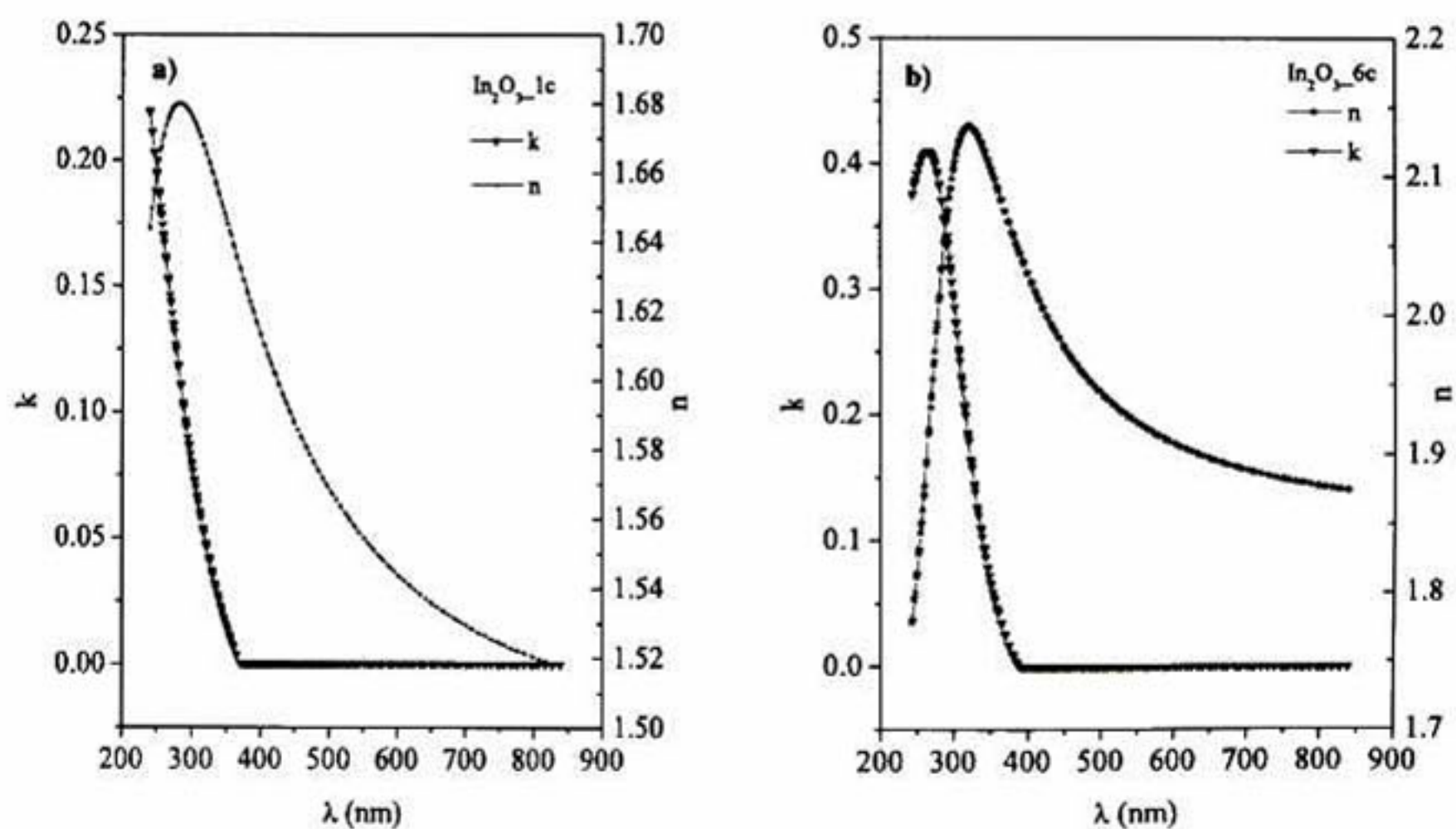


Figura 23. Valores de las constantes ópticas n (línea roja) y k (línea azul) para las películas de óxido de indio de a) un recubrimiento y b) seis recubrimientos.

5.1.2.2 n y k de películas de indato de cadmio

Los valores de las constantes n y k de las películas de uno y seis recubrimientos de indato de cadmio son similares a las obtenidas para el óxido de indio. De la Figura 24 se observa que para las películas de un recubrimiento $n=1.53$ y para seis recubrimientos $n=1.75$, mientras que la constante k tiende a cero alrededor de $\lambda=400$ nm. El modelo usado para calcular las constantes n y k de las películas de un recubrimiento no obedece la estructura real de la película.

Los valores obtenidos de n y k para las películas de indato de cadmio de este trabajo son menores a lo reportado en la literatura. Pisarkiewicz et al. [43] estudian películas de indato de cadmio depositadas sobre vidrio por la técnica de erosión catódica y reportan valores para n de 1.9 a 2.1 dependiendo del tratamiento térmico al que están sujetas las películas. Sin embargo es importante mencionar que el modelo que usan para obtener estos valores considera una película con una superficie irregular, lo cual da lugar a diferencias en los valores obtenidos.

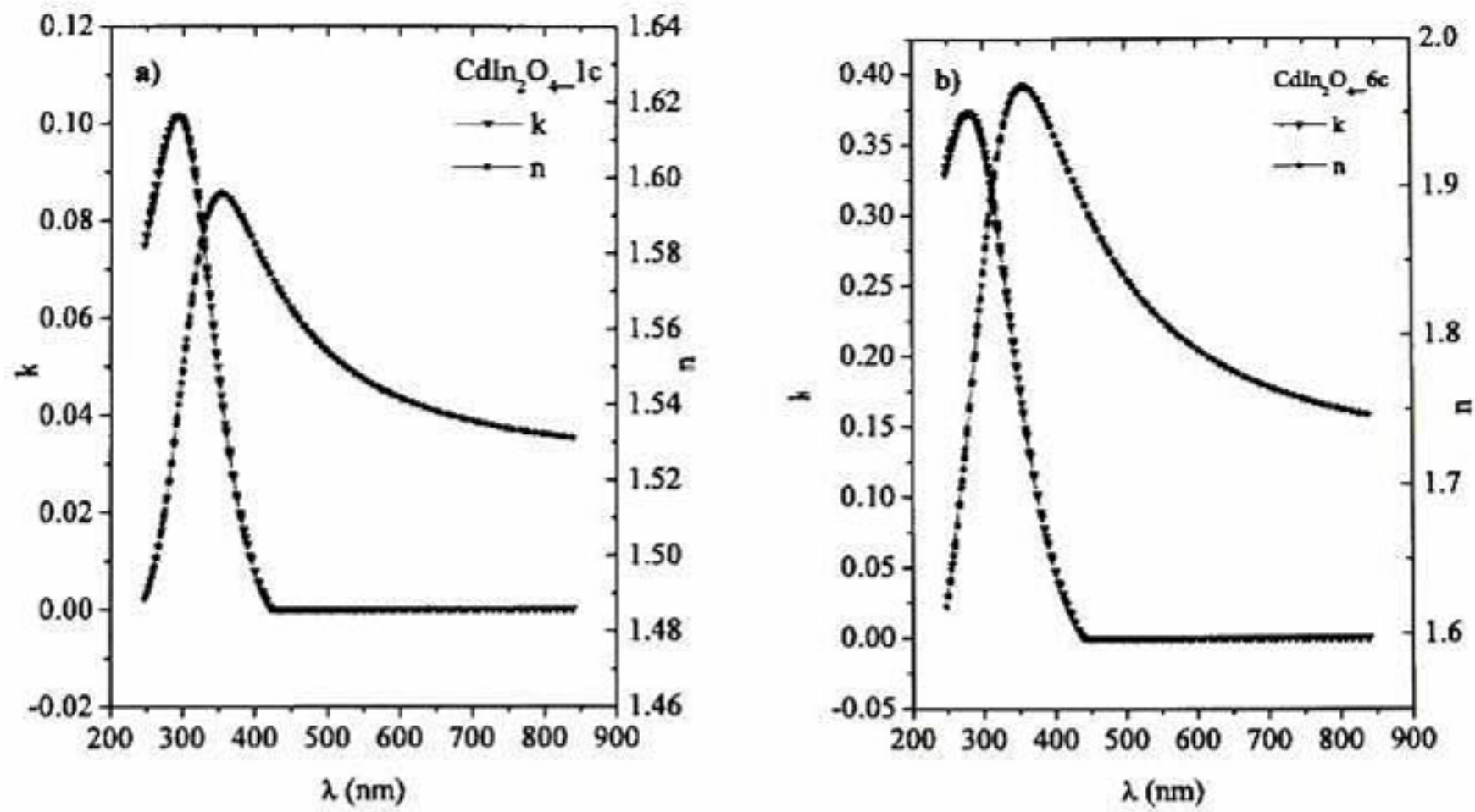


Figura 24. Valores de las constantes ópticas n (línea roja) y k (línea azul) para las películas de indato de cadmio de a) un recubrimiento y b) seis recubrimientos.

Así también Bin Li et al. [44] calcularon, usando el modelo Lorentz-Drude y ajustando los espectro de T y R , que el coeficiente de extinción tiende a cero para $\lambda > 500$ nm y $2 < n < 2.5$, para películas de CdIn_2O_4 depositadas por erosión catódica.

5.1.2.3 n y k de películas de óxido de cadmio

Para las películas de CdO se calcularon el índice de refracción y coeficiente de extinción para las películas de 6 recubrimientos

Como se observa en la Figura 25, las películas de CdO de 6 recubrimientos presentan $n=1.9$ y k cero a $\lambda > 550$ nm.

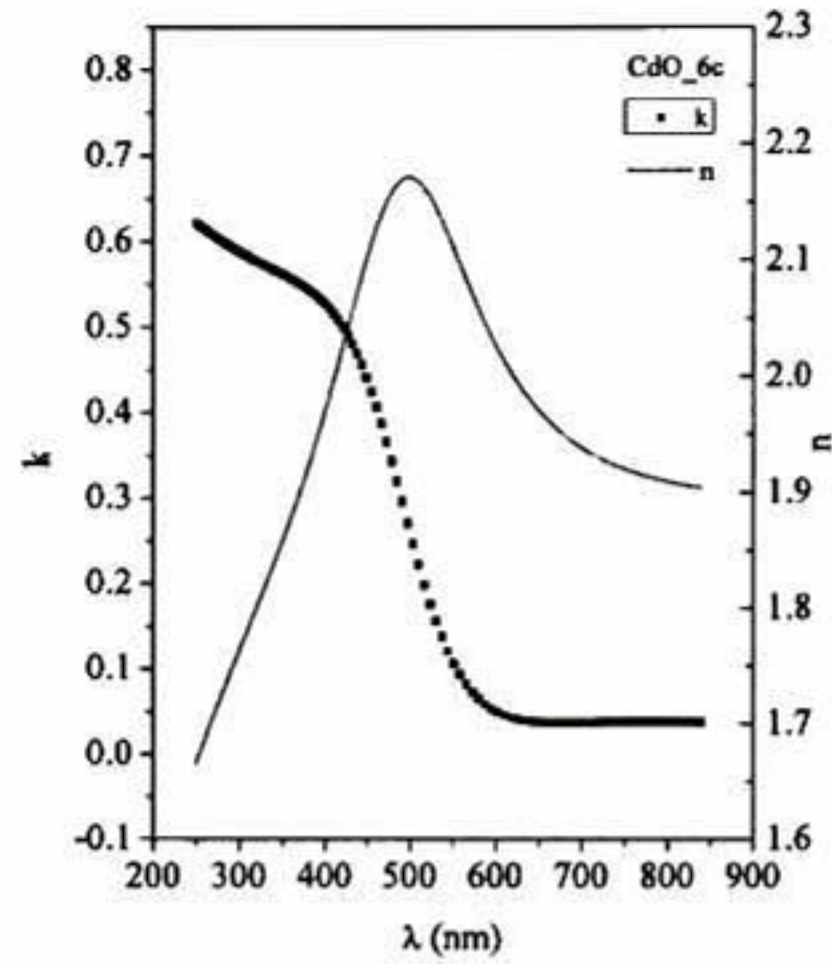


Figura 25. Valores de las constantes ópticas n (línea roja) y k (línea azul) para las películas de óxido de cadmio de seis recubrimientos.

El valor del índice de refracción y coeficiente de extinción de las películas de CdO es similar al reportado en la literatura. Abdolazadeh et al. [46] estudiaron películas de CdO depositadas por sol-gel y obtuvieron valores de $n \sim 2$ para $\lambda > 500$ nm. Por otro lado Mohamed et al. [47] estudiaron las propiedades ópticas de nanofibras de CdO depositadas sobre silicio (100) usando un modelo de oscilador de Lorentz. Para estas películas reportan que el índice de refracción se aproxima a 1.9 y k se aproxima a cero para $\lambda > 600$ nm.

5.2 PELÍCULAS DE CdO:Sn

5.2.1 Propiedades estructurales

En la Figura 26a) se muestran los difractogramas de rayos X de las películas de óxido de cadmio impurificadas con estaño a diferentes porcentajes atómicos en solución y sinterizadas en aire a 550°C. Las películas son policristalinas y muestran la estructura cristalina cúbica del CdO (PDF #65-2908) con cinco picos característicos, los cuales corresponden a los planos (111), (200), (220), (311) y (222). De forma general podemos apreciar que la intensidad de los picos disminuye al aumentar el porcentaje atómico de Sn. Para calcular de manera precisa la variación en la intensidad relativa de los picos, se realizó el cálculo del coeficiente de textura (CT) para todos los planos, a partir de la ecuación [48]

$$CT = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\sum N \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} N \quad (25)$$

donde $I_0(hkl)$ es la intensidad estándar del plano, $I(hkl)$ es la intensidad obtenida del plano (hkl) y N es el número de picos de difracción. La Figura 26b) muestra los valores de CT, de donde es posible observar una ligera orientación preferencial en el plano (111) para las películas sin impurificar, es decir, las películas de CdO y conforme se incrementa el contenido de estaño, la orientación preferencial disminuye. Las películas con tratamiento térmico posterior en atmósfera de forming gas (N₂:H₂, 96:4) presentan un comportamiento similar. Generalmente la disminución en la intensidad de los picos de difracción está asociada a la degradación cristalina del material, por lo que la incorporación de estaño hasta el 10 %at., da lugar a un detrimento en la calidad cristalina en las películas de CdO.

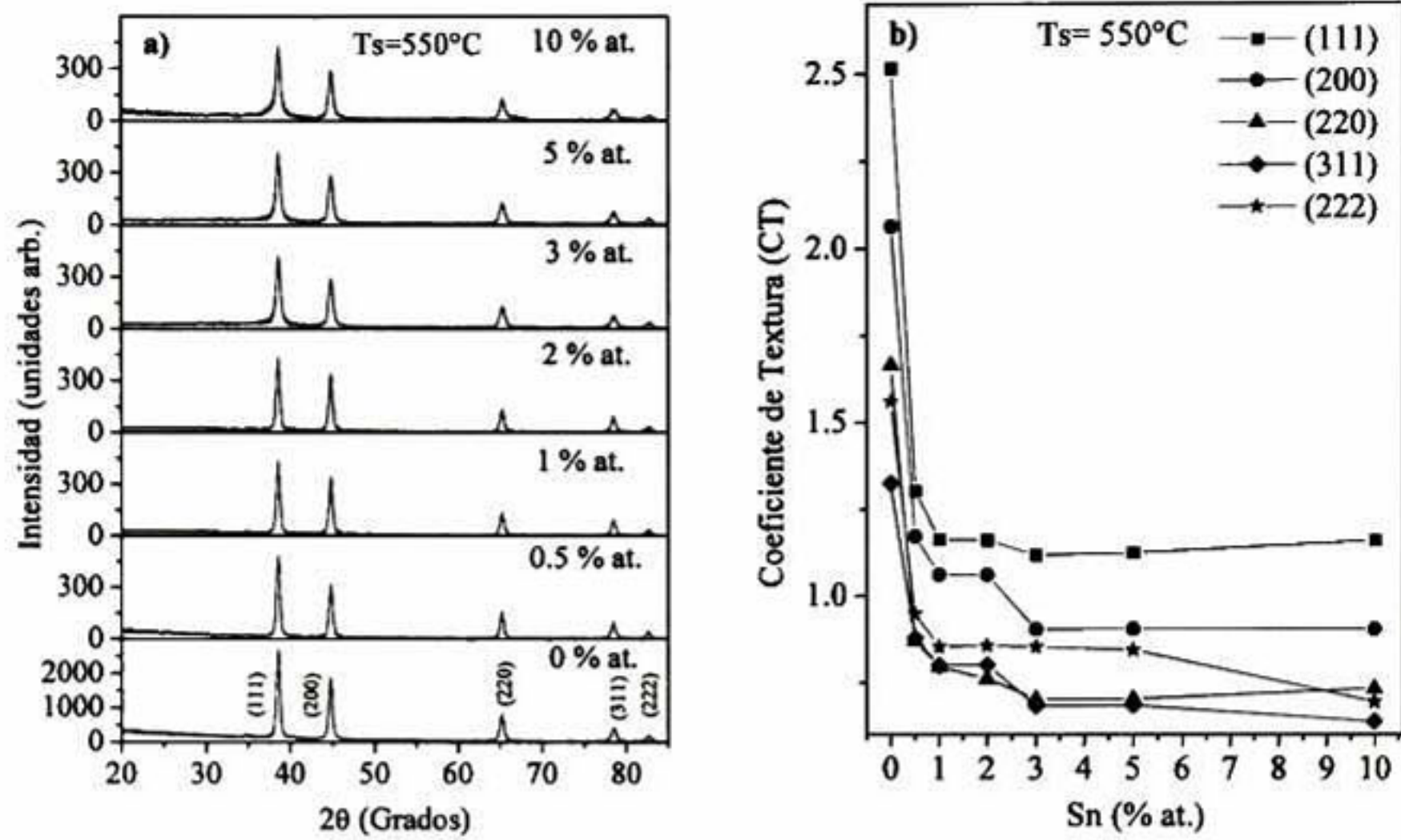


Figura 26. a) Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de CdO impurificadas con Sn sinterizadas a 550°C, b) coeficiente de textura para todos los planos de las películas de CdO y CdO:Sn.

En la Figura 27 se muestra una imagen de TEM de la película de CdO:Sn al 10 %at., en donde se observa el tamaño de cristalito de $\sim 11 \pm 2$ nm. La imagen insertada corresponde al patrón de difracción de electrones, el cual revela el carácter policristalino de la película, observándose solamente el anillo de difracción correspondiente a la fase del CdO. Esto último, confirma lo observado por difracción de rayos X, en donde las películas con 10 %at. de Sn presentan difracción únicamente del compuesto CdO.

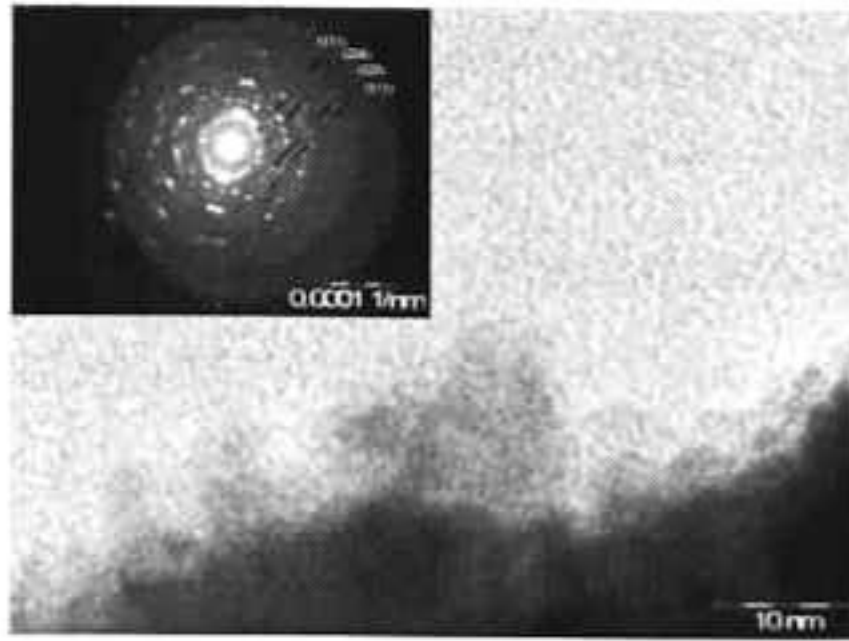


Figura 27. Imagen de TEM de una película crecida con 10 %at. de Sn, en la cual se observan cristalitas de CdO de diámetro promedio de $\sim 11 \pm 2$ nm. La figura insertada muestra el patrón de difracción de electrones de la película en la cual se identifica la fase cúbica del CdO.

De los patrones de difracción de rayos X, es posible también observar un corrimiento positivo en 2θ del pico principal (111) del CdO, conforme aumenta el contenido de estaño (Figura 28). El corrimiento del pico de difracción principal indica que la distancia interplanar (111) de las películas de CdO decrece como efecto de la impurificación con Sn. El Sn^{4+} puede entrar en sitios de Cd^{2+} de la red de CdO, dando lugar a la producción de vacancias de Cd^{2+} , provocando la contracción de la red del CdO.

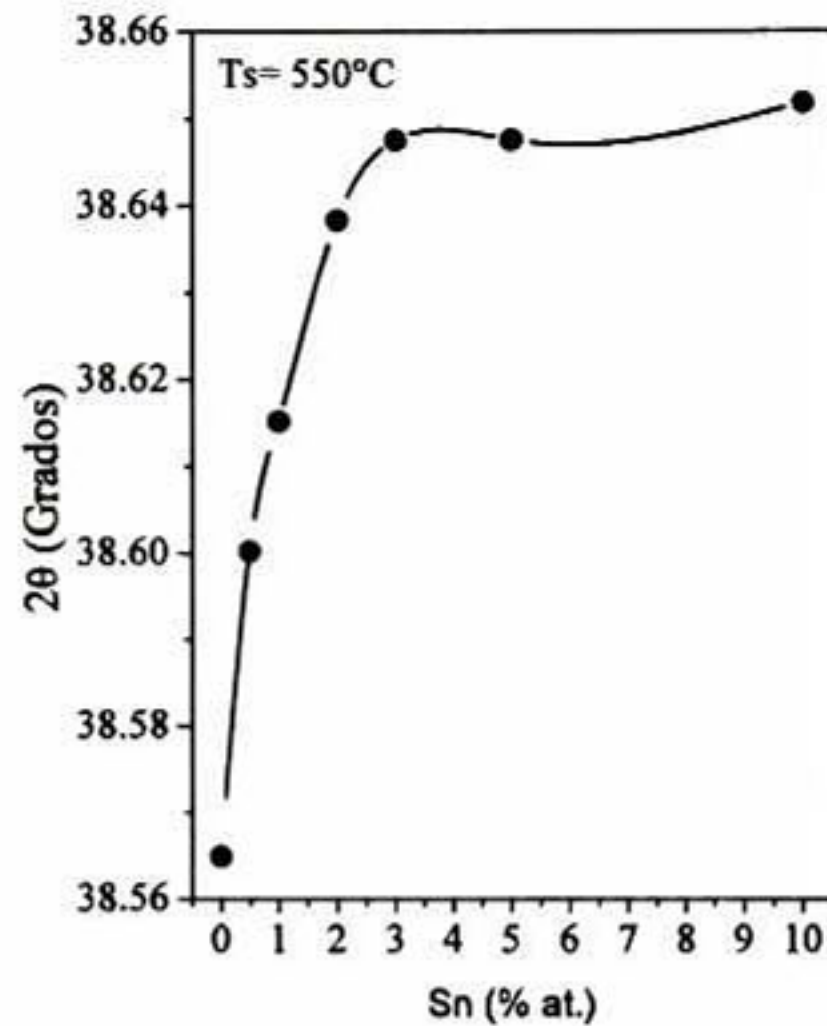


Figura 28. Posición 2θ de la distancia interplanar (111) para todas las películas únicamente sinterizadas a $T_s=550^\circ\text{C}$.

De la Figura 26 se puede también observar un incremento en el ancho medio a la altura media de los picos (FWHM del inglés "full-width at half-maximum") al incrementar el contenido de estaño en las películas sinterizadas, este mismo comportamiento fue observado para las películas tratadas térmicamente en forming gas. En la Tabla 4 se dan los valores obtenidos del FWHM de las películas de CdO:Sn únicamente sinterizadas en aire. El incremento en el FWHM es más evidente para las películas con contenidos atómicos de Sn mayores, 5 y 10 %at.

Tabla 4. Valores de FWHM de los picos de difracción, correspondientes a los planos (111), (200) y (220) de las películas de CdO impurificadas con Sn, únicamente sinterizadas en aire.

(hkl)/FWHM	0.5 %at.	1 %at.	2 %at.	3 %at.	5 %at.	10 %at.
(111)	0.450	0.462	0.506	0.540	0.600	0.620
(200)	0.460	0.457	0.507	0.530	0.610	0.580
(220)	0.440	0.506	0.541	0.530	0.74	0.650

A partir de los valores de FWHM se calculó el tamaño de cristalito usando la formula de Scherrer [25], él cual disminuye conforme el contenido de estaño aumenta, tanto para las películas únicamente sinterizadas como para las películas tratadas térmicamente en atmósfera de forming gas (Figura 29). Los valores de tamaño de cristalito son muy similares con excepción de la película al 10 %at. de Sn tratada en forming, donde una mayor disminución es obtenida. La incorporación de estaño inhibe el crecimiento de cristales de óxido de cadmio en las películas, disminuyendo el tamaño de cristalito, esto puede ser debido a la presencia de compuestos del sistema Cd-Sn-O (en muy bajas concentraciones o de manera amorfa). La formación de estos compuestos se ve favorecida por el segundo tratamiento y se ve reflejado en las películas al 10 %at. de estaño tratadas en forming gas, las cuales tienen un valor mucho menor de tamaño de cristalito. La disminución del tamaño de cristalito del CdO, debido a la presencia de diferentes agentes impurificantes ha sido reportado previamente en otros trabajos [49-52].

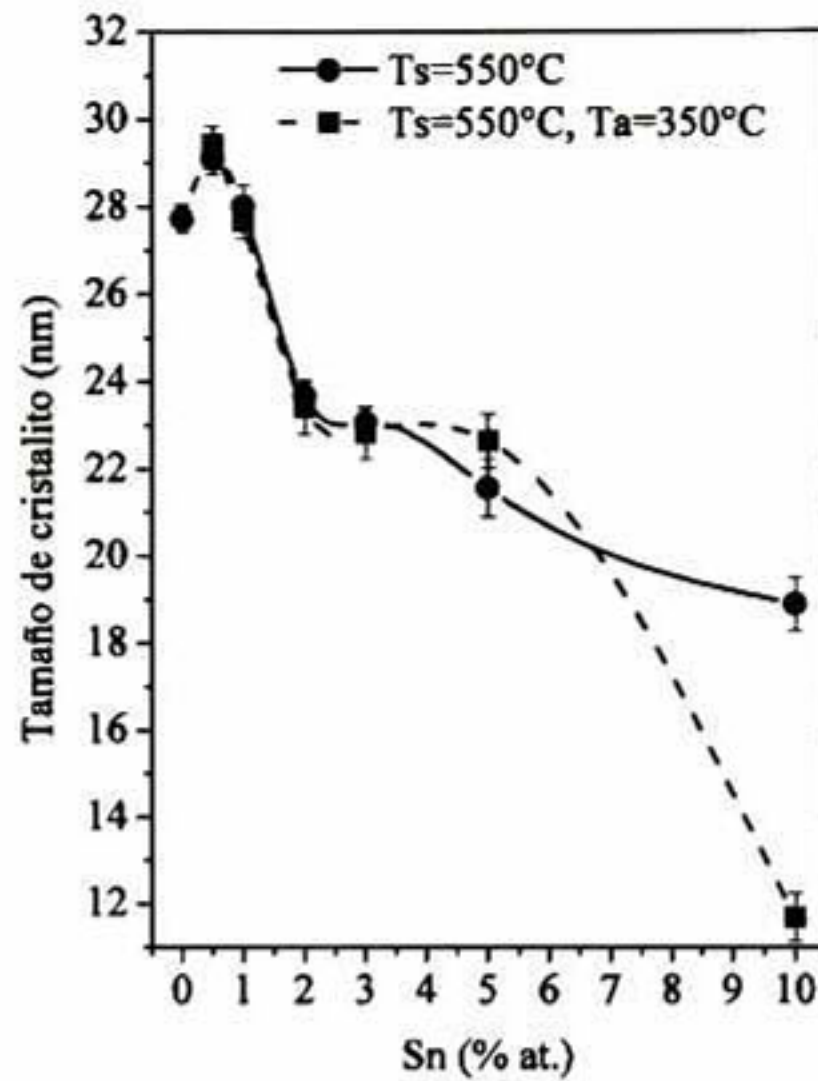


Figura 29. Tamaño de cristalito en función del contenido de estaño presente en la solución precursora, para películas con (■) y sin tratamiento térmico (●) en atmósfera forming gas.

En la Figura 30 se muestran las imágenes de topografía por AFM de las películas de CdO impurificadas a 0, 1, 5 y 10 %at. de Sn únicamente sinterizadas. Es posible observar que el tamaño de agregado de las películas disminuye de 470 nm a 24 nm conforme el contenido de estaño incrementa, sin embargo para la película impurificada al 10 %at. de Sn el tamaño de agregado incrementa hasta 56 nm. El aumento en el tamaño de agregado, al mayor contenido de estaño estudiado, puede ser asociado a la presencia de compuestos de estaño y/o estaño-cadmio, como ya fue previamente propuesto respecto al comportamiento del tamaño de cristalito.

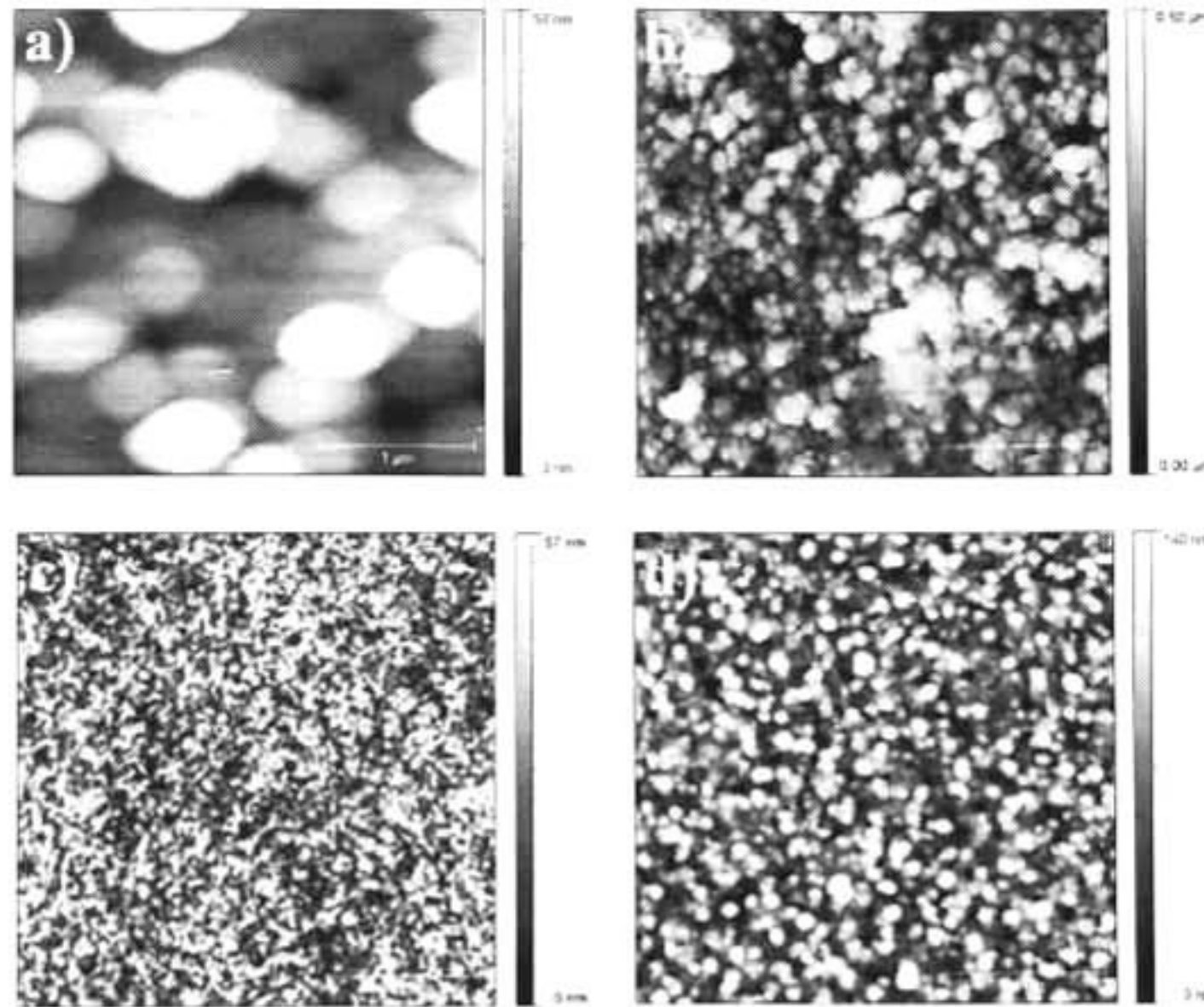


Figura 30. Imágenes de topografía por AFM de las películas de CdO impurificadas con Sn al a) 0 %at, b) 1 %at., c) 5 %at y d) 10 %at., sinterizadas a 550°C.

El espesor de las películas se mantuvo prácticamente constante con el contenido de Sn, obteniendo un valor promedio de 310 ± 10 nm y 260 ± 10 nm para las películas sinterizadas ($T_s = 550^\circ\text{C}$) y tratadas en forming gas ($T_a = 350^\circ\text{C}$), respectivamente. La disminución del espesor de las películas al ser sometidas a un tratamiento térmico posterior en atmósfera controlada, puede estar asociada a una mayor densificación de éstas o a la pérdida de algún compuesto. Esta disminución es un hecho observado generalmente en la literatura, cuando tratamientos de este tipo son utilizados para disminuir la resistividad de las películas [3, 36].

5.2.2 Propiedades eléctricas

Los valores de resistividad, concentración de portadores de carga y movilidad son mostrados en la Figura 31. En general se observa que el tratamiento térmico posterior al de sinterizado, mejora las propiedades eléctricas de las películas. El tratamiento térmico en atmósfera de forming gas produce vacancias de oxígeno, lo cual genera niveles donantes en óxidos, como consecuencia la resistividad decrece [53].

Las películas a 0 %at. de Sn, sin y con tratamiento térmico posterior, poseen resistividades de $1.8 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ y $8.3 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$, respectivamente. Desde la Figura 31a) se puede observar que al incrementar el contenido de Sn hasta 1 %at. el valor de la resistividad disminuye hasta un valor mínimo de $5.7 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ para las películas con tratamiento térmico posterior. Para contenidos de Sn mayores a 1 %at. la resistividad aumenta, alcanzando valores de $4 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ para 10 %at. de Sn. La dependencia de la concentración de portadores de carga (electrones) y la movilidad conforme el contenido de estaño aumenta, es mostrada en la Figura 31b) y c), respectivamente. Se puede observar que la concentración de portadores de carga aumenta, mientras que la movilidad disminuye conforme el contenido de estaño se incrementa hasta el 3 %at. Este incremento se asocia a que átomos de Sn entran sustitucionalmente en sitios de Cd en la red cristalina del CdO, esto es posible, dado que el radio covalente del Sn (Sn^{4+}) (1.41 Å) es ligeramente más pequeño que el radio del Cd (Cd^{2+}) (1.48 Å) [55], por otra parte se favorece aún más la sustitución por el tratamiento térmico.

La disminución de la movilidad, observada en el intervalo del 0 al 3 %at. de Sn está asociada al incremento en la concentración de portadores y la disminución del tamaño de cristalito. Cuando el tamaño de cristalito disminuye se espera una mayor dispersión por fronteras de grano, disminuyendo la movilidad de los portadores de carga.

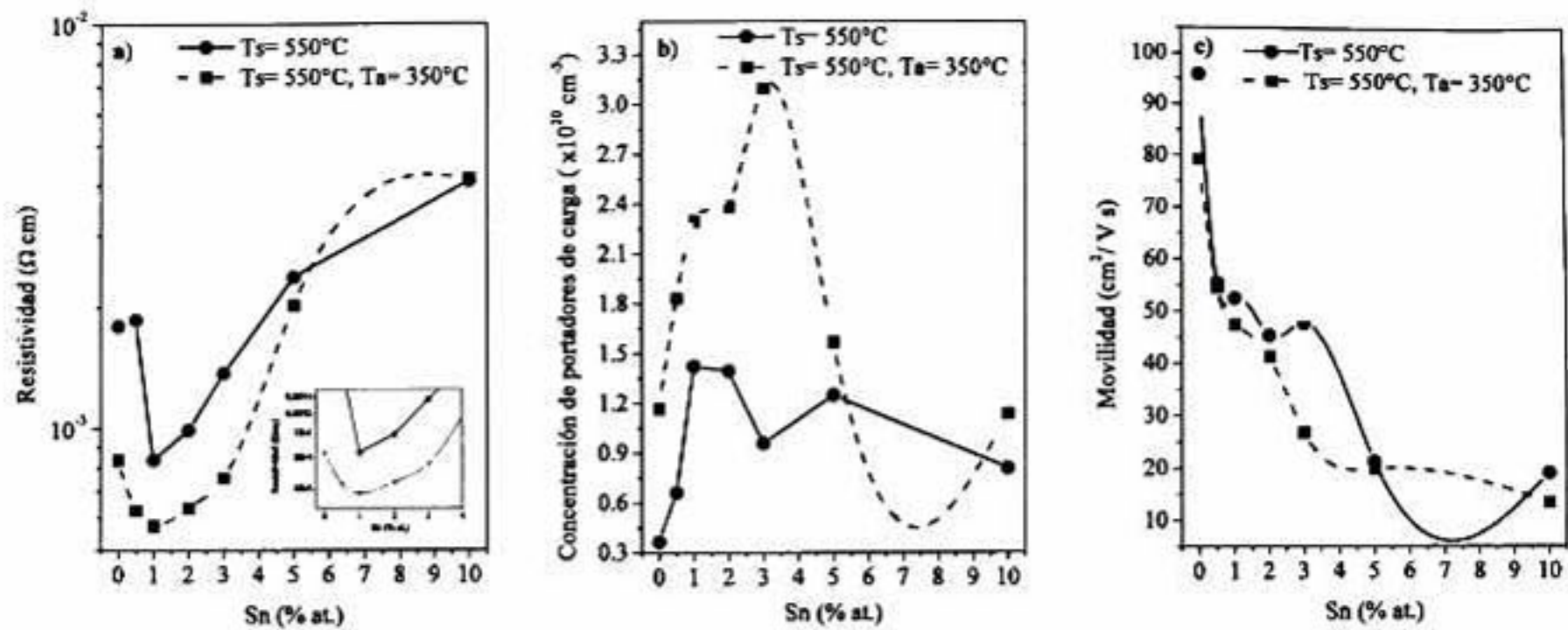


Figura 31. a) Resistividad, b) concentración de portadores de carga y c) movilidad de las películas en función del contenido de estaño, para películas con (■) y sin (●) tratamiento térmico en forming gas.

Para las películas con mayor concentración de Sn (5 y 10 %at.) se observa una disminución de la movilidad y concentración de portadores de carga. Como se mencionó anteriormente, debido a la incorporación de Sn, se ha propuesto la presencia en las películas, de Sn o compuestos del sistema Cd-Sn-O de manera amorfa o a muy baja concentración. La presencia de estos compuestos puede ocasionar que existan átomos de Sn ubicados en sitios que no son eléctricamente activos, provocando la disminución de la concentración de portadores de carga [56-59].

El comportamiento de las propiedades eléctricas conforme el contenido de Sn aumenta, es similar al reportado por otros autores usando técnicas de depósito distintas a la reportada en este trabajo [54, 55, 60-62]. El valor mínimo de resistividad obtenido se encuentra dentro de los valores reportados en la literatura para películas de CdO impurificadas con Sn [54, 55, 60, 61, 63].

5.2.3 Propiedades ópticas

Todas las películas de CdO impurificadas con Sn, con y sin tratamiento térmico posterior en forming gas presentan una transmitancia mayor al 75% en el rango de $600 \text{ nm} < \lambda < 1700 \text{ nm}$. En la Figura 32a) se muestran los espectros de transmitancia de las películas únicamente sinterizadas. En la Figura 32b) se puede ver el espectro de transmitancia de la película con 1 %at. de Sn, sinterizada y con tratamiento térmico en forming gas, la cual posee la menor resistividad. En ella se puede observar con claridad la disminución de la transmitancia para valores $\lambda > 1700 \text{ nm}$, esto es asociado a la alta concentración de portadores de carga, lo cual origina absorción de portadores libres [14]. Así también, se observa un borde de absorción abrupto para todas las películas y un corrimiento de éste a mayores energías conforme el contenido de estaño aumenta.

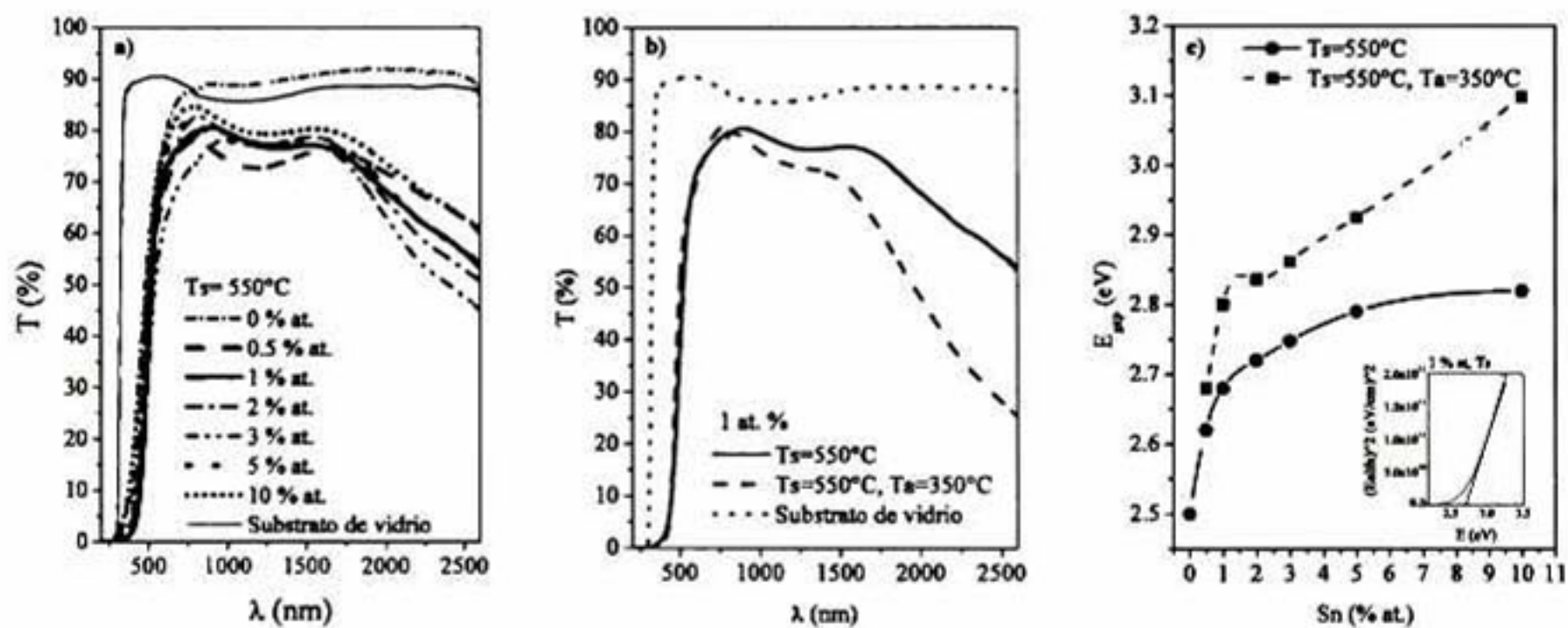


Figura 32. Espectros de transmitancia para a) películas sinterizadas ($T_s=550^\circ\text{C}$), b) películas con el menor valor de resistividad (1 %at.) con y sin tratamiento térmico en forming gas, así como del sustrato usado (vidrio). c) Valores de energía de banda prohibida para todas las películas.

