

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Departamento de Física Aplicada



TESIS DOCTORAL

Óxido de estaño dopado con antimonio y otros materiales relacionados con
la conversión y ahorro de energía

MEMORIA PARA OPTAR AL GRADO DE DOCTOR

PRESENTADA POR

José Montero Amenedo

Directores

José Herrero Rueda
M. Cecilia Guillén Arqueros

Madrid, 2013

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA APLICADA III



Óxido de Estaño Dopado con Antimonio y otros Materiales Relacionados con la Conversión y Ahorro de Energía

Memoria presentada para optar al grado de Doctor en Ciencias Físicas por:

José Montero Amenedo
Departamento de Energía
División de Energías Renovables (*CIEMAT*)

Dirigida por los doctores:

José Herrero Rueda
M. Cecilia Guillén Arqueros

Ciemat
Centro de Investigaciones
Energéticas, Medioambientales
y Tecnológicas

Para Rocío.

Índice general

I	Introducción y Conceptos Básicos	1
1.	Introducción	3
1.1.	El desafío energético	3
1.2.	OCTs y el desafío energético	4
1.2.1.	OCTs en fotovoltaica	4
1.2.2.	OCTs, ventanas de baja emitancia y control solar	9
1.2.3.	Ventanas inteligentes basadas en materiales cromogénicos	9
2.	OCTS: Conceptos básicos	11
2.1.	Luz y materia	11
2.2.	Modelo de Drude	12
2.3.	Absorción fundamental a través del <i>gap</i>	19
2.3.1.	Efecto Moss-Burstein	23
3.	Óxido de estaño dopado con antimonio (ATO)	29
3.1.	Estructura cristalina	29
3.2.	Estequiometrías	30
3.3.	Dopado	31
3.3.1.	Dopado intrínseco	32
3.3.2.	Dopado con antimonio	34
3.4.	Estructura electrónica	35
II	Aproximación al Problema	37
4.	Técnicas de depósito en lámina delgada	39
4.1.	Pulverización catódica	40
4.1.1.	Pulverización de aleaciones metálicas	40
4.1.2.	Pulverización tipo magnetrón	42
4.1.3.	Pulverización en corriente continua (DC) o alterna (RF)	42
4.1.4.	Pulverización catódica reactiva y ciclo de histéresis	44
4.2.	En nuestro laboratorio	45
4.2.1.	Annealing	47
4.2.2.	Sustrato	49

5. Caracterización Física	51
5.1. Medida del espesor: perfilometría	51
5.2. Medida de la Resistividad	51
5.3. Medidas mediante Efecto Hall	52
5.4. Difracción de Rayos X	55
5.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)	56
5.6. Medidas de transmitancia y reflectancia	60
5.7. Cronopotenciometría en ATO	61
5.7.1. La célula electroquímica	62
5.7.2. Montaje experimental	62
III Resultados y Discusión	63
6. ATO parte I	65
6.1. Aproximación experimental	66
6.2. Propiedades eléctricas	70
6.3. Propiedades estructurales	74
6.3.1. Consideraciones sobre la orientación preferencial	83
6.4. Mecanismos de Conducción	85
7. ATO parte II	91
7.1. Propiedades ópticas	91
7.1.1. Consideraciones sobre las propiedades ópticas	100
7.1.2. Índice de refracción	103
7.2. Estados de oxidación	104
7.3. Cronopotenciometría	110
8. Electrodo Transparentes basados en AZO, ATO y TiO₂	117
8.1. Aproximación experimental	118
8.2. Resultados	118
8.2.1. AZO/ATO	119
8.2.2. ATO/TiO ₂	124
9. Electrodo de ATO como sustratos	131
9.1. Aproximación Experimental	132
9.2. Resultados	132
IV Conclusiones	139
V Apéndices	145
A. Publicaciones y Contribuciones a Congresos	147
A.1. Publicaciones internacionales	147
A.2. Contribuciones a congresos internacionales	147

VI Bibliografía	149
------------------------	------------

Bibliografía	151
---------------------	------------

Parte I

Introducción y Conceptos Básicos

Capítulo 1

Introducción

1.1. El desafío energético

El premio Nobel de química Richard E. Smalley confeccionó, durante la última etapa de su vida, la lista de los diez problemas principales a los que, según su criterio, se deberá enfrentar la humanidad en los próximos 50 años [1]:

- Necesidad de mayor suministro energético.
- Escasez de agua potable.
- Escasez de alimentos.
- Deterioro del medio ambiente; contaminación.
- Pobreza extrema.
- Terrorismo y guerras.
- Enfermedades.
- Acceso a la educación.
- Regímenes políticos totalitarios, dictaduras.
- Aumento de la población mundial.

La energía se sitúa en cabeza porque, según Smalley, es solución y problema a la vez. Por una parte posibilita el desarrollo, pero a menudo la actividad que implica conseguirla causa daños en el medio ambiente y es nociva para la salud del hombre. La energía es la base de la prosperidad económica de cualquier sociedad, por tanto el primero de los retos es generarla de manera limpia y barata, de forma que sea accesible para todos. Una vez cumplido este objetivo podremos abordar el resto de problemas que le siguen en la lista: disponiendo de energía se puede conseguir, mediante plantas potabilizadoras y/o desaladoras, agua potable para todo

el mundo, siendo además posible su bombeo hasta el lugar donde se necesite. Una vez que dispongamos de agua potable en abundancia y de energía para la síntesis de fertilizantes, recolección de cosechas, empaquetado y distribución de alimentos, etc. podremos erradicar el hambre y la pobreza extrema, uno de los Objetivos de Desarrollo del Milenio propuestos por la ONU (<http://www.un.org/millenniumgoals/>).

La solución no consiste en aumentar el consumo de combustibles fósiles, independientemente de si existen o no suficientes reservas. Muy al contrario, las preocupaciones de las actuales políticas energéticas se centran en minimizar el impacto en el medio ambiente. Además, se debe tener en cuenta que los servicios actuales de suministro de energía no son accesibles a todo el mundo, con las implicaciones políticas y éticas que esto conlleva. Por si fuera poco, solemos olvidar que los grandes consumidores de energía del futuro serán los actuales países pobres. La pobreza es uno de los mayores problemas del mundo y para aliviarla se necesita energía. En el año 2050 la población del planeta será de unos diez mil millones de personas, todas ellas deberán tener acceso a energía limpia y barata. Para afrontar este reto se requerirán importantes desarrollos tecnológicos, tanto en el campo de las fuentes de energía no basadas en combustibles fósiles, como en el ahorro y la eficiencia energética. Es aquí donde entran en juego los óxidos conductores transparentes (OCTs).

1.2. OCTs y el desafío energético

La mayor parte de los materiales conductores son opacos y la mayor parte de los sólidos transparentes son aislantes. Las propiedades de conducción eléctrica y transparencia en un sólido conviven en unos pocos sistemas. Los OCTs son algunos de estos materiales que combinan una conductividad eléctrica cercana a la de un metal junto con una alta transparencia en el visible y alta reflectancia en el infrarrojo. Esto los convierte en materiales muy versátiles en el campo de la energía solar, donde juegan un importante papel tanto en la generación como en el ahorro energético [2].

En general los OCTs son una parte esencial de aquellos dispositivos que requieren un contacto eléctrico transparente en su superficie como, por ejemplo, las nuevas generaciones de células solares, las pantallas planas (televisores de alta definición HDTVs, pantallas de cristales líquidos, de plasma, leds orgánicos OLED), dispositivos optoelectrónicos, ventanas inteligentes y más recientemente transistores. El reciente incremento de la demanda de estos dispositivos justifica el aumento que ha experimentado el número de publicaciones y de grupos de investigación activos dedicados al estudio de los OCTs.

1.2.1. OCTs en fotovoltaica

Los dispositivos fotovoltaicos pueden clasificarse según se basen en monocristales o policristales de silicio (*Primera Generación*), dispositivos en lámina delgada (*Segunda Generación*),

polímeros, nanoestructuras y otros materiales (*Tercera Generación*).