El coeficiente de absorción (α) fue calculado para todas las películas. Se calcularon los valores de energía de banda prohibida (E_{gap}) a partir de la

extrapolación de la porción lineal hasta interceptar el eje de la energía del fotón desde las gráficas de $(\alpha hv)^2$ vs hv , como es ilustrado en la gráfica insertada en la Figura 32c). También se muestran los valores calculados de E_{gap} conforme el contenido de Sn aumenta, para las películas sinterizadas y con tratamiento en forming gas. Se observa que el tratamiento en forming gas incrementa los valores de energía de banda prohibida respecto a las películas solamente sinterizadas. De la Figura 32c) también se observa un incremento de E_{gap} con el contenido de estaño, desde 2.5 eV hasta 2.8 eV para las películas únicamente sinterizadas y de 2.7 eV hasta 3.1 eV para las películas tratadas posteriormente en atmósfera forming gas.

Para contenidos de estaño menores o iguales a 3 %at., el aumento de E_{gap} es provocado por dos factores: un incremento en la concentración de portadores de carga, conocido como efecto Moss-Burstein [64]; y a la contracción de la red de CdO, de acuerdo a la reducción de la distancia interplanar discutada previamente (Figura 28).

Las películas con contenidos de estaños de 5 %at. y 10 %at. tienen valores aun mucho mayores de E_{gap} , lo cual puede ser atribuido a la disminución del tamaño de cristalito y la posible presencia de compuestos de Cd-Sn de manera amorfa o a presencia de cristales de Cd_2SnO_4 , el cual posee un valor de E_{gap} mucho mayor que el del CdO [5, 9, 11].

5.3 PELÍCULAS DEL SISTEMA Cd-Sn-O: MEZCLA DE SOLUCIONES DE CdO Y SnO₂

5.3.1 Propiedades estructurales

En la Figura 33 se muestran los patrones de difracción de las películas a distintos porcentajes de concentración atómica de Sn (X) en solución y con diferentes tratamientos térmicos: a) únicamente sinterizadas (Ts), b) con

tratamiento posterior en atmósfera de vacío (VA) y c) en forming gas (FG). Los patrones fueron comparados con las cartas de difracción JCPDS-ICDD para identificar los compuestos presentes: CdO PDF#05-0640, Cd₂SnO₄ PDF#34-0928 y CdSnO₃ PDF#34-0758, las cuales también son mostradas en la parte inferior de la Figura 33a), b) y c) respectivamente. Las películas son policristalinas y no muestran orientación preferencial. Es importante resaltar que los patrones de difracción de rayos X presentados en este estudio, muestran una alta calidad cristalina y varios picos que coinciden con los patrones de polvos. Esto facilitó e hizo posible la identificación de los compuestos. En muchos trabajos usando diferentes técnicas de crecimiento, los patrones muestran picos bastante anchos con una fuerte contribución amorfa [5, 9, 11, 12].

Cuando $X \leq 25$ %at., las películas presentan difracción de cristales de uno, dos o hasta tres compuestos, CdO, Cd₂SnO₄ y CdSnO₃, dependiendo del tratamiento térmico. A $X=16$ %at. con ambos procesos de tratamiento térmico (VA y FG), se observa la presencia de cristales de CdSnO₃ (fase hexagonal) + Cd₂SnO₄ (fase cúbica) + CdO (fase cúbica). Para las películas a $X=25$ %at., el tratamiento en atmósfera de forming gas modifica las películas y da lugar únicamente a la presencia de cristales de Cd₂SnO₄, lo cual no ocurre para el tratamiento en vacío. Este hecho puede ser asociado a una pérdida de átomos de Cd provocada por la presencia de hidrógeno en la atmósfera de forming gas, el cual favorece la disociación de los enlaces de Cd-O debido a su baja energía de disociación (236 kJ/mol) en comparación con la energía de los enlaces de Sn-O (528 kJ/mol) [65, 66].

Cuando $X \geq 36$ %at., las películas están compuestas de cristales de Cd₂SnO₄ + CdSnO₃. Esta composición es debida a la disminución en la cantidad de Cd presente en la solución precursora, dando prioridad a la formación de compuestos ricos en Sn.

Para $X=29$ %at. y $X=33$ %at. las películas están constituidas de cristales de Cd_2SnO_4 independiente del tratamiento térmico al que sea sometida la película. A $X=33$ %at. se espera la composición estequiométrica con $Cd/Sn=2$ y ésta es comprobada por rayos X. Sin embargo a $X=29$ %at. también se observan únicamente cristales de estanato de cadmio, este resultado es también obtenido en otros trabajos. Tahar et al. [16] obtuvieron películas constituidas de cristales de Cd_2SnO_4 por la técnica de sol-gel, desde una solución precursora con razón $Cd/Sn=2.5$ cuando se sinterizan a $550^\circ C$ y con tratamiento térmico posterior a $680^\circ C$ en atmósfera de nitrógeno, en donde el tratamiento térmico posterior fue crucial para obtener películas constituidas de Cd_2SnO_4 . Es importante mencionar que en nuestras películas una temperatura de sinterizado de $550^\circ C$, mucho menor a la usada en la literatura, fue suficiente para obtener películas constituidas únicamente de cristales de Cd_2SnO_4 .

Cabe destacar que los patrones de difracción de las películas de Cd_2SnO_4 , sinterizadas y con tratamiento térmico posterior, muestran un corrimiento en el eje 2θ de -0.25° cuando éstos son comparados con el patrón de difracción de polvos de la carta PDF. Este corrimiento permite diferenciar entre los picos principales del CdO ((111), $2\theta=33^\circ$) y del Cd_2SnO_4 ((311), $2\theta=32.65^\circ$) y poder determinar la contribución real de ambos cristales para cada película. El corrimiento observado se atribuye a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica del substrato (vidrio Corning #2947, $3.05 \times 10^{-5} K^{-1}$) y el estanato de cadmio ($4.50 \times 10^{-5} K^{-1}$ [67]). La diferencia entre los coeficientes de expansión ($\Delta\alpha$) del substrato y el material principal provoca estrés residual extrínseco, conocido también como estrés térmico, el cual da lugar a un corrimiento en los de difracción de rayos X de las películas constituidas de cristales de Cd_2SnO_4 [68].

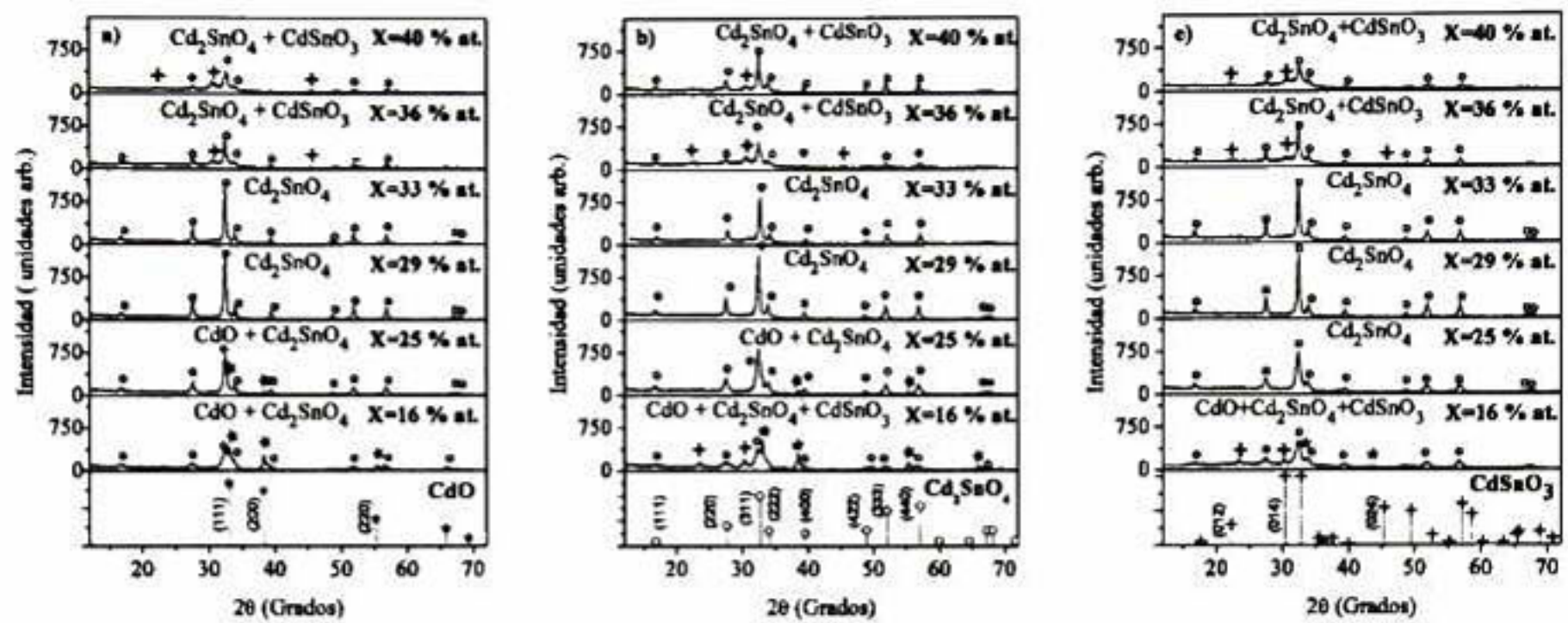


Figura 33. Patrones de difracción de rayos X de películas a diferentes porcentajes atómicos de Sn (X) en solución a) únicamente sinterizadas (Ts), b) con tratamiento posterior en atmósfera de vacío (VA) y c) en forming gas (FG). En la parte inferior de cada figura se muestran el patrón de difracción de polvos de a) CdO, b) Cd_2SnO_4 y c) $CdSnO_3$.

A continuación se presentan los espesores promedio (δ) de las películas del sistema Cd-Sn-O como función del porcentaje de concentración atómica de Sn presente en la solución (Figura 34). El espesor de las películas se encuentra en el rango de 150-350 nm dependiendo del tipo de tratamiento térmico (posterior en vacío (VA) o forming gas (FG), o únicamente sinterizado (Ts)) y solución precursora usada. En general, se observa una disminución del espesor cuando las películas están sometidas a tratamientos térmicos posteriores, ya sea en atmósfera de vacío o forming gas. En el caso de las películas únicamente sinterizadas (Ts), el comportamiento del espesor vs. %at. de Sn es controlado por las densidades de los diferentes compuestos presentes para cada película, así como por la porosidad generada por el acomodo de los distintos cristales presentes en las mismas. A pesar de que no hay información en la literatura a cerca de la densidad del estannato de cadmio, desde la Figura 34 se puede observar que el mínimo valor de resistividad se encuentra alrededor de $X=29\%$ at., es decir, cerca del porcentaje atómico de X, en el cual se satisface la

estequiometría del compuesto Cd_2SnO_4 , lo cual implica que estas películas son las que poseen el mejor acomodamiento de granos debido a que sólo está presente la fase cristalina de este material.

La rugosidad promedio (R_a) superficial medida por AFM, para las películas compuestas principalmente de estannato de cadmio ($25 \text{ \%at.} \leq X \leq 40 \text{ \%at.}$) fue de 1.3 nm. Este valor de R_a es similar al reportado por Mamazza Jr. et al. [8] para películas de estannato de cadmio. Para las películas con $X=16 \text{ \%at.}$, R_a incrementa a 10 nm debido a la presencia mayoritaria de cristales de CdO.

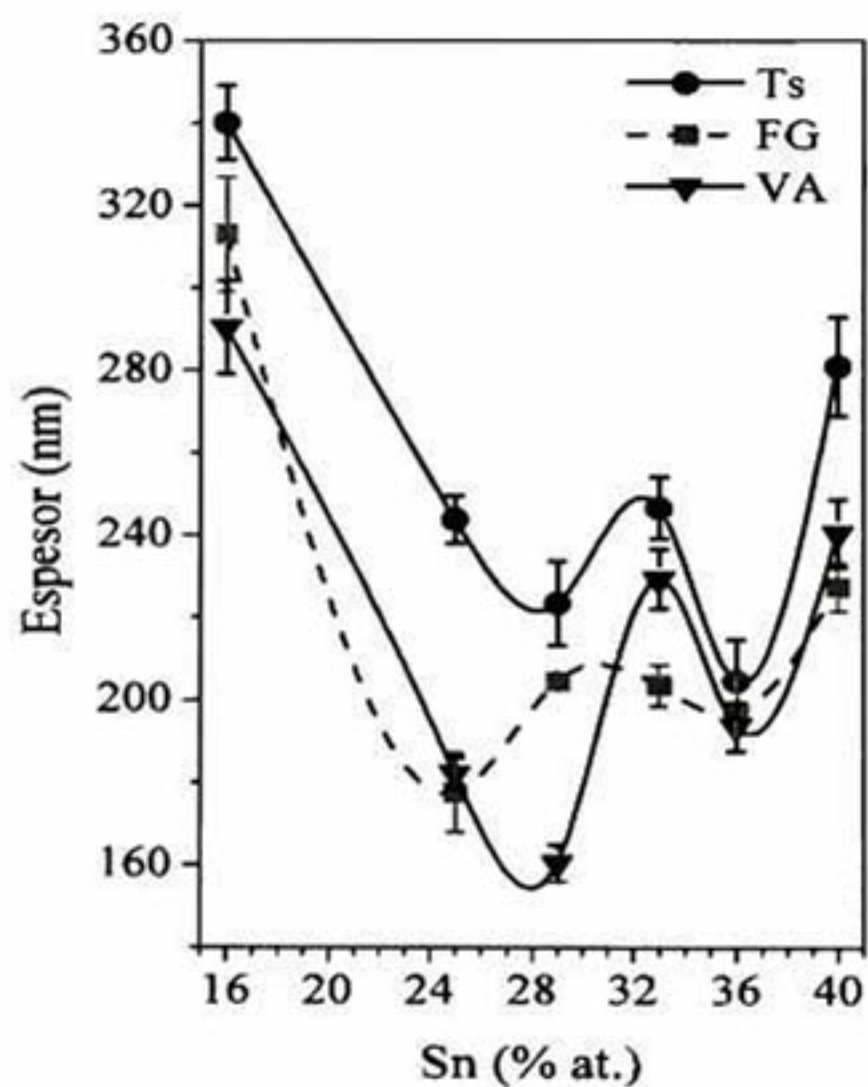


Figura 34. Espesor de las películas del sistema Cd-Sn-O en función del contenido de estaño en solución.

En la Figura 35 se muestran los valores de tamaño de cristalito para todas las películas, con y sin tratamientos térmicos posteriores. Los valores varían desde 10 nm hasta 40 nm y fueron calculados desde los FWHM's del

pico principal del estanato de cadmio. El tamaño de cristalito depende fuertemente del contenido de Sn presente en la solución y del tratamiento térmico. En general, se observa una disminución del tamaño de cristalito como resultado del proceso de tratamiento térmico en ambas atmósferas (VA y FG). Este comportamiento puede estar asociado a la presencia de compuestos amorfos principalmente de Sn, los cuales inhiben el crecimiento de cristales de CTO. El valor calculado más alto, de 39.6 nm, fue obtenido para las películas crecidas a $X=33\%$ at. y sin tratamiento térmico posterior ($T_s=550^\circ\text{C}$). Estas películas están constituidas por cristales de estanato de cadmio. Cabe notar que el comportamiento del espesor respecto al contenido de estaño (Figura 34) muestra un comportamiento inverso al del tamaño de cristalito, este hecho deja en evidencia que los tratamientos térmicos favorecen el reacomodo de los granos cristalinos.

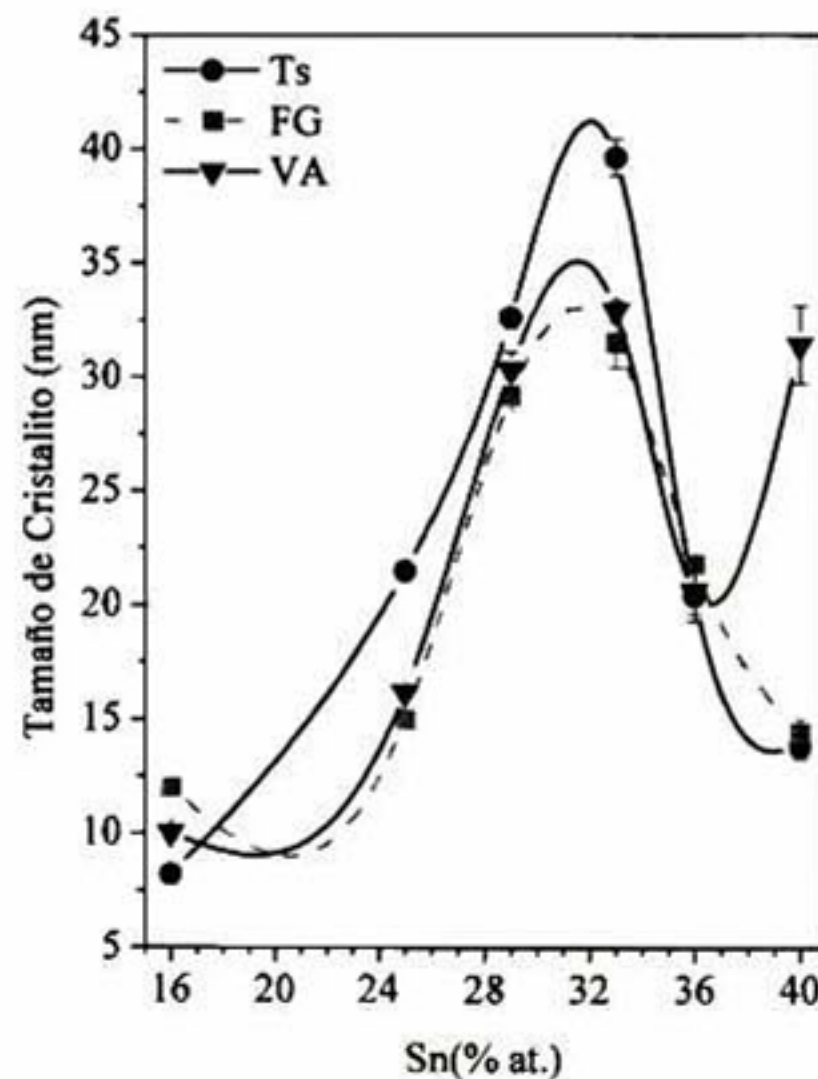


Figura 35. Tamaño de cristalito de las películas sinterizadas (Ts) y tratadas térmicamente en atmósfera de vacío (VA) y forming gas (FG) en función del contenido de Sn en solución.

5.3.2 Composición química

Se realizaron medidas de EDS para todas las películas (T_s , T_s+FG , T_s+VA), éstas se muestran en la Tabla 5. La razón Cd/Sn en las películas es menor al agregado en la solución precursora. Así también se observa que Cd/Sn disminuye como consecuencia de los tratamientos térmicos posteriores, siendo mucho más notorio para las películas tratadas en atmósfera de forming gas. Este comportamiento ya fue discutido en este trabajo y está asociado a la pérdida de átomos de Cd con tratamientos térmicos en presencia de H_2 .

Tabla 5. Razón Cd/Sn, en solución, en películas sinterizadas (T_s) y tratadas térmicamente en vacío (VA) y forming gas (FG).

%at. de Sn en solución	Cd/Sn en solución	Cd/Sn en película, T_s	Cd/Sn en película, FG	Cd/Sn en película, VA
16	5.25	3.73 ± 0.06	1.32 ± 0.07	3.57 ± 0.04
25	3	2.32 ± 0.03	1.73 ± 0.02	1.82 ± 0.06
29	2.45	1.92 ± 0.01	1.45 ± 0.03	1.74 ± 0.03
33	2.03	1.53 ± 0.02	1.35 ± 0.01	1.31 ± 0.02
36	1.78	1.47 ± 0.01	1.41 ± 0.01	1.02 ± 0.01
40	1.5	1.12 ± 0.03	1.00 ± 0.03	0.98 ± 0.03

Se puede observar claramente que para las películas con contenidos de Sn de 29 %at. y 33 %at. las razones Cd/Sn no son iguales a 2 (lo cual es lo esperado estequiométricamente para el estannato de cadmio). La disminución de las razones de Cd/Sn es evidencia de que las películas están constituidas de cristales de Cd_2SnO_4 más un exceso de átomos de Sn, aun cuando en los difractogramas de rayos X no se observan compuestos asociados a Sn o SnO_2 . Por lo que podemos decir que el exceso de Sn está presente de manera amorfa, ya sea de forma metálica o como SnO_2 . Valores

de Cd/Sn \approx 1.3 han sido previamente reportados en la literatura para películas de Cd₂SnO₄ con tratamientos térmicos en atmósferas controladas [16].

5.3.3 *Propiedades eléctricas*

Los valores de resistividad, concentración de portadores de carga y movilidad se muestran en la Figura 36. Es posible observar una variación importante en los valores de resistividad (Figura 36a)) debido a la presencia de distintos óxidos en cada película. El valor mínimo de resistividad fue encontrado para las películas constituidas de estanato de cadmio (29 %at y 33 %at. de Sn). El tratamiento térmico en atmósfera controlada provoca una disminución en los valores de resistividad para todas las películas. El mínimo valor de resistividad para las películas de Cd₂SnO₄ es de $2 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$, el cual se presenta en las películas tratadas en atmósfera de vacío a 550°C por una hora a 33 %at. de Sn. En la Figura 36 b y c, se presentan los resultados de concentración de portadores de carga y movilidad, respectivamente, obtenidas desde medidas de efecto Hall para todas las películas. Se puede observar un incremento en los valores de movilidad debido a los tratamientos térmicos, tanto en vacío como en forming gas; donde el máximo valor en movilidad para estanato de cadmio es de $18.27 \text{ cm}^2/\text{V}\text{-seg}$. Los valores de concentración de portadores de carga (Figura 36b)) también muestran un incremento con los tratamientos térmicos, siendo el aumento más evidente para las películas con tratamiento en vacío. El valor más alto de concentración de portadores es de $\sim 2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para películas tratadas en vacío y de $\sim 1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para películas tratadas en forming gas. El incremento observado en concentración de portadores de carga y movilidad para las películas de Cd₂SnO₄ con los tratamientos térmicos posteriores ha sido también reportado por Haacke et al. [14].

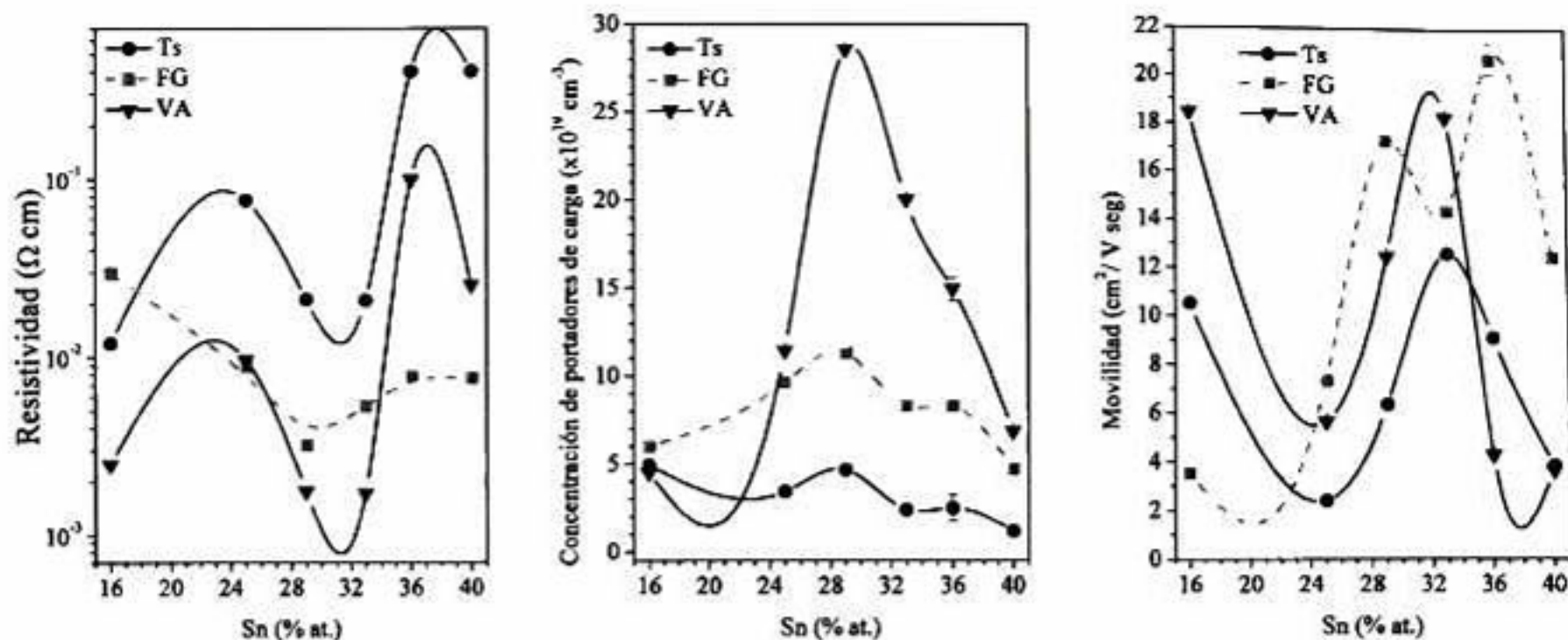


Figura 36. a) Resistividad, b) concentración de portadores de carga y c) movilidad de las películas en función del contenido de estaño, para las películas sinterizadas (Ts) y tratadas térmicamente en atmósfera controlada de vacío (VA) y forming gas (FG).

El mínimo valor de resistividad de las películas de estannato de cadmio obtenido en este trabajo es similar al reportado en la literatura para películas depositadas por rocío pirolítico [6, 9, 10] y un orden de magnitud mayor a aquellas depositadas por erosión catódica [8, 2, 14, 15].

Tahar et al. [16] reportó valores de resistividad de $5.1 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ para películas depositadas por la técnica de sol-gel, sin embargo, reporta atmósferas distintas y temperaturas de tratamiento posterior mucho mayores a las usadas en este trabajo. Es importante mencionar que en el trabajo de Tahar et al. es usado substrato Corning #7059 y #7980, los cuales soportan temperaturas mayores a 700°C, pero con la desventaja de ser substratos de mucho mayor costo que el substrato de vidrio que utilizamos (Corning # 2947) y hasta del mismo cuarzo.

Los valores de movilidad reportados en este trabajo son menores a los reportados para películas depositadas por erosión catódica, las cuales son usualmente mayores a $30 \text{ cm}^2/\text{V}\text{-seg}$ [8, 13]; pero son similares a los obtenidos en películas depositadas por otras técnicas como MOCVD [12, 69].

Respecto a los valores de concentración de portadores de carga obtenidos en este trabajo, resultan similares a los reportados en la literatura [9, 12, 69].

5.3.4 Propiedades ópticas

Los espectros de transmitancia de las películas sinterizadas a $T_s=550^\circ\text{C}$ sin tratamiento térmico posterior, se muestran en la Figura 37a), en los que se puede observar que todas las películas presentan alta transparencia ($T>80\%$) en el rango de $500\text{ nm} < \lambda < 2600\text{ nm}$. En la Figura 37b), se muestran los espectros de transmitancia de las películas a 29 %at. de Sn con y sin tratamientos térmicos posteriores, en las que se puede observar que para las películas con tratamiento térmico en vacío y forming gas disminuye la transmitancia para longitudes de onda mayores a 1500 nm. Esta caída en la transmitancia se asocia a mecanismos de dispersión de fotones, los cuales se ven incrementados al aumentar la concentración de portadores de carga debido a los tratamientos térmicos que generan vacancias de oxígeno.

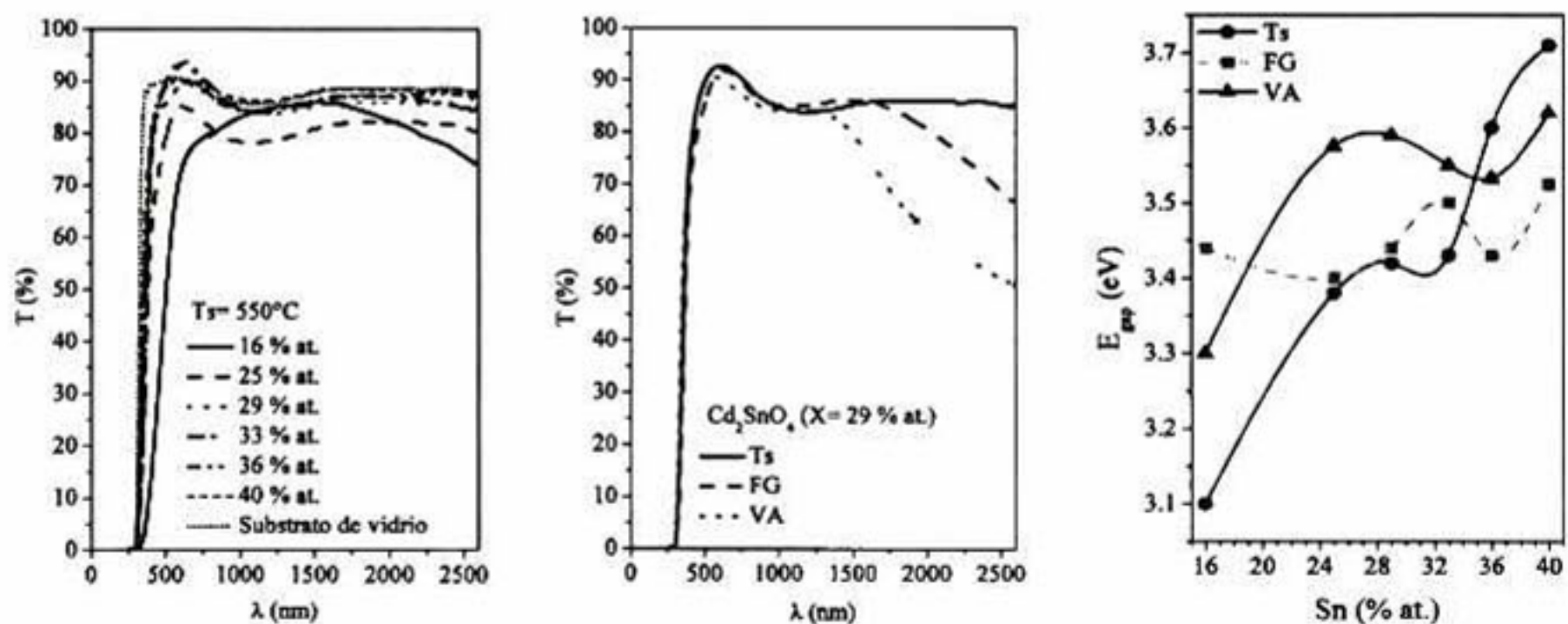


Figura 37. Espectros de transmitancia de las películas a) con diferentes concentraciones atómicas de Sn únicamente sinterizadas y b) de Cd_2SnO_4 obtenidas a $X=29\%$ at., con los tres diferentes tratamientos térmicos. c) Valores de energía de banda prohibida (E_{gap}) de las películas sinterizadas (Ts) y tratadas en atmósfera controlada de vacío (VA) y forming gas (FG) en función del contenido de Sn en solución.

Los valores de energía de banda prohibida (E_{gap}) para todas las películas en función del contenido de estaño en solución son mostrados en la Figura 37c). El valor de E_{gap} para las películas compuestas de cristales de Cd_2SnO_4 es de ~ 3.5 eV, dependiendo del tratamiento térmico. El valor de energía de banda prohibida directa reportada para el CdO está en el rango de 2.16 eV a 2.43 eV [70] y para el Cd_2SnO_4 de 2.53 eV a 2.79 eV [71-73] llegando hasta 3.7 eV para películas tratadas térmicamente a 600°C [15]. Mientras que el $CdSnO_3$ tiene un valor de E_{gap} directo de ~ 3.2 eV [74]. De la Figura 37c), se puede observar que el valor de E_{gap} incrementa principalmente para las películas sinterizadas (T_s). Las películas tienen presencia de materiales con mayores valores de E_{gap} conforme aumenta el contenido atómico de estaño. Mientras que el efecto Moss-Burnstein provoca el incremento de E_{gap} a mayores mucho más altos (3.2-3.7 eV). Un comportamiento similar ha sido previamente observado en la literatura [15, 75].

5.3.5 Construcción de celda tipo TCO/CdS/CdTe/Contacto metálico

Se realizó una prueba preliminar de una celda solar construida usando como TCO al estannato de cadmio obtenido en este trabajo. El proceso de obtención de las capas que constituyen la celda así como los parámetros utilizados en la caracterización fotovoltaica, se describió en el capítulo 4. El gráfico característico de densidad de corriente vs. voltaje para la celda solar Au/Cu₂Te/CdTe/CdS/Cd₂SnO₄/vidrio es mostrada en la Figura 38. El área de los contactos de Au/Cu₂Te fue de 0.027 ± 0.004 cm², aún cuando es un área pequeña, este valor ha sido utilizado en diversos dispositivos de celdas solares reportados en la literatura [76-79]. Los valores promedio obtenidos para V_{oc} , J_{sc} y factor de llenado (FF) fueron de 0.808 ± 0.013 V, 19.2 ± 0.713

mA/cm^2 y $FF=0.69\pm 0.013$, respectivamente. Con estos valores fue posible obtener una eficiencia promedio de $10.7\pm 0.7\%$.

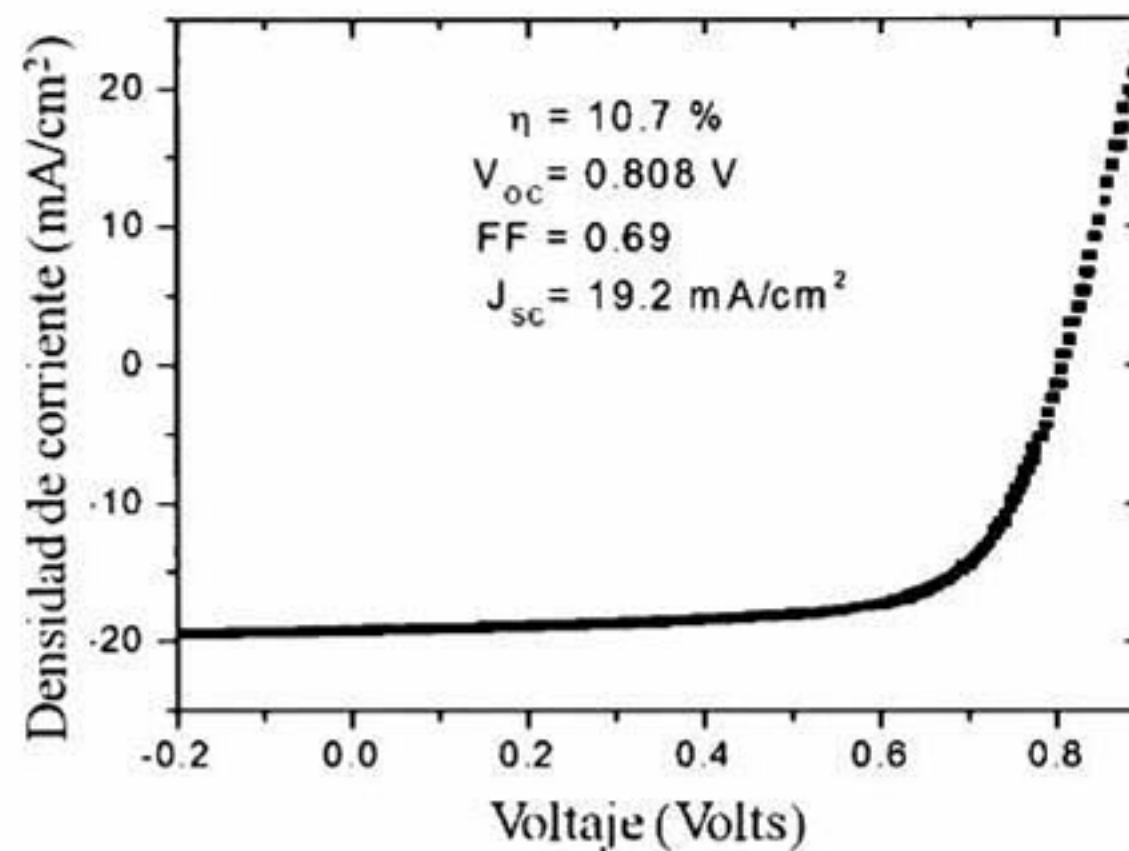


Figura 38. Densidad de corriente versus voltaje bajo condiciones estándar de iluminación de una celda solar $\text{Au/Cu}_2\text{Te/CdTe/CdS/Cd}_2\text{SnO}_4/\text{vidrio}$. Dentro de la gráfica se encuentran los parámetros de la celda.

5.3.6 Propiedades mecánicas

Se estudiaron las propiedades mecánicas de películas a distintas concentraciones atómicas de Sn (X) en solución únicamente sinterizadas (T_s). Las pruebas realizadas fueron de nanoindentación, desgaste y fricción. Los resultados se muestran a continuación.

5.3.6.1 Pruebas de nanoindentación

En la Figura 39 se muestran las curvas carga-desplazamiento de las películas a $X=16 \%$ at., 29% at. y 40% at., así como las curvas para películas depositadas a partir de las soluciones precursoras puras para CdO y SnO_2 . Desde estas curvas es posible observar que las películas a $X=29 \%$ at.

(compuestas sólo de cristales de Cd_2SnO_4), presentan propiedades mecánicas comparables con las películas de SnO_2 , mientras que las películas de CdO y $X=16\%$ at. son las que poseen las propiedades mecánicas más bajas del conjunto de películas estudiadas. Este comportamiento refleja que, como ha sido reportado en la literatura, usualmente las propiedades mecánicas de materiales cristalinos son dominadas por la micro estructura del material [80].

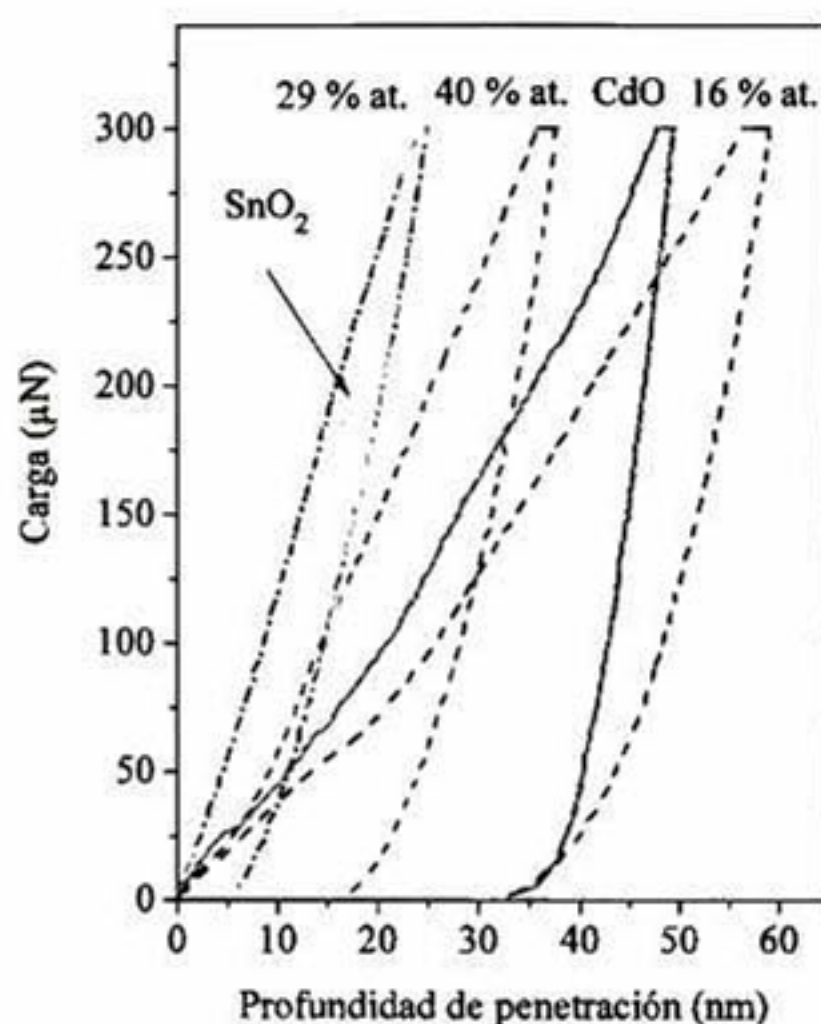


Figura 39. Curvas carga versus profundidad de penetración de películas del sistema Cd-Sn-O a diferentes contenidos de Sn, $X=0\%$ at., 16% at., 29% at., 40% at. y 100% at.

A partir de las curvas obtenidas de los ensayos de nanoindentación, se obtuvieron los valores de dureza (H) y módulo de elasticidad (E) de las películas, Figura 40 a) y b) respectivamente. Cabe mencionar que de la Figura 39 es posible observar, debido a la respuesta mecánica de cada película, que algunas películas tienen una profundidad de penetración que excede el 10% del espesor de la misma; por ejemplo para una carga de 300

μN la máxima profundidad de penetración para las películas a $X=16$ %at. fue de 17% del espesor de la misma. Este hecho cuestiona si el valor calculado por el método de Oliver y Pharr [33] de dureza y módulo de elasticidad es real o está influenciado por el sustrato. Para evitar la sobre o sub estimación de las propiedades mecánicas, se usó también el método de análisis propuesto por Zhuo & Prorok [81], para el cual se realizaron 16 indentaciones adicionales sobre la superficie de las películas variando la carga desde $300 \mu N$ hasta $1400 \mu N$. Este método requiere conocer las propiedades mecánicas del sustrato (vidrio Corning), las cuales fueron también evaluadas usando las curvas carga-desplazamiento de nanoindentación, dando como resultado $H=6.3\pm 0.2$ GPa y $E=74.8\pm 0.8$ GPa. Los valores de módulo de elasticidad evaluados por ambos métodos son mostrados en la Figura 40 b), en donde se puede observar que los valores obtenidos por el método de Zhuo & Prorok no modifican el comportamiento y valores de E obtenidos por la metodología de Oliver & Pharr, por lo que las propiedades mecánicas serán discutidas desde los resultados obtenidos por el método de Oliver & Pharr para cargas de $300 \mu N$.