La importancia de los dispositivos de *Primera Generación* dentro del mercado energético se ve limitada por el precio significativamente alto de la oblea de silicio. Como alternativa surgen las células en lámina delgada (*Segunda Generación*), cuya estrategia se basa en reducir la cantidad de material utilizado disminuyendo así el coste por unidad de área. En los últimos años tecnologías fotovoltaicas, cuya estrategia consiste en obtener una buena eficiencia en términos de coste por potencia generada, surgen como una alternativa a los dispositivos fotovoltaicos convencionales. Éstos son, por ejemplo, las células poliméricas, nanoestructuradas o sensibilizadas con colorante (también conocidas como células de Grätzel).

Los OCTs son utilizados como electrodos en muchos dispositivos fotovoltaicos en lámina delgada, tanto en los basados en silicio como los basados en CuInGaSe_2 (*CIGS*) o en CdTe . Además constituyen una parte fundamental de los nuevos conceptos emergentes de *Tercera Generación*. Para que un material sea adecuado como electrodo frontal de un dispositivo fotovoltaico, además de ser un buen conductor de la electricidad, debe ser transparente en la región visible del espectro. Transparencia en el visible y buena conductividad son las dos características comunes que, por definición, debe cumplir todo OCT sea cual sea la aplicación que se le quiera dar. Sin embargo, que sea un material respetuoso con el medio ambiente y que pueda producirse fácilmente a nivel industrial a un bajo coste es también deseable. Además distintas especificaciones pueden ser necesarias dependiendo del dispositivo en concreto en el que se vaya a utilizar. Algunas de estas pueden ser, por ejemplo: estabilidad bajo procesos a alta temperatura, ciertas propiedades electroquímicas o estructurales, posibilidad de ser depositado a baja temperatura, etc. Por otra parte la función trabajo (W_f) ha de ser tenida en cuenta a la hora de buscar aplicaciones en algunos dispositivos. De hecho, la combinación de transparencia en el visible y conducción eléctrica ocurre otros sistemas tales como láminas metálicas extremadamente finas o ciertos polímeros orgánicos. Sin embargo la posición de las bandas y W_f favorece el uso de los OCTs como electrodos en dispositivos fotovoltaicos.

En la Tabla 1.1 se muestran los OCTs típicos más usados en distintos tipos de células según [3, 4]. Como se puede comprobar los más usuales son el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), el óxido de indio dopado con estaño (ITO) y el óxido de estaño dopado con flúor (FTO). Como veremos, los requerimientos técnicos de cada dispositivo justifican la elección del OCT empleado en cada uno de ellos.

Células solares en lámina delgada basadas en silicio

La célula de heterounión *HIT* consiste en la unión de una película de silicio cristalino (c-Si) dopado tipo n con una capa delgada de silicio amorfo (a-Si) dopado tipo p [5], tal y como se muestra en la Figura 1.1(a). El contacto posterior es un metal, usualmente aluminio, mientras que el electrodo frontal consiste en un OCT cubierto por una malla metálica. El OCT debe ser depositado a baja temperatura dado que estabilidad térmica de la estructura

Dispositivo	OCT	Dopado
Silicio amorfo <i>a</i> -Si	SnO ₂	F, Sb
Silicio microcristalino μc -Si	In ₂ O ₃	Sn
Célula de heterounión <i>HIT</i>	ZnO	Al, In, Ga
Cu(In,Ga)Se ₂	In ₂ O ₃	Sn
	ZnO	Al, In, Ga
CdTe	SnO ₂	F, Sb
	Cd ₂ SnO ₄	–
Célula de Grätzel (DSSC)	TiO ₂	–
	SnO ₂	F, Sb
	In ₂ O ₃	Sn
Orgánicas	$W_f \uparrow$	–

Tabla 1.1: OCTs más comunes usados en dispositivos fotovoltaicos según Refs. [3, 4]

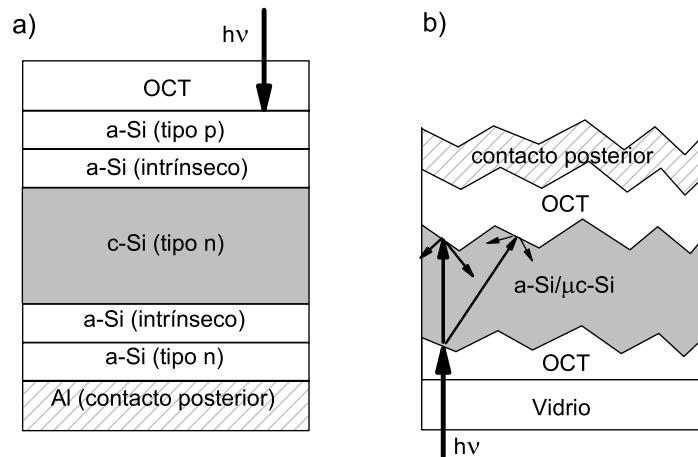


Figura 1.1: Configuración típica para a) Célula de heterounión con una lámina delgada intrínseca (*HIT*) según Sanyo (<http://us.sanyo.com/Solar/SANYO-HIT-Technology>) y b) célula de *a*-Si *pin*

a-Si/c-Si es limitada [6]. Además, dado que se trata de un dispositivo que busca una eficiencia alta relegando a un segundo plano su coste de producción, el OCT debe ser lo más conductor y transparente posible. Usualmente se elige ITO (a pesar de su elevado coste), ya que se trata de un OCT con buenas propiedades ópticas y eléctricas. Sin embargo las mejores propiedades del ITO se alcanzan después de un depósito a temperaturas superiores a 200°C, lo que causaría daños en la unión a-Si/c-Si. En consecuencia, aunque sus propiedades eléctricas no son tan buenas, se contemplan otras alternativas como el AZO o el IZO (óxido de zinc dopado con indio) que pueden ser depositados a temperaturas más bajas [7].

Las células solares de silicio amorfo (a-Si) y silicio microcristalino (μc -Si) usualmente utilizan OCTs como contacto frontal y posterior. En la Figura 1.1(b) se muestra de manera esquemática la estructura de una célula *pin* donde *a-Si* es dopado tipo n, μc -Si es dopado tipo p y entre las dos se sitúa una lámina intermedia intrínseca *i* - μc -Si. Como se puede observar, en este dispositivo los OCTs actúan como contactos frontal y posterior. En la disposición en la cual la luz incide sobre el absorbente a través del sustrato de vidrio (configuración *superestrato*) como es este caso, el proceso de fabricación comienza desde la parte frontal de la célula a la parte posterior, es decir el primer paso es el depósito de un OCT sobre el sustrato de vidrio seguido por el depósito de la unión a-Si/ μc -Si y el depósito del contacto posterior OCT/metal. Por tanto, el OCT frontal debe ser lo suficientemente robusto como para resistir los siguientes pasos que completan la fabricación del dispositivo. Es por esto que el uso de materiales basados en ZnO, tales como el AZO, queda descartado debido a su pobre estabilidad térmica; de igual forma conviene evitar el uso de OCTs que contengan In, ya que el objetivo de las células de lámina delgada es reducir costes de producción. Los OCTs basados en SnO₂ tales como el ATO o el FTO pueden ser adecuados como contacto frontal ya que presentan una buena estabilidad térmica. En cambio en el caso del contacto posterior, los OCTs tales como el ZnO dopado con aluminio (AZO) o con galio (GZO) pueden ser adecuados ya que pueden ser depositados a temperatura ambiente preservando las propiedades del absorbente.

Por otra parte es importante que ambos electrodos puedan ser texturados con facilidad. La difusión de la luz mediante un texturado adecuado de los OCTs conllevará un aumento de la trayectoria de los fotones a través del absorbente (Figura 1.1b). Esto permitirá disminuir el espesor del dispositivo reduciendo su coste.