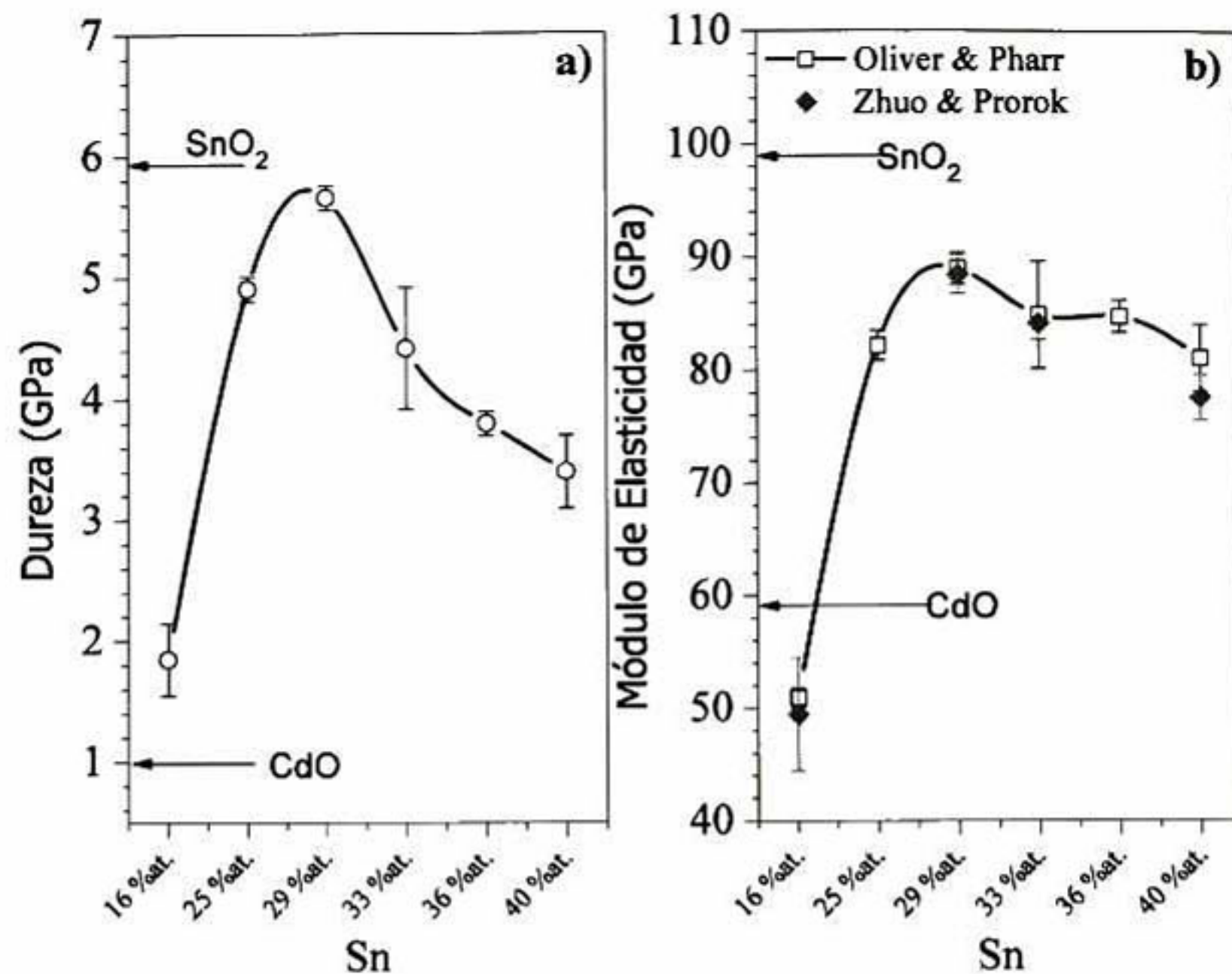


Figura 40. a) Dureza y b) módulo de elasticidad en función del contenido de estaño. Las flechas indican los valores de dureza y módulo de elasticidad de las películas de CdO y SnO₂. b) se muestran los valores de módulo de elasticidad calculados usando el método de Oliver & Pharr y el método de Zhuo y Prorok.

De la Figura 40 se puede observar el cambio en el comportamiento mecánico conforme se aumenta el %at. de Sn en la solución. Para las películas a $X=16$ %at., las cuales están compuestas por cristales de CdO+Cd₂SnO₄, las propiedades mecánicas son las más pobres con una baja dureza de 1.8 ± 0.3 GPa y módulo de elasticidad de 50.9 ± 0.8 GPa. Estas películas presentan picos de difracción anchos y con baja intensidad (Figura 33a)), lo cual indica calidad cristalina baja. Por otro lado, las películas de $X=25$ %at. incrementan su calidad cristalina y por consecuencia las propiedades mecánicas mejoran, alcanzando valores de $H=4.9 \pm 0.1$ GPa y

$E=82.1\pm 1.3$ GPa. Al realizar un análisis de deconvolución del pico principal del CdO y el Cd_2SnO_4 es posible observar que a $X=16$ %at. existe una contribución de 25% de cristales de CdO y 75% de estannato de cadmio, mientras que para $X=25$ %at. la contribución de cristales de cadmio se reduce a 10%. La disminución de cristales de CdO presente en las películas conforme incrementa la cantidad de estaño en la solución, provoca una mejora en el comportamiento mecánico de las películas dado por la fuerte influencia de las propiedades de los cristales de Cd_2SnO_4 .

Cuando las películas están compuestas por cristales de Cd_2SnO_4 ($X=29$ %at.) la dureza y módulo de elasticidad incrementan a 5.7 ± 0.1 GPa y 88.9 ± 1.4 GPa, respectivamente. Para estas películas también se observa el menor espesor (223 nm), indicando una mayor densidad de cristales de estannato de cadmio. Para películas de $X=33$ %at., aun cuando sólo existe presencia de cristales de estannato de cadmio, se observa una disminución de las propiedades mecánicas. El espesor de las películas a 33 %at. se incrementa (247 nm) respecto a las de 29 %at., indicando una pérdida en la densidad de cristales de Cd_2SnO_4 debida probablemente a la presencia de materiales amorfos compuestos de Cd-Sn-O, lo cual se manifiesta también en una disminución de la intensidad del pico principal (311) del Cd_2SnO_4 .

Para las películas de $X=36$ %at. y $X=40$ %at., la disminución de los valores de H y E es mucho mayor, alcanzando valores de 3.4 ± 0.3 GPa y 80.8 ± 2.9 GPa, respectivamente. El deterioro de las propiedades mecánicas puede estar asociado a la presencia de cristales de $CdSnO_3$.

Las propiedades mecánicas de las películas de Cd_2SnO_4 obtenidas en este trabajo son comparables con las propiedades reportadas en la literatura para el óxido de estaño-indio (ITO, por sus siglas en ingles). Kaiyang Zeng et al. [40], estudiaron las propiedades mecánicas de películas de ITO depositadas sobre vidrio Corning usando la técnica de erosión catódica y con

espesor de 250 nm, en donde obtuvo valores de módulo de elasticidad y dureza de 100 ± 1.3 GPa y 6.5 ± 1.6 GPa, respectivamente. Los resultados obtenidos en este trabajo también son comparables a los reportados para otros TCO's como el TiO_2 depositado por so-gel [82].

5.3.6.2 Pruebas de desgaste y fricción

En la Figura 41 se muestran los perfiles de desgaste y sus respectivos patrones de difracción alrededor del pico principal del Cd_2SnO_4 , de las películas con 16 %at., 25 %at. y 29 %at. de estaño. La línea continua negra de la Figura 41b) representa la superficie de la muestra antes del desgaste, las siguientes líneas representan la superficie luego de 3, 5, 7, 9 y 12 ciclos de desgaste. La longitud de la zona de rayado fue de 5 μm , sin embargo, sólo se considero la zona central de 4 μm del rayado para evaluar el coeficiente de fricción (μ) y desgaste, con el objetivo de evitar contribución de material acumulado en la frontera del área de rayado.

Se puede observar que las películas de 16 %at. presentan el mayor desgaste, estas películas tiene un mayor contenido de cristales de CdO que las de 25 %at. al incrementar el contenido de cristales de Cd_2SnO_4 en la película (Figura 41 a) el desgaste de las películas disminuye.

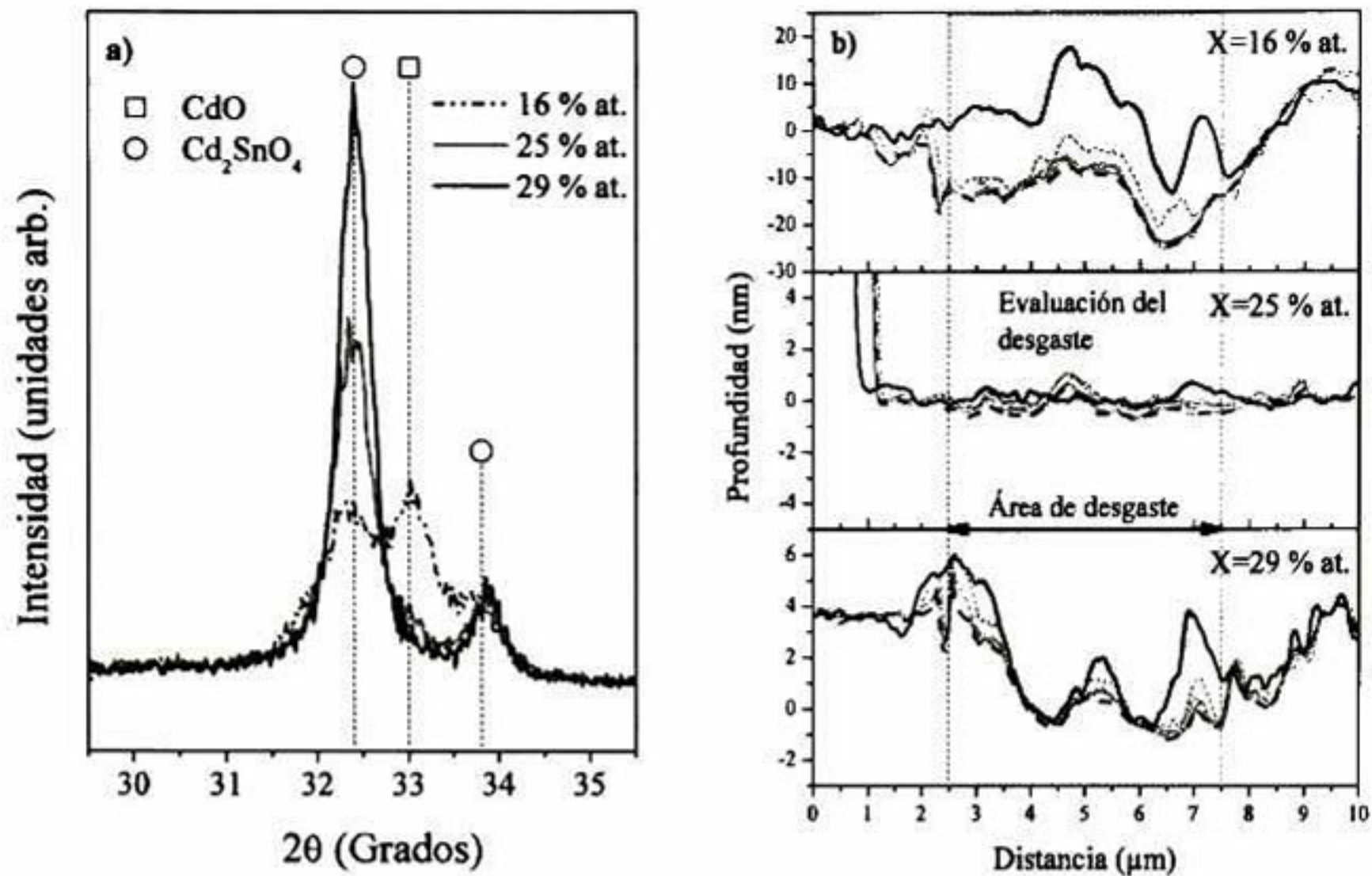


Figura 41. a) Patrón de difracción de rayos X alrededor del pico principal (311) del Cd₂SnO₄ y b) perfiles de profundidad de los ensayos de desgaste para las películas a X=16 %at, 25 %at. y 29 %at.

A partir de los perfiles de desgaste se calculó simultáneamente el coeficiente de fricción y la tasa de desgaste de cada película, Figura 42a) y b) respectivamente. Cuando el contenido de estaño es de 16 %at. la tasa de desgaste incrementa conforme incrementan los ciclos de rayado (Figura 42b), revelando que esta película es la que recibe el mayor daño por rayado. Así también es importante recordar que esta película es la que presenta las propiedades mecánicas más bajas. Este comportamiento está asociado a la presencia de cristales de CdO en la película (25 % de CdO). La rugosidad medida como función de los ciclos de rayado (Figura 43b) muestra que la película con 16 %at. de Sn tiene el valor más alto de rugosidad (5 nm). Una rugosidad mayor da lugar al desprendimiento de material durante las pruebas de desgaste, lo cual influye directamente en las propiedades tribológicas

medidas, el cual actúa como material lubricante y por consecuencia disminuye el valor de coeficiente de fricción medido conforme incrementa el número de ciclos de desgaste aplicados (Figura 42a).

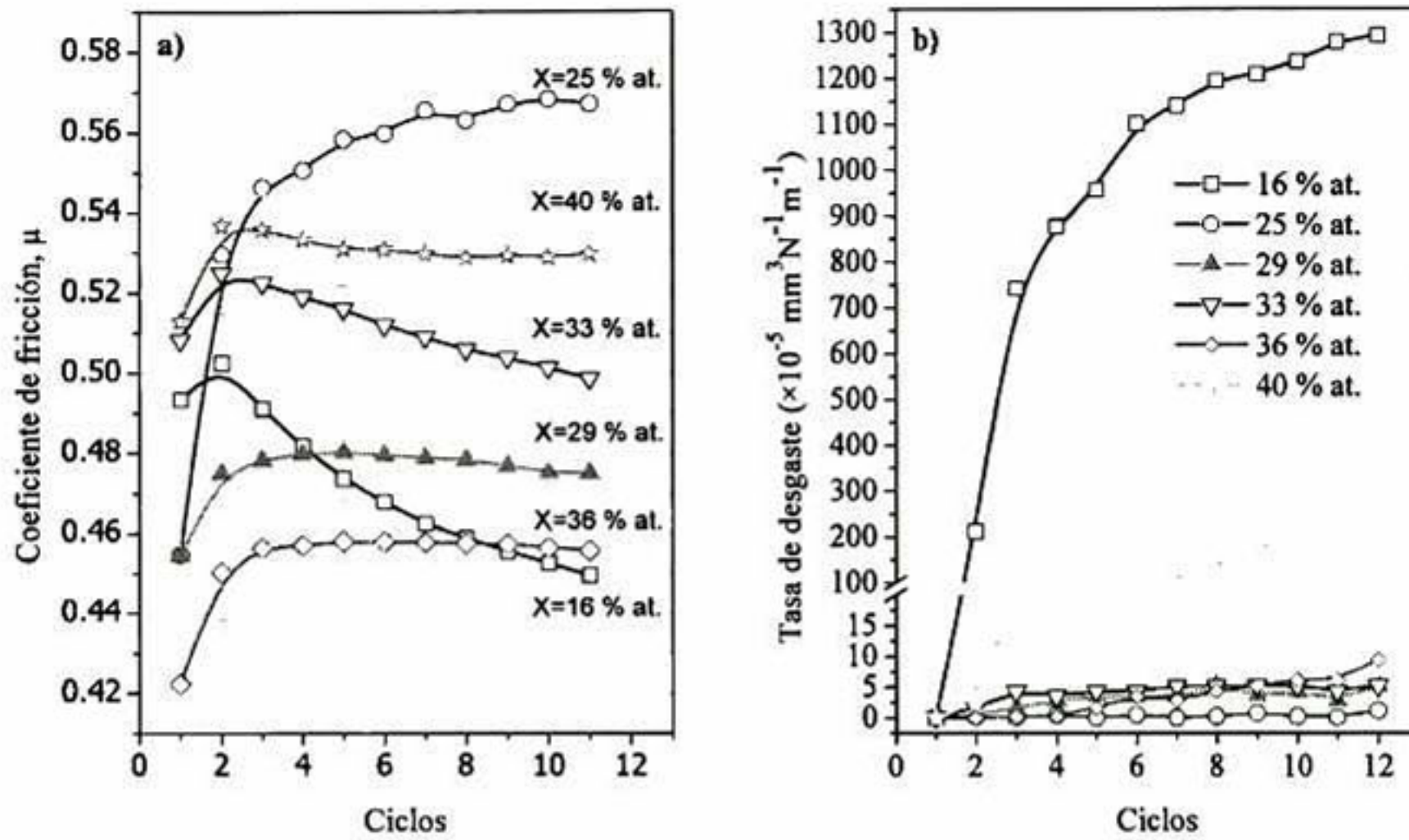


Figura 42. a) Coeficiente de fricción y b) tasa de desgaste en función del número de ciclos de rayado para todas las películas.

Por otro lado, la tasa de desgaste de las películas con contenido de estaño de 25 %at. disminuye hasta valores cercanos a cero, y aun cuando los cristales de Cd_2SnO_4 empiezan a dominar en la película, el valor de coeficiente de fricción no muestra un valor constante conforme aumenta el número de ciclos si no que incrementa de 0.46 a 0.57. El aumento en μ puede ser debido a que en esta película se presenta la menor rugosidad (Figura 43), en comparación con las películas a otros %at. de Sn, lo cual provoca un aumento en el área de contacto entre el indentador y la superficie de la película [83].

En las películas con 29 %at y 33 %at. de Sn, las cuales están compuestas únicamente de cristales de Cd_2SnO_4 , los valores de tasa de desgaste están alrededor de $5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$, lo cual indica que la punta de diamante del indentador penetra en la superficie de la película solamente ~ 1 nm. Para estas películas el comportamiento del coeficiente de fricción es constante conforme aumenta el número de ciclos, obteniendo un valor de ~ 0.48 para $X=29$ %at.; mientras que para $X=33$ %at. se observa una ligera disminución de ~ 0.52 a ~ 0.50 , la cual puede ser provocada por el desprendimiento de partículas durante el experimento, actuando como lubricante del material. Este argumento es consistente con el decaimiento de las propiedades mecánicas entre las películas a 29 %at y 33 %at., debido probablemente a la presencia de compuestos amorfos de Cd-Sn-O observado en la disminución de la intensidad del pico principal (311) del estannato de cadmio. El mismo comportamiento puede ser observado para las películas a 36 %at, las cuales están compuestas de cristales de $Cd_2SnO_4 + CdSnO_3$. Los valores más estables de coeficiente de fricción conforme el número de ciclos se incrementa corresponden a las películas de 29 %at., 33 %at. y 36 %at. con valores de ~ 0.48 , ~ 0.51 y ~ 0.46 , respectivamente.

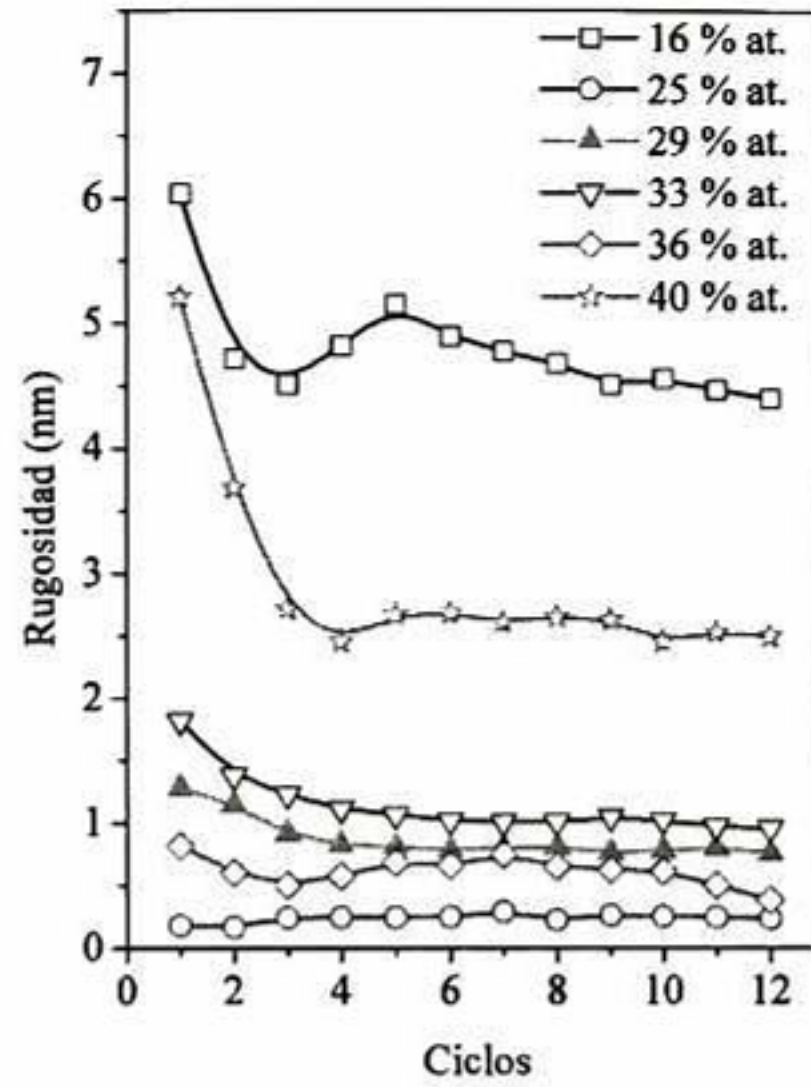


Figura 43. Rugosidad promedio en función del número de ciclos para todas las películas.

Para las películas a 40 %at. la tasa de desgaste incrementa con el número de ciclos hasta valores de $\sim 200 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ mientras que el coeficiente de fricción se mantiene casi constante en 0.53. El incremento en la tasa de desgaste es esperado debido a las inferiores propiedades mecánicas de la película ($E=80.8 \pm 2.9 \text{ GPa}$ y $H=3.4 \pm 0.3 \text{ GPa}$) lo cual está asociado a la presencia de cristales de CdSnO_3 .

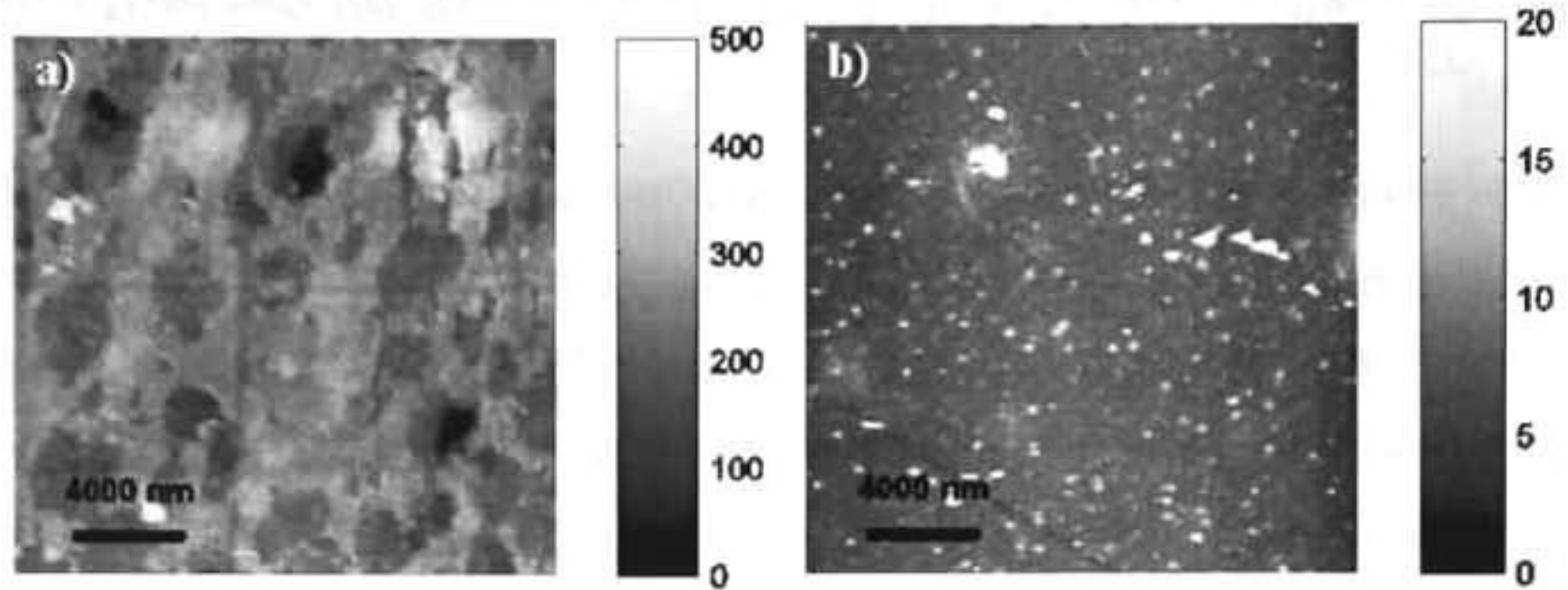


Figura 44. Imágenes de topografía por AFM de películas con a) $X=16$ %at. de Sn y b) 29 %at. de Sn.

En la Figura 44 se muestran imágenes de topografía por AFM de las películas de a) 16 %at. y b) 29 %at. en las cuales se observa que el tamaño de agregado para las películas a $X=16$ %at. comparadas con las películas a $X=29$ %at. conserva una relación de $10:1$. Las películas a 29 %at. revelan una superficie homogénea con rugosidad de 1.44 nm.

De los resultados obtenidos en este trabajo podemos identificar que las películas a $X=29$ %at. son las que presentan las mejores propiedades mecánicas y tribológicas, las cuales son películas compuestas únicamente por cristales de Cd_2SnO_4 . Estas películas presentan los mayores valores de H y E , muy baja tasa de desgaste y un coeficiente de fricción estable. Este comportamiento es similar al reportado por Wen-Fa et al. [84] en películas de ITO depositadas por erosión catódica sobre substratos de vidrio, en las que las películas con mayor calidad cristalina son las que muestran el mejor comportamiento mecánico.

Cabe mencionar que las películas a $X=29$ %at. de Sn son las que presentan las mejores propiedades ópticas y eléctricas.

5.4 OPTIMIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE Cd_2SnO_4 PARA SU USO COMO TCO

5.4.1 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico posterior y substrato en atmósfera de vacío y Ar/CdS

Con el objetivo de optimizar el estanoato de cadmio para su uso como óxido conductor transparente en celdas solares, se le realizaron a las películas de Cd_2SnO_4 tratamientos térmicos en atmósfera controlada de Ar/CdS, a temperaturas T_a , desde $450^\circ C$ hasta $650^\circ C$ en pasos de $50^\circ C$. Para ello se depositaron películas a $X=29\%$ at. sobre substrato de vidrio, para las $T_a=450^\circ C$, $500^\circ C$ y $550^\circ C$ y cuarzo para las $T_a=600^\circ C$ y $650^\circ C$.

La configuración usada para el tratamiento térmico Ar/CdS es mostrada en la Figura 45. Para llevar a cabo este tipo de tratamiento térmico se usó en cada uno de ellos una nueva película de CdS, depositada sobre el mismo tipo de substrato en el que la película de Cd_2SnO_4 fue depositada. Lo anterior para asegurar que la misma cantidad de CdS es usada como fuente en cada tratamiento, cada película de CdS tuvo un espesor de 300 nm.

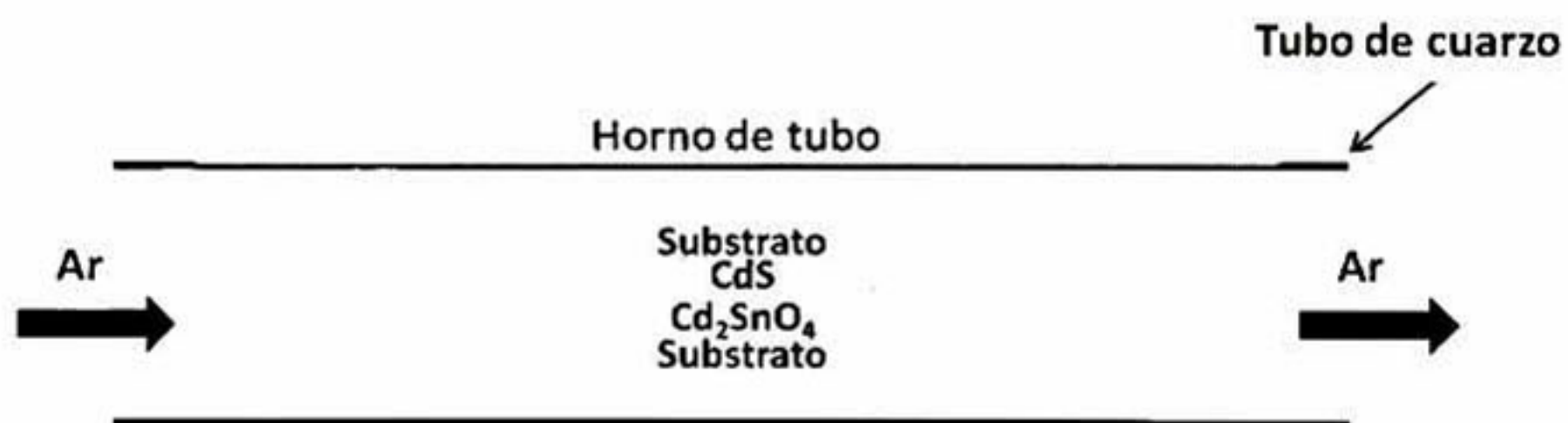


Figura 45. Arreglo experimental de los tratamientos en atmósfera de Ar/CdS.

5.4.1.1 Propiedades estructurales

La película de estanato de cadmio está constituida de 7 recubrimientos (190 ± 10 nm). El espesor de las películas no se vio modificado con la atmósfera y temperatura aplicada. En la Figura 46 se muestran los patrones de difracción de rayos X para las películas tratadas en atmósfera de vacío y Ar/CdS. En la parte inferior de la misma figura se presenta también el patrón de difracción de la película únicamente sinterizada ($T_s=550^\circ\text{C}$), como puede ser visto los picos de difracción únicamente pertenecen al estanato de cadmio. Cuando las películas son sometidas a tratamiento térmico en vacío a temperaturas desde 450°C hasta 600°C , las películas siguen presentando únicamente la difracción de cristales de Cd_2SnO_4 (PDF#34-0928). Sin embargo, a $T_a=650^\circ\text{C}$ las películas adicionalmente muestran la presencia de cristales de SnO_2 (PDF#46-1088), estos cristales a tratamientos térmicos a mayores temperaturas han sido previamente observados cuando películas del sistema Cd-Sn-O (Cd_2SnO_4) son sometidas a tratamientos en atmósfera de He, Ar/ H_2 y N_2 [8, 16, 66]. La presencia de una segunda fase cristalina a altas temperaturas, puede estar asociada a que el Cd es un elemento altamente volátil [15], lo cual provoca una mayor pérdida de átomos de Cd en comparación con los átomos de Sn, dando lugar a la formación de una segunda fase cristalina basada en enlaces Sn-O.

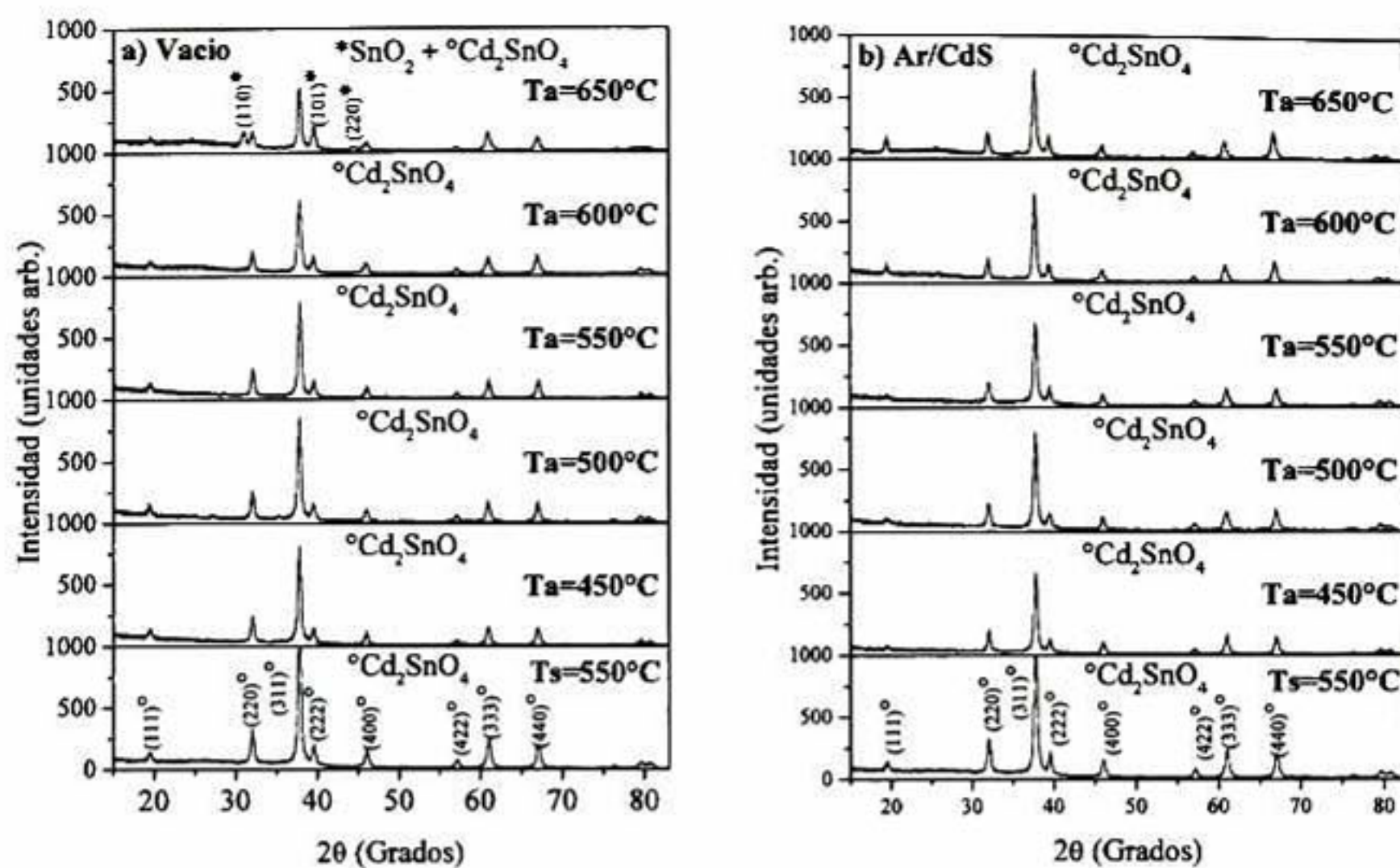


Figura 46. Patrones de difracción de rayos X de películas de estanato de cadmio tratadas térmicamente en atmósfera de a) vacío y b) Ar/CdS, a temperaturas de 450°C , 500°C , 550°C , 600°C y 650°C . Al fondo de la imágenes e muestra el patrón de difracción de las películas sin tratamientos térmicos ($T_s=550^\circ\text{C}$).

Por otro lado, las películas tratadas térmicamente en atmósfera de Ar/CdS (Figura 46b)) muestran únicamente la presencia de cristales de Cd_2SnO_4 para todas las temperaturas de tratamiento. Una atmósfera rica en Cd disminuye la volatilización de átomos de Cd, dando lugar a una estructura más estable con la temperatura.

A partir de los patrones de difracción, se calculó el tamaño de cristalito desde el FWHM del pico principal (311). El tamaño promedio de cristalito disminuye ligeramente conforme se incrementa la temperatura, desde 39 nm hasta 32 nm, para las películas tratadas en Ar/CdS. Mientras que para las películas tratadas en vacío, el tamaño de cristalito decrece desde 41 nm a 30 nm hasta temperaturas de 600°C , incrementando hasta 38 nm cuando la

temperatura de tratamiento es de 650°C, esto último posiblemente debido a la presencia de varias fases cristalinas en la película.

La razón Cd/Sn de las películas tratadas en atmósfera de vacío muestra una fuerte pérdida de Cd de 1.8 a 1.4 conforme la temperatura aumenta hasta 600°C. Esta pérdida de átomos de Cd es aún mayor cuando la temperatura aumenta a 650°C, disminuyendo de 1.4 a 0.9, lo cual concuerda con lo observado en difracción de rayos X en donde las películas muestran la presencia de cristales de $\text{Cd}_2\text{SnO}_4 + \text{SnO}_2$. La mayor pérdida de átomos de Cd en comparación con los átomos de Sn está asociada a la menor energía de disociación de los enlaces de Cd-O en comparación con la energía de los enlaces Sn-O debida a la presencia de una atmósfera controlada y la alta temperatura [65, 66].

Para las películas tratadas en atmósfera de Ar/CdS, la razón Cd/Sn (Figura 47) muestra que la atmósfera rica en Cd no permite que la razón Cd/Sn en las películas disminuya de manera tan drástica como en el caso de tratamientos en vacío. Para las películas tratadas a $T_a=600^\circ\text{C}$ y 650°C la razón se mantuvo cercana a la esperada por la estequiometría del material (2.15), mientras que para menores temperaturas decrece desde 1.9 a 1.8.

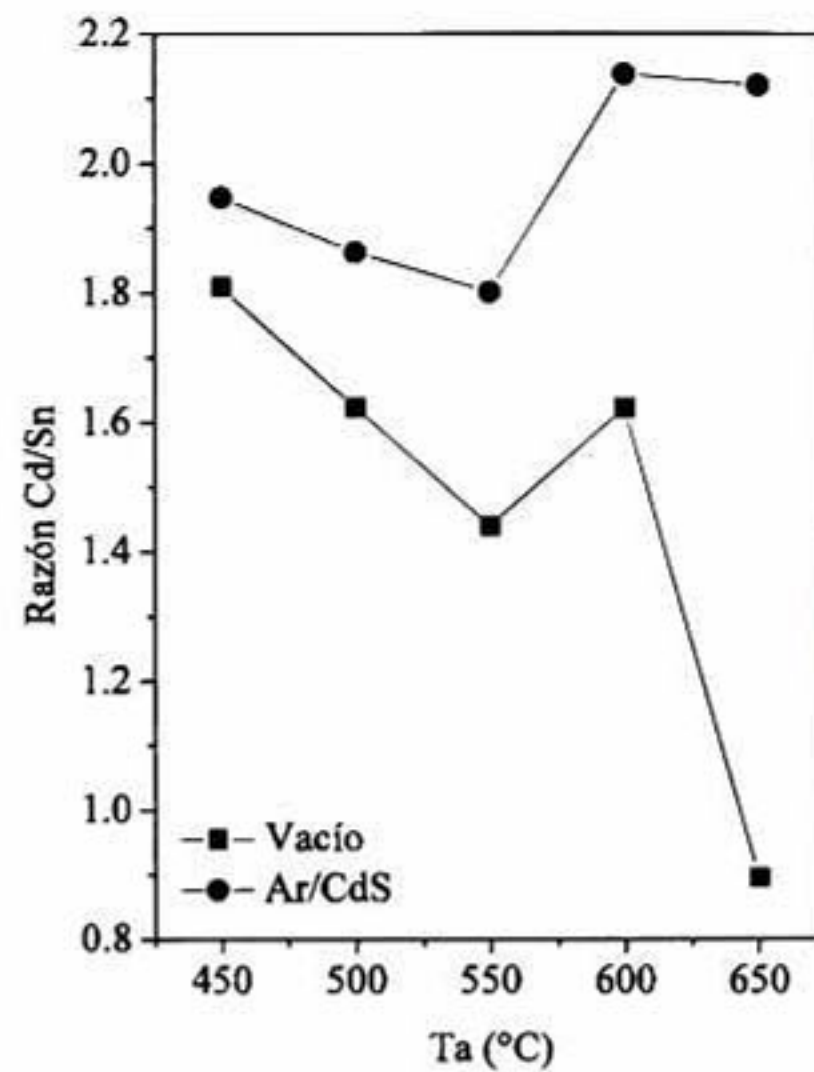


Figura 47. Valores de la razón Cd/Sn conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico en atmósfera de vacío y Ar/CdS.

5.4.1.2 Propiedades eléctricas

En la Figura 48 se muestran los valores de resistividad, concentración de portadores de carga y movilidad medidas por efecto Hall. Se puede observar que existe una importante variación de las propiedades eléctricas de las películas al aumentar la temperatura de 550 a 600°C, lo cual pudiera ser asociada al cambio de substrato. El mínimo valor de resistividad de $\rho \sim 4 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ fue obtenido para las películas depositadas sobre cuarzo y tratadas en atmósfera de Ar/CdS a una temperatura de 600°C. Los valores de resistividad disminuyen conforme la T_a aumenta hasta 600°C para ambos tratamientos. Por otro lado, la concentración de portadores de carga y la movilidad incrementan, alcanzando valores de $7.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y $19 \text{ cm}^2/\text{V}\text{-seg}$, respectivamente, para las películas con $T_a=600^\circ\text{C}$ y tratadas en

atmósfera de Ar/CdS (Figura 48b) y c)). Mientras que para $T_a=650^\circ\text{C}$, los valores de resistividad aumentan mientras que los portadores de carga y movilidad disminuyen. Este fenómeno está asociado a que existe la presencia de fases secundarias en las películas. Como se observa en la Figura 46a), para tratamiento en vacío, la película está compuesta por $\text{Cd}_2\text{SnO}_4+\text{SnO}_2$ y aun cuando para el tratamiento en Ar/CdS no se observan fases secundarias, la presencia de manera amorfa de compuestos de Sn no puede ser descartada. Como fue propuesto por Bel Tahar et al. [16], estas fases secundarias pueden estar segregadas en las fronteras de grano, dando como resultado una disminución de la movilidad y en consecuencia una conductividad menor. Mientras que en el caso de los tratamientos en vacío es conocido que este tratamiento genera vacancias de oxígeno, las cuales son las responsables del mejoramiento de las propiedades eléctricas [16].

De nuestros resultados, se muestra que las películas tratadas en atmósfera Ar/CdS presentan mejores propiedades eléctricas que las tratadas en atmósfera de vacío. Así también, la razón Cd/Sn confirma la presencia de mayores contenidos de Cd en las películas con atmósfera rica en Cd.

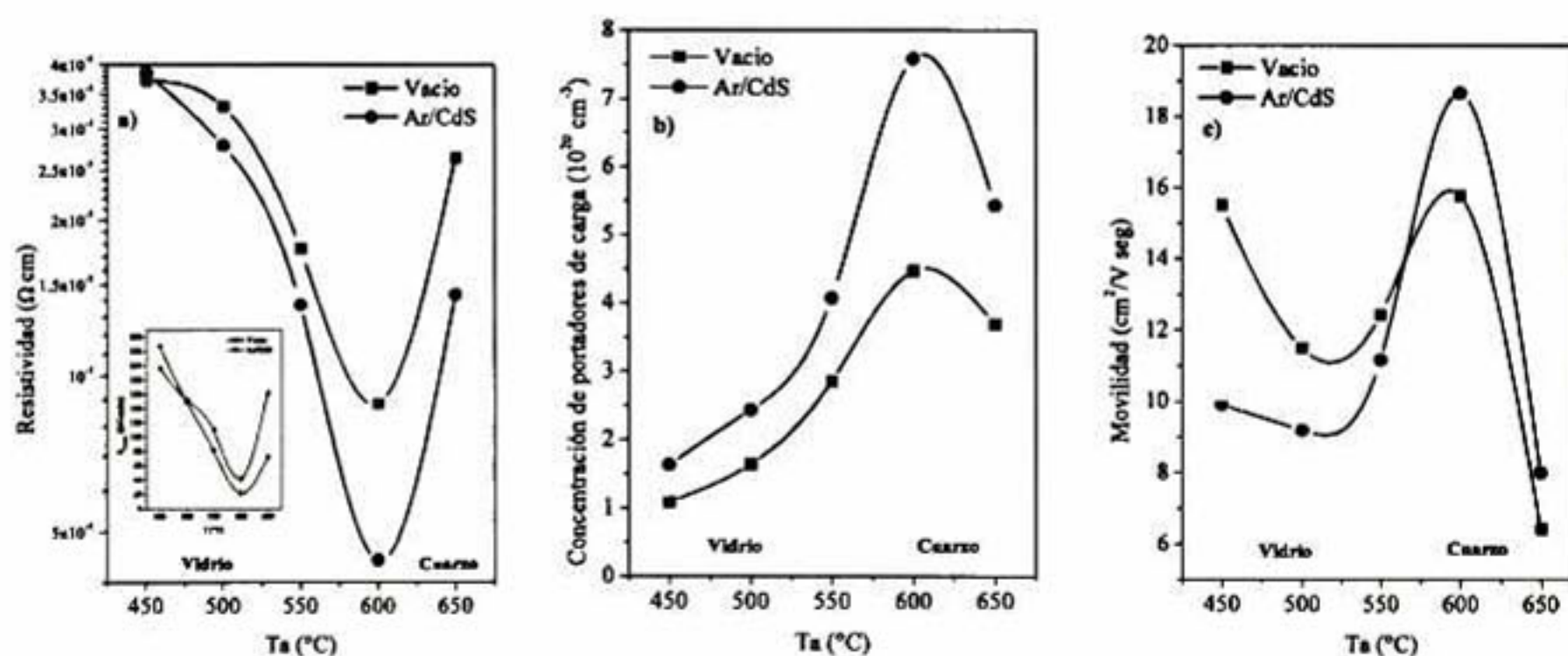


Figura 48. a) Resistividad, b) concentración de portadores de carga y c) movilidad función de la temperatura de tratamiento térmico (T_a), para las películas tratadas en atmósfera de vacío (■) y Ar/CdS (●). La gráfica insertada en a) muestra la resistencia de cuadro en función de T_a para todas las películas.