Células de CIGS y CdTe en lámina delgada

La Figura 1.2(a) muestra de manera esquemática la estructura de una célula de CIGS. En esta disposición, conocida como *sustrato*, una capa de CdS se deposita a temperatura ambiente, típicamente por baño químico, sobre la lámina de CIGS para formar la unión p-n. El CIGS es un material muy complejo, inestable a alta temperatura y susceptible a procesos de difusión. Por tanto, si queremos preservar sus propiedades, el OCT que actúa de contacto frontal debe ser depositado a temperaturas bajas, por ello se suelen emplear

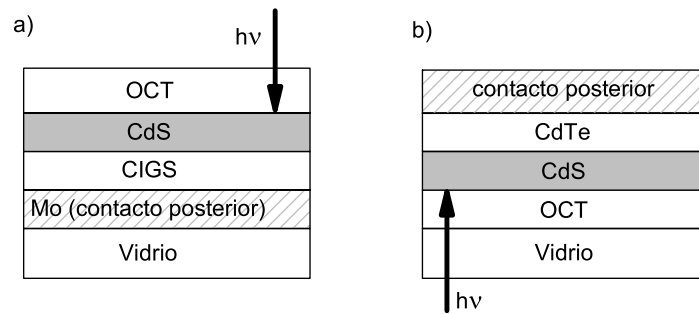


Figura 1.2: Estructuras esquemáticas típicas de células solares basadas en a) CIGS y b) CdTe

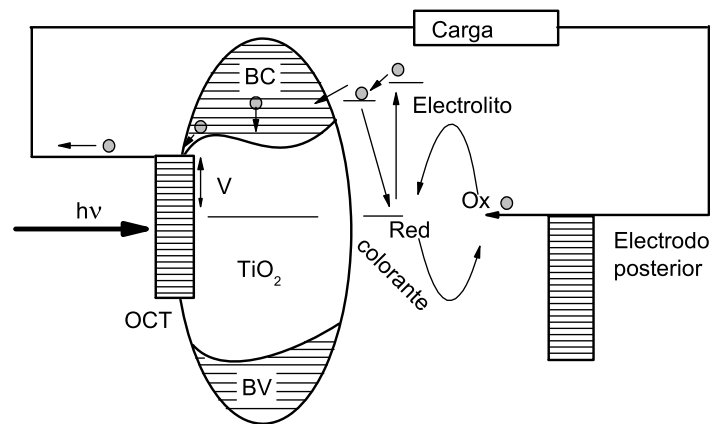


Figura 1.3: Esquema de funcionamiento de una Célula de Grätzel

materiales basados en ZnO. Por otra parte, tal y como podemos ver en la Figura 1.2b), las células de CdTe tienen la configuración superestrato, inversa a la del CIGS. En ellas el OCT debe ser capaz de soportar las temperaturas altas que se alcanzan durante el depósito del absorbente. La buena estabilidad térmica del ATO y el FTO los hacen adecuados para este tipo de dispositivos.

Células de Grätzel y orgánicas

En la Figura 1.3 se representa esquemáticamente el funcionamiento de una célula sensibilizada con colorante o célula de Grätzel [8]. En estos dispositivos el fotoánodo consiste en una lámina de TiO_2 (anatasa) que actúa como soporte sobre el cual las moléculas de colorante son embebidas. Los fotones con energía suficiente excitan electrones en el colorante, los cuales son inyectados en la banda de conducción del TiO_2 de donde pasan al OCT. El colorante, que ha perdido un electrón, oxidará un mediador disuelto en el electrolito. Este mediador, típicamente (I^-/I_3^-), será reducido en el cátodo por los electrones que circulan a través del circuito externo. Como podemos observar, la disposición de las bandas del OCT es crucial en este tipo de dispositivos. El OCT más usado como contacto frontal es el FTO, sin embargo

el ITO es usado en raras ocasiones, ya que una de las metas de las células de Grätzel es conseguir un bajo coste de producción.