5.4.2 Efecto de la temperatura de tratamiento térmico posterior en atmósfera Ar/CdS, en películas de Cd₂SnO₄/cuarzo

Para estudiar con mayor profundidad el efecto de la temperatura en las películas de Cd₂SnO₄, se analizaron las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de películas depositadas sobre sustrato de cuarzo y tratadas térmicamente en atmósfera de Ar/CdS, las cuales mostraron ser las películas con las mejores propiedades eléctricas.

5.4.2.1 Propiedades estructurales

En la Figura 49 se muestran los patrones de difracción y los valores de tamaño de cristalito de las películas de estannato de cadmio depositadas sobre cuarzo y tratadas térmicamente en atmósfera Ar/CdS. A diferencia del experimento anterior, los difractogramas de rayos X fueron medidos con un equipo de difracción distinto, lo cual modifica la intensidad del pico de cada muestra, así como la calidad del patrón obtenido. Como se puede observar las películas siguen presentando únicamente el Cd₂SnO₄ sin fases secundarias. A partir de los FWHM's de los picos de difracción se realizó el cálculo del tamaño de cristalito, el cual se mantiene prácticamente constante, entre 23 nm y 25 nm, conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico (Figura 49b)). En el gráfico insertado dentro de la Figura 49b) se encuentran los valores de espesor de las películas, el cual se mantiene prácticamente constante con un valor de 260±10 nm.

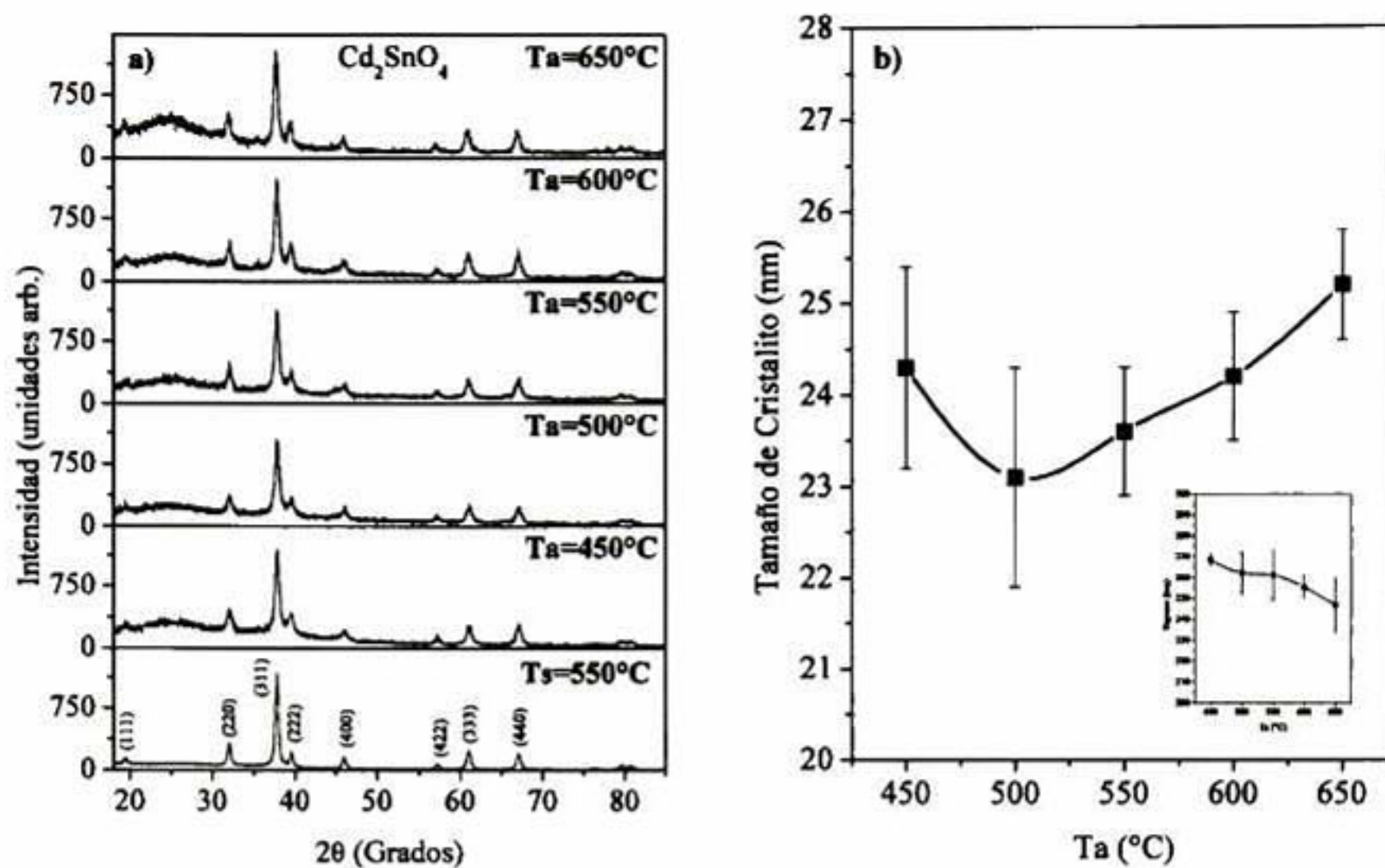


Figura 49. a) Patrones de difracción de rayos X y b) tamaño de cristalito como función de la temperatura de tratamiento térmico (T_a), para las películas tratadas en atmósfera de Ar/CdS y depositadas sobre sustrato de cuarzo. La gráfica insertada en b) muestra el espesor en función de T_a .

La Figura 50 muestra imágenes de topografía por AFM de las películas con tratamiento a $T_a=600^\circ\text{C}$ y 650°C en atmósfera de Ar/CdS. En donde es posible observar que el tamaño de agregado de las películas a $T_a=600^\circ\text{C}$ es de ~ 50 nm y aumenta hasta ~ 100 nm para las películas con $T_a=650^\circ\text{C}$.

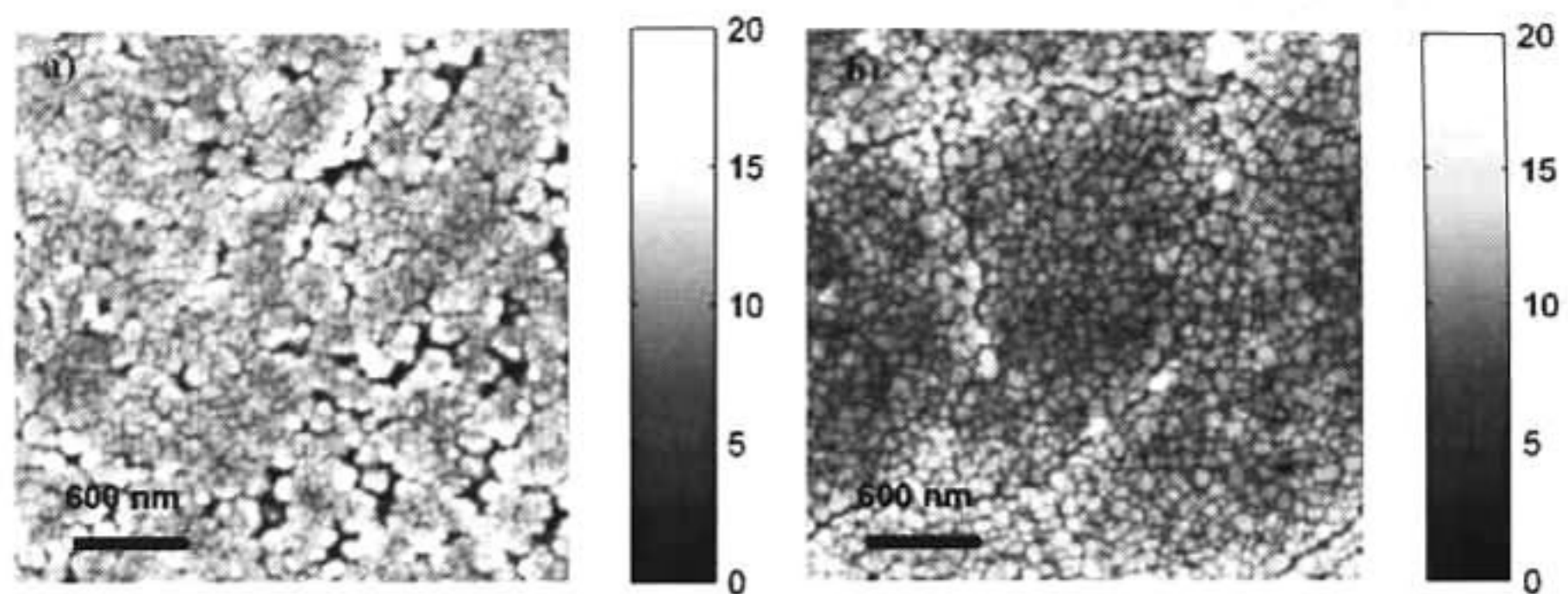


Figura 50. Imágenes de topografía por AFM de películas de Cd_2SnO_4 tratadas térmicamente en atmósfera de Ar/CdS a) a 600°C y b) 650°C .

5.4.2.2 Propiedades eléctricas

En la Figura 51 se muestran los valores de resistividad, concentración de portadores de carga y movilidad de las películas. En la Figura 51a) podemos observar que existe una disminución del valor de resistividad conforme aumenta la T_a , logrando obtener un valor mínimo de $\rho \sim 7.3 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ y $\rho \sim 6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ para $T_a = 600^\circ\text{C}$ y 650°C , respectivamente.

De manera similar la concentración de portadores de carga y movilidad aumentan al incrementar la temperatura de tratamiento térmico, alcanzando valores de $2.7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y $33 \text{ cm}^2/\text{V}\text{-seg}$ para las películas con $T_a = 600^\circ\text{C}$ y de $73.2 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y $35 \text{ cm}^2/\text{V}\text{-seg}$ para las películas con $T_a = 650^\circ\text{C}$.

La mejora en las propiedades eléctricas de las películas de Cd_2SnO_4 en presencia de una atmósfera rica en Cd fue previamente explicada por Zhang et al.[85]. Zhang mostró usando cálculos de primeros principios que bajo condiciones ricas en Cd, los defectos con menor energía de formación

son los átomos de Sn entrando en sitios de Cd (Sn_{Cd}), siendo este tipo de defectos los más apropiados para incrementar la conductividad.

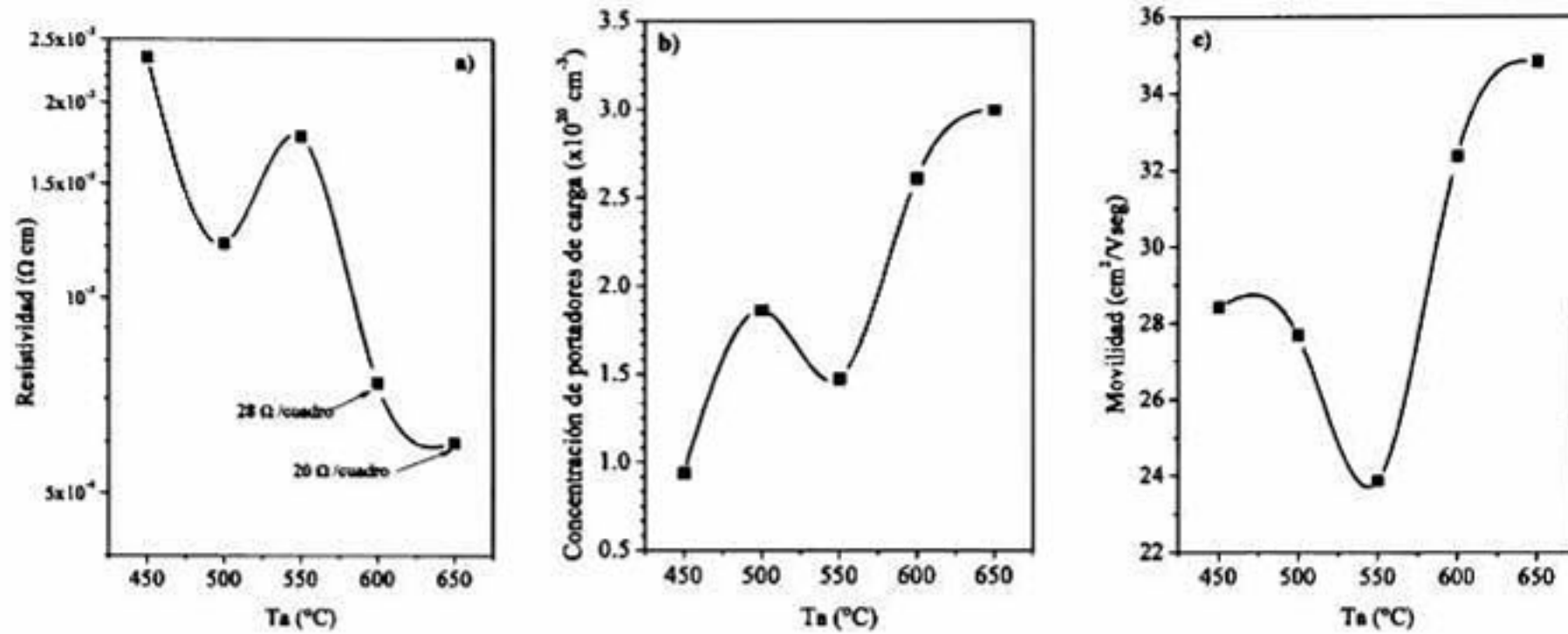


Figura 51. a) Resistividad, b) concentración de portadores de carga y c) movilidad en función de la temperatura de tratamiento térmico (T_a), para las películas tratadas en atmósfera Ar/CdS. Los valores agregados con flechas en a) muestra la resistencia de cuadro.

Las propiedades eléctricas mostradas en este trabajo son comparables con los valores reportados en la literatura por otros autores para el estanato de cadmio [5, 8, 15, 16]. En la Figura 51a), se muestra adicionalmente la resistencia de cuadro de las películas a $T_a=600^\circ\text{C}$ y 650°C , donde el mínimo valor de $R_{\square}=20 \Omega/\text{cuadro}$ pertenece a las películas tratadas a 650°C .

5.4.2.3 Propiedades ópticas

La Figura 52a) muestra los espectros de transmitancia de todas las películas, en los cuales se observa que éstas presentan altos valores de transmitancia de alrededor de 85-90% en el rango de $450 \text{ nm} < \lambda < 1400 \text{ nm}$.

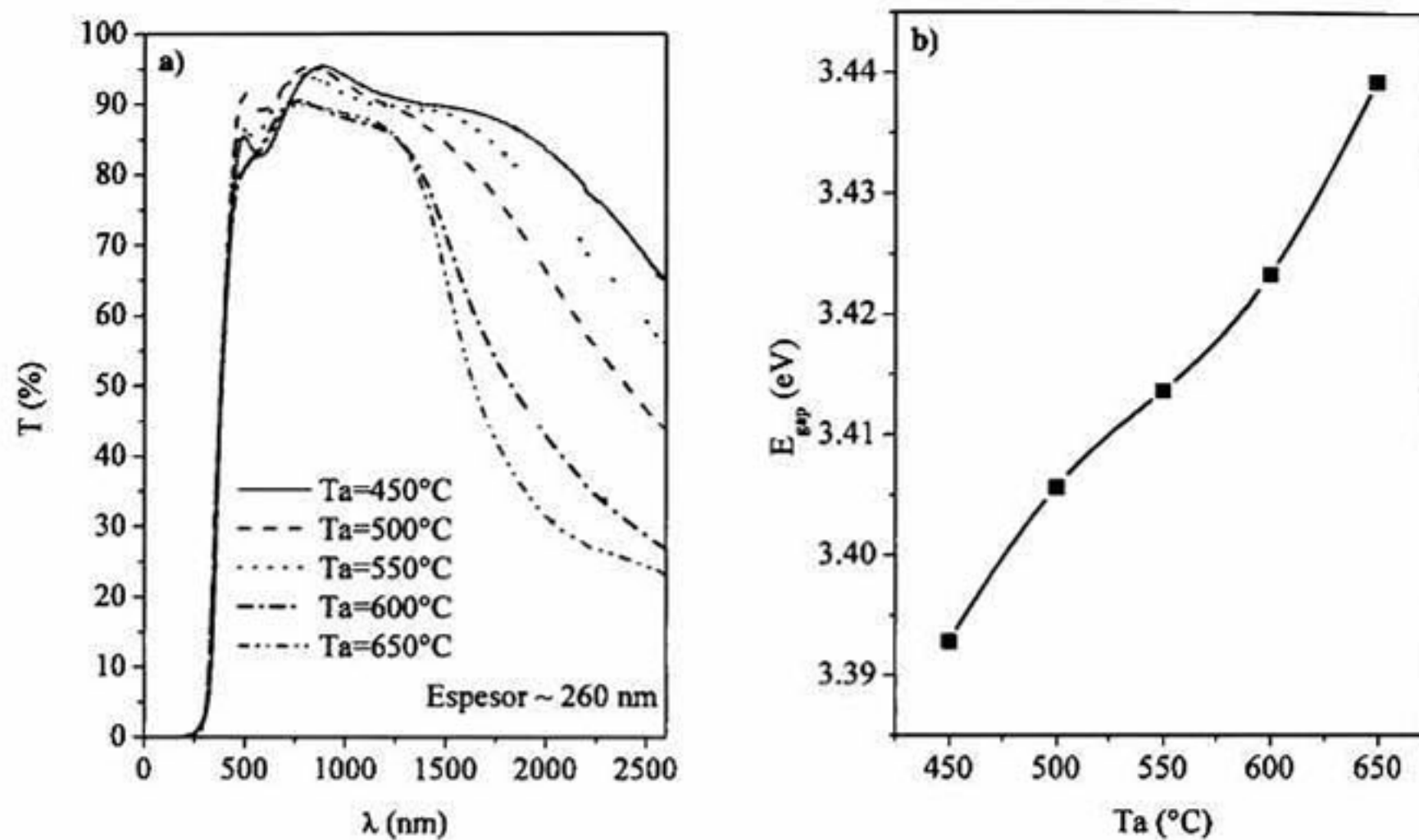


Figura 52. a) Espectros de transmitancia de las películas tratadas en atmósfera Ar/CdS a diferentes temperaturas (T_a), b) valores de energía de banda prohibida (E_{gap}) de las películas tratadas en atmósfera Ar/CdS en función de la temperatura (T_a).

A partir de los espectros de transmitancia se calculó el valor de energía de banda prohibida (Figura 52b)), un incremento de 3.39 eV a 3.44 eV es observado conforme aumenta la temperatura de tratamiento térmico, comportamiento que se puede asociar al efecto Moss-Burstein [64].

Capítulo 6. CONCLUSIONES

6.1 PROPIEDADES ÓPTICAS DE PELÍCULAS DE In_2O_3 , CdIn_2O_4 Y CdO

Se realizó el ajuste simultáneo de los espectros de T , R , Ψ y Δ de las películas de CdO , In_2O_3 y CdIn_2O_4 constituidas de 6 recubrimientos.

Para las películas de In_2O_3 y CdIn_2O_4 se usó un modelo multicapa, a partir del cual se obtuvieron los valores de espesor y rugosidad, los cuales son similares a los medidos experimentalmente. Los modelos usados para estas películas fueron los apropiados, considerando el proceso de depósito de las películas. Se observó por SEM que la estructura de la película vista de perfil, sí muestra la composición multicapa y esta influye fuertemente en las propiedades ópticas de las mismas.

Las constantes ópticas obtenidas para las películas fueron menores a lo reportado a la literatura para películas depositadas por otras técnicas.

6.2 PELÍCULAS DE $\text{CdO}:\text{Sn}$

Se obtuvieron películas policristalinas, transparentes y homogéneas de óxido de cadmio impurificado con Sn.

El efecto del impurificante en el CdO se ve reflejado en la mejora de las propiedades eléctricas hasta el 1 %at de Sn, mientras que para mayores contenidos de estaño se observa la influencia de la formación de nuevos compuestos en forma amorfa del sistema Cd-Sn-O.

El tratamiento posterior al sinterizado, en atmósfera controlada mejora las propiedades eléctricas de las películas. Las películas con el menor valor de resistividad fueron las de 1 %at. de Sn y tratadas térmicamente en

atmósfera de forming gas, cuya resistividad es de $5.7 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ y energía de banda prohibida de ~ 2.7 eV.

Todas las películas presentan una transmitancia mayor al 75% en el rango de $600 \text{ nm} < \lambda < 1700 \text{ nm}$.

6.3 PELÍCULAS DEL SISTEMA Cd-Sn-O: MEZCLA DE SOLUCIONES DE CdO Y SnO₂

Dentro del intervalo del 0 al 40%at. de estaño en solución estudiado en este trabajo se obtuvieron tres tipos de películas: a) CdO+Cd₂SnO₄, b) Cd₂SnO₄ y c) Cd₂SnO₄+CdSnO₃. Las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de estas películas dependen fuertemente de la composición de las mismas.

La formación de películas compuestas de cristales de Cd₂SnO₄ se dio a contenidos de estaño de 29 %at. y 33 %at., donde 33 %at. corresponde a la composición estequiométrica. Sin embargo las películas de estanato de cadmio obtenidas a 29 %at. ya han sido reportadas previamente en la literatura

Se obtuvieron películas compuestas de estanato de cadmio a temperaturas de sinterizado de 550°C, cuando en la literatura se requieren mayores temperaturas para obtener una sola fase cristalina. La composición se mantuvo estable aún con tratamientos térmicos posteriores, en las atmósferas de vacío y forming gas a 550°C.

El mínimo valor de resistividad de $2 \times 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ y valor de energía de banda prohibida de 3.52 eV se obtuvo para las películas constituidas de cristales de estanato de cadmio y tratadas en atmósfera de vacío a 550°C.

Todas las películas muestran transmitancia de $\sim 85\%$ en el intervalo de $500 \text{ nm} < \lambda < 1500 \text{ nm}$. En todas las películas con tratamiento térmico

posterior se observa una caída de la transmitancia a $\lambda > 1500$ nm lo cual es asociado a mecanismos de dispersión de fotones.

El estudio de las propiedades mecánicas de las películas del sistema Cd-Sn-O mostró que las películas compuestas únicamente de cristales de estanato de cadmio son las que poseen las mejores propiedades mecánicas con valores de dureza de 5.7 ± 0.1 GPa y módulo de elasticidad de 88.9 ± 1.4 GPa, los cuales son comparables con las propiedades mecánicas del ITO. Así también, las películas de estanato de cadmio son las que muestran la menor tasa de desgaste y un coeficiente de fricción bajo y estable. Se demostró que la presencia de los compuestos CdO y CdSnO₃ muestran influencia negativa en las propiedades mecánicas.

Se logró la construcción de una celda solar usando como TCO las películas de estanato de cadmio desarrolladas en este trabajo de tesis. La celda solar tiene la configuración Au/Cu₂Te/CdTe/CdS/Cd₂SnO₄/vidrio, obteniendo una eficiencia promedio de 10.7 ± 0.7 %.

6.4 OPTIMIZACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS DE Cd₂SnO₄ PARA SU USO COMO TCO

Se realizó la optimización de las películas de Cd₂SnO₄ para su uso como TCO. Las películas tratadas térmicamente a una temperatura $>550^\circ\text{C}$ no mostraron deterioro ni cambio de fase cristalina cuando son tratadas en atmósfera de Ar/CdS. Sin embargo cuando la atmósfera de tratamiento térmico posterior es vacío, sí se observan fases secundarias presentes en las películas a $T_a=650^\circ\text{C}$.

Las mejores propiedades ópticas, eléctricas y estructurales se obtuvieron para las películas tratadas en atmósfera de Ar/CdS a 600°C y 650°C depositadas sobre cuarzo. El valor mínimo de resistividad obtenido fue

de $\rho \sim 7.3 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ y $\rho \sim 6 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ para $T_a = 600^\circ\text{C}$ y 650°C , respectivamente. El mínimo valor de $R_{\square} = 20 \Omega/\square$ pertenece a las películas tratadas a 650°C en atmósfera Ar/CdS.

Capítulo 7. PERSPECTIVA DE TRABAJO FUTURO

- Estudiar a profundidad las propiedades ópticas de las películas de Cd_2SnO_4 por medio de transmisión, reflexión y espectroscopia elipsométrica, para obtener las constantes ópticas de este material.
- Estudiar la conductividad del material a baja temperatura, para observar el comportamiento de la movilidad y los portadores de carga de las películas de Cd_2SnO_4 .
- Obtener caracterización de las películas de Cd_2SnO_4 por fotoluminiscencia para estudiar las diferentes transiciones que puedan ocurrir en el material.
- Optimizar parámetros de depósito de la celda solar $\text{Au/Cu}_2\text{Te/CdTe/CdS/Cd}_2\text{SnO}_4/\text{vidrio}$ para mejorar la eficiencia de la misma.
- Construir celda solar $\text{Au/Cu}_2\text{Te/CdTe/CdS/Cd}_2\text{SnO}_4/\text{cuarzo}$.
- Aplicar los recubrimientos de Cd_2SnO_4 como electrodo transparente en otro tipo de dispositivos, como sistemas ferroeléctricos.

Capítulo 8. BIBLIOGRAFÍA

- [1] C. S. Ferekides, R. Mamazza, U. Balasubramanian, D. L. Morel, *Thin Solid Films* 480–481 (2005) 224–229.
- [2] X. Wu, *Sol. Energy* 77 (2004) 803–814.
- [3] M. A. Flores, R. Castanedo, G. Torres, O. Zelaya, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 80–84.
- [4] Prasad Manjusri Sirimanne, Noriyuki Sonoyama, Tadayoshi Sakata, *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 476–482.
- [5] R. Kumaravel, V. Krishnakumar, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, K. Jeganathan, *Thin Solid Films* 518 (2010) 2271–2274.
- [6] A. Abrutis, G. Valincius, G. Baltrunas, L. Parafionovic, A. Valiuniene, Z. Saltyte, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6817–6823.
- [7] Huiyong Liu, V. Avrutin, N. Izyumskaya, Ü. Özgür, H. Morkoç, *Superlattices and Microstructures* 48 (2010) 458–484.
- [8] R. Mamazza Jr., D. L. Morel, C. S. Ferekides, *Thin Solid Films* 484 (2005) 26–33.
- [9] V. Krishnakumar, K. Ramamurthi, R. Kumaravel, K. Santhakumar, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 467–471.
- [10] R. Kumaravel, K. Ramamurthi, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4390–4393.
- [11] R. A. Ismail, S. A. Tawfiq, R. Hababa, R. S. Sabry, O. A. Abdulrazaq, *e-J Surf Sci Nanotechnol* 5 (2007) 152–154.
- [12] K. Jeyadheepan, P. Palanichamy, V. Swaminathan, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, *Appl. Phys. A* 98 (2010) 919–925.
- [13] W. Wohlmutha, I. Adesida, *Thin Solid Films* 479 (2005) 223–231.
- [14] G. Haacke, W. E. Mealmaker, L. A. Siegel *Thin Solid Films* 55 (1978) 67–81.

- [15] T. Meng, B. McCandless, W. Buchanan, E. Kimberly, R. Birkmire, J. Alloys Compd. 556 (2013) 39–44.
- [16] Radhouane Bel Hadj Tahar, Takayuki Ban, Yutaka Ohya, Yasutaka Takahashi, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 85–91.
- [17] G. Valincius, V. Reipa, V. Vilker, J. T. Woodward, M. Vaudin, J. Electrochem. Soc. 148 (2001) E341–E347.
- [18] J. Márquez Marín, G. Torres Delgado, M. A. Aguilar Frutis, R. Castanedo Pérez, O. Zelaya Ángel, International Journal of Photoenergy 920785 (2014) 1-6.
- [19] W. L. Wang, K. J. Liao, C. Z. Cai, G. B. Liu, Y. Ma, Surf. Coat. Technol. 167 (2003) 284-287.
- [20] D. Y. Torres Martínez, Estudio de las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas delgadas de SnO₂ obtenidas por la técnica Sol-Gel, Tesis de Maestría Cinvestav Unidad Querétaro, México, Agosto 2009.
- [21] L.C. Klein, Sol-Gel Technology for thin films, fibers, performs, electronics and specialty shapes, Noyes Publications.
- [22] A. Luque, S. Hegedus, Handbook of Photovoltaic Science and Engineering, Wiley, UK, 2003.
- [23] I. O. Oladeji, L. Chow, C. S. Ferekides, V. Viswanathan, Z. Zhao, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 61 (2000) 203–211.
- [24] N. Romeo, A. Bosio, V. Canevari, M. Terheggen, L. Vaillant Roca, Thin Solid Films 431–432 (2003) 364–368.
- [25] B. D. Cullity, S. R. Stock Elements of X-ray diffraction, 3rd ed. Prentice Hall, Englewood Cliffs, 2001, pp 167–171.
- [26] D. A. Neamen, Semiconductor physics and devices, 3° ed., McGraw Hill, New York 1997.
- [27] C. Kittel, Introducción a la física del estado sólido, 3° ed., editorial Reverté, 1995.

- [28] T. S. Moss, Proc. Phys. Soc. London 67 (1954) 775.
- [29] E. Burstein, Phys. Rev. 93 (1954) 632.
- [30] A. I. Martinez, D. R. Acosta, Thin Solid Films 483 (2005) 107
- [31] H. G. Tompkins, W. A. McGahan, Spectroscopic ellipsometry and reflectometry. A user's Guide. Edit. John Wiley and Sons, Inc. U.S.A., 1999.
- [32] Z. Montiel Gonzales, Elipsometría in situ en el estudio de la expansión térmica de películas delgadas poliméricas, Tesis de maestría Cinvestav Unidad Querétaro, México, 2006.
- [33] W. C. Oliver, J. Mater. Res. 19 (2004) 3-20.
- [34] W. C. Oliver, G. M Pharr, J. Mater. Res. 7 (1992) 1564.
- [35] B. Zhou, B. C. Prorok, J. Mater. Res. 25-9 (2011) 1671–1678.
- [36] M. A. Flores, R. Castanedo, G. Torres, J. Márquez, O. Zelaya, Thin Solid Films 517 (2008)681–685.
- [37] D. Y. Torres Martínez, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel, J. Mater. Sci. Mater. Electron 22 (2011) 684–689.
- [38] H. Uda, S. Ikegami, H. Sonomura, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 50 (1998) 141–146.
- [39] A. Mendoza-Galván, Modelos para la caracterización óptica de materiales, Notas del curso de propiedades ópticas de los materiales. CINVESTAV Unidad Querétaro. México, 2011.
- [40] K. Zeng, F. Zhu, J. Hu, L. Shen, K. Zhang, H. Gong, Thin Solid Films 443 (2003) 60-65.
- [41] J. F. Archard J. Appl Phys 24 (1953) 981.
- [42] S. M. Hosseini, H. A. Rahnamaye Aliabad, A. Kompany, Modern Physics Letters B 24-21 (2010) 2251–2265.

- [43] T. Pisarkiewicz, K. Zakrzewska , E. Leja, *Thin Solid Films* 153 (1987) 479-486.
- [44] Bin Li, Ling Zeng, Fengshan Zhang, and Junpin Zhang, *Applied Optics* 40-34 (2001).
- [45] J. C. Boettger, *Inter. J. Quantum Chem.*107-15 (2007) 2988-2994.
- [46] A. Abdolazadeh Ziabari, F E. Ghodsi, G. Kiriakidis, *Surf. Coat. Thech.* 213 (2012) 15–20.
- [47] S. H. Mohamed, N. M. A. Hadia, A. K. Diab, A. M. Abdel Hakeem, *J. Alloys Compd.* 609 (2014) 68–72.
- [48] M. Kul, M. Zor, A. S. Aybek, S. Irmak, E. Turan, *Thin Solid Films* 515 (2007), 8590–8593.
- [49] M. A. Flores, R. Castanedo, G. Torres, O. Zelaya, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 28–32.
- [50] Y. Xiao, S. Ge, L. Xi, Y. Zuo, X. Zhou, B. Zhang, L. Zhang, C. Li, X. Han, Z. Wen, *Appl. Surf. Sci.* 254 (2008) 7459–7463.
- [51] C. Y. Tsay, C. W. Wu, C. M. Lei, F S. Chen, C. K. Lin, *Thin Solid Films* 519 (2010) 1516–1520.
- [52] S. Ilican, Y. Caglar, M. Caglar, F Yakuphanoglu, *Appl. Surf. Sci.* 255.(2008) 2353–2359.
- [53] S. C. Chang, *Microelectron J* 38 (2007) 1220–1225.
- [54] O. Vigil-Galán, Y Sánchez-González, A. Arias-Carbajal, G. Contreras-Puente, M. Tufiño-Velázquez, C. M. Ruiz, *Phys. Stat. Sol. A* 203 (2006) 3713–3719.
- [55] B. J. Zheng, J. S. Lian, L. Zhao, Q. Jiang, *Vacuum* 85 (2011) 861–865.
- [56] T. Clarysse, D. Vanhaeren, I. Hoflijk, W. Vandervorst, *Mater Sci Eng B* 47 (2004) 123–206.
- [57] P H. Ebert, *Phys. B* 340–342 (2003) 1159–1165.

- [58] P. H. Linke, B. Miiller, H. H. Berger, *Microelectron Eng.* 19 (1992) 487–490.
- [59] A. Gali, J. Miro, P. Deak, C. P. Ewels, R. Jones, *J. Phys. Condens. Matter.* 8 (1996) 7711–7722.
- [60] Z. Zhao, D. L. Morel, C. S. Ferekides, *Thin Solid Films* 413 (2002) 203–211.
- [61] H. M. Ali, H. A. Mohamed, M. M. Wakkad, M. F. Hasaneen, *Jpn. J. Appl. Phys.* 48 (2009) 041101–041107.
- [62] R. K. Gupta, K. Ghosh, P. Patel, S. R. Mishra, P. K. Kahol, *Mater. Lett.* 62 (2008) 4103–4105.
- [63] L. R. De León-Gutiérrez, J. J. Cayente-Romero, J. M. Peza-Tapia, E. Barrera-Calva, J. C. Martínez-Flores, M. Ortega-López, *Mater. Lett.* 60 (2006) 3866–3870.
- [64] E. Burstein, *Phys. Rev.* 93 (1954) 632–633.
- [65] D. R. Lide (Ed.), 90th ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2010 (CD-ROM Version).
- [66] T. Meng, B. E. McCandless, W. A. Buchanan, R. W. Birkmire, C. T. Hamilton, B. G. Aitken, C. A. K. Williams, *Proc. 38th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.* (2012) 001803–001806.
- [67] D. Allali, A. Bouhemadou, F. Zerarga, M. A. Ghebouli, S. Bin-Omran, *Comput. Mater. Sci.* 60 (2012) 217–223.
- [68] M. Birkholt, *Thin film Analysis by X-Ray Scattering*, first edition, WILEY VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2006) 268–278.
- [69] A. W. Metz, M. A. Lane, C. R. Kannewurf, K. R. Poeppelmeier, T. J. Marks, *Chem. Vap. Depos.* 10 (2004) 297–299.
- [70] M. A. Flores Mendoza, R. Castanedo Perez, G. Torres Delgado, S. A. Tomas, J. G. Mendoza Alvarez, O. Zelaya Angel, *J. Lumin.* 130 (2010) 2500–2504.

- [71] F. P. Koffyberg, F. A. Benko, *Appl. Phys. Lett.* 37 (1980) 320–322.
- [72] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim, L. A. Boatner, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1–13.
- [73] H. Kallaf, C. T. Chen, L. B. Chang, O. Lupan, A. Dutta, H. Heinrich, F. Haque, E. del Barco, L. Chow, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6069–6074.
- [74] G. Natu, Y. Wu, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 6802–6807
- [75] X. Li, T. A. Gessert, T. Coutts, *Appl. Surf. Sci.* 223 (2004) 138–143.
- [76] P. D. Yuhas, P. Yang, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3756–3761.
- [77] T. Aernouts, T. Aleksandrov, C. Girotto, J. Genoe, J. Poortmans, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 033306.
- [78] L. E. Greene, M. Law, B. D. Yuhas, P. Yang, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18451–18456.
- [79] A. G. Pattantyus-Abraham, I. J. Kramer, A. R. Barkhouse, X. Wang, G. Konstantatos, R. Debnath, L. Levina, I. Raabe, M. K. Nazeeruddin, M. Grätzel, E. H. Sargent, *ACS Nano* 4 (2010) 3374–3380.
- [80] E. Broitman, A. Furlan, G. K. Geuorguiev, Z. S. Czigány, H. Högberg, L. Hultman, *Key Eng. Mater.* 488-489(2012) 581-584.
- [81] B. Zhou, B. C Prorok, *J. Mater. Res.* 25-9 (2010) 1671-1678.
- [82] A. K. Jamting, J. M. Bell, M. V. Swain, L. S. Wielunski, R. Clissold, *Thin Solid Films* 332 (1998) 189-194.
- [83] E. Broitman, *Friction* 2 (2014) 40-46.
- [84] Wu Wen-Fa, Chiou Bi-Shiou, *Thin Solid Films* 293 (1997) 244-250.
- [85] S. B. Zhang, S. H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 1376-1378.

LISTA DE ARTÍCULOS PUBLICADOS

- C. J. Diliegros-Godines, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, O. Zelaya-Ángel, **Structural, electrical and optical properties of tin doped cadmium oxide thin films obtained by sol-gel**, J. Sol-Gel Sci. Technol. 70 (2014) 500-505.
- C. J. Diliegros Godines, C. G. Torres Castanedo, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Ángel, **Transparent conductive thin films of Cd_2SnO_4 obtained by the sol-gel technique and their use in a solar cell made with CdTe**, Sol. Energy Mater. Sol. Cells 128 (2014) 150-155.
- C. J. Diliegros Godines, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Ángel, **High transmission and low resistivity cadmium tin oxide thin films deposited by sol-gel**, Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 1675 (2014).
- C. J. Diliegros-Godines, F. J. Flores-Ruiz, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, F. J. Espinoza-Beltrán, **Mechanical properties of thin films constituted of CdO, Cd_2SnO_4 and $CdSnO_3$ obtained by sol-gel**, J. Sol-Gel Sci. Technol., In-Press (2014), DOI 10.1007/s10971-014-3584-1.

Structural, electrical and optical properties of tin doped cadmium oxide thin films obtained by sol–gel

C. J. Diliégros-Godines · R. Castanedo-Pérez ·
G. Torres-Delgado · O. Zelaya-Ángel

Received: 5 November 2013 / Accepted: 20 February 2014 / Published online: 5 March 2014
© Springer Science+Business Media New York 2014

Abstract Transparent and conducting tin doped cadmium oxide thin films were obtained by mixing cadmium oxide and tin oxide precursor solutions by the sol–gel method. Different tin contents in solution were studied: 0, 0.5, 1, 2, 3, 5 and 10 at.%. The films were sintered at 550 °C and, after that, annealed in N₂/H₂ gas mixture, in order to decrease their resistivity. X-ray diffraction patterns showed that doping of tin diminishes the [111] light preferred orientation of films and provokes a decrease of the average crystallite size from 30 to 12 nm. Atomic force microscopy images revealed morphological changes with the addition of tin content. All the films showed a high transmission around 75 % in the 600 < λ < 1,700 nm range and a shift of the absorption edge towards the blue region as the tin concentration was increased. The cadmium oxide films doped with 1 at.% of tin showed the lowest resistivity of $5.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ and a band gap energy value of 2.7 eV. For their characteristics, these CdO:Sn films are good candidates as transparent conductive electrodes in CdS/CdTe and CdS/CIGS type solar cells.

Keywords Tin doped cadmium oxide · Sol–gel
Transparent conductive oxides

C. J. Diliégros-Godines · R. Castanedo-Pérez (✉) ·
G. Torres-Delgado
Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del I.P.N.,
Unidad Querétaro, A.P. 1-798, Querétaro, Qro 76001, Mexico
e-mail: rcastanedo@qro.cinvestav.mx

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

1 Introduction

The variety of transparent conducting oxides (TCO) has become very large due to the recent characterizations of binary, ternary and quaternary oxide compounds as TCO's, within a large range of preparation techniques and applications [1]. The more known and applied as a good TCO is indium tin oxide (ITO), however, many oxides are being studied with good and better properties than ITO for some applications. Undoped and doped CdO thin films have great interest as transparent conductive oxides in optoelectronic devices due to their low electrical resistivity, high carrier concentration and high optical transmittance in the visible region of the solar spectrum. In particular, CdS/CdTe solar cells with 14.7 and 16.5 % efficiencies have been manufactured using Sn doped CdO and a compound related to cadmium and tin, Cd₂SnO₄, respectively [2, 3]. Sn doped CdO thin films have been obtained by techniques such as atmospheric metalorganic chemical vapor deposition [4], chemical bath deposition [5], electron beam [6], pulse laser deposition [7, 8], spray pyrolysis [9] and, to the best of our knowledge, only a work by sol–gel [10], but using very high tin contents in order to obtain Cd₂SnO₄. It has been possible to have CdO:Sn thin films with resistivity of $1.6 \times 10^{-5} \Omega \text{ cm}$ and transmittance around 89 % for films deposited on quartz substrate by pulse laser deposition [7].

In this work, Sn doped CdO thin films at tin low contents, with low resistivity and high transmittance were deposited starting from a simple precursor solution obtained at room temperature by the sol–gel method. This technique offers several advantages such as: (1) simplicity, (2) homogeneity, (3) purity and (4) it is possible to cover large areas with irregular geometry.

2 Experimental

2.1 Preparation of films

The tin doped cadmium oxide precursor solution was made by cadmium oxide and tin oxide solutions prepared separately at room temperature. The undoped CdO precursor solution was made by the method reported by Flores et al. [11]. The cadmium oxide precursor solution was prepared using cadmium acetate (1 mol), methanol (33 mol), glycerol (0.2 mol) and triethylamine (0.5 mol). The procedure to obtain the tin oxide precursor solution was similar to the one previously reported [12], only the molar concentration of triethylamine was changed. The SnO₂ precursor solution was prepared starting from stannous chloride (SnCl₂·2H₂O) (1 mol), ethanol (40 mol), glycerol (0.20 mol) and triethylamine (0.10 mol). The tin-doped cadmium oxide precursor solution was obtained mixing both precursor solutions at room temperature. The final precursor solution was transparent and free of precipitates. The tin atomic concentration percentages in the solutions studied were 0, 0.5, 1, 2, 3, 5 and 10 at. % in solution. 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 2.0 cm/min. All the films were first thermally pretreated at 100 °C and then subjected to a sintering treatment at 550 °C (T_s), in both cases in an air atmosphere for 1 h. The films are constituted of six coats. Finally, they were also annealed in a 96:4 N₂/H₂ gas mixture, at an annealing temperature of 350 °C for 1 h (T_a).

2.2 Characterization

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 (CoKα₁ radiation, 1.78899 Å), employing a thin film attachment. The crystallite size was determined from the full width at half maximum (FWHM) of the diffraction peaks using the Scherrer's formula, results that were supported by transmission electron microscopy (TEM) images, registered in a Jeol JEM at 200 kV, 106 μA. The ultraviolet–visible (UV–Vis) spectra of the films were measured on a Cary 5000 UV–Vis–NIR, in the 200–2,600 nm wavelength range; the measurements were made without the glass substrate as reference. The resistivity values were measured by the Hall effect in an Ecopia HMS-3000 using a magnetic field of 0.5 T. Indium contacts were used in the electrical measurements. All the characterization was carried out at room temperature. Atomic force microscopy (AFM) imaging was performed at 2 % of

relative humidity and 15 °C with a commercial SPM system, a Bruker/Veeco/Digital Instruments Nanoscope IV Dimension 3100, operating in tapping mode and using Budget Sensors Cr/Pt-coated silicon probes (Electri-Tap300-G).