Las células orgánicas más simples consisten en un absorbente orgánico situado entre dos electrodos. Cuando el absorbente es excitado convenientemente en él se producen pares electrón-hueco. La diferencia entre la función trabajo de los electrodos es crucial para la separación de carga y de ella dependerá la tensión en circuito abierto del dispositivo [9]. Este tipo de células han sido desarrolladas usando como electrodos los OCTs comunes. Sin embargo, para optimizar su comportamiento se requeriría nuevos materiales conductores transparentes con una función trabajo (W_f) superior a la de los OCTs convencionales [3].

1.2.2. OCTs, ventanas de baja emitancia y control solar

Los recubrimientos de baja emitancia (*Low-E*) y de control solar (*Solar Control*) son los principales tipos de recubrimientos en lámina delgada utilizados en ventanas para mejorar su eficiencia energética [2]. En ambos casos, OCTs como el ITO, el AZO o el FTO pueden usarse para su fabricación.

El recubrimiento ideal de baja emitancia debe cumplir las siguientes características:

- $T(\lambda) = 1$ para $0,4 < \lambda < 3\mu m$
- $R(\lambda) = 1$ para $3 < \lambda < 50\mu m$

Mientras que un recubrimiento de *solar control* será aquel que cumple:

- $T(\lambda) = 1$ para $0,4 < \lambda < 0,7\mu m$
- $R(\lambda) = 1$ para $0,7 < \lambda < 50\mu m$

Los recubrimientos de baja emitancia son comunes en los climas fríos, permiten el paso del calor y la luz solar mientras que mantienen el calor en el interior de la vivienda. Estos recubrimientos suelen depositarse en la cara interior de la ventana. Los recubrimientos de *solar control*, por el contrario, se emplean en regiones cálidas, ya que bloquean el máximo del calor que llega del sol mientras que dejan pasar la luz visible. Estos recubrimientos suelen depositarse en la cara exterior de la ventana.

1.2.3. Ventanas inteligentes basadas en materiales cromogénicos

Las ventanas inteligentes o *smart windows* son otra clase de ventanas energéticamente eficientes. Estos dispositivos no ofrecen un comportamiento estático como el de los descritos en la sección anterior. Por el contrario, sus propiedades ópticas pueden ser reguladas a voluntad. Existen diferentes tipos de ventanas inteligentes, pero las principales se basan en materiales cromogénicos.

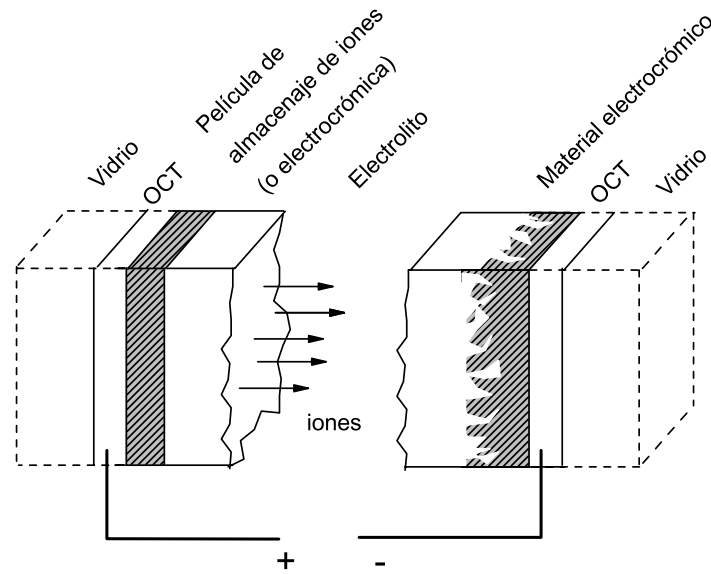


Figura 1.4: Diseño básico de un dispositivo electrocrómico.