3 Results and discussion

The X-ray diffraction patterns for the films with 0, 0.5, 1, 2, 3, 5 and 10 at. % of tin content in solution and sintered at 550 °C are shown in Fig. 1a. The films are polycrystalline and show the cubic crystalline structure of the CdO (PDF card #65-2908), with five characteristic peaks corresponding to (111), (200), (220), (311) and (222) planes. The texture coefficient TC (*hkl*) was calculated for all planes using the expression [13]:

$$TC(hkl) = \frac{\frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}}{\sum_N \frac{I(hkl)}{I_0(hkl)}} N \quad (1)$$

where $I_0(hkl)$ is the standard intensity of the plane, $I(hkl)$ is the observed intensity of the (*hkl*) plane and N is the number of diffraction peaks. It can be seen a light preferential orientation in the (111) plane for undoped CdO, which decreases as the tin content increases (Fig. 1b). A similar behavior is observed for the annealed films.

The TEM image of the CdO:Sn film prepared with 10 at. % is displayed in Fig. 2, where an $\sim 11 \pm 2$ nm crystallite can be observed, the inset exhibits its electron diffraction pattern, which reveals the polycrystalline character of the films, where only diffraction rings of the cubic phase of CdO are present. Figure 3 shows that the position in the 2θ axis of the (111) reflection increases as the Sn content increases, which in turn indicates that the (111) interplanar distance of CdO film decreases as effect of the Sn doping. Sn⁴⁺ can enter in Cd²⁺ sites of the CdO lattice, giving place to the production of Cd²⁺ vacancies, whose effect is the contraction of the CdO lattice.

X-ray diffraction patterns also show an increase of full-width at half-maximum (FWHM), as the atomic Sn content increases, for the films with and without annealing (Table 1). This fact is more evident for the higher tin contents, 5 and 10 at. %. The average crystallite size was calculated from the FWHM of the five diffraction peaks using Scherrer's formula [14]. The crystallite size of cadmium oxide decreases as the tin content increases for all the films, see Fig. 4. The incorporation of tin inhibits the growth of the cadmium oxide crystals. The crystallite values are similar for the films at tin contents lower than 10 at. %, with and without annealing. Possibly due to presence of Cd–O–Sn system compounds (in amorphous

Fig. 1 (a) XRD patterns of the CdO films and tin-doped CdO films only sintered at 550 °C, (b) the texture coefficient for all planes of CdO and CdO:Sn films

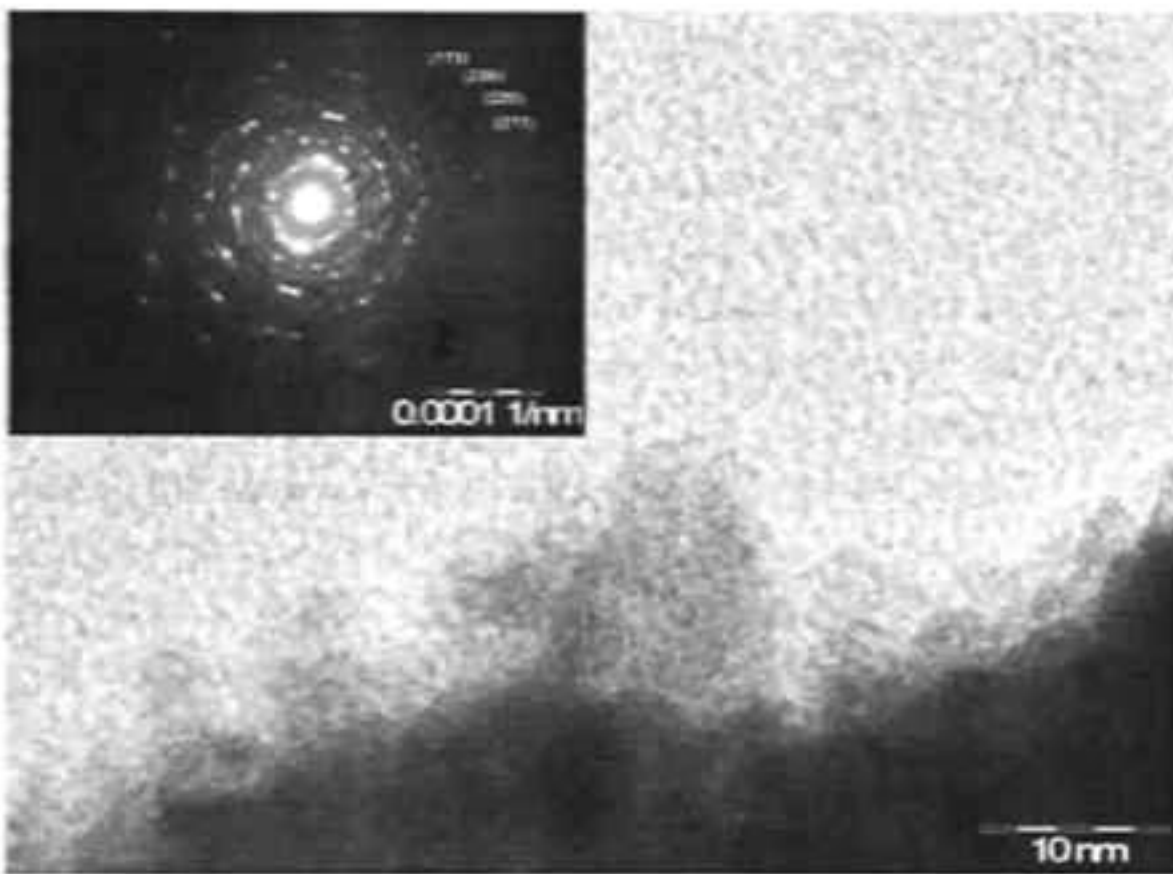
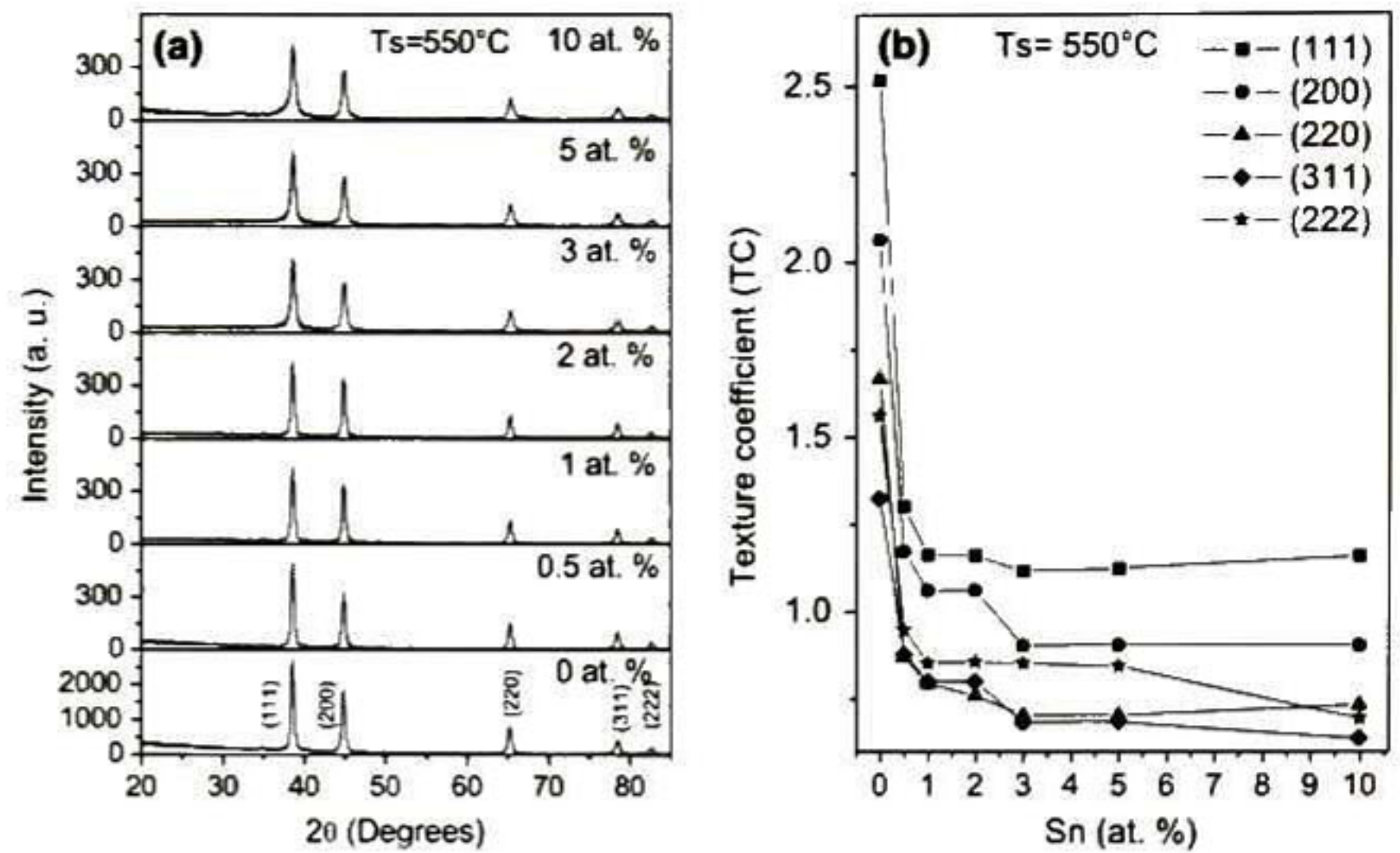


Fig. 2 TEM image of the sample grown with Sn 10 at.%, where a CdO crystallite of $\sim 11 \pm 2$ nm of average diameter is observed. The inset displays the electron diffraction pattern of the CdO film with cubic phase

phase or at very low concentration), favored by the second thermal treatment, there is only a difference for the films with the highest tin content. The decrease of the crystallite size of CdO, due to the presence of different doping agents had been reported in several works [11, 15–17].

The AFM images for the sintered films with 0, 1, 5 and 10 at.% tin content are shown in Fig. 5. An homogeneous surface is observed for all the films, the ones annealed show similar images. A decrease of the aggregate size from 470 to 24 nm is observed as the tin atomic content increases, however for the film with 10 at.% the aggregate size increases to 56 nm. This increase can also be associated with the presence of tin and/or tin-cadmium compounds before mentioned. From the comparison of the

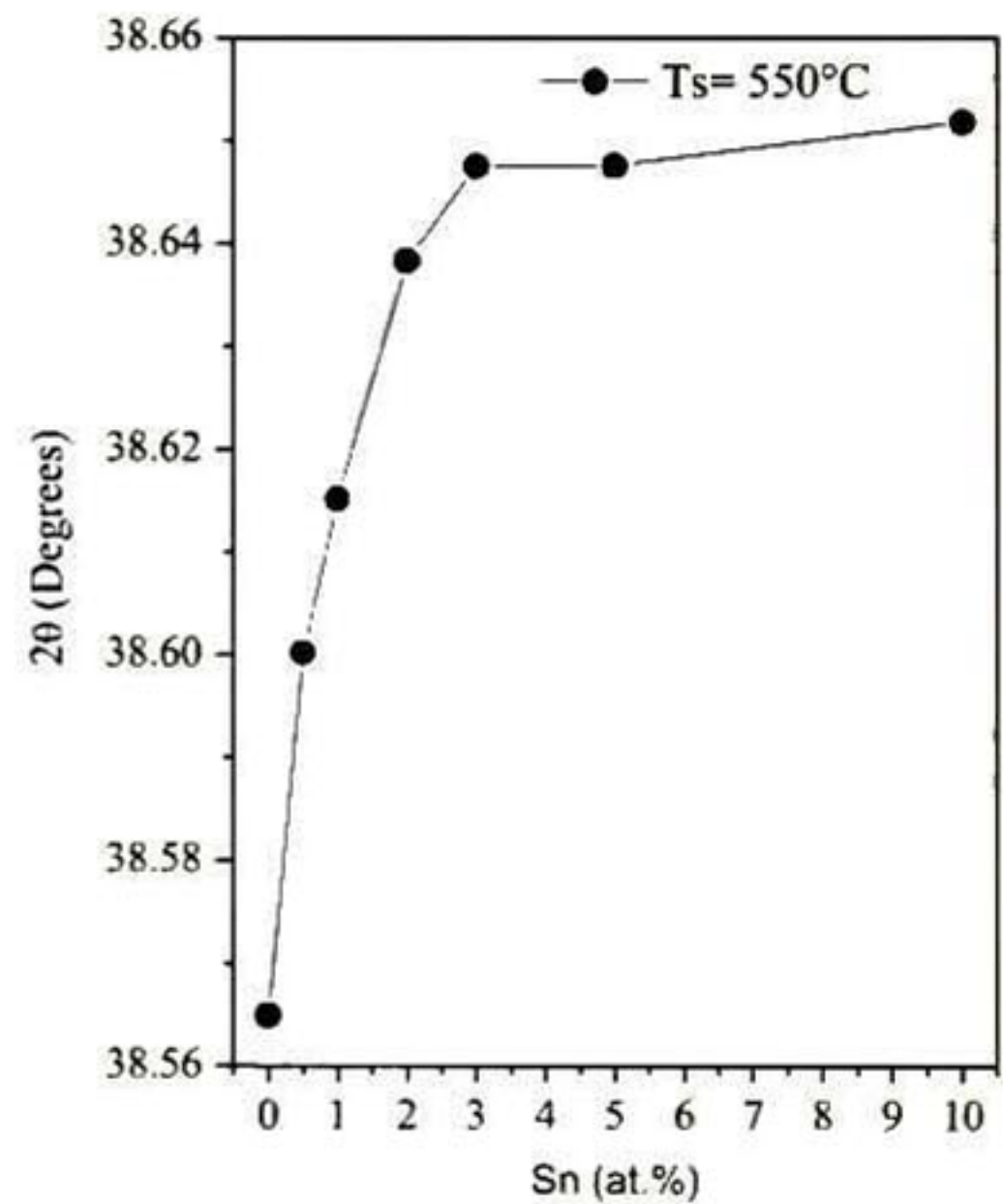


Fig. 3 2θ position of the (111) interplanar distance of all the samples of the Fig. 1a

Table 1 Full-width at half-maximum (FWHM) of the diffraction peaks of the CdO films without annealing as a function of the tin content

(hkl)/FWHM	0.5 at.%	1 at.%	2 at.%	3 at.%	5 at.%	10 at.%
(111)	0.45	0.462	0.506	0.54	0.60	0.62
(200)	0.46	0.457	0.507	0.53	0.61	0.58
(220)	0.44	0.506	0.541	0.53	0.74	0.65

crystallite size with the aggregate size, one can conclude that the aggregates are constituted by a large number of crystallites.

The thickness is practically constant with the Sn content, an average value of 310 ± 10 and 260 ± 10 nm was

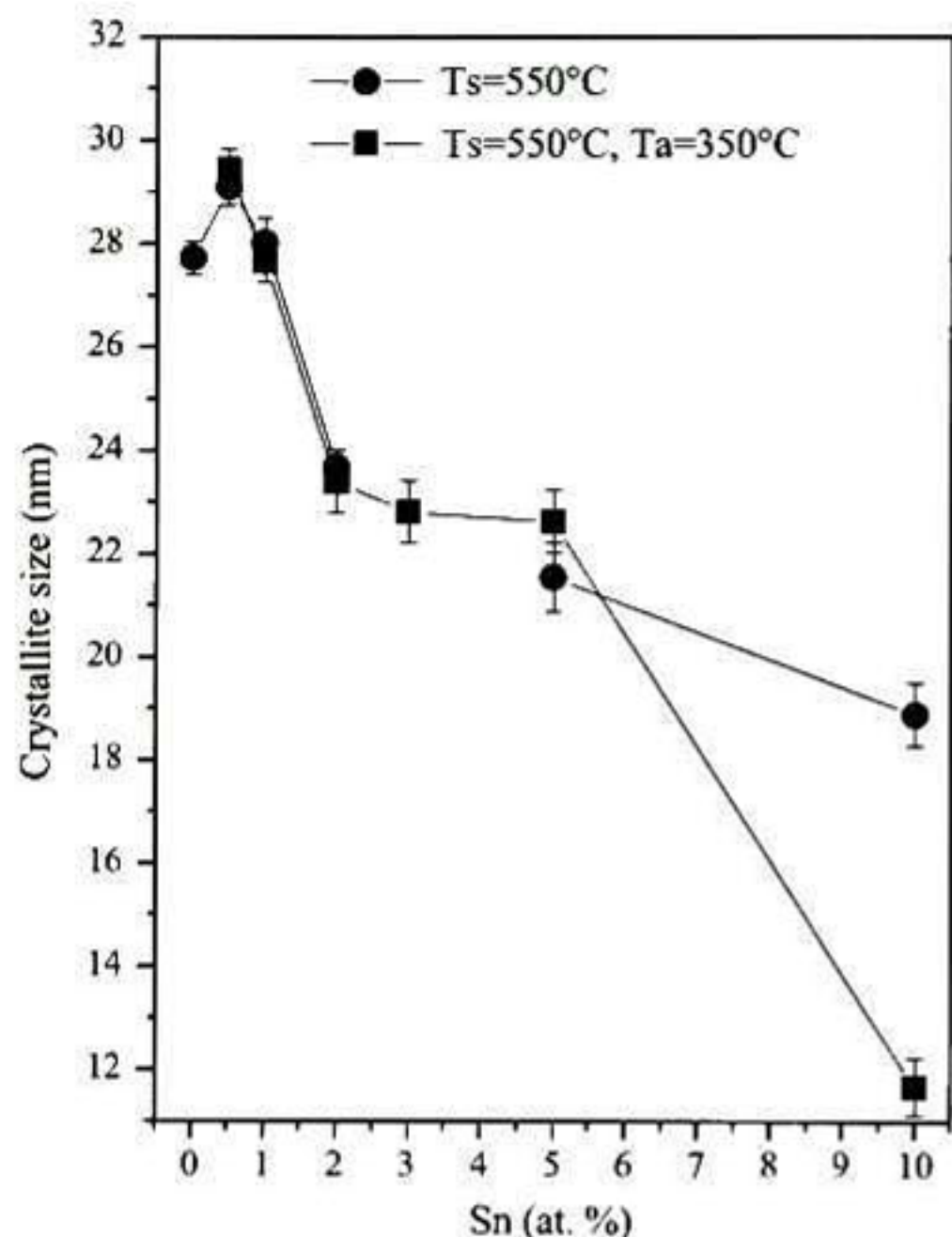


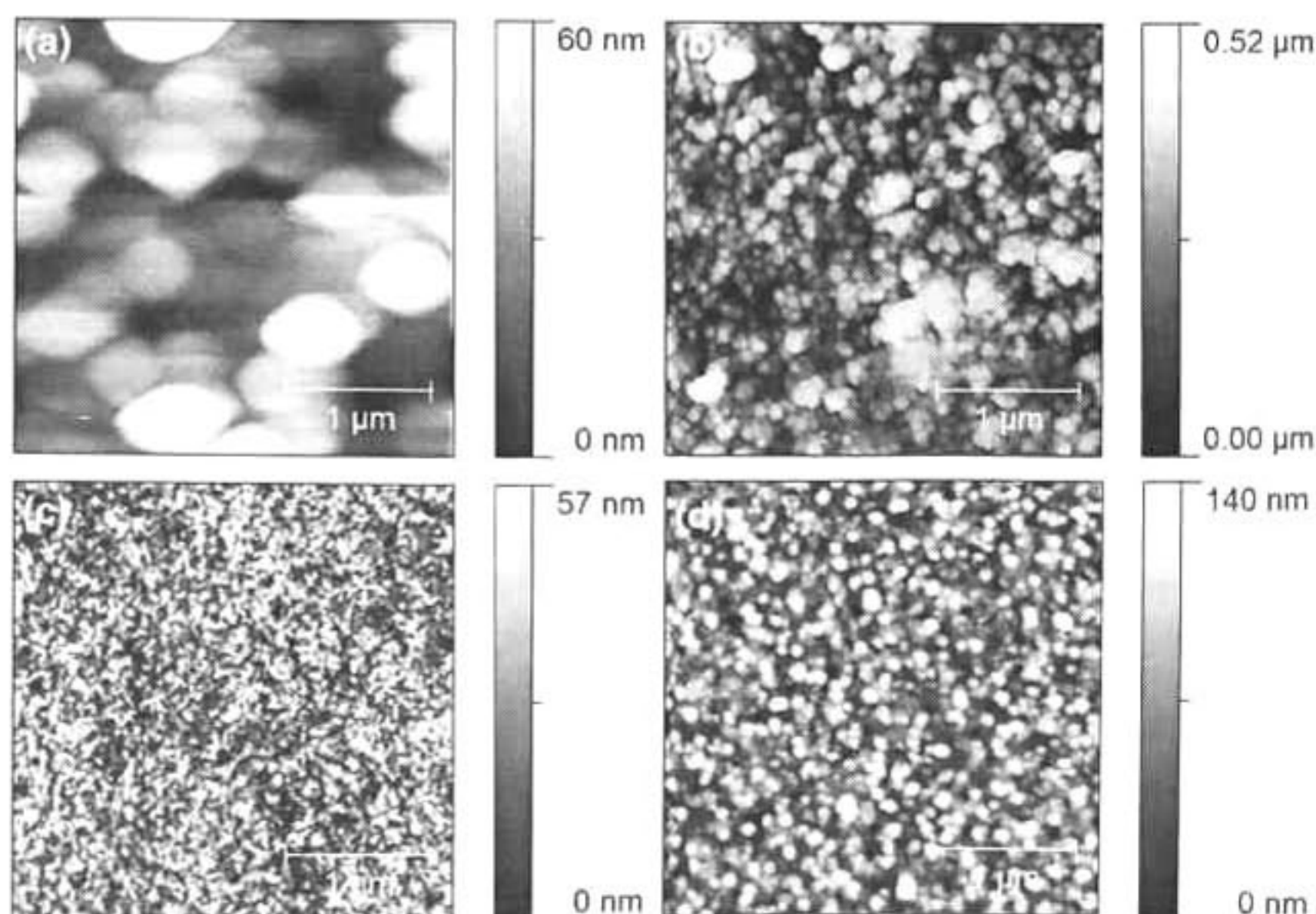
Fig. 4 Crystallite size of the CdO films as a function of the tin content, for the films with (filled square) and without (filled circle) annealing

obtained for the films without and with annealing, respectively. The decrease of the thickness obtained with the annealing treatment is a fact generally observed when the films are subjected at a second thermal treatment in controllable atmosphere, in order to decrease the resistivity value [18, 19]. The decrease of the thickness can be associated to a higher densification of the film or loss of one constituent element of the film. The effect of the tin content on electrical resistivity of CdO:Sn thin films with and without annealing is shown in Fig. 6a. The undoped CdO films show a resistivity value of $1.8 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ without annealing and of $8.3 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ with annealing. From the figure, it can be seen the effect of the tin on the resistivity of the CdO films. The lowest resistivity value of $5.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ is obtained for the annealed films with tin content of 1 at.%. The resistivity increases for tin contents higher than 1 at.%, reaching a value of $4 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ for 10 at.%. The minimum resistivity value obtained in this work is in the order of the reported by other authors for Sn doped CdO films [5, 9].

The dependence of carrier concentration and mobility with tin content is also shown in Fig. 6b and c, respectively. The conductive type was confirmed to be n-type for all samples. An increase of the carrier concentration and a decrease of the mobility as the tin content increases up to 3 at.% can be seen.

The increase of the carrier concentration can be attributed to a tin atom replacing a Cd atom in the CdO crystal, this is feasible due to the covalent radius of Sn (Sn^{4+}) (1.41 Å) is slightly smaller than that of Cd (Cd^{2+}) (1.48 Å) [8]. The decrease of the mobility obtained for all the sintered and annealed films as the tin content increases up to 3 at.% can

Fig. 5 AFM images of tin doped CdO films at different tin contents (a) 0 at.%, (b) 1 at.%, (c) 5 at.% and (d) 10 at.%; and only sintered at 550 °C



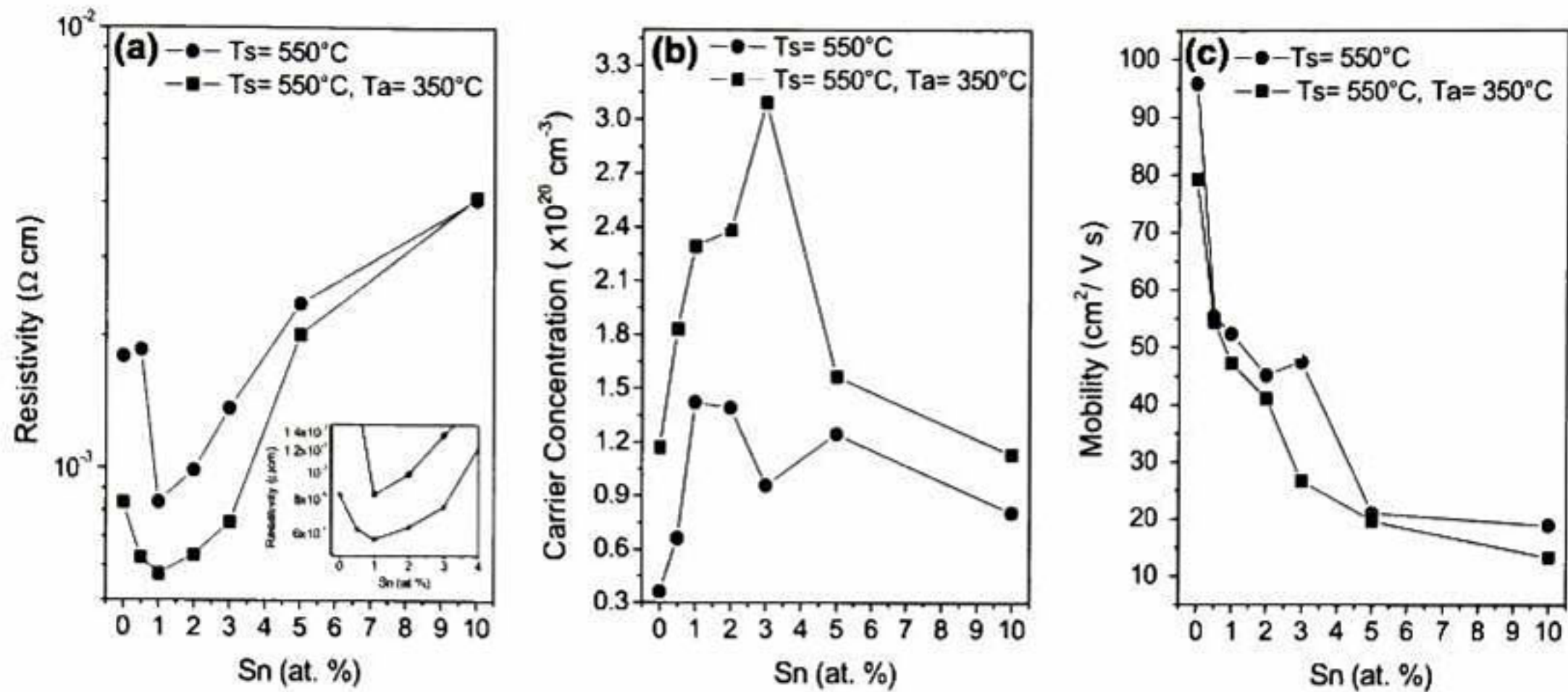


Fig. 6 (a) Resistivity, (b) carrier concentration and (c) mobility of the films as a function of the tin content, for the films with (filled square) and without (filled circle) annealing

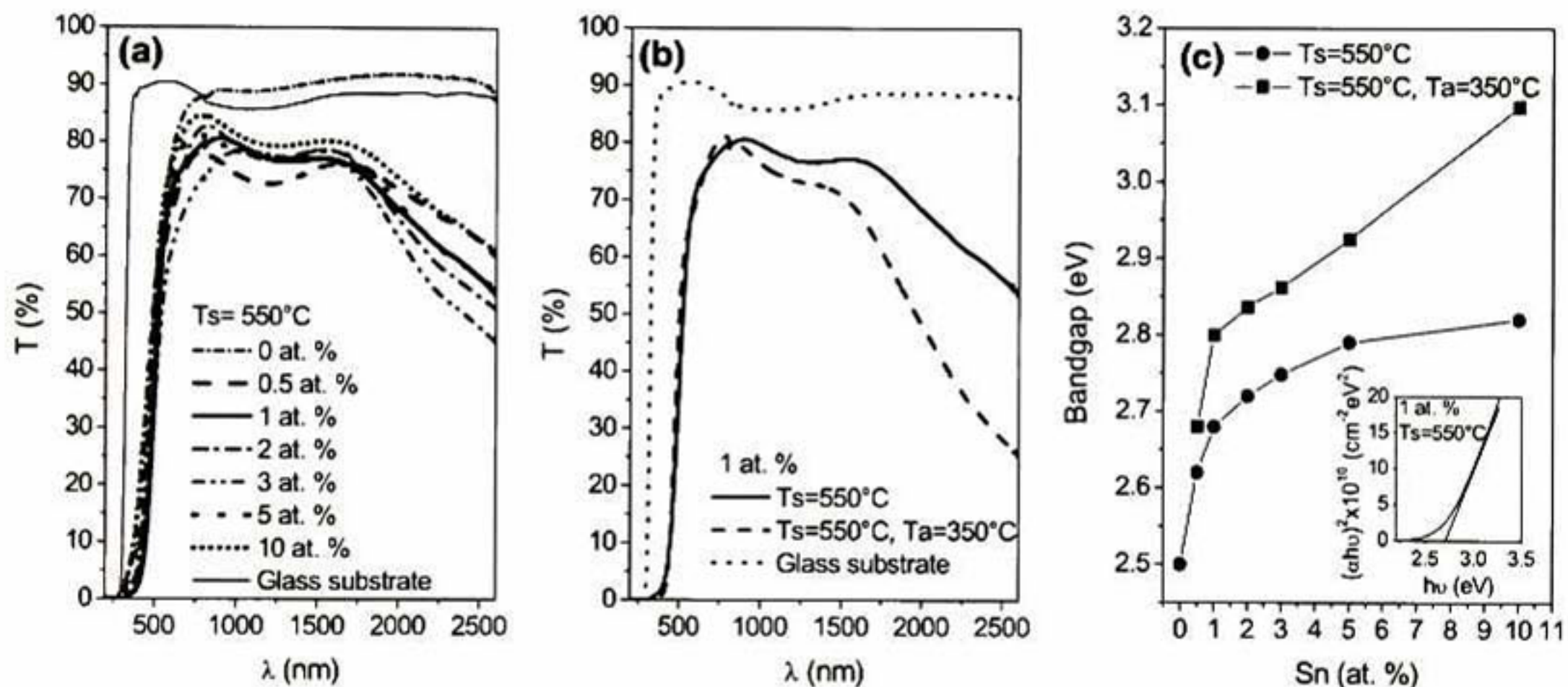


Fig. 7 Transmission spectra for (a) films without annealing as a function of tin content, (b) sintered and annealed films with the lowest resistivity (1 at.% of Sn), and glass. (c) Direct bandgap energy values

for films with (filled square) and without (filled circle) annealing as a function of tin content

be associated with the increase of the carrier concentration and the decrease of the CdO crystallite size. Grain boundary scattering is expected to increase when the crystallite size decreases. A decrease of the carrier concentration and mobility is observed for the higher tin contents (5 and 10 at.%). The decrease of the carrier concentration can be associated with Sn atoms that do not have a contribution in electrical active sites [20–23] due to the possible presence of tin oxide and Cd–O–Sn compounds in amorphous phases or to very low concentrations. The decrease of the mobility also can be due to smaller crystallite sizes. The behavior of the electrical properties as the tin content increases, in this work, is similar to the ones reported for other authors using different techniques [4, 6–9]. The lowest resistivity value

obtained is within of the values reported in the literature for tin doped CdO films [4, 6, 8, 9]. Thermal annealing in forming gas produces oxygen vacancies, which in turn generates donor levels in oxides, consequently, the resistivity decreases [24].

All the sintered and annealed films show transmission higher than 75 % for $600\text{ nm} < \lambda < 1,700\text{ nm}$. Figure 7a shows the transmission spectra for all the sintered films. It is important to point out that this value is obtained for film + glass substrate, because a glass as reference is not used. Figure 7b shows the transmission spectra in the $200 < \lambda < 2,600\text{ nm}$ range, for the sintered and annealed films with the lowest resistivity values (Sn 1 at.%). A decrease of the transmission is observed for $\lambda > 1,700\text{ nm}$

which is attributed to the high carrier concentration obtained, which leads to free-carrier absorption [25].

An abrupt absorption edge is observed for all films and a shift to higher energies as the tin content increases is also observed. The absorption coefficient (α) of the films was determined for each wavelength. Direct forbidden energy (E_g) values were calculated from the plots $(\alpha hv)^2$ versus hv by extrapolating the linear portion of the curves until they intercept the photon energy axis. The Fig. 7c shows the direct bandgap energy values calculated as a function of tin content. The annealing process increases the bandgap energy values for all the films with respect to the films without annealing. An increase of the E_g values as the tin content increases is evident, from 2.5 to 2.8 eV for the films sintered and 2.7 to 3.1 eV for the films annealed. For tin content lower than or equal to 3 at.% this behavior can be associated with two facts: an increase in the carrier concentration (Moss–Burstein effect [26]) and to the increases of the band gap because of the contraction of the lattice, according to the (111) interplanar distance reduction (see Fig. 3). The films with 5 and 10 at.% tin contents have even more high E_g values. This fact can be attributed to the decrease of the CdO crystallite size and to the possible presence of a very low concentration of tin–cadmium compounds in amorphous or crystalline phases as cadmium stannate, which has a higher E_g value [27–29] than CdO.

4 Conclusions

Undoped and Sn doped CdO thin films were obtained by the sol–gel technique at different tin contents in solution. All films show transmittance higher than 75 % in the 600 nm $< \lambda < 1,700$ nm range. The annealing treatment in a controlled atmosphere is useful to decrease the resistivity. The CdO films doped with 1 at.% of tin show the lowest resistivity value, $5.7 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ and a direct band gap energy of ~ 2.7 eV. For the optical and electrical characteristics of the films and the simplicity and economy of the sol–gel technique, these films are potential candidates as transparent electrodes in TCO/CdS/CdTe and TCO/CdS/CIGS solar cells.

Acknowledgments This work was supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) under project CB-2008-106392 and CB-2008-106912; and by Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal (ICyTDF) under project 341/2010 and 258/2012. The authors also thank CONACyT for the fellowship awarded to M. Sci. Carolina Janani Diliegros Godines. The authors wish to thank M. Sci. Francisco Javier Flores Ruiz for the AFM measurements, also thank to M. Sci. Joaquín Márquez Marín and M. Sci. Cyntia Zúñiga Romero for their technical assistance.

References

1. Staedler A (2012) *Materials* 20:661–663
2. Zhao Z, Komin V, Viswanathan V, Morel DL, Ferekides CS (2000) *Proceedings of the 28th IEEE PVSC*, pp 662–665
3. Xuanzhi Wu (2004) *Sol Energy* 77:803–814
4. Zhao Z, Morel DL, Ferekides CS (2002) *Thin Solid Films* 413:203–211
5. De León-Gutiérrez LR, Cayente-Romero JJ, Peza-Tapia JM, Barrera-Calva E, Martínez-Flores JC, Ortega-López M (2006) *Mater Lett* 60:3866–3870
6. Ali HM, Mohamed HA, Wakkad MM, Hasaneen MF (2009) *Jpn J Appl Phys* 48:041101–041107
7. Gupta RK, Ghosh K, Patel P, Mishra SR, Kahol PK (2008) *Mater Lett* 62:4103–4105
8. Zheng BJ, Lian JS, Zhao L, Jiang Q (2011) *Vacuum* 85:861–865
9. Vigil-Galán O, Sánchez-González Y, Arias-Carbajal A, Contreras-Puente G, Tufiño-Velázquez M, Ruiz CM (2006) *Phys Stat Sol A* 203:3713–3719
10. Tahar RBH, Ban T, Ohy Y, Takahashi Y (2001) *J Am Ceram Soc* 84:85–91
11. Flores MA, Castanedo R, Torres G, Zelaya O (2009) *Sol Energy Mater Sol Cells* 93:28–32
12. Torres Martínez DY, Castanedo Pérez R, Torres Delgado G, Zelaya Angel O (2011) *J Mater Sci Mater Electron* 22:684–689
13. Kul M, Zor M, Aybek AS, Irmak S, Turan E (2007) *Thin Solid Films* 515:8590–8593
14. Cullity BD, Stock SR (2001) *Elements of X-ray diffraction*, 3rd edn. Prentice Hall, Englewood Cliffs, pp 167–171
15. Xiao Y, Ge S, Xi L, Zuo Y, Zhou X, Zhang B, Zhang L, Li C, Han X, Wen Z (2008) *Appl Surf Sci* 254:7459–7463
16. Tsay C-Y, Wu C-W, Lei C-M, Chen F-S, Lin C-K (2010) *Thin Solid Films* 519:1516–1520
17. Ilican S, Caglar Y, Caglar M, Yakuphanoglu F (2008) *Appl Surf Sci* 255:2353–2359
18. Flores MA, Castanedo R, Torres G, Márquez J, Zelaya O (2008) *Thin Solid Films* 517:681–685
19. Flores MA, Castanedo R, Torres G, Zelaya O (2010) *Sol Energy Mater Sol Cells* 94:80–84
20. Clarysse T, Vanhaeren D, Hoflijk I, Vandervorst W (2004) *Mater Sci Eng B* 47:123–206
21. Ebert Ph (2003) *Phys B* 340–342:1159–1165
22. Linke PH, Miiller B, Berger HH (1992) *Microelectron Eng* 19:487–490
23. Gali A, Miro J, Deák P, Ewels CP, Jones R (1996) *J Phys Condens Matter* 8:7711–7722
24. Chang SC (2007) *Microelectron J* 38:1220–1225
25. Haacke G, Mealmaker WE, Siegel LA (1978) *Thin Solid Films* 55:67–81
26. Burstein E (1954) *Phys Rev* 93:632–633
27. Ismail RA, Tawfiq SA, Hababa R, Sabry RS, Abdulrazaq OA (2007) *e-J Surf Sci Nanotechnol* 5:152–154
28. Krishnakumar V, Ramamurthi K, Kumaravel R, Santhakumar K (2009) *Curr Appl Phys* 9:467–471
29. Kumaravel R, Krishnakumar V, Gokulakrishnan V, Ramamurthi K, Jeganathan K (2010) *Thin Solid Films* 518:2271–2274



Transparent conductive thin films of Cd_2SnO_4 obtained by the sol–gel technique and their use in a solar cell made with CdTe



C.J. Diliegros Godines^a, C.G. Torres Castanedo^b, R. Castanedo Pérez^{a,*},
G. Torres Delgado^a, O. Zelaya Ángel^c

^a Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, Unidad Querétaro, A.P. 1-798, Querétaro, Qro. 76230, México

^b Tecnológico de Monterrey, Monterrey, N.L. 64849, México

^c Depto. de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, A.P. 14-740, México, México D.F. 07000, México

ARTICLE INFO

Article history:

Received 13 May 2013

Received in revised form

3 March 2014

Accepted 5 May 2014

Keywords:

Cd_2SnO_4

TCO

Sol–gel

Au/Cu₂Te/CdTe/CdS/ Cd_2SnO_4 /glass solar cell

Thin films

ABSTRACT

In this work Cd_2SnO_4 polycrystalline thin films with cubic phase were deposited on glass substrates by the sol–gel technique starting from the mixture of two simple precursor solutions of CdO and SnO_2 , obtained at room temperature. Both solutions were prepared using metallic salts, cadmium acetate and stannous chloride. The Sn atomic concentration percentages (X) in the precursor solution with respect to Cd ($1 - X$) were 16, 25, 29, 33, 36 and 40. The films were sintered at 550 °C in air and, after that, exposed to two different annealing treatments, 96/4 N_2/H_2 gas mixture and vacuum, at 350 °C and 550 °C, respectively. X-ray diffraction patterns of the films without annealing showed three types of films: i) for $X < 29$ at%, the films were constituted of CdO + Cd_2SnO_4 crystals, ii) for $X = 29$ at% and $X = 33$ at%, Cd_2SnO_4 polycrystalline thin films were obtained, and iii) for $X > 33$ at%, Cd_2SnO_4 + CdSnO_3 crystals were formed. Cd_2SnO_4 films maintained the spinel-type crystalline structure of the Cd_2SnO_4 after the annealing processes. On the other hand, Electron Dispersion Spectroscopy measurements revealed that Cd_2SnO_4 films obtained at $X = 29$ at%, without annealing, had a Cd/Sn ratio nearest to the one of the Cd_2SnO_4 compounds. With and without annealing Cd_2SnO_4 films showed high optical transmission $\sim 85\%$ in the $500 \text{ nm} < \lambda < 1500 \text{ nm}$ range. A minimum resistivity value was around $2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, which was obtained for Cd_2SnO_4 films ($X = 33$ at%) annealed in vacuum at 550 °C, and a direct band gap energy value of 3.55 eV. As a test of the quality of these films as transparent electrodes, Au/Cu₂Te/CdTe/CdS/ Cd_2SnO_4 /glass solar cells were obtained with average efficiency of 10.7%.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Recently the ternary oxides thin films with spinel-type crystalline structure such as Zn_2SnO_4 , Cd_2SnO_4 , CdIn_2O_4 , and MgIn_2O_4 have received greater attention for use as transparent electrodes in photovoltaics, flat-panel displays, electrochromic devices and active electrodes in photo-electrochemical solar cells [1–4]. They have the advantage of having low resistivity $\sim 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ and high carrier concentration $\sim 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ [5,6].

In particular, the Cd_2SnO_4 deposited by sputtering has been used as a transparent conductive oxide (TCO) in a CdTe polycrystalline based thin-film solar cell with a total-area efficiency of 16.5% [2]. The cadmium tin oxide (CTO) thin films have been grown using different techniques such as spray pyrolysis [5,7–9], pulsed laser deposition [10], sputtering [6,11–15] and MOCVD

[16,17]. To the best of our knowledge, there are only two studies of Cd_2SnO_4 films deposited by the sol–gel dip-coating technique using as starting materials alkoxides of tin, tin isopropoxide [18] and tetra-*t*-butoxy of tin [19], and as source of cadmium, cadmium acetate. In both works the presence of a single phase, Cd_2SnO_4 , is only obtained at high annealing temperatures.

The sol–gel technique offers many advantages [20], from which one of the most important in thin films containing cadmium is the non-use of volatile compounds. If to these advantages, a simple precursor solution obtained from metal salts which reduce cost and provide greater ease in handling is added, this technique results in greater interest.

In this work, Cd_2SnO_4 thin films were obtained by the sol–gel dip-coating technique, starting from two metallic salts: cadmium acetate and stannous chloride. When the samples were grown from precursor solutions prepared with tin content of 29 or 33 at% (Cd/Sn ratios of 2.45 and 2.03, respectively) and sintered at 550 °C, the films resulted constituted only of Cd_2SnO_4 crystals with a cubic spinel phase, and the lowest resistivity value ($2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$) is

* Corresponding author. Tel.: +52 4422119902; fax: +52 4422119938.

E-mail addresses: rcastanedo@qro.cinvestav.mx,
rebeca.castanedo@yahoo.com.mx (R. Castanedo Pérez).

reached when they were annealed at 550 °C in vacuum. Overhead, all films show high transmittance around 85% in the $500 < \lambda < 1500$ nm range. For their characteristics, these films were used as transparent electrode in Au/Cu₂Te/CdTe/CdS/Cd₂SnO₄/glass type-solar cells and an average efficiency of 10.7% was obtained, which shows the quality of the Cd₂SnO₄ films.