Un material cromogénico es aquel que exhibe un cambio de color como respuesta a un determinado estímulo exterior. Dicho estímulo puede ser una corriente eléctrica o un voltaje (material electrocrómico), un cambio de temperatura (material termocrómico), luz incidente (fotocrómico) o la exposición a ciertos gases que se adhieren en su superficie, etc. Los dispositivos electrocrómicos se componen de cinco capas y, como se ilustra en la Figura 1.4, los OCTs se emplean como electrodos transparentes en ellos. El cambio de color se produce cuando, al aplicar un campo eléctrico externo, los iones se desplazan hacia dentro o hacia fuera del material electrocrómico. Solamente es necesario aplicar el campo eléctrico para producir el cambio de color, el dispositivo puede mantener sus nuevas propiedades ópticas al menos durante días sin que sea necesario mantener aplicada una diferencia de potencial. Actualmente existen dispositivos comerciales electrocrómicos aplicados en ventanas y en cascos para motocicletas [10].

Capítulo 2

OCTS: Conceptos básicos

2.1. Luz y materia

Cuando la radiación electromagnética incide sobre un material, una parte puede ser transmitida, otra reflejada y una tercera absorbida. La conservación de la energía nos lleva a considerar, para cada longitud de onda λ [2]:

$$T(\lambda) + R(\lambda) + A(\lambda) = 1 \quad (2.1)$$

Donde T, R y A son la transmitancia, reflectancia y absorptancia respectivamente.

En la Figura 2.1 se muestran las típicas curvas de T, R y A en el rango $300 \text{ nm} \leq \lambda \leq 1800 \text{ nm}$ para un OCT cualquiera depositado en lámina delgada sobre vidrio. Estas curvas han sido obtenidas para una lámina de ITO, sin embargo son representativas para el conjunto de OCTs convencionales. En primer lugar podemos observar que el material es altamente transparente ($\approx 80\%$) en la porción visible del espectro (de 400 a 800 nm). En esta región se observan oscilaciones, tanto en el espectro de transmisión como en el de reflexión, producidas por efectos de interferencia de la luz en el sistema lámina-sustrato.

El corte abrupto en la transmisión, en longitudes de onda cercanas a los 300 nm, se debe a las excitaciones fundamentales de los electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción a través de la banda prohibida o *gap*. Por el contrario, el decrecimiento gradual observado en la transmisión a longitudes de onda larga, seguido por un aumento en la reflexión, se debe a las oscilaciones de los electrones libres denominadas *oscilaciones del plasma*. El comportamiento de estos electrones, como veremos a continuación, puede describirse de manera adecuada mediante el *Modelo de Drude*. En esta región, el máximo de la absorptancia tiene lugar en una longitud de onda conocida como *longitud de onda del plasma*, λ_p . Como veremos, λ_p depende de la concentración de portadores libres N , según $\lambda_p \propto 1/\sqrt{N}$, de manera que para una concentración de portadores alta la transmisión en el infrarrojo (incluso en el visible) se verá afectada. Para explicar en detalle el comportamiento de los OCTs, resumido en la Figura 2.1, el punto de partida es el estudio de la interacción luz-materia tal y como

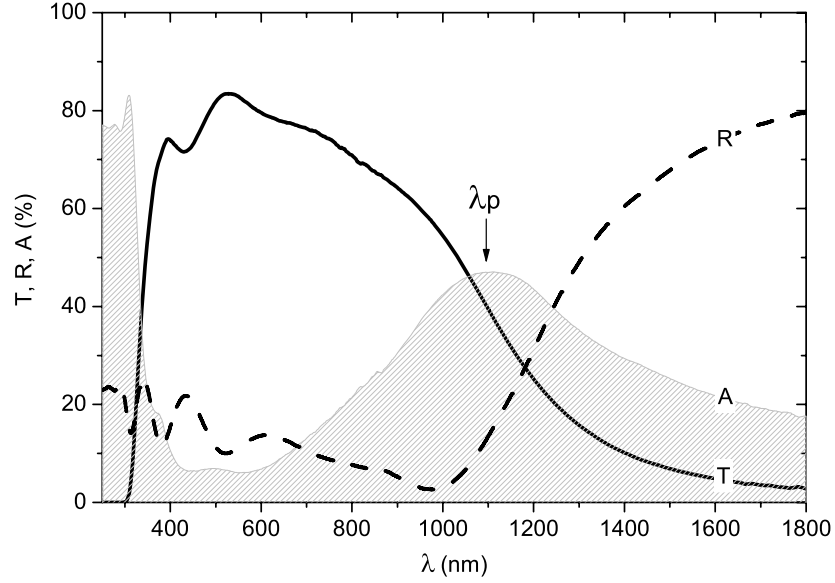


Figura 2.1: Transmisión, reflexión y absorción típicas para un OCT (en este caso ITO) depositado en lámina delgada sobre vidrio

puede encontrarse en la bibliografía [11, 12].

2.2. Modelo de Drude

La respuesta de las cargas libres de un material a una perturbación electromagnética puede describirse mediante el *Modelo de Drude*. Este modelo supone que el material está formado por un *gas de electrones* y por iones positivos situados en posiciones fijas.

Supongamos que una onda electromagnética plana se propaga en la dirección \vec{u}_y dentro de un medio cuyo índice de refracción es $\tilde{n} = n_R - in_I$:

$$\vec{E} = \vec{E}_0 \exp(-\omega n_I y/c) \cos(\omega(t - n_R y/c)) \quad (2.2)$$

La perturbación electromagnética avanza, por tanto, con una velocidad c/n_R , siendo c la velocidad de la luz en el vacío. A medida que la onda progresa en el medio su amplitud $E_0 \exp(-\omega n_I y/c)$ decrece exponencialmente según n_I/c . Teniendo en cuenta que la irradiancia I es proporcional al cuadrado de la amplitud, entonces:

$$I(y) = I_0 \exp(-\alpha y) \quad (2.3)$$

donde I_0 es la irradiancia en la interfaz y $\alpha = 2\omega n_I/c$ recibe el nombre de *coeficiente de atenuación*. Entonces $1/\alpha$ puede entenderse como la profundidad de penetración, esto es, la profundidad en la que la densidad del flujo de energía se reduce un factor $1/e$. Por tanto, para que un material sea transparente, la profundidad de penetración debe ser grande en

comparación con su grosor. En el caso de los metales el valor de $1/\alpha$ es excesivamente pequeño (menor que un nanómetro en el ultravioleta y del orden de unos pocos nanómetros en el infrarrojo). Esto explica por qué los metales son opacos pero pueden volverse parcialmente transparentes cuando se depositan en películas extremadamente delgadas. Por otra parte, la alta reflectancia de los metales se debe a que la onda incidente no puede penetrar de manera efectiva en ellos, siendo la energía total disipada pequeña. En su lugar, la mayor parte de la energía que llega reaparece en la onda reflejada.

El aumento de la absorción en el infrarrojo en un metal u OCT, como se observa en la Figura 2.1, se debe al incremento de n_I . Este aumento está causado por la nube de cargas libres: podemos suponer que, cuando un campo electromagnético perturbe dicha nube electrónica aparecerá una fuerza neta \vec{F}_r que tratará de restablecer el equilibrio del sistema. Supongamos además que \vec{F}_r es lineal con el desplazamiento x respecto de la posición de equilibrio, esto es $\vec{F}_r = -Kx\vec{u}_x$. Una vez que el electrón ha sido perturbado, oscilará con una frecuencia $\omega_0 = \sqrt{K/m_e}$. Además, cuando una onda armónica de frecuencia ω y campo electromagnético asociado $\vec{E}(t)$ incide sobre un medio isótropo, la fuerza \vec{F}_E ejercida en la dirección \vec{u}_x sobre un electrón de carga q_e es:

$$F_E = q_e E_0 \cos \omega t \quad (2.4)$$

Una vez que la perturbación desaparece, el sistema volverá al equilibrio en un tiempo τ , conocido como *tiempo de relajación*. Se puede entender τ como el tiempo entre una colisión y otra de los electrones con otros elementos de la red. Esta situación se representa mediante la fuerza resistente o de fricción, que