2. Experimental

2.1. Cd₂SnO₄ films

The cadmium stannate precursor solution was obtained from the mixture of the cadmium oxide and tin oxide precursor solutions obtained separately. Both precursor solutions were mixed at room temperature (RT), at different tin atomic concentration percentages in solution (*X*) in a range around the stoichiometry of the Cd₂SnO₄. The *X* values studied were 16, 25, 29, 33, 36 and 40 at%. The CdO precursor solution was prepared by the method reported by Flores Mendoza et al. [21]. The cadmium oxide precursor solution was prepared using cadmium acetate ((CH₃COO)₂Cd·2H₂O) (1 mol), methanol (33 mol), glycerol (.2 mol) and triethylamine (.5 mol). The procedure of the tin oxide precursor solution was similar to the one previously reported [22] only the molar concentration of triethylamine was changed. The SnO₂ precursor solution was prepared starting from stannous chloride (SnCl₂·2H₂O) (1 mol), ethanol (40 mol), glycerol (.20 mol) and triethylamine (.10 mol). Lactic acid (.4 mol) was added to the mixture of both solutions in order to obtain a transparent final precursor solution. The films were deposited by the multiple-dipping method on commercial glass substrates (Corning 2947), 24 h after the preparation of the precursor solution. The withdrawal speed was 2.0 cm/min. All the films were first thermally pretreated at 100 °C and then subjected to a sintering treatment at 550 °C, in both cases in an air atmosphere for 1 h. The films were constituted of seven coats. Finally, a set of films were annealed in a 96:4 N₂/H₂ gas mixture (forming gas) at an annealing temperature of 350 °C for 1 h and another set in vacuum at 550 °C for 1 h.

2.2. Au/Cu₂Te/CdTe/CdS/Cd₂SnO₄/glass solar cell

First, the Cd₂SnO₄ film was deposited under the optimized conditions in order to obtain films with resistivity value of $2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$. The thickness was approximately of 240 nm. After that, the CdS film was deposited on Cd₂SnO₄/glass substrate by chemical bath following the procedure reported by Mathew et al. [23]; however the solution was prepared at different concentrations. For an aqueous bath of 450 ml, were used 172.5 mg of cadmium acetate, 1 g of ammonium acetate, 220.2 mg of thiourea and 36.9 ml of ammonium hydroxide. The bath temperature was of 90 °C. The thickness of the CdS film was of 200 nm.

After that the CdTe film was deposited using a close-spaced sublimation (CSS) system manufactured in our laboratory. The source and substrate temperatures were 625 °C and 525 °C, respectively, and the space between the source and the substrate was 3 mm. The film was deposited in vacuum for 1 h and the thickness obtained was of 5 μm.

A CdCl₂-vapor annealing process was performed to the CdTe/CdS/Cd₂SnO₄/glass heterostructure by employing the CSS system. A source temperature (CdCl₂ powder) of 380 °C, a substrate temperature (heterostructure) of 420 °C and a pressure of 150 mbar with 3% of O₂ were used for the annealing processes for 20 min.

Au/Cu₂Te contacts of area of $.027 \pm .004 \text{ cm}^2$ were evaporated following the procedure reported by Uda et al. [24]. Twenty-five solar cells were distributed equidistantly on samples of 2.0 cm × 2.0 cm.

2.3. Characterization

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 HCl. The average surface roughness was measured by Atomic Force Microscopy (AFM) imaging. The AFM was performed at 2% of relative humidity and 15 °C with a commercial SPM system, a Bruker/Veeco/Digital Instruments Nanoscope IV Dimension 3100, operating in tapping mode and using Budget Sensors Cr/Pt-coated silicon probes (ElectriTap300-G). The X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded using a Rigaku Ultima IV diffractometer (CuKα₁ radiation, 1.5406 Å), employing a thin film attachment. Measurements of atomic concentration of elements were achieved by means of the Electron Dispersion Spectroscopy (EDS) technique using a Phillips XL30 (ESEM). The ultraviolet-visible (UV-vis) spectra of the films were measured using a Cary 5000 UV-vis-NIR, in the 200–2600 nm wavelength range; the measurements were performed without the glass substrate as reference. The resistivity values were measured by Hall Effect in an Ecopia HMS-3000 using a magnetic field of .5 T. Indium contacts were used in the electrical measurements.

Open circuit voltage (*V*_{oc}) and short circuit current density (*J*_{sc}) were measured using a solar simulator made in our lab, which is constituted of a set of Q50MR16/CG/47/10 Solux Lamps. This type of lamp has a solar spectrum very similar at the sun in particular to the 350–800 nm spectral region. Our simulator was calibrated using a photovoltaic reference cell system (91150 V, Oriel). The distance between the lamps and the sample was varied until reading 1 sun in the reference cell system. 1 sun is the unit in the reference cell which corresponds to the condition of 1000 W/m² at 25 °C and air mass of 1.5. All the characterizations were carried out at room temperature.

3. Results and discussion

The average thickness (*δ*) of the CdO–SnO₂ system films is plotted as a function of the tin atomic concentration percentage in solution (Fig. 1). The thicknesses are in the 150–350 nm range depending on the thermal treatment type (annealing or only sintering) and the precursor solution used. Generally, a decrease of *δ* is obtained when the films are subjected to annealing treatments whether in vacuum or forming. The samples only sintered (NA) have *δ* versus Sn at% behavior modulated by the different densities of constituent materials and the porosity generated by the relative positions among the crystals of each compound in the films. No information exists in the literature about the density of cadmium stannates; however one can observe that the minimum of thickness occurs around *X* ≈ 29 at%, i.e., close the *X* values where the proportions of the precursor compounds satisfy the stoichiometry of Cd₂SnO₄, which means that the best re-accommodation of grains occurs when only a crystalline phase solidifies. The decrease of *δ* for the films sintered plus annealed in vacuum (VA) follows an almost parallel behavior to NA line-shape, which is due to the re-evaporation of the material and to the re-accommodation of crystalline grains. The line-shape for the films sintered plus annealed in N₂/H₂ (FA) is something different because of the stronger effect of the hydrogen on the oxygen of the films. The average surface roughness, *R*_a, for the polycrystalline films mainly constituted of CTO (25 at% ≤ *X* ≤ 40 at%) was 1.3 nm. This value is similar to the reported by Mamazza Jr. et al. [6]. For the films with *X* = 16 at% *R*_a increases to 10 nm due to the presence of CdO compound. XRD patterns of the NA, VA and FA films are shown in Fig. 2(a), (b) and (c), respectively. These patterns were compared with the JCPDS-ICDD cards: CdO—PDF#05-0640, Cd₂SnO₄—PDF#34-0928 and CdSnO₃—PDF#34-0758 also shown

at the bottom in Fig. 2. When $X < 29$ at% the content of the samples presents one, two or three phases, among the CdO , Cd_2SnO_4 and CdSnO_3 compounds, depending on the annealing. For $X=33$ at%, the films are only constituted of Cd_2SnO_4 crystals with a cubic spinel phase, independent of the thermal treatment. This fact is in accordance with the stoichiometric composition of the Cd_2SnO_4 compound. Also, the films at $X=29$ at% are only constituted of Cd_2SnO_4 crystals; this result is in accordance with that reported by Tahar et al. [18]. The films are polycrystalline and do not show preferential orientation.

It is important to point out that the XRD patterns presented in this work show a high quality crystalline and several peaks that match with the powder pattern. This fact made simple and reliable identification of the compounds. In many works using different growth techniques, the XRD patterns only show a wide-single

peak with a strong amorphous contribution [5,8,10,11]. Tahar et al. [18] obtained films constituted only of Cd_2SnO_4 crystals by sol-gel, for the precursor solution with Cd/Sn ratio equals 2.5 and both sintering thermal treatment at 500°C in air and subsequently annealing treatment at 680°C in a nitrogen atmosphere; this process was crucial for the formation of a single phase. It is important to mention that in our films a lower temperature was required to obtain the single phase of Cd_2SnO_4 .

For $X > 33$ at%, the phases present are crystals of Cd_2SnO_4 (cubic phase) + CdSnO_3 (hexagonal phase). This fact can be attributed to a diminution of Cd in the precursor solution as a result of the priority in the formation of the Cd_2SnO_4 compound. Cd_2SnO_4 + CdO crystals, both in cubic phase, are present for the only sintered films with $X < 29$ at%.

For the films at $X=16$ at% with both annealing processes, the presence of CdSnO_3 (hexagonal phase) in addition to Cd_2SnO_4 (cubic phase) and CdO (cubic phase) is observed. The forming gas annealing process for the films at $X=25$ at% lets only the formation of Cd_2SnO_4 (cubic phase). This last fact can be associated with a lower dissociation energy of the Cd–O bond (236 KJ/mol) than the ones of Sn–O bond (528 KJ/mol) by the presence of hydrogen in a forming gas atmosphere [25,26].

It is important to mention that the X-ray patterns of our Cd_2SnO_4 films (cubic phase), sintered and annealed, show a shift in the 2θ axis of $-.25^\circ$ when they are compared with the PDF card. The shift allows differentiation between the PDF card principal peaks of CdO ((111), $2\theta=33^\circ$) and Cd_2SnO_4 ((311), $2\theta=32.65^\circ$). The shift can be attributed to the difference in the thermal expansion coefficients of the substrate (Corning glass catalog number 2947, $3.05 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$) and the cadmium stannate ($4.50 \times 10^{-5} \text{K}^{-1}$ [27]). The difference in the coefficients of thermal expansion between the film and the substrate ($\Delta\alpha$) leads to an extrinsic residual stress that has been generally defined as the thermal stress, which can provoke a shift in the X-ray patterns [28].

The crystalline grain size for the Cd_2SnO_4 films is shown in Fig. 3. The values are in the 10–40 nm range and were calculated from the full-width at half-maximum (FWHM) data of the main diffraction peaks of the Cd_2SnO_4 , using Scherrer's formula [28]. The grain-size values depend on the tin content and the annealing type. The highest average crystalline grain size calculated value (39.6 nm) corresponds to the films grown at $X=33$ at% and only

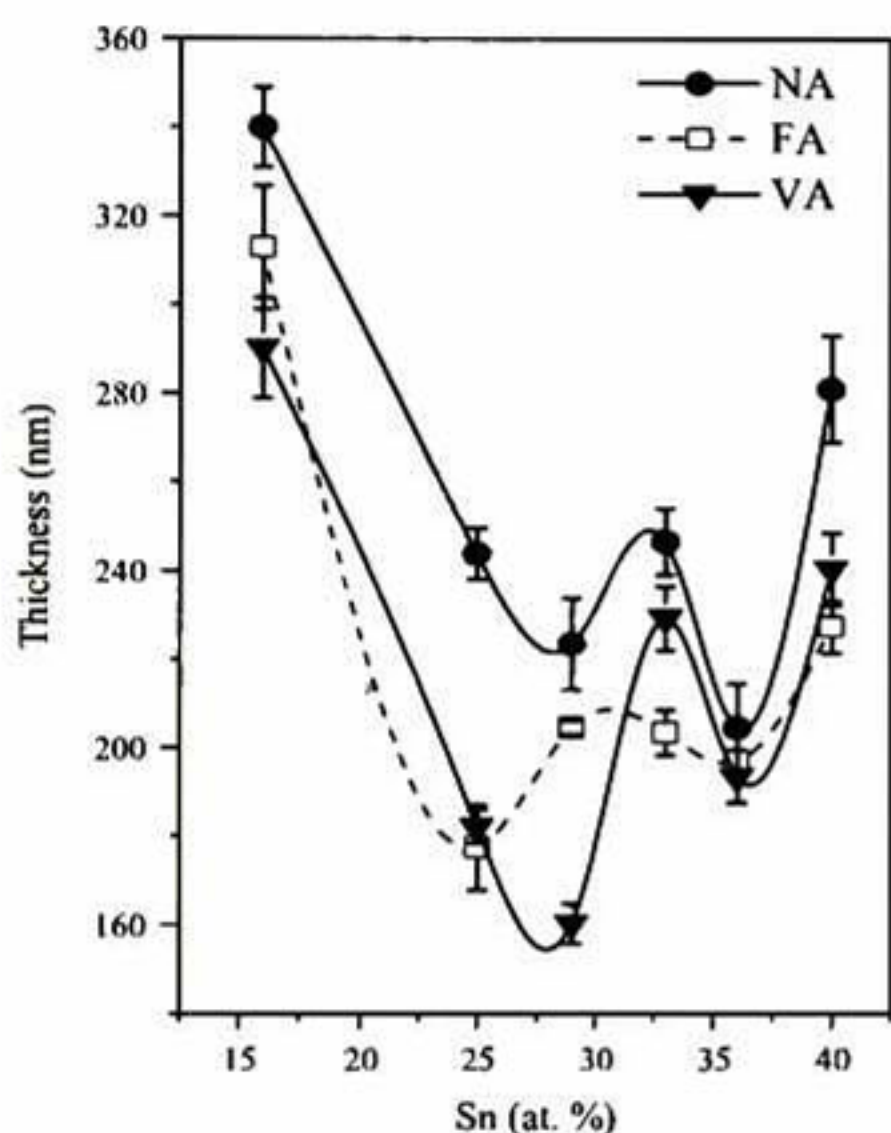


Fig. 1. Average thicknesses (δ) of the films only sintered (NA), and annealed in vacuum (VA) and forming gas (FA) as a function of the Sn atomic concentration percentage in solution (X).

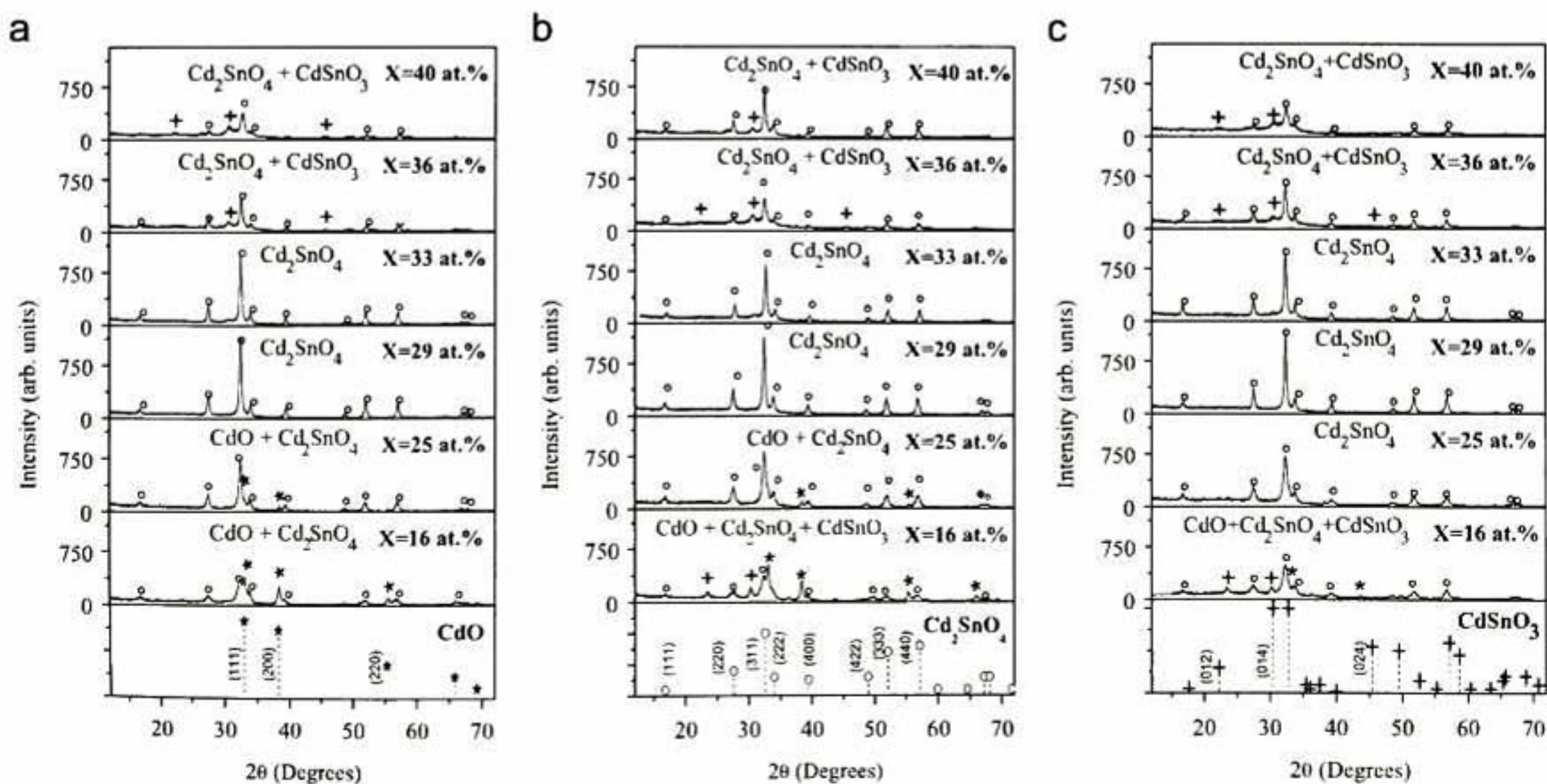


Fig. 2. XRD patterns of the films at different X values and with thermal treatments of (a) sintering (NA), (b) annealing in vacuum (VA) and (c) annealing in forming gas (FA).

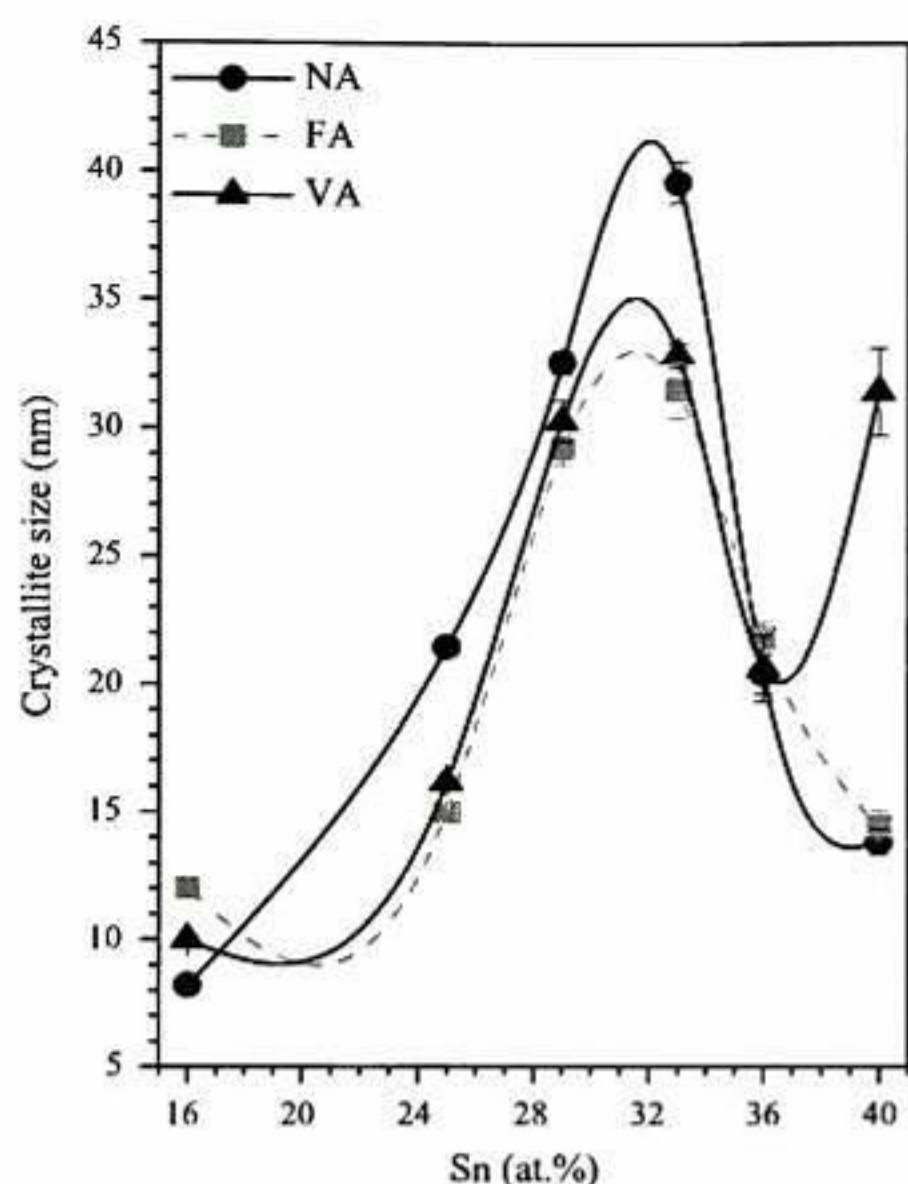


Fig. 3. Average crystalline grain size of the Cd_2SnO_4 of the films only sintered (NA), and annealed in vacuum (VA) and forming gas (FA) at different Sn atomic concentration percentages in solution (X).

Table 1

Cd/Sn ratios in solution and in the films subjected at three different thermal treatments: sintering (NA), annealing in vacuum (VA) and annealing in forming gas (FA).

Sn at% in solution	Cd/Sn in solution	Cd/Sn in film NA	Cd/Sn in film FA	Cd/Sn in film VA
16	5.25	$3.73 \pm .06$	$1.32 \pm .07$	$3.57 \pm .04$
25	3	$2.32 \pm .03$	$1.73 \pm .02$	$1.82 \pm .06$
29	2.45	$1.92 \pm .01$	$1.45 \pm .03$	$1.74 \pm .03$
33	2.03	$1.53 \pm .02$	$1.35 \pm .01$	$1.31 \pm .02$
36	1.78	$1.47 \pm .01$	$1.41 \pm .01$	$1.02 \pm .01$
40	1.5	$1.12 \pm .03$	$1.0 \pm .03$	$.98 \pm .03$

sintered. These films are only constituted of Cd_2SnO_4 crystals. Generally, a little decrease in the crystalline grain size is observed as a result of the annealing processes. This behavior could be associated with the presence of amorphous compounds mainly of Sn which inhibits the growth of CTO crystal. Notice that the thickness versus Sn at% plotted in Fig. 1 resembles an inverse behavior of the crystalline grain size versus Sn at% plotted in Fig. 3. This fact can be interpreted as the temperature favors the reaccommodation of the crystalline grains.

EDS measurements of all the samples (sintered and sintered plus annealed) are displayed in Table 1. The Cd/Sn ratio in the samples is lower than the values in the solution. The ratio Cd/Sn in the films decreases with both annealing processes; however, the diminishing is higher for forming gas. This behavior is explained by the loss of Cd with annealing in the presence of H_2 , due to the lower dissociation energy of Cd–O bond than that of Sn–O, as mentioned above [25,26]. For $X=25$ at% CdO is not present in the diffractogram of Fig. 2(c) (annealing in forming). However, its presence is evident in Fig. 2(a) (without annealing) and b (annealing in vacuum). Table 1 shows clearly that for $X=29$ and 33 at% the Cd/Sn ratios are not equal to 2, which should correspond to the stoichiometry composition of Cd_2SnO_4 . The diminishing of the ratios is an indication that the films are constituted of Cd_2SnO_4 plus an excess of Sn. However, in diffractograms for $X=29$ and 33 at%, Sn not SnO_2 is present. The more probable fact is that this

excess of Sn is present in amorphous phase whether in metallic form or as SnO_2 . Amorphous metallic phase can be discarded because its presence would decrease the transmittance. SnO_2 films prepared by sol–gel show very small crystalline grain size at 550°C [22]; on the other hand, the presence of Cd_2SnO_4 could inhibit the crystallization in large grains of the SnO_2 . Similar Cd/Sn ratios of around 1.3 have been measured in annealed Cd_2SnO_4 films by other authors [18].

The resistivity values for all the films are shown in Fig. 4. It can be seen an important change of this parameter, as expected because of the different oxides present in the films. The minimum resistivity values are found for the films only constituted of cadmium stannate (29 at% and 33 at%). The annealing process provokes a decrease in the resistivity values for all films (Fig. 4). The lowest resistivity of the Cd_2SnO_4 films is $2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$, which is obtained for the films annealed in vacuum at 550°C for 1 h and with $X=33$ at%. Mobility and carrier concentration values were obtained from Hall measurements of the films without annealing, and with annealing in vacuum and forming gas. An increase in the mobility values is obtained with both annealing processes. The highest mobility for the films of Cd_2SnO_4 is $18.27 \text{ cm}^2/\text{V seg}$. An increase in the carrier concentration values is also obtained with the annealing processes; this effect is more evident for the films annealed in vacuum. The highest value for the carrier concentration is around $2.8 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ for the films annealed in vacuum, and for the films annealed in forming gas is $1.0 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$. The fact occurring in this compound, Cd_2SnO_4 , with respect to the increase of both free electron concentration and mobility with the post-deposition thermal treatment was also reported by Haacke et al. [14].

The minimum resistivity value obtained for our films is similar to the values reported in the literature by spray pyrolysis [7–9] and one order of magnitude higher than the values for the films deposited by sputtering [2,6,14,15]. Tahar et al. [18] reported a resistivity value of $5.1 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ using the sol–gel technique; however, it was necessary to use higher annealing temperatures than the ones used in our films and a different atmosphere. In our case, higher temperatures than 550°C were not used due to the

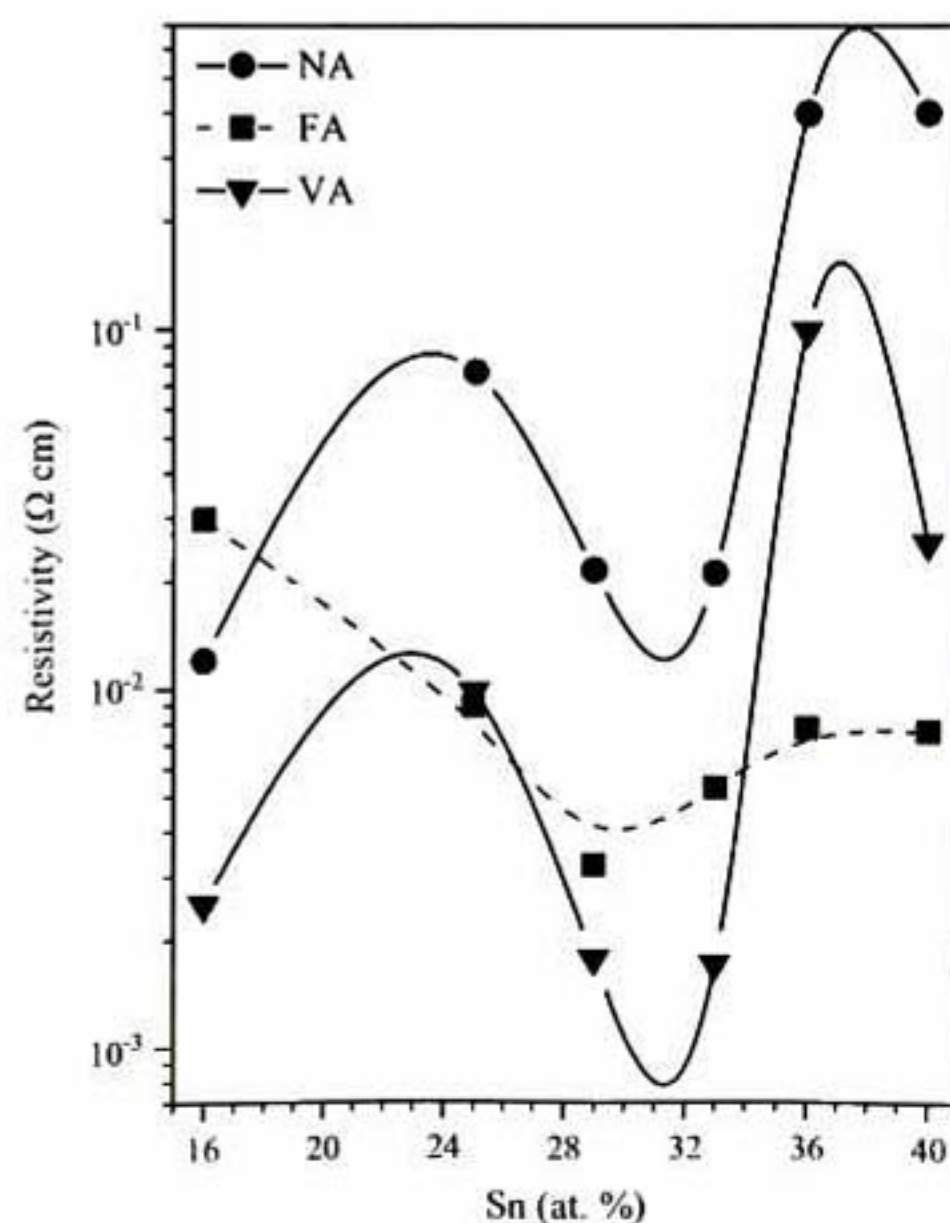


Fig. 4. Resistivity values as a function of the Sn atomic concentration percentage in solution, for the films only sintered (NA), and annealed in vacuum (VA) and forming gas (FA).

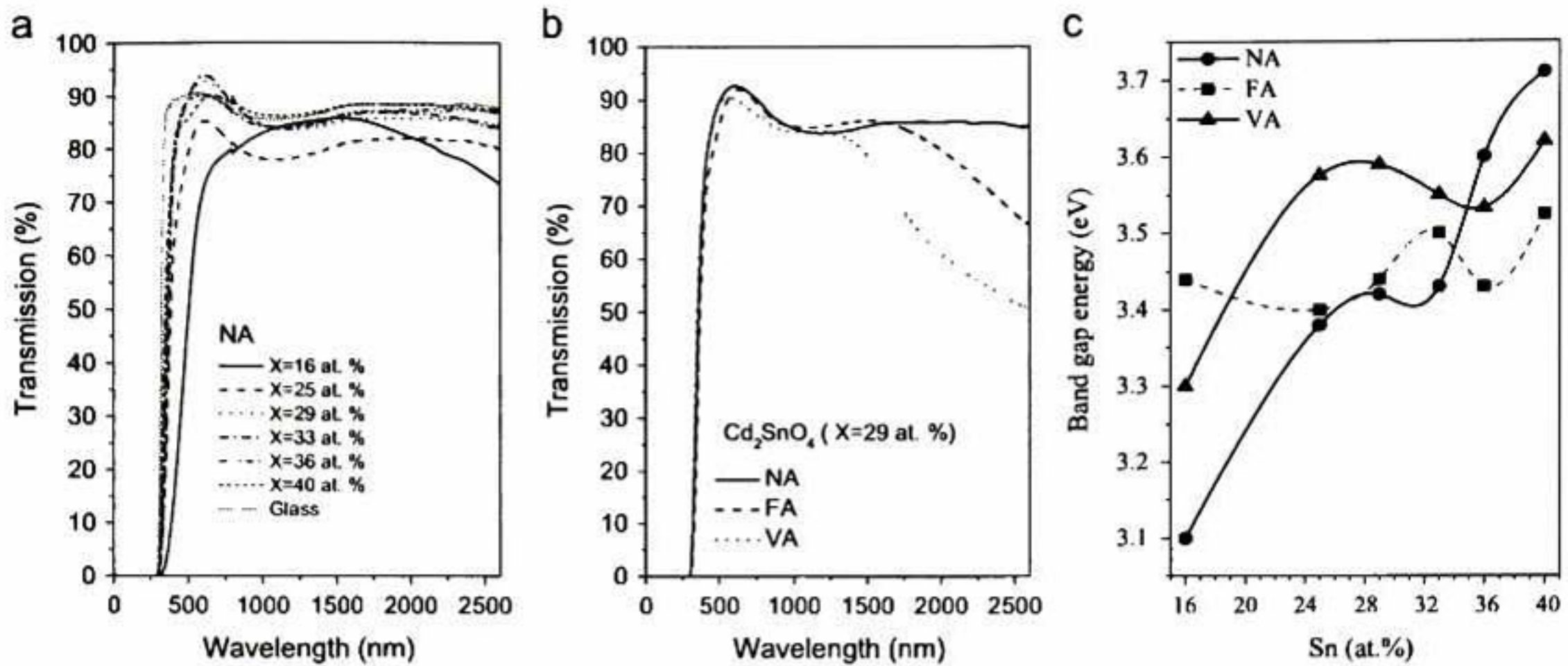


Fig. 5. Transmission spectra of the films (a) with different X values and only sintered (NA) and (b) of Cd_2SnO_4 obtained at $X=29$ at.% and with the three different thermal treatments. (c) Band gap energy values of the films sintered (NA) and annealed in vacuum (VA) and forming gas (FA) as a function of X values.

type of glass substrate used, which has the advantage to be much cheaper than Corning 7059 or 7980 glass substrates. In order to decrease the resistivity of our films, annealing treatments under a CdS atmosphere, similar to the works previously reported [2,14,15], are in progress. The mobility values reported in this work are lower than the values reported in samples grown by sputtering, which are usually higher than $30 \text{ cm}^2/\text{V seg}$ [6,12]; however, they are similar to the reported using other techniques [11,16]. About the carrier concentration, the values are similar to the ones reported in other works [8,11,16].

The films without annealing show high transparency ($T > 85\%$) in the $500 \text{ nm} < \lambda < 2600 \text{ nm}$ range (Fig. 5(a)). All the films annealed in vacuum or forming gas also show high transparency ($T > 85\%$) in the $500 \text{ nm} < \lambda < 1500 \text{ nm}$ range, but in the $1500 \text{ nm} < \lambda < 2600 \text{ nm}$ range, the transparency falls. Fig. 5 (b) shows the transmission spectra of without and with annealing films at $X=29$ at.%. The decrease of the transparency in the films can be associated with the increase in the carrier concentration due to the annealing process, which provokes the formation of cadmium vacancies, and consequently, the photon scattering mechanisms are increased.

The average direct forbidden energy band-gap (E_g) 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. Fig. 5(c) shows E_g for the films without annealing and with both annealing types as a function of the tin content in solution. The energy gap value for the cadmium stannate films is around 3.5 eV, depending on the thermal treatment. The direct band gap reported of CdO is in the range 2.16–2.43 eV [29] and for the Cd_2SnO_4 is in the range 2.53–2.79 eV [30–32] and up to 3.7 for films with the annealing process at 600°C [15]. CdSnO_3 has a direct E_g value of ~ 3.2 eV [33]. From Fig. 5(c), it can be seen that an increase of the E_g value as Sn content increases mainly for films only sintered (NA). The films tend to a material with higher band gap value due to the presence of CdO-SnO_2 compounds. A similar behavior was previously reported in the literature [15,34]. The Burnstein–Moss effect takes these E_g values to even higher values (3.2–3.7 eV).

Finally, Fig. 6 shows the current density versus voltage characteristic of the $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{Te}/\text{CdTe}/\text{CdS}/\text{Cd}_2\text{SnO}_4/\text{glass}$ solar cell under the conditions of illumination studied. The area of the $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{Te}$ contact was $.027 \pm .004 \text{ cm}^2$; many solar cell devices have been proposed using this area value [35–38]. The average values and

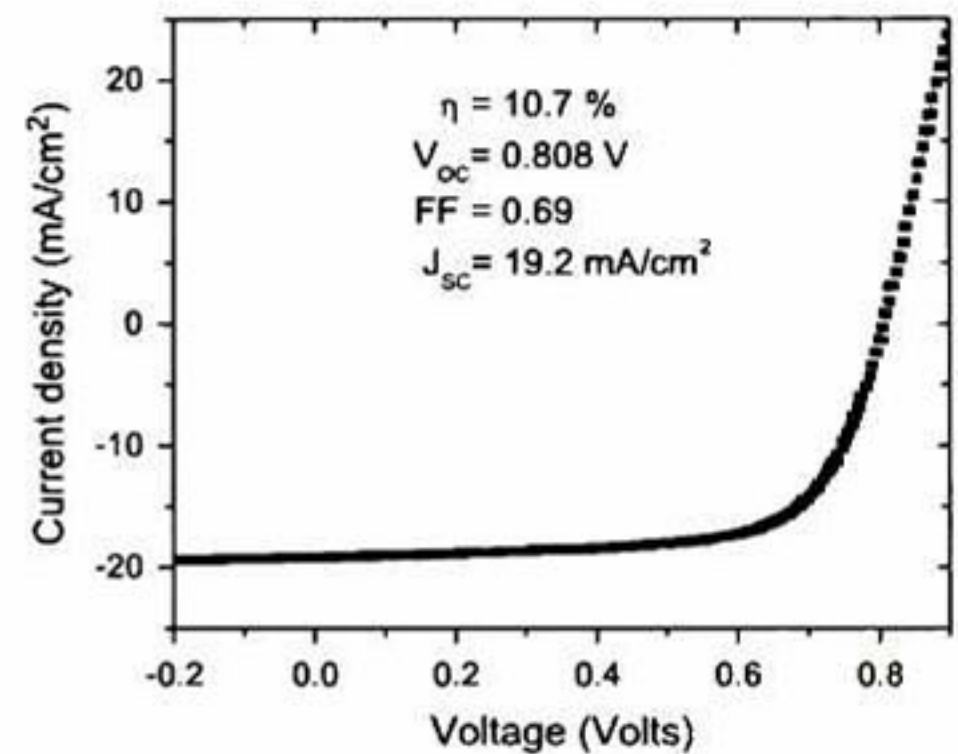


Fig. 6. Current density versus voltage of $\text{Au}/\text{Cu}_2\text{Te}/\text{CdTe}/\text{CdS}/\text{Cd}_2\text{SnO}_4/\text{glass}$ solar cells obtained in this work, under standard condition of illumination. Inset shows the values of the parameters of the cell.

their respective standard deviations for V_{oc} , J_{sc} and fill factor (FF) were $.808 \pm .013 \text{ V}$, $19.2 \pm .713 \text{ mA}/\text{cm}^2$ and $\text{FF} = .69 \pm .013$, respectively. With these data, an average efficiency of $10.7 \pm .7\%$ is obtained. Work is in progress in order to optimize the different steps of manufacture of our solar cell.

For the first time, it is reported this solar cell using Cd_2SnO_4 as transparent conductive oxide deposited by the sol–gel technique.

4. Conclusions

In this work we obtained cadmium stannate thin films by the sol–gel technique, starting from simple precursor solutions prepared with metallic salts. Cadmium stannate is obtained with a first sintering thermal treatment at 550°C . The lowest resistivity value of $2 \times 10^{-3} \Omega \text{ cm}$ and bandgap energy value of 3.52 eV are obtained for the films constituted of Cd_2SnO_4 crystals and annealed in vacuum. All films show high transmittance around 85% in the $500 < \lambda < 1500 \text{ nm}$ range. A decrease in this parameter is observed at higher λ 's for the annealed films. 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 TCO's. As a test of this fact is the solar cell obtained with 10.7% of average efficiency.

Acknowledgments

This work was supported by the Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación del Distrito Federal (SECITI) under Project # 258/2012 and the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) under Project FOMIX-Qro # 199228. The authors also thank CONACYT for the Ph.D. fellowship awarded to C.J. Diliégros Godines. The authors wish to thank M. Sci. Joaquín Márquez Marín, M. Sci. Cynthia I. Zúñiga Romero, M. Sci. Adair Jiménez Nieto and Eng. José Eleazar Urbina Alvarez 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, High-efficiency polycrystalline CdTe thin-film solar cells, *Sol. Energy* 77 (2004) 803–814.
- [3] M.A. Flores, R. Castanedo, G. Torres, O. Zelaya, Cadmium indate thin films, as transparent conducting oxides, obtained by the sol–gel technique, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 94 (2010) 80–84.
- [4] Prasad Manjusri Sirimanne, Noriyuki Sonoyama, Tadayoshi Sakata, Semiconductor sensitization by microcrystals of MgIn_2S_4 on wide bandgap MgIn_2O_4 , *J. Solid State Chem.* 154 (2000) 476–482.
- [5] R. Kumaravel, V. Krishnakumar, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi, K. Jeganathan, Effect of annealing on the electrical, optical and structural properties of cadmium stannate thin films prepared by spray pyrolysis technique, *Thin Solid Films* 518 (2010) 2271–2274.
- [6] R. Mamazza Jr., D.L. Morel, C.S. Ferekides, Transparent conducting oxide thin films of Cd_2SnO_4 prepared by RF magnetron co-sputtering of the constituent binary oxides, *Thin Solid Films* 484 (2005) 26–33.
- [7] A. Abrutis, G. Valincius, G. Baltrunas, L. Parafionovic, A. Valuniene, Z. Saltyte, Spray-pyrolysis Cd_2SnO_4 films for electrochemical applications, *Thin Solid Films* 515 (2007) 6817–6823.
- [8] V. Krishnakumar, K. Ramamurthi, R. Kumaravel, K. Santhakumar, Preparation of cadmium stannate films by spray pyrolysis technique, *Curr. Appl. Phys.* 9 (2009) 467–471.
- [9] R. Kumaravel, K. Ramamurthi, Structural, optical and electrical properties of In-doped Cd_2SnO_4 thin films by spray pyrolysis method, *J. Alloys Compd.* 509 (2011) 4390–4393.
- [10] R.A. Ismail, S.A. Tawfiq, R. Hababa, R.S. Sabry, O.A. Abdulrazaq, Pulsed laser deposition of crystalline Cd_2SnO_4 thin film, *e-J. Surf. Sci. Nanotechnol.* 5 (2007) 152–154.
- [11] K. Jeyadheepan, P. Palanichamy, V. Swaminathan, M. Jayachandran, C. Sanjeeviraja, Thermal and optical properties of Cd_2SnO_4 thin films using photoacoustic spectroscopy, *Appl. Phys. A* 98 (2010) 919–925.
- [12] W. Wohlmutha, I. Adesida, Properties of R.F. magnetron sputtered cadmium–tin–oxide and indium–tin–oxide thin films, *Thin Solid Films* 479 (2005) 223–231.
- [13] S. Schiller, G. Beister, E. Buedke, Properties of cadmium stannate thin films produced by reactive high rate D.C. magnetron–plasmatron sputtering, *Thin Solid Films* 96 (1982) 113–120.
- [14] G. Haacke, W.E. Mealmaker, L.A. Siegel, Sputter deposition and characterization of Cd_2SnO_4 films, *Thin Solid Films* 55 (1978) 67–81.
- [15] T. Meng, B. McCandless, W. Buchanan, E. Kimberly, R. Birkmire, Cadmium tin oxide thin films deposited by RF magnetron sputtering for photovoltaic applications, *J. Alloys Compd.* 556 (2013) 39–44.
- [16] A.W. Metz, M.A. Lane, C.R. Kannewurf, K.R. Poepelmeier, T.J. Marks, MOCVD growth of transparent conducting Cd_2SnO_4 thin films, *Chem. Vap. Depos.* 10 (2004) 297–299.
- [17] M. Ristov, G. Sinadinovski, M. Mitreski, M. Ristova, Photovoltaic cells based on chemically deposited P-type SnS, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 69 (2001) 17–24.
- [18] Radhouane Bel Hadj Tahar, Takayuki Ban, Yutaka Ohya, Yasutaka Takahashi, Effect of processing parameters on physical properties of cadmium stannate thin films prepared by a dip-coating technique, *J. Am. Ceram. Soc.* 84 (2001) 85–91.
- [19] G. Valincius, V. Reipa, V. Vilker, J.T. Woodward, M. Vaudin, Electrochemical properties of nanocrystalline cadmium stannate films, *J. Electrochem. Soc.* 148 (2001) E341–E347.
- [20] Y. Hwan Hwang, Seok-Jun Seo, Byeong-Soo Bae, Fabrication and characterization of sol–gel-derived zinc oxide thin-film transistor, *J. Mater. Res.* 25 (2010) 695–700.
- [21] M.A. Flores Mendoza, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Ángel, Optical, electrical and structural properties of indium-doped cadmium oxide films obtained by the sol–gel technique, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 93 (2009) 28–32.
- [22] D.Y. Torres Martínez, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado, O. Zelaya Angel, Undoped tin oxide thin films obtained by the sol gel technique, starting from a simple precursor solution, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* 22 (2011) 684–689.
- [23] X. Mathew, J. Santos Cruz, D.R. Coronado, A.R. Millán, G.S. Segura, E.R. Morales, O.S. Martínez, C.C. García, E.P. Landa, CdS thin film post-annealing and Te–S interdiffusion in a CdTe/CdS solar cell, *Sol. Energy* 86 (2012) 1023–1028.
- [24] H. Uda, S. Ikegami, H. Sonomura, Annealing effect of $\text{Cu}_2\text{Te}/\text{Au}$ contact to evaporated CdTe film on photovoltaic properties of CdS/CdTe solar cell, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* 50 (1998) 141–146.
- [25] D.R. Lide (Ed.), 90th ed., CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2010 (CD-ROM Version).
- [26] T. Meng, B.E. McCandless, W.A. Buchanan, R.W. Birkmire, C.T. Hamilton, B.G. Aitken, C.A.K. Williams, Effect of annealing atmosphere and temperature on the properties of Cd_2SnO_4 thin films, in: *Proc. 38th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.*, 2012, pp. 001803–001806.
- [27] D. Allali, A. Bouhemadou, F. Zerarga, M.A. Ghebouli, S. Bin-Omran, Prediction study of the elastic and thermodynamic properties of SnMg_2O_4 , SnZn_2O_4 , SnCd_2O_4 spinel oxides, *Comput. Mater. Sci.* 60 (2012) 217–223.
- [28] M. Birkholt, Thin film Analysis by X-Ray Scattering, first edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim (2006) 268–278.
- [29] M.A. Flores Mendoza, R. Castanedo Perez, G. Torres Delgado, S.A. Tomas, J.C. Mendoza Alvarez, O. Zelaya Angel, Low-temperature photoluminescence spectra of $\text{CdO-In}_2\text{O}_3$ thin films prepared by sol–gel, *J. Lumin.* 130 (2010) 2500–2504.
- [30] F.P. Koffyberg, F.A. Benko, Cd_2SnO_4 , CdIn_2O_4 , and Cd_2GeO_4 as anodes for the photoelectrolysis of water, *Appl. Phys. Lett.* 37 (1980) 320–322.
- [31] S.J. Pearton, C.R. Abernathy, M.E. Overberg, G.T. Thaler, D.P. Norton, N. Theodoropoulou, A.F. Hebard, Y.D. Park, F. Ren, J. Kim, L.A. Boatner, Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides, *J. Appl. Phys.* 93 (2003) 1–13.
- [32] H. Kallaf, C.-T. Chen, L.-B. Chang, O. Lupan, A. Dutta, H. Heinrich, F. Haque, E. del Barco, L. Chow, Chemical bath deposition of SnO_2 and Cd_2SnO_4 thin films, *Appl. Surf. Sci.* 258 (2012) 6069–6074.
- [33] G. Natu, Y. Wu, Photoelectrochemical study of the ilmenite polymorph of CdSnO_3 and its photoanodic application in dye-sensitized solar cells, *J. Phys. Chem. C* 114 (2010) 6802–6807.
- [34] X. Li, T.A. Gessert, T. Coutts, The properties of cadmium tin oxide thin-films compounds prepared by a linear combinatorial synthesis, *Appl. Surf. Sci.* 223 (2004) 138–143.
- [35] P.D. Yuhas, P. Yang, Nanowire based all-oxide solar cells, *J. Am. Chem. Soc.* 131 (2009) 3756–3761.
- [36] T. Aernouts, T. Aleksandrov, C. Girotto, J. Genoe, J. Poortmans, Polymer based organic solar cells using in-jet printed active layers, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 033306.
- [37] L.E. Greene, M. Law, B.D. Yuhas, P. Yang, ZnO– TiO_2 core–shell nanorod/P3HT solar cells, *J. Phys. Chem. C* 111 (2007) 18451–18456.
- [38] A.G. Pattantyus-Abraham, I.J. Kramer, A.R. Barkhouse, X. Wang, G. Konstantatos, R. Debnath, L. Levina, I. Raabe, M.K. Nazeeruddin, M. Grätzel, E.H. Sargent, Depleted-heterojunction colloidal quantum dot solar cells, *ACS Nano* 4 (2010) 3374–3380.

High Transmission and Low Resistivity Cadmium Tin Oxide Thin Films Deposited by Sol-Gel

Carolina. J. Diliégros Godines¹, Rebeca Castanedo Pérez¹, Gerardo Torres Delgado¹ and Orlando Zelaya Ángel².

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

²Depto. de Física, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional, A.P. 14-740, México 07360, México D.F., México.

ABSTRACT

Transparent conducting cadmium tin oxide (CTO) thin films were obtained from a mixture of CdO and SnO₂ precursor solutions by the dip-coating sol-gel technique. The thin films studied in this work were made with 7 coats (~200 nm) on corning glass and quartz substrates. Each coating was deposited at a withdrawal speed of 2 cm/min, dried at 100°C for 1 hour and then sintered at 550°C for 1 hour in air. In order to decrease the resistivity values of the films, these were annealed in a vacuum atmosphere and another set of films were annealed in an Ar/CdS atmosphere. The annealing temperatures (Ta) were 450°C, 500°C and 550°C, as well as 600°C and 650°C, when corning glass and quartz substrates were used, respectively. X-Ray diffraction (XRD) patterns of the films annealed in a vacuum showed that there is only the presence of CTO crystals for 450°C ≤ Ta ≤ 600°C and CTO+SnO₂ crystals for Ta=650°C. The films annealed in Ar/CdS atmosphere were only constituted of CTO crystals independent of the Ta. The minimum resistivity value obtained was ~4 x 10⁻⁴ Ωcm (R_{sheet}= 20 Ω/□) for the films deposited on quartz and annealed at Ta=600°C under an Ar/CdS atmosphere. The films deposited on quartz showed the higher optical transmission (~90%) with respect to the films deposited on corning glass substrates (~85%) in the Uv-vis region. For their optical and electrical characteristics, these films are good candidates as transparent electrodes in solar cells.

INTRODUCTION

Transparent conductive oxide films (TCO), such as Zn₂SnO₄, Cd₂SnO₄, CdIn₂O₄, SnO₂ and ZnO have found wide applications as transparent electrodes in photovoltaic, flat-panel displays, electrochromic devices and active electrodes in photo-electrochemical solar cells [1-4]. However, cadmium tin oxide thin films have received the greatest attention due to their use as a TCO in a CdTe polycrystalline based thin-film solar cell with a total-area efficiency of 16.5% [2]. Cd₂SnO₄ has been grown by many techniques and thermally treated after deposition in atmospheres such as air [5], He [6], N [7], Ar [5], vacuum [8] at temperatures up to 700°C, showing an improvement in the electrical properties. However, thermal treatments in Ar/CdS atmosphere have shown the best annealing process to improve the electrical properties of cadmium tin oxide films. Meng et al. [9] reported resistivity values of 1.6 x 10⁻⁴ Ωcm for CTO films deposited by radio frequency magnetron sputtering and annealing treatment in Ar/CdS atmosphere at 600°C. Although, high quality CTO films has been obtained by sputtering [5, 6, 8], a post deposition treatment or high temperatures of deposition are necessary to obtain a single crystalline phase of Cd₂SnO₄. In this paper, cadmium tin oxide films were deposited by the sol-gel dip-coating technique using a sintered temperature (Ts) of 550°C. After, thermal treatments

were carried out at different annealing temperatures under two different atmospheres, Ar/CdS and vacuum. In this work, the study of the behavior of the films was made at different temperatures in order to achieve the best electrical, optical and structural properties.

EXPERIMENTAL DETAILS

Cd₂SnO₄ films

The cadmium stannate precursor solution was made from the mixture of the cadmium oxide and tin oxide solutions obtained separately at room temperature (RT). In order to obtain, pure Cd₂SnO₄ both solutions were mixed at Cd/Sn ratio of 2.44. The cadmium oxide precursor solution was prepared using cadmium acetate ((CH₃COO)₂Cd·2H₂O) (1 mol), methanol (33 mol), glycerol (0.2 mol) and triethylamine (0.5 mol) [10]. The procedure of the tin oxide precursor solution was similar to the one previously reported [11], only the molar concentration of triethylamine was changed. The SnO₂ precursor solution was prepared starting from stannous chloride (SnCl₂·2H₂O) (1 mol), ethanol (40 mol), glycerol (0.20 mol) and triethylamine (0.10 mol). Lactic acid (0.4 mol) was added to the mixture of both solutions in order to obtain a transparent final precursor solution. The films were deposited by the multiple-dipping method on commercial glass substrates (Corning 2947) and quartz substrates, 24 h after the preparation of the precursor solution. The withdrawal speed was 2.0 cm/min. All the films were first thermally pretreated at 100°C and then subjected to a sintering treatment at T_s=550°C, in both cases in an air atmosphere for 1 h. The films were constituted of seven coats. Finally, a set of films were annealed in vacuum for 1h changing T_a from 450°C to 650°C in steps of 50°C. Another set of films was annealed at the same temperatures for 30 min in a quartz tube oven (2.5" diameter), where the ambient was Ar with CdS vapor at atmospheric pressure (Ar/CdS). CdS was introduced by positioning a 300 nm thick CdS-coated substrate to the surface of the CTO substrate with CdS film in direct contact with CTO. The CdS film was grown by chemical bath deposition, on glass and quartz substrates, using cadmium acetate ((CH₃COO)₂Cd·2H₂O, 0.031 mol), ammonium acetate (C₂H₇NO₂, 1.081 mol), ammonium hydroxide (NH₃, 30 ml, 28-30%), Thiourea (CH₄N₂S, 0.246 mol) and water (550ml). For each treatment a new CdS film was used to guarantee the same CdS portion applied to the CTO films. This method of annealing was previously reported by T. Meng et al. [9]. It is important to mention that for the annealing treatments at T_a= 600°C and 650°C the substrate used was quartz, while for the treatments at T_a= 450°C, 500°C and 550°C the substrate was commercial Corning glass (2947).

Characterization

The thickness of the films was measured by means of an optical profilometer (Bruker ContourGT), after removing a step-like portion of them with HCl. The X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded using a Rigaku Ultima IV diffractometer (CuKα1 radiation, 1.5406 Å), employing a thin film attachment. Measurements of atomic concentration of elements were achieved by means of the Electron Dispersion Spectroscopy (EDS) technique using a Phillips XL30 (ESEM). The ultraviolet–visible (UV–Vis) spectra of the films were measured on a Cary 5000 UV-Vis-NIR, in the 200 nm–1100 nm wavelength range, the measurements were made without the glass substrate as reference. The resistivity values were measured by Hall Effect in an Ecopia HMS-3000 using a magnetic field of 0.5 T. Indium contacts were used in the electrical

measurements. All measurements were carried out at room temperature. Atomic Force Microscopy (AFM) imaging was performed at 2% of relative humidity and 15°C with a commercial SPM system, a Bruker/Veeco/Digital Instruments Nanoscope IV Dimension 3100, operating in tapping mode and using Budget Sensors Cr/Pt-coated silicon probes (ElectriTap300-G).

DISCUSSION

The Cd_2SnO_4 thin films are constituted of 7 coats with an average thickness of 190 ± 10 nm. The thickness of the films does not show change as the temperature increases under the two different annealing processes. XRD patterns of the films annealed in vacuum and under an Ar/CdS atmosphere are shown in figure 1a and 1b, respectively. In the bottom of the Figure 1, the XRD pattern of the films only sintered at $T_s=550^\circ\text{C}$ is shown; where it can be observed that the crystalline phase of Cd_2SnO_4 is already achieved. When the films are annealed in vacuum (Figure 1a) from 450°C to 600°C , the films are only constituted by Cd_2SnO_4 crystals (PDF#34-0928). At $T_a=650^\circ\text{C}$ in vacuum, the films show the presence of Cd_2SnO_4 and SnO_2 (PDF#46-1088) crystals. It was previously reported that for high temperatures under different annealing atmospheres (He, Ar/ H_2 , N) a secondary phase of SnO_2 or Cd_2SnO_3 appeared [6, 5, 7]. The presence of a second phase at high temperatures can be associated with the Cd which is a very volatile element [9], this provokes a higher loss of Cd than Sn, leading to the formation of a second phase based on Sn-O bonds. On the other hand, the films annealed under an Ar/CdS atmosphere (Figure 1b) only show the presence of Cd_2SnO_4 crystals for all the annealing temperatures. An atmosphere rich in Cd prevents the volatilization of Cd, leading to a stable structure.

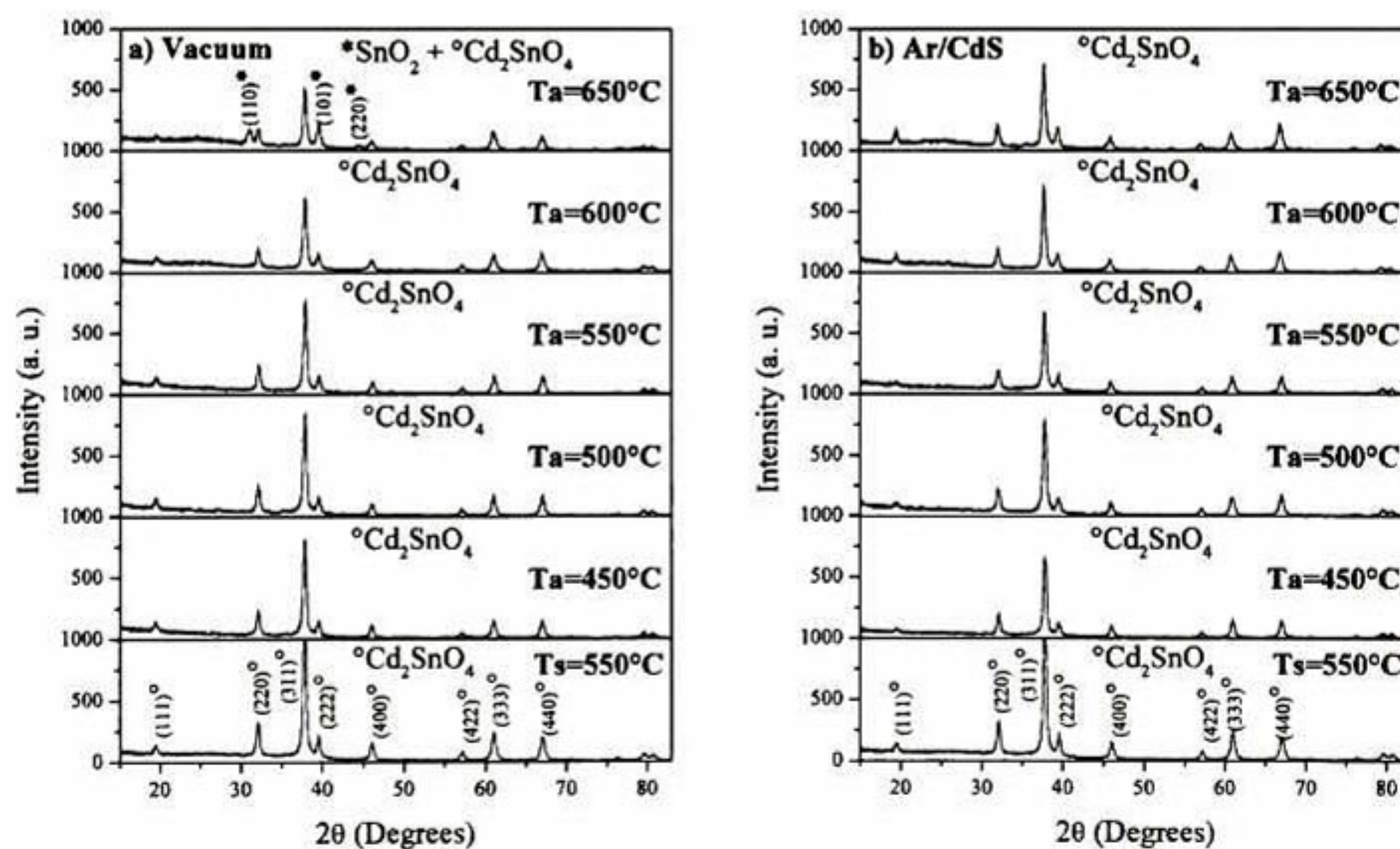


Figure 1. XRD patterns of cadmium tin oxide films annealed in a) vacuum and b) Ar/CdS atmosphere.

From the X-ray diffraction data the mean crystallite size (β) with (311) preferred orientation was calculated using Debye–Scherrer's formula [12], $\beta=0.9\lambda / (\text{FWHM}\cos\theta)$, where λ is the wavelength of the X-rays used, FWHM is the full width half maximum of the corresponding peak and θ is the Bragg angle. The average crystallite size decreases as the temperature increases, from 39.0 nm to 32.0 nm when the films were annealed in Ar/CdS. While for the films annealed in vacuum, the crystallite size decreases from 41 nm to 30 nm as the temperature increases until 600°C, but for the films annealed at 650°C the crystallite size increases to 38 nm due to the multiphase condition of the film. The Cd/Sn ratio shows that for the films annealed in vacuum, there is a strong loss of Cd as the temperature increases from 1.8 to 1.4. This fact is more evident for the films annealed at 650°C (decreases from 1.4 to 0.9), which is in concordance with the XRD patterns where the films show the presence of $\text{Cd}_2\text{SnO}_4 + \text{SnO}_2$ crystals. This fact can be associated to a lower dissociation energy of the Cd-O bond (236 KJ/mol) than the ones of Sn-O bond (528 KJ/mol) by the presence of an annealing atmosphere and high temperatures [14,15]. For the films annealed in Ar/CdS, the ratio shows that the Cd rich environment does not let an important diminishing of the Cd/Sn ratio (~1.9). It is shown that the films annealed at $T_a=600^\circ\text{C}$ and 650°C the Cd/Sn ratio increases near to the stoichiometric ratio (2.15), while for the lower temperature it decreases from 1.9 to 1.8.

The electrical properties of the films only sintered at $T_s=550^\circ\text{C}$ in air do not show the adequate electrical properties for their use as a TCO ($\rho= 2.1 \times 10^{-2} \Omega\text{cm}$, $\mu= 6.32 \text{ cm}^2/\text{Vseg}$ and $n= 4.65 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$). However, as it can be seen in Figure 2a, the minimum resistivity value of $\rho\sim 4 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ was reached for the films deposited on quartz substrate and annealed at $T_a=600^\circ\text{C}$ in Ar/CdS atmosphere. The resistivity values decrease as the T_a increases up to 600°C , for both annealing treatments. On the other hand, both the carrier concentration and mobility increase, reaching the maximum values of $7.5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ and $19 \text{ cm}^2/\text{Vseg}$, respectively, for the films annealed in Ar/CdS and $T_a=600^\circ\text{C}$ (see Figure 2b and 2c). When $T_a=650^\circ\text{C}$, the resistivity values increases while the carrier concentration and mobility decrease. This behavior can be associated to secondary phases present in the films. As we show in Figure 1a, for the vacuum annealing, there is a secondary phase present and even when for the films annealed in Ar/CdS, where no other crystalline phase is observed, its presence in amorphous phases cannot be discarded after all. As it was proposed by Bel Hadj Tahar et al. [7], these secondary phases may segregate at the grain boundaries, resulting in a decrease in the mobility and consequently, a weak conductance. It is widely known that for vacuum annealing experiments, the oxygen vacancies are responsible for the improvement on the electrical properties of the films [7]. On the other hand, Zhang et al. [13] show that, using first principles defect calculations, under Cd rich conditions, Sn atoms on Cd sites (Sn_{Cd}) defects has the lowest formation energy, being the best kind of defect to improve conductivity. In our experiments of annealing, it is shown that the films annealed in Ar/CdS atmosphere show better electrical properties than the films annealed in vacuum. As well, the Cd/Sn ratio confirms the presence of higher Cd content in the films. The electrical properties shown in this work are comparable to the best values, previously reported by other authors [6-9]. Also, the square resistance of the films is shown in the inset of Figure 2a. It can be seen that a minimum square resistance (R_{sheet}) of $20 \Omega/\square$, is reached for the films annealed in Ar/CdS atmosphere at $T_a=600^\circ\text{C}$. All the films, for both annealing treatments, show high transmittance around 85% in the range of $450 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1100 \text{ nm}$. However, the films annealed in Ar/CdS atmosphere at 600°C and 650°C increase their average transmittance to 90%. In Figure 3, it is shown the transmission curve for the films annealed in Ar/CdS at $T_a=600^\circ\text{C}$, which is the film with the best electrical properties ($R_{\text{sheet}}=20$

Ω/\square). AFM topography images for the films annealed in Ar/CdS are also shown, where it can be seen that the aggregate size of the films is ~ 50 nm for the films at 600°C and ~ 100 nm for the films annealed at 650°C .

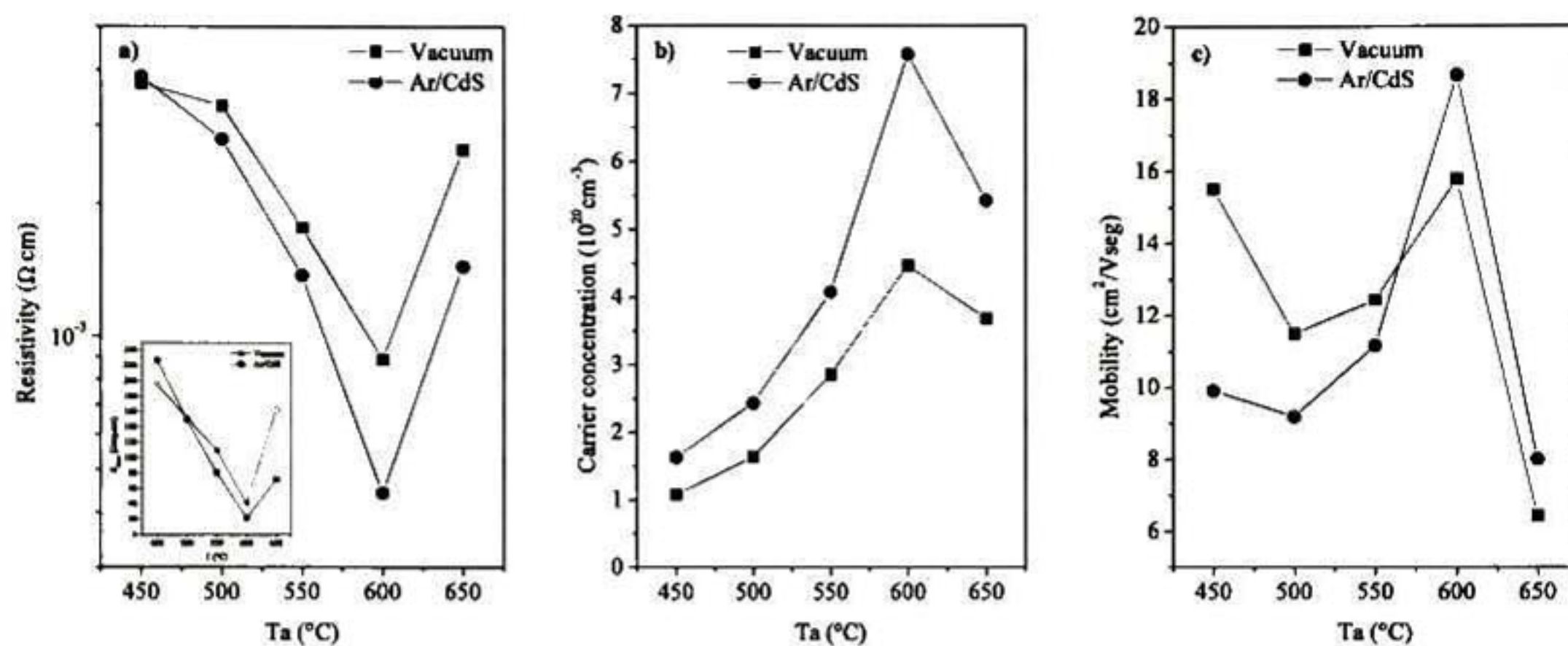


Figure 2. a) Resistivity, b) carrier concentration and c) mobility of the films as a function of the annealing temperature (Ta), for the films annealed in vacuum (■) and under an Ar/CdS atmosphere (●).

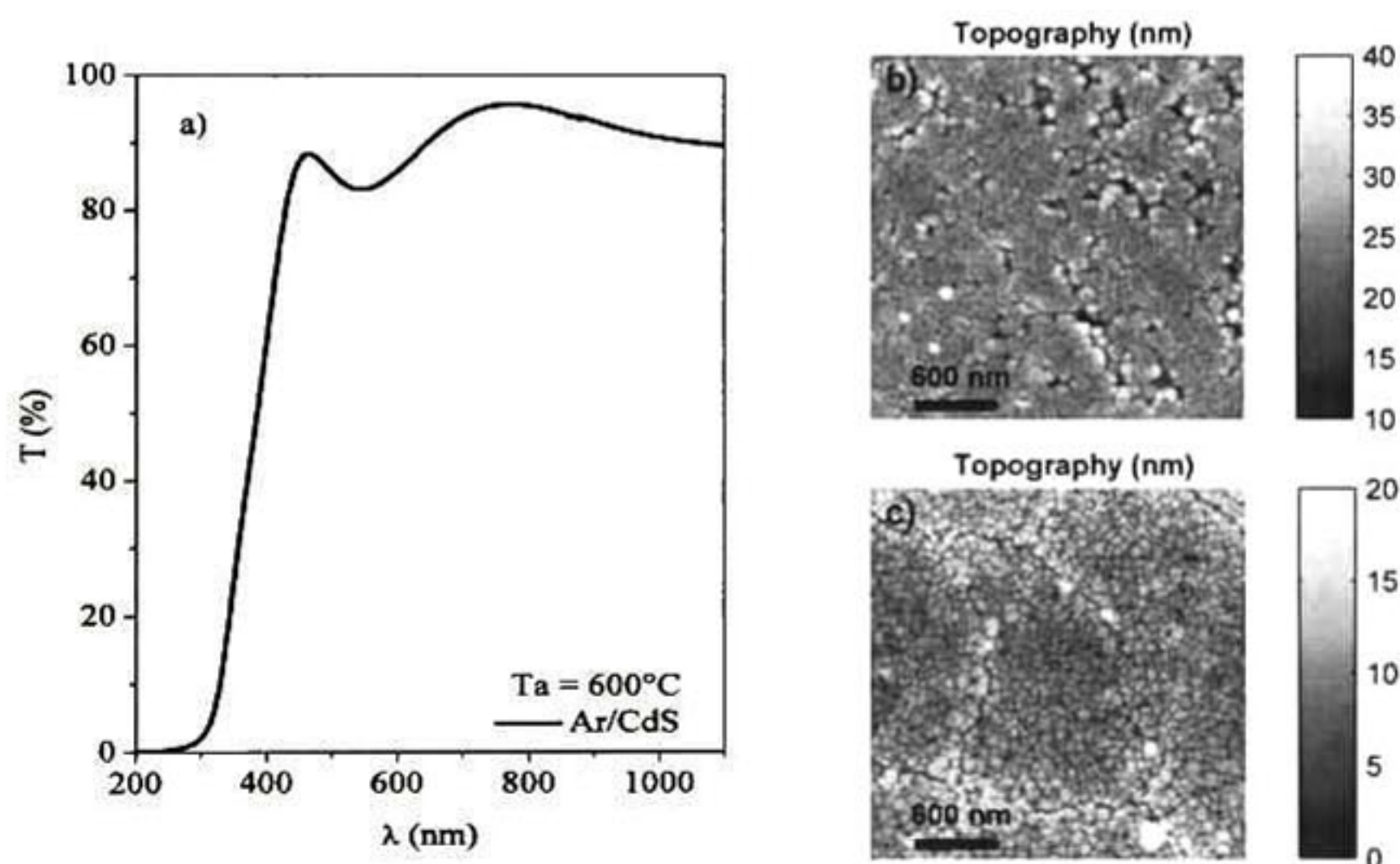


Figure 3. a) Transmission spectrum for the films annealed at $T_a = 600^\circ\text{C}$ in Ar/CdS atmosphere. AFM topography image of CTO film b) annealed at $T_a = 600^\circ\text{C}$ in Ar/CdS and c) annealed at $T_a = 650^\circ\text{C}$ in Ar/CdS.

CONCLUSIONS

In this work, we studied the behavior of cadmium stannate thin films under two annealing processes, vacuum and Ar/CdS atmospheres, at temperatures from 450°C to 650°C . The lowest

resistivity value of $4 \times 10^{-4} \Omega \text{ cm}$ and square resistance of $20 \Omega/\square$ were obtained for the CTO films annealed in an Ar/CdS atmosphere at 600°C . All the films showed high transmittance around 85% in the $450 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1100 \text{ nm}$ range. The films with thermal treatment in Ar/CdS at 600°C and 650°C show higher transmittance around 90% in the range of $450 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1100 \text{ nm}$. The optical and electrical characteristics of the films and the simplicity and economy of the technique used in their preparation, make them good candidates as TCO's.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Secretaria de Ciencia, Tecnología e Innovación del Distrito Federal (SECITI) under project # 258/2012 and the Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) under Project FOMIX-Qro # 199228. The authors also thank CONACyT and CONCYTEQ for the fellowship awarded to M. Sci. Carolina Janani Diliegros Godines. The authors wish to thank M. Sci. Joaquín Márquez Marín, M. Sci. Cynthia I. Zúñiga Romero for their technical assistance.

REFERENCES

- [1] C.S. Ferekides, R. Mamazza, U. Balasubramanian and D.L. Morel, *Thin Solid Films* **480–481**, 224-229 (2005).
- [2] X. Wu, *Solar Energy* **77**, 803-814 (2004).
- [3] M. A. Flores, R. Castanedo, G. Torres and O. Zelaya, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 80-84 (2010).
- [4] Prasad Manjusri Sirimanne, Noriyuki Sonoyama and Tadayoshi Sakata, *J. Solid State Chem.* **154**, 476-482 (2000).
- [5] T. Meng, B. E. McCandless, W. A. Buchanan, R. W. Birkmire, C. T. Hamilton, B. G. Aitken and C. A. Kosik Williams, *Proc. 38th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.*, 001803-001806 (2012).
- [6] R. Mamazza Jr., D. L. Morel and C. S. Ferekides, *Thin Solid Films* **484**, 26-33 (2005).
- [7] Radhouane Bel Hadj Tahar, Takayuki Ban, Yutaka Ohya and Yasutaka Takahashi, *J. Am. Ceram. Soc.* **84**, 85-91 (2001).
- [8] R. Kumaravel, V. Krishnakumar, V. Gokulakrishnan, K. Ramamurthi and K. Jeganathan, *Thin Solid Films* **518**, 2271-2274 (2010).
- [9] T. Meng, B. McCandless, W. Buchanan, E. Kimberly and R. Birkmire, *J. Alloy. Compd.* **556**, 39-44 (2013).
- [10] M. A. Flores Mendoza, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado and O. Zelaya Ángel, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **93**, 28-32 (2009).
- [11] D. Y. Torres Martínez, R. Castanedo Pérez, G. Torres Delgado and O. Zelaya Angel, *J. Mater. Sci: Mater. Electron.* **22**, 684-689 (2011).
- [12] M. Birkholt, *Thin film analysis by X-Ray scattering*, first edition, WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, (Weinheim, 2006) pp. 268-278.
- [13] S. B. Zhang and S.-H. Wei, *Appl. Phys. Lett.* **80** 1376-1378 (2002).
- [14] D. R. Lide, ed., *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 90th ed. (CD-ROM Version), CRC Press/Taylor and Francis, Boca Raton, FL, 2010.
- [15] T. Meng, B. E. McCandless, W.A. Buchanan, R.W. Birkmire, C.T. Hamilton, B. G. Aitken, C. A. K. Williams, *Proc. 38th IEEE Photovoltaic Spec. Conf.*, 2012, pp.001803-001806.

Mechanical and tribological properties of CdO + SnO₂ thin films prepared by sol–gel

C. J. Diliegros-Godines · F. J. Flores-Ruiz ·
R. Castanedo-Pérez · G. Torres-Delgado ·
F. J. Espinoza-Beltrán · E. Broitman

Received: 18 September 2014 / Accepted: 11 November 2014
© Springer Science+Business Media New York 2014

Abstract We report the mechanical and tribological properties of transparent conductive oxide CdO + SnO₂ coatings. The films were deposited on glass substrates by the sol–gel technique using, as precursor solution, a mixture of CdO and SnO₂ solutions obtained at room temperature. Depending on the Sn atomic concentration percentage values the X-ray diffraction patterns show three types of films constituted of (1) CdO + Cd₂SnO₄, (2) Cd₂SnO₄ and (3) Cd₂SnO₄ + CdSnO₃ crystals. Reciprocal microfriction tests revealed that films with Cd₂SnO₄ phase have friction values in the range 0.48–0.51 and a low wear rate of $\sim 5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$. Nanoindentation tests have shown an increment of the elastic modulus from 50 GPa for CdO + Cd₂SnO₄ films to 90 GPa for Cd₂SnO₄ films, while the hardest coating was the one constituted by Cd₂SnO₄ crystals with $H = 5.7 \text{ GPa}$, comparable to the hardness and elastic modulus reported for ITO films.

Keywords Transparent conductive oxides · Mechanical properties · Cadmium tin oxide · Friction coefficient · Nanoindentation

1 Introduction

Solar cell technology requires the development of new thin film materials with low electrical resistivity and high optical transmittance. In addition, it is desirable that the films have also a good mechanical and tribological behavior to resist contact load and shear stresses during the processing and packaging, and a good adhesion to the substrate in order to successfully design a solar cell. If the mechanical and tribological behavior is not taken into account, it could bring profitability problems: premature delamination or loss of efficiency originated from scratches by handling will decrease the estimated lifetime of the solar panel, which implies economic losses due to the replacement manufacturer's warranty [1].

To date, indium tin oxide (ITO) is the most popular transparent conductive oxide (TCO) despite of its high cost. To overcome this limitation, new materials such as Zn₂SnO₄, Cd₂SnO₄, CdIn₂O₄, SnO₂, and ZnO have received greater attention. Their low electrical resistivity, high carrier concentration, and high optical transmittance in the visible region of the solar spectrum make them a good alternative for their use as transparent electrodes in photovoltaic, flat-panel displays, electrochromic devices and active electrodes in photo-electrochemical solar cells [2]. In particular, Cd₂SnO₄ (CTO) deposited by sputtering has been recently tested as a TCO in a CdTe polycrystalline based thin-film solar cell with a total-area efficiency of 16.5 % [3]. CTO thin films have been grown using different techniques such as spray pyrolysis [4], pulsed laser deposition [5], sputtering [6], MOCVD [7] and sol–gel [8, 9]. In addition to monitoring the electric and optical properties through careful control of the processing parameters, there is a growing demand for investigating the mechanical and tribological properties of TCO films

C. J. Diliegros-Godines · F. J. Flores-Ruiz (✉) ·
R. Castanedo-Pérez · G. Torres-Delgado ·
F. J. Espinoza-Beltrán
Unidad Querétaro, Centro de Investigación y de Estudios
Avanzados del I.P.N., Libramiento Norponiente #2000, Fracc.
Real de Juriquilla, 76230 Querétaro, Qro, Mexico
e-mail: fcojfloresr@gmail.com; fflores@qro.cinvestav.mx

E. Broitman
Thin Film Physics Division, IFM, Linköping University,
58183 Linköping, Sweden

because the contact loading during processing or packaging can significantly degrade the performance of devices [1].

Nowadays, nanoindentation is probably the most prominent technique used in nanomechanics to investigate and characterize the mechanical properties of the materials in the sub-micron scale. Nanoindentation tests has been used to study the elastic–plastic and fracture properties of TCOs (such as Ga-doped ZnO, ITO, AZO, etc.) on flexible substrates such as PET [10–12] and rigid substrates such as glass [10, 13–16] and Si [17]. Interestingly, there are no reports about the mechanical or tribological properties of the mixed CdO + SnO₂ system.

In the present work, we study the mechanical and tribological performance of CdO + SnO₂ thin films deposited by sol gel with different tin atomic percentages in the precursor solution around the stoichiometry of Cd₂SnO₄.

2 Experimental

2.1 Sample preparation

Thin films of the mixed CdO + SnO₂ system were deposited on coming-glass-2,947 substrates using a mixture of cadmium oxide and tin oxide precursor solutions obtained separately, after a method previously reported by the authors [18]. Both precursor solutions were mixed at room temperature (RT), at different tin atomic concentration percentages in solution (X) in a range around the stoichiometry of the Cd₂SnO₄. The X values studied were 16, 25, 29, 33, 36 and 40 at.%. The cadmium oxide precursor solution was prepared using cadmium acetate ((CH₃COO)₂Cd·2H₂O) (1 mol), methanol (33 mol), glycerol (0.2 mol) and triethylamine (0.5 mol). The SnO₂ precursor solution was prepared starting from stannous chloride (SnCl₂·2H₂O) (1 mol), ethanol (40 mol), glycerol (0.20 mol) and triethylamine (0.10 mol). Lactic acid (0.4 mol) was added to the mixture of both solutions in order to obtain a transparent final precursor solution. The films were deposited by the multiple-dipping method 24 h after the preparation of the precursor solution with a withdrawal speed was of 2.0 cm min⁻¹. Films of the single precursor oxides, CdO and SnO₂, were also deposited using the same experimental conditions. All the films were first thermally pretreated at 100 °C and then subjected to a sintering treatment at 550 °C, in both cases in air atmosphere for 1 h. The films, consisting of seven coats, were highly transparent, homogeneous and with good adherence to the substrate [18].

2.2 Structural characterization

The crystal structure of the films was analyzed by a Rigaku Ultima IV diffractometer (CuKα1 radiation, 1.5406 Å).

The thickness of the films was measured by using an optical profiler Bruker Contour GT-K0. Atomic force microscopy operated at 23 °C and relative humidity less at 2 % was used to obtain the surface roughness average (Ra).

2.3 Nanoindentation and friction-wear testing

The nanoindentation tests were performed by a Hysitron Triboindenter TI-950 equipped with a Berkovich type diamond tip. Sixteen indentations with spacing of 5 microns were made on the films surface at 300 μN load; this load produces a penetration depth of about 10 % of the thickness. Elastic modulus and hardness were obtained from load–displacement curves applying the Oliver and Pharr Method [19]. The influence of the diamond indenter to the reduced modulus data was decoupling using:

$$E_2 = \frac{E_r \cdot E_1 \cdot (1 - \nu_2^2)}{E_1 - E_r \cdot (1 - \nu_1^2)} \quad (1)$$

where, E₁ and ν₁ are elastic modulus and Poisson's ratio for the diamond tip, with values of 1,140 GPa and 0.07 respectively, ν₂ is the Poisson's ratio for the film with value of 0.25 for TCOs [15], E_r is reduced elastic modulus from Oliver and Pharr analysis and E₂ is the elastic modulus of the film.

For the friction-wear tests, the Hysitron Triboindenter was equipped with a 90° diamond conical tip of 5.06 μm radius of curvature. In the reciprocal-mode test, the applied load was 100 μN, the length of the track was 5 microns and the test was run during 12 cycles to evaluate the evolution of the friction and wear. The friction coefficient μ was calculated using μ = FF/L, where FF is the friction force and L is the applied load while the wear rate was obtained using Archard's equation [20].

3 Results and discussion

3.1 Structural characterization

The optical, electrical and structural properties of the films are already reported by the authors in a previous work [18], where it is shown that the films with only sintering treatment have high transparency (T > 85 %) and resistivity values of 10⁻² Ω cm.

X-ray diffraction patterns show three types of films (Fig. 1): (1) For X < 29 at.%, the films are a mixture of CdO + Cd₂SnO₄ crystals, (2) For X = 29 and 33 at.% the films are constituted of only Cd₂SnO₄ crystals and (3) For X > 33 at.%, the films are a mixture of Cd₂SnO₄ + CdSnO₃ crystals [18]. The Cd₂SnO₄ crystallite size, calculated from the full-width at half-maximum (FWHM) data of the main diffraction peaks of the Cd₂SnO₄ using the

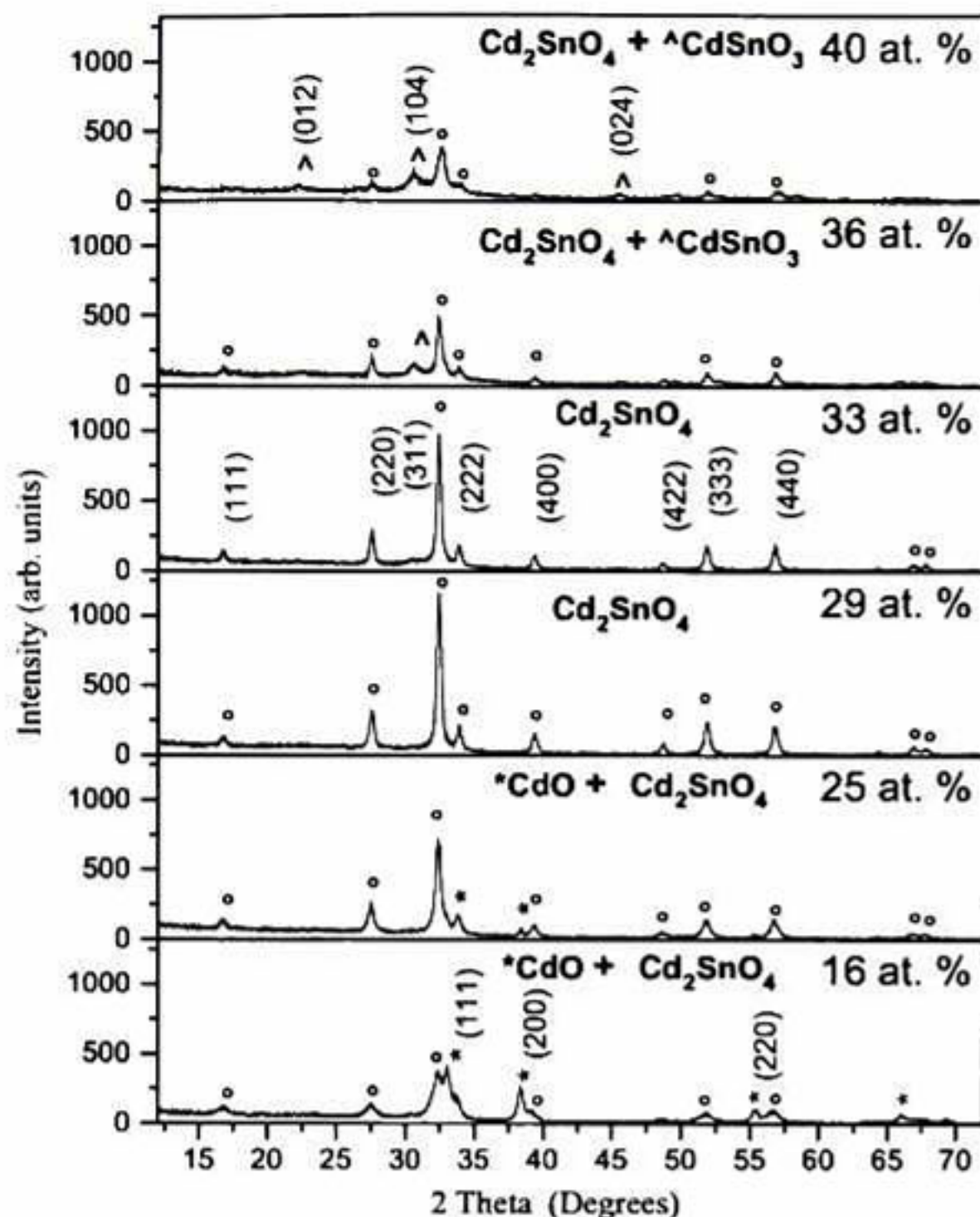


Fig. 1 XRD patterns of six films with different tin atomic concentration percentages in solution (X). For $X < 29$ at.% there is a mixture of CdO and Cd₂SnO₄ structures. For $X = 29$ and 33 at.% only the stoichiometric phase of Cd₂SnO₄ is obtained. At tin concentration higher than $X = 33$ at.% result in a mix of Cd₂SnO₄ + CdSnO₃ crystals

Scherre's formula [21], is in the 10–40 nm range. The biggest grain size value was obtained for the films only constituted of Cd₂SnO₄. The thicknesses of the films resulted 340.0 ± 14 , 244.0 ± 10 , 223.0 ± 1.6 , 247.0 ± 5.1 , 205.0 ± 10 , 281.0 ± 5.8 nm for the films from $X = 16$ to 40 at.%, respectively. For the CdO and SnO₂ films the thickness is 250.0 ± 8.3 and 312.5 ± 11 nm, respectively.

3.2 Mechanical properties

3.2.1 Nanoindentation tests

Load–displacement curves for tin atomic concentration $X = 16$, 29 and 40 at.% films are shown in Fig. 2 together with load–displacement curves of CdO and SnO₂ films. From these curves is it observed that the film at $X = 29$ at.% (pure Cd₂SnO₄ crystals), present mechanical properties comparable to SnO₂ film, while the CdO and 16 at.% Sn films show the lower mechanical properties. As it is known, usually the mechanical properties of crystalline solids are dominated by their microstructure [22], as it will be shown also for our films.

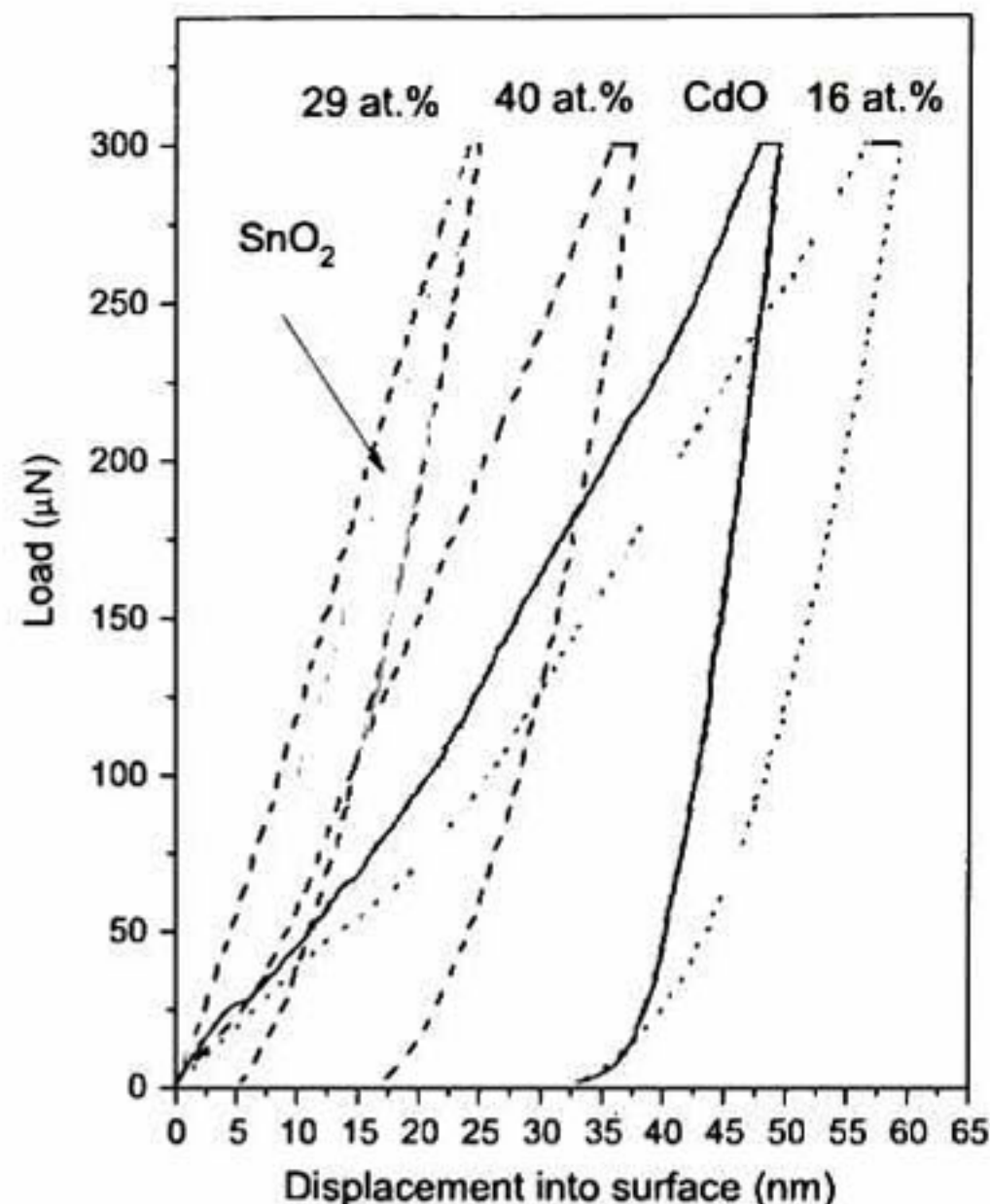
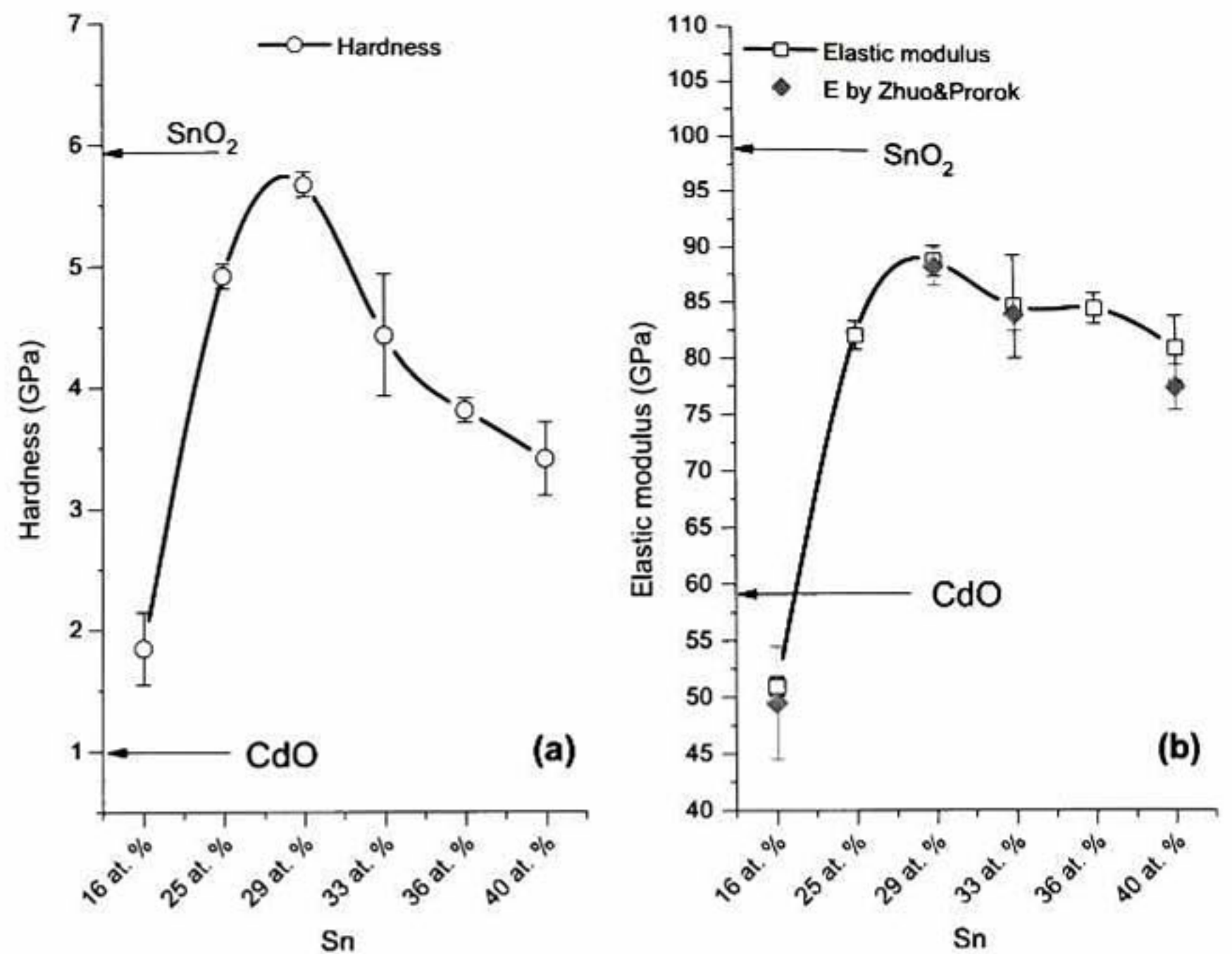


Fig. 2 Nanoindentation load–displacement curves for SnO₂ and CdO films, and for films from the mixed system with tin atomic concentrations $X = 16$, 29 and 40 at.%

Due to different mechanical response of the CTO's films reported in this work, some films had a penetration depth that exceeded the 10 percent of their thickness when were indented at 300 μN: the maximum penetration depth was 17 % of thickness for the films with $X = 16$ at.%. To avoid overestimation (film softer than substrate) or underestimation (film harder than substrate) of the mechanical properties, the method proposed by Zhuo and Prorok [23] was applied by making sixteen indentations on the films surface with varying loads from 300 to 1,400 μN. This method requires to know the mechanical properties of the substrate (corning glass), which were evaluated from nanoindentation load–displacement curves, giving values of $H = 6.3 \pm 0.2$ GPa and $E = 74.8 \pm 0.8$ GPa. Figure 3 shows the elastic modulus and hardness values for each film as a function of the tin atomic concentration. As it is shown in Fig. 3b, the elastic modulus evaluated by using the Zhuo and Prorok method does not change the behavior and values of E obtained by Oliver and Pharr, thus the mechanical properties will be discussed from Oliver and Pharr results for loads of 300 μN.

Figure 3 demonstrates that there is a correlation between the structural and the mechanical properties. For the film with $X = 16$ at.%, where a combination of CdO and Cd₂SnO₄ crystals are present, Fig. 1 shows that the peaks are wide and with low intensity, indicating poor crystalline quality. In this film the mechanical properties are poor, with a low hardness of 1.8 ± 0.3 GPa and elastic modulus

Fig. 3 **a** Hardness and **b** Elastic modulus as a function of Sn concentration. The *arrows* indicate the mechanical properties of CdO and SnO₂ films (precursor oxides) deposited under the same conditions. In **b** the *filled diamond symbols* in the elastic modulus indicates the corrected values after applying the Zhou and Prorok method. No significant deviations from results for indentations at 300 μ N using Oliver and Pharr method are observed



of 50.9 ± 0.8 GPa. A deconvolution analysis of the main diffraction peak (Fig. 4) gives a contribution of 25 % for CdO and 75 % for Cd₂SnO₄ crystals. For the film with $X = 25$ at.% the crystalline quality increase as well as the hardness and elastic modulus, reaching values of 4.9 ± 0.1 and 82.1 ± 1.3 GPa, respectively. The deconvolution of the main peaks for the 25 at.% film gives only 10 % of CdO compound. The decrease of CdO compound seems to provoke a better mechanical behavior, given by the strong influence of the Cd₂SnO₄ crystals. When the cubic spinel Cd₂SnO₄ crystals is completely formed ($X = 29$ at.%), the hardness and elastic modulus increase to 5.7 ± 0.1 and 88.9 ± 1.4 GPa, respectively. The thickness of this film was the lowest in all the series (223 nm), indicating that the density is higher for the Cd₂SnO₄ compound. For $X = 33$ at.%, a deterioration of the mechanical properties is observed; although the Cd₂SnO₄ stoichiometry is satisfied, the increase of thickness (247 nm) with respect to the $X = 29$ at.% film indicates that the good distribution of the crystals with cubic spinel phase start to loose, probably due to the presence of amorphous components of Cd–Sn–O which is manifested with a fall of the (311) peak intensity. For $X = 36$ and $X = 40$ at.%, a further decrease in H and E is observed, reaching values of 3.4 ± 0.3 and 80.8 ± 2.9 GPa respectively. This deterioration in the mechanical properties is probably associated to the presence of Cd₂SnO₃ compounds.

The mechanical properties reported in this work for Cd₂SnO₄ thin films ($X = 29$ at.%) are comparable to the

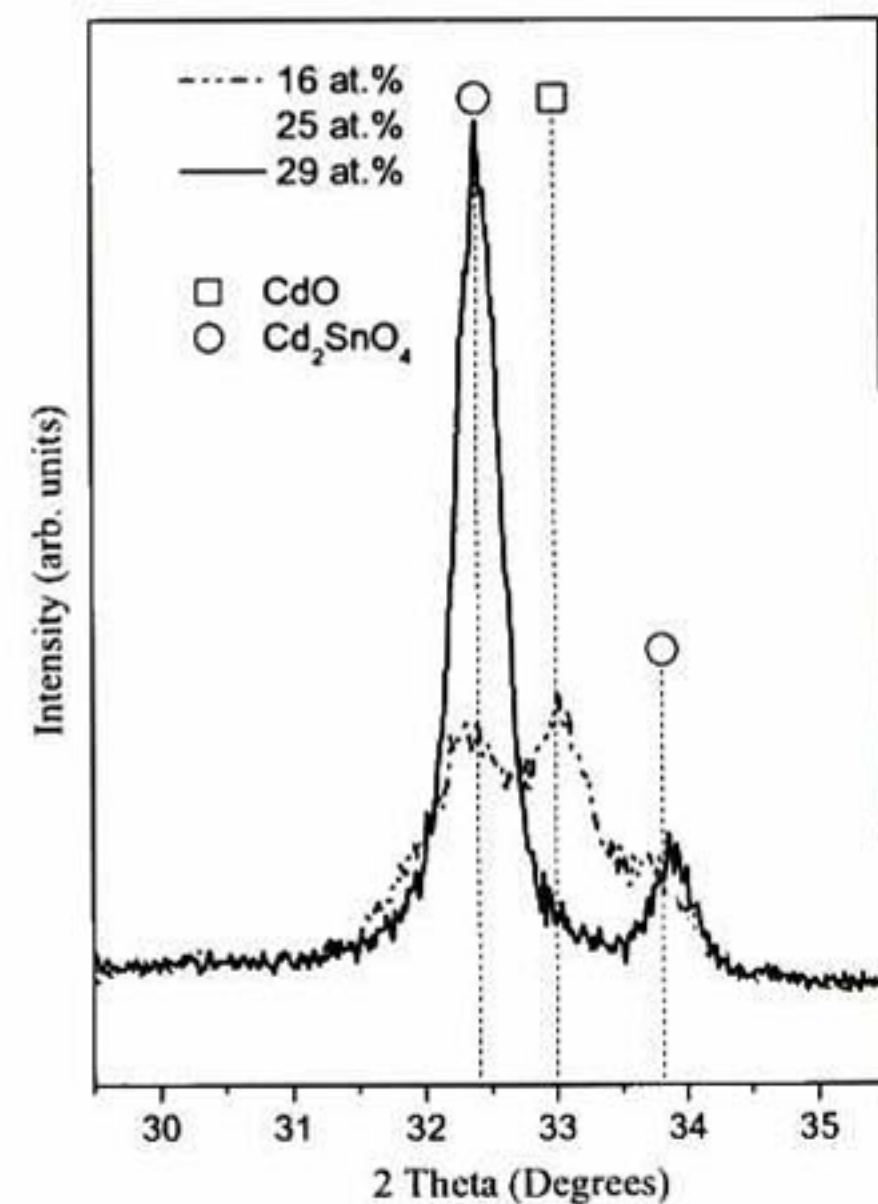


Fig. 4 Main diffraction peaks for CdO and Cd₂SnO₄ in $X = (16, 25$ and $29)$ at.% films

properties reported for ITO. Kaiyang Zeng et al. [15] reported elastic modulus values of 100 ± 13 GPa and hardness values of 6.5 ± 1.6 GPa for ITO films grown by magnetron sputtering with thickness of 250 nm. The elastic modulus values obtained for our films are also similar to values previously reported for other TCO's as TiO₂ [13] deposited by sol-gel.

3.3 Friction-wear test

Figure 5 shows the wear profile obtained for 16, 25 and 29 at.% on the virgin surface (continuous black line) and profiles after 3, 5, 7, 9 and 12 cycles. Although the length of the wear track was 5 microns, only the data within the central zone of 4 microns were used to evaluate μ and wear to avoid spurious contributions due to accumulation of material in the track borders. It is observed that for the films at $X = 16$ at.% the wear rate is higher than the wear for films constituted by pure Cd_2SnO_4 crystals.

The evolution of μ for all the films shown in Fig. 6 were simultaneously recorded with the wear data displayed in Fig. 5 and Fig. 7. For $X = 16$ at.% the wear rate increases as the number of cycles increase, being the one who shows the more severe damage. This film also has the worst mechanical properties; this behavior can be associated to the high concentration of CdO compound present in the film (25 % of CdO). The roughness measured as a function of the cycles (Fig. 8) also shows that the $X = 16$ at.% film has the highest roughness value (6 nm), given place to

detachment of particles from the film during the wear test which has influence on the tribological properties, acting like a lubricant and decreasing the friction coefficient. Topography analysis from AFM images (Fig. 9) shows that the aggregate size for the films at $X = 16$ at.% compare to the film at $X = 29$ at.% conserves a relationship of 10:1. On the other hand, for the films at 25 at.% the wear rate felt almost to zero, and even when the Cd_2SnO_4 crystals start to dominate, the μ increases from 0.46 to 0.57. This increase in μ can be due to the lower roughness (Fig. 8) which produce an increase in the contact area between the indent and the surface [24]. For the films with $X = 29$ at.% and 33 at.% with the only presence of Cd_2SnO_4 crystals, the wear rate values are around of $5 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$, which means that the diamond tip penetrates only ~ 1 nm during all the experiment. The friction coefficient is stable with values of ~ 0.48 for $X = 29$ at.% while a slight fall from ~ 0.52 to ~ 0.50 is observed for $X = 33$ at.%, probably due to detachment of particles which cause a lubricant effect [24]. This argument is consistent with the worsening of the mechanical properties, due probably to the presence of amorphous components of Cd-Sn-O which is manifested with a decrease of the (311) peak intensity. Topography analysis (Fig. 9b) for $X = 29$ at.% reveals a homogeneous surface with roughness of 1.44 nm. The same behavior was observed for the film at 36 at.%, even when there is presence of a mix phase constituted of $Cd_2SnO_4 + CdSnO_3$ crystals. The most stable μ values as the number of cycles increases correspond to the films at 29, 33

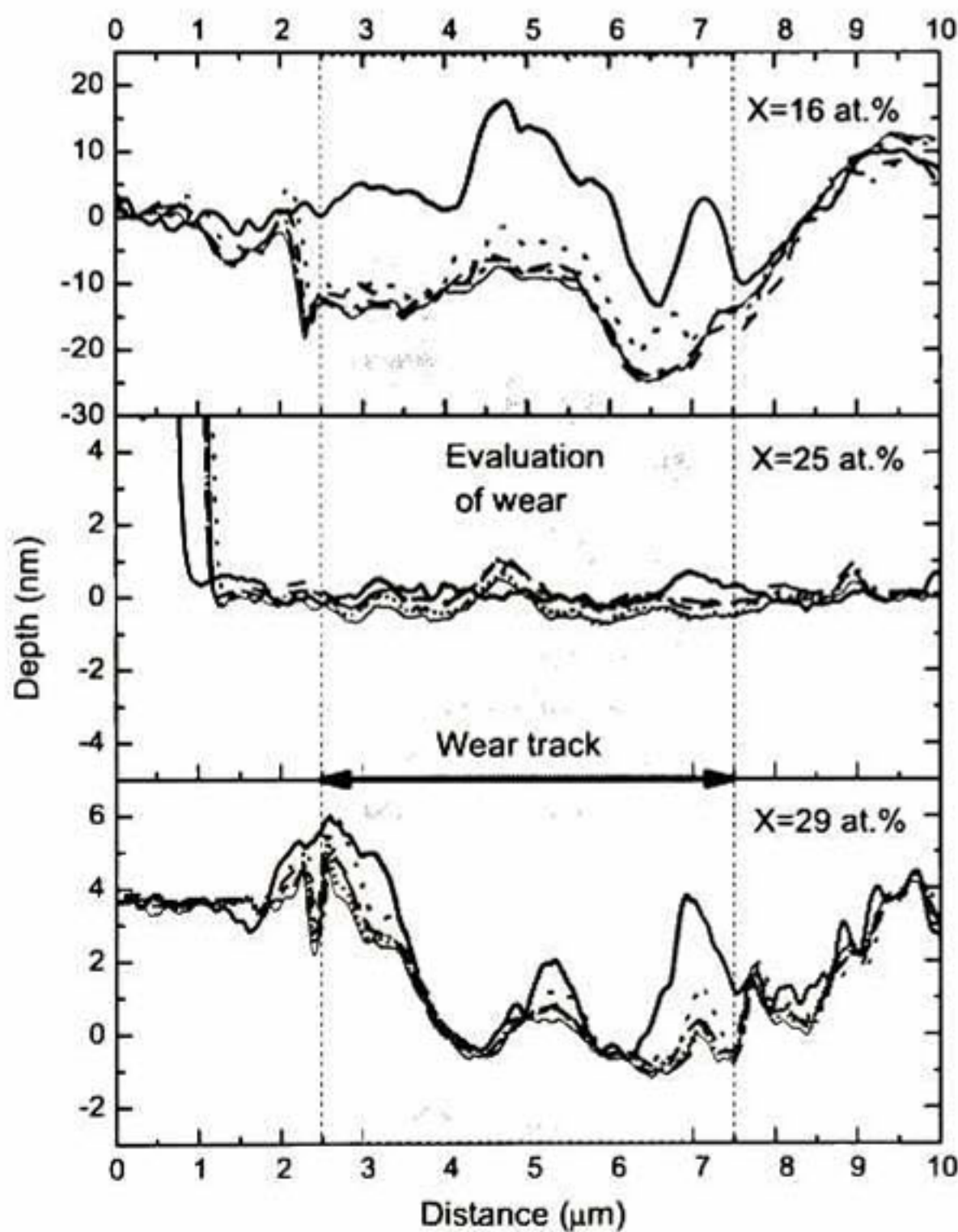


Fig. 5 Profiles obtained simultaneously during the friction-wear test for CdO + Cd_2SnO_4 ($X = 16$ and $X = 25$ at.%) and Cd_2SnO_4 ($X = 29$ at.%) films. The virgin surface is the continuous black line while the dashed profiles are after 3 (dotted line), 5 (dashed line), 7 (thick line with dot), 9 (thin line with dot) and 12 cycles (thin continuous black)

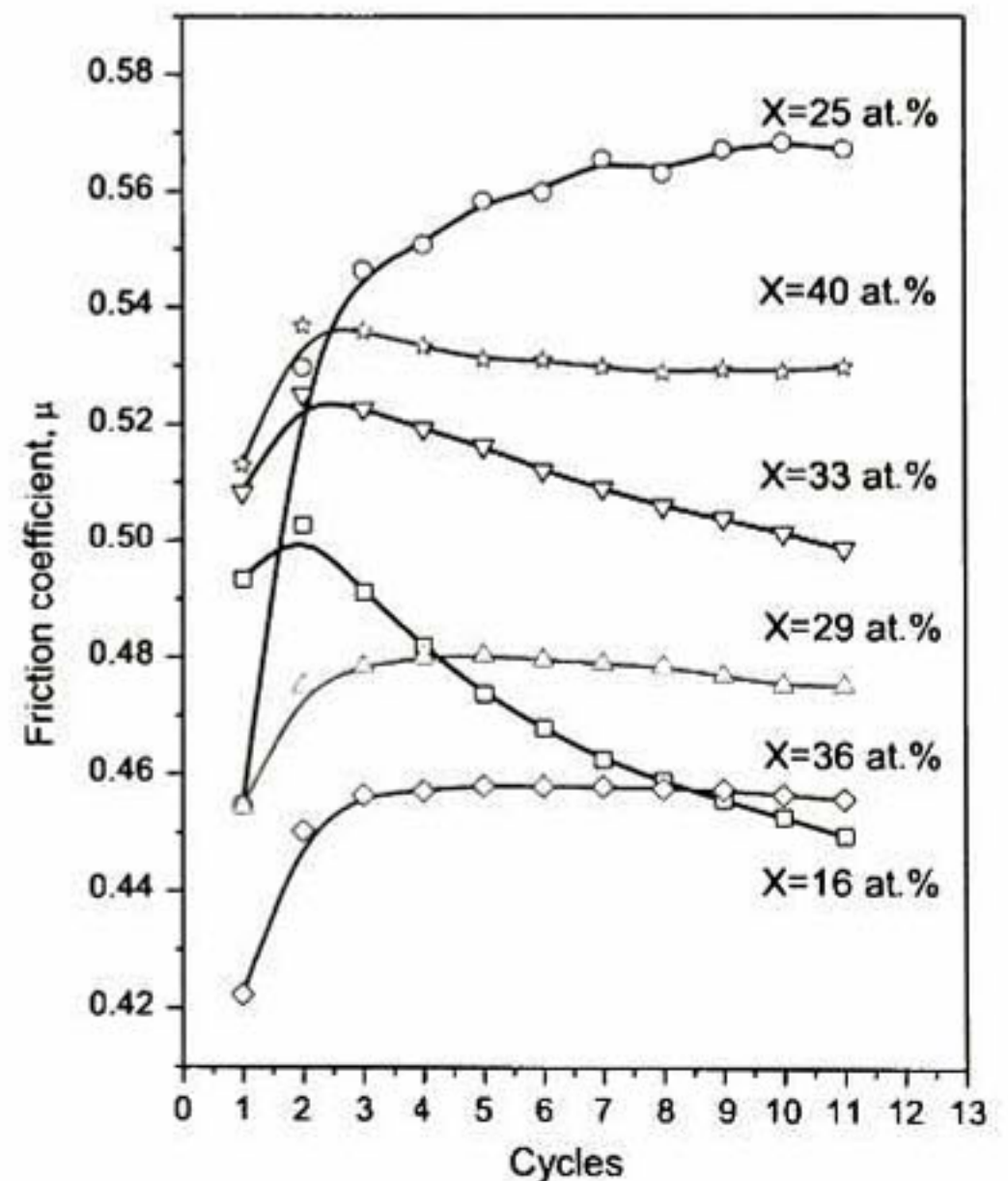


Fig. 6 Friction coefficient (μ), as a function of the number of cycles for all films

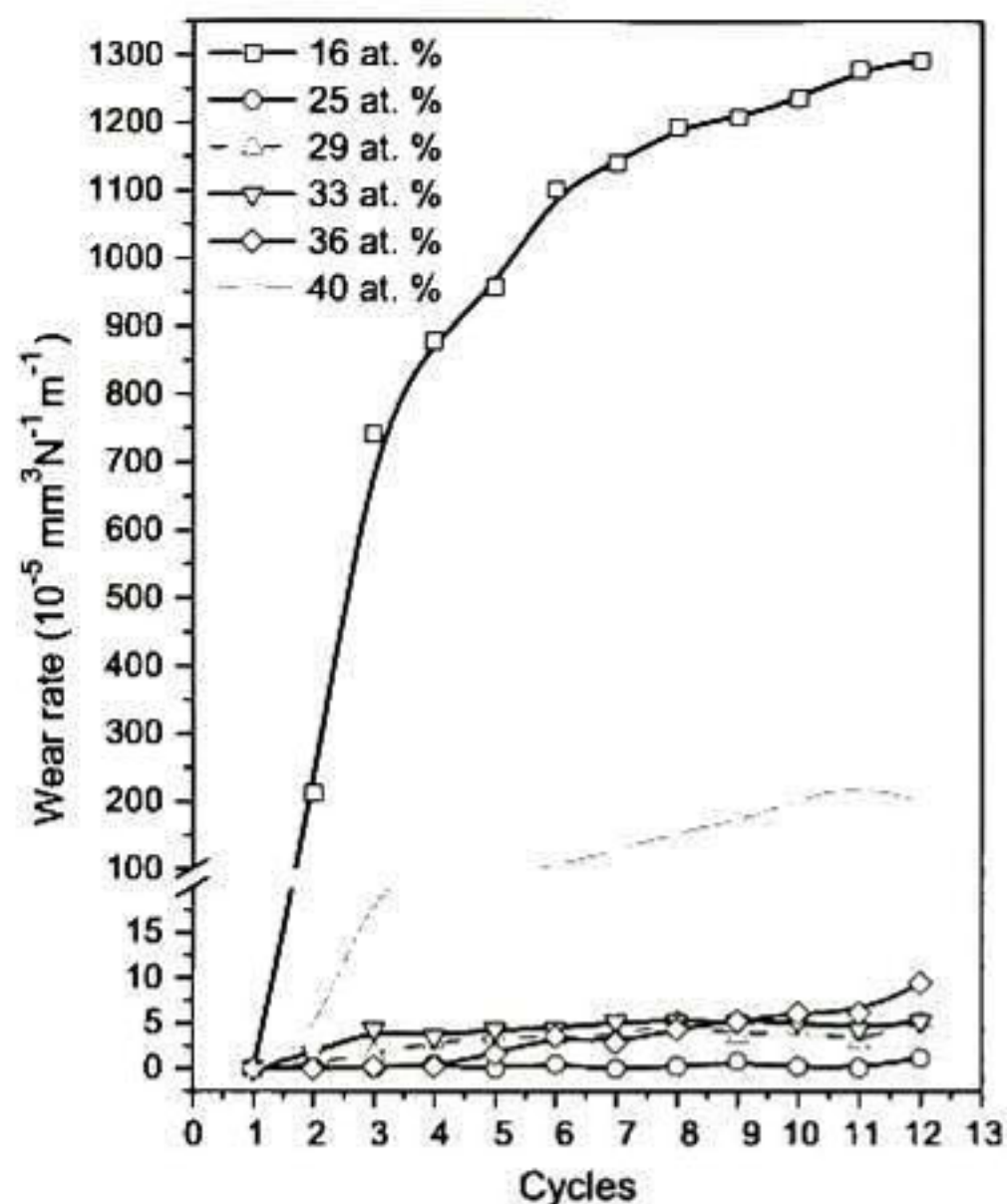


Fig. 7 Wear as a function of the cycles for all the films

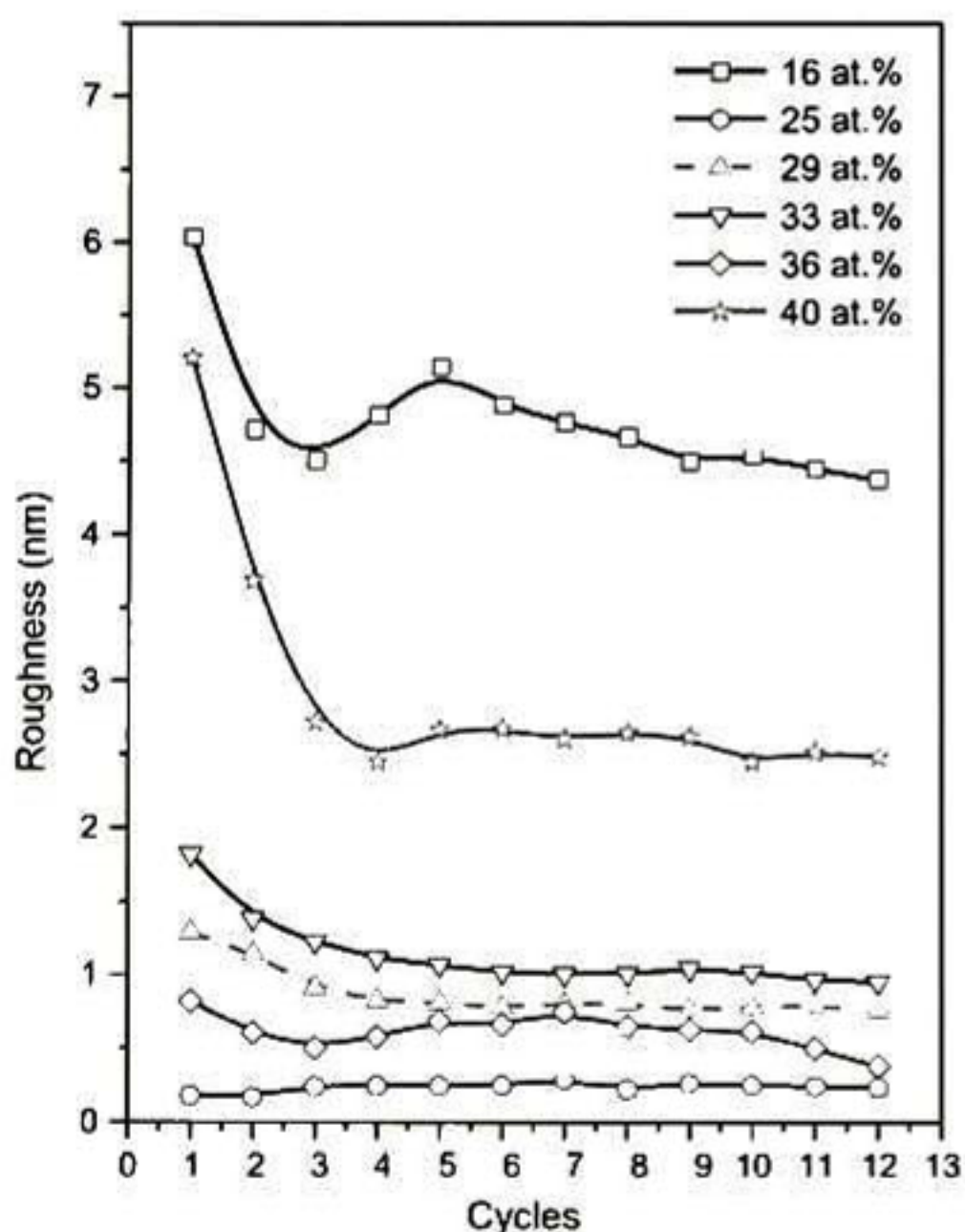


Fig. 8 Roughness average (Ra), as a function of the number of cycles for all films

and 36 at.%, with values of ~ 0.48 , ~ 0.51 and ~ 0.46 , respectively. For the film at $X = 40$ at.% the wear rate increased with the cycles to values of $\sim 200 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ while the friction coefficient was almost constant in 0.53. The increment in wear was expected due to the low mechanical properties ($E = 80.8 \pm 2.9 \text{ GPa}$ and

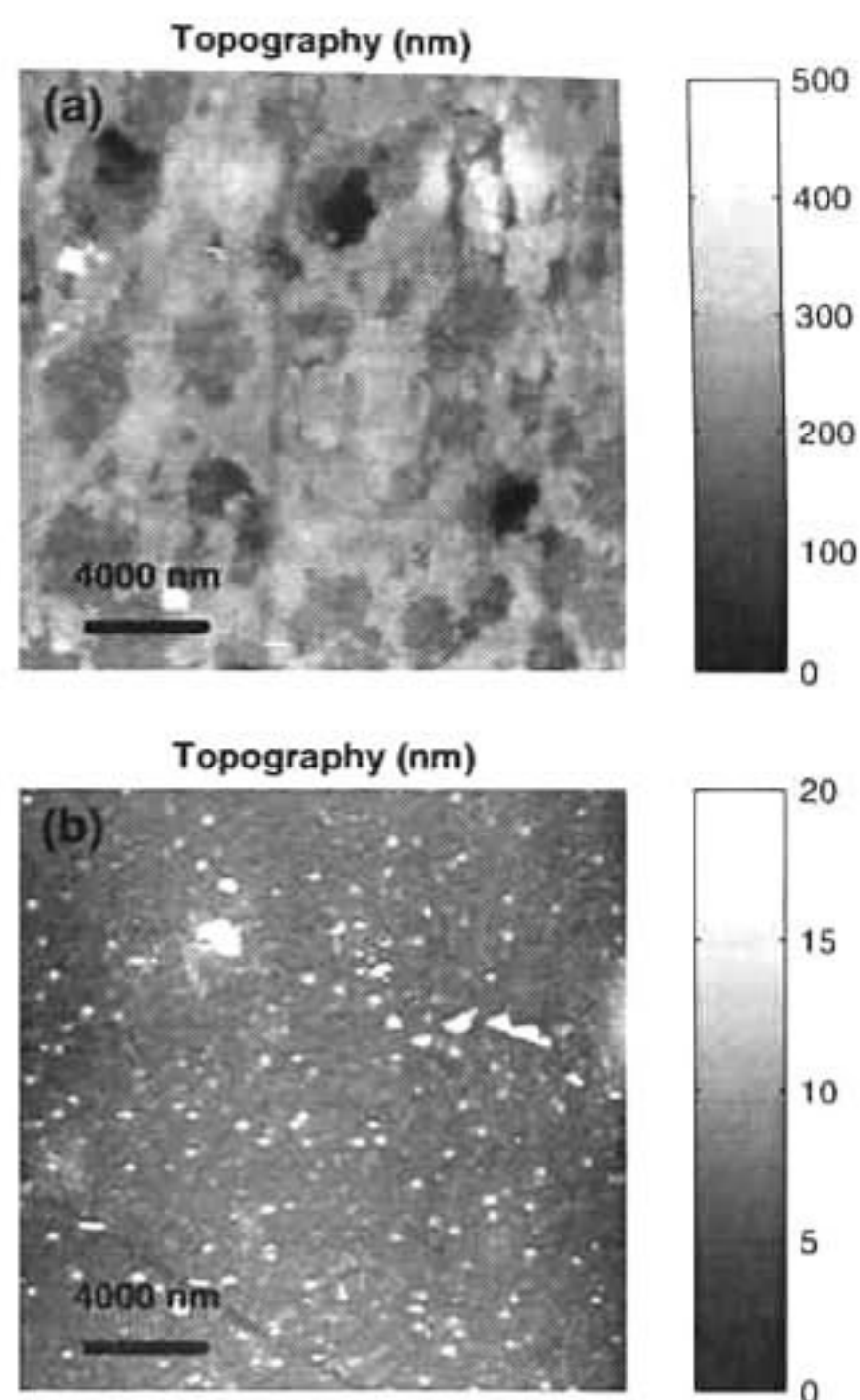


Fig. 9 AFM topography images for a $X = 16$ at.% and b 29 at.%

$H = 3.4 \pm 0.3 \text{ GPa}$) which is associated to the presence of CdSnO_3 crystals.

From our experiments we can conclude that the best mechanical and tribological properties correspond to the films with $X = 29$ at.%, which are films constituted only by Cd_2SnO_4 crystals. These films present the highest H and E values, very low wear rate and a stable friction coefficient. This behavior is similar to the observed for ITO thin films deposited by sputtering onto glass substrate, where the films with high crystallinity show the best mechanical properties [25]. Interestingly, we have recently shown that these films with $X = 29$ at.% also present the best optical and electrical properties for their use as transparent electrodes in solar cells [18].

4 Conclusions

Nanoindentation and friction-wear test were made on thin films of the mixed $\text{CdO} + \text{SnO}_2$ system deposited by the sol-gel technique. The results show that the films containing only Cd_2SnO_4 crystals (tin atomic concentration percentages in solution $X = 29$ at.%) have the best mechanical properties with values of $5.7 \pm 0.1 \text{ GPa}$ for hardness and $88.9 \pm 1.4 \text{ GPa}$ for elastic modulus, comparable to ITO films. These films also have low wear rate, and a stable friction coefficient. We have also found that

the presence of CdO and CdSnO₃ crystals in the films have a negative influence in their mechanical and tribological properties. The Cd₂SnO₄ sol gel films, which are already known for having similar electrical and optical properties than ITO films, have a good potential in the manufacturing of solar cells. The simplicity and economy of the technique used in their preparation and the good mechanical and tribological properties make these films good candidates as transparent conductive oxides, because they will probably resist the contact load and shear stresses during the processing and packaging.

Acknowledgments This work was supported by Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) under Project FOMIX-QRO-2012-C01-192880 and Instituto de Ciencia y Tecnología del Distrito Federal under Project ICyTDF/341/2010 and ICyTDF/258/2012. The authors also thank CONACyT for the PhD. fellowship awarded to C. J. Diliégros Godines and F. J. Flores Ruiz. Esteban Broitman acknowledges the Swedish Government Strategic Research Area in Materials Science on Functional Materials at Linköping University (Faculty Grant SFO-Mat-LiU # 2009-00971).

References

1. Antartis D, Chasiotis I (2014) *Sol Energy* 105:694–704
2. Granqvist CG (2007) *Sol Energy Mater Sol Cell* 91:1529–15985
3. Xuazhi W (2004) *Sol Energy* 77:803–814
4. Kumaravel R, Ramamurthi K (2011) *J Alloys Compd* 509:4390–4393
5. Ismail RA, Tawfiq SA, Hababa R, Sabry RS, Abdulrazaq OA (2007) *e-J Surf Sci Nanotech* 5:152–154
6. Jeyadheepan K, Palanichamy P, Swaminathan V, Jayachandran M, Sanjeeviraja C (2010) *Appl Phys A Mater* 98:919–925
7. Metz AW, Lane MA, Kannewurf CR, Poeppelmeier KR, Marks TJ (2004) *Chem Vap Depos* 10:297–299
8. Tahar RBH, Ban T, Ohya Y, Takahashi Y (2001) *J Am Ceram Soc* 84:85–91
9. Valincius G, Reipa V, Vilker V, Woodward JT, Vaudin M (2001) *J Electrochem Soc* 148:E341–E347
10. Hsieh PT, Li TC, Wu BH, Chung CJ, Lin JF (2013) *Surf Coat Tech* 231:443–446
11. Chang RC, Li TC, Lin CW (2012) *Appl Surf Sci* 258:3732–3737
12. Sierros KA, Kessman AJ, Nair R, Randall NX, Cairns DR (2011) *Thin Solid Films* 520:424–429
13. Jamting AK, Bell JM, Swain MV, Wielunski LS, Clissold R (1998) *Thin Solid Films* 332:189–194
14. Chang S-Y, Hsiao Y-C, Huang Y-C (2008) *Surf Coat Tech* 201:5416–5420
15. Zeng K, Zhu F, Hu J, Shen L, Zhang K, Gong H (2003) *Thin Solid Films* 443:60–65
16. Zhun Y, Wang Y, Wan P-F, Li Hong-Yu, Wang Shou-Yu (2012) *Chin Phys Lett* 29:381031–381034
17. Logothetidis S, Laskarakis A, Kassavetis S, Lousinian S, Gravalidis C, Kiriakidis G (2008) *Thin Solid Films* 516:1345–1349
18. Diliégros Godines CJ, Torres Castanedo CG, Castanedo Pérez R, Torres Delgado G, Zelaya Ángel O (2014) *Sol Energy Mater Sol Cells* 128:150–155
19. Oliver WC, Pharr GM (2004) *J Mater Res* 19:3–20
20. Archard JF (1953) *J Appl Phys* 24:981
21. Birkholt M (2006) *Thin film analysis by X-ray scattering*, 1st edn. Wiley, Weinheim, pp 268–278
22. Broitman E, Furlan A, Geuorguiev GK, Czigány ZS, Högberg H, Hultman L (2012) *Key Eng Mater* 488–489:581–584
23. Zhou B, Prorok BC (2010) *J Mater Res* 25(9):1671–1678
24. Broitman E (2014) *Friction* 2:40–46
25. Wen-Fa W, Chiou B-S (1997) *Thin Solid Films* 293:244–250

EL JURADO DESIGNADO POR LA UNIDAD QUERÉTARO DEL CENTRO DE INVESTIGACIÓN Y DE ESTUDIOS AVANZADOS DEL INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL, APROBÓ LA TESIS DOCTORAL DE LA C. CAROLINA JANANI DILIEGROS GODINES TITULADA: "ÓXIDOS CONDUCTORES TRANSPARENTES DE LOS SISTEMAS Cd-In-O Y Cd-Sn-O PARA CELDAS SOLARES, TCO/CdS/CdTe/CONTACTO METÁLICO", FIRMAN AL CALCE DE COMÚN ACUERDO LOS INTEGRANTES DE DICHO JURADO, EN LA CIUDAD DE QUERÉTARO, QRO., A LOS DIECISÉIS DÍAS DEL MES DE DICIEMBRE DEL AÑO DOS MIL CATORCE.



DRA. REBECA CASTANEDO PÉREZ



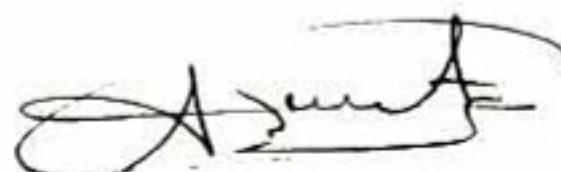
DR. GERARDO TORRES DELGADO



DR. ARTURO MENDOZA GALVÁN



DR. ORLANDO ZELAYA ÁNGEL



DR. JOSÉ SANTOS CRUZ



CINVESTAV - IPN
Biblioteca Central



SSIT0012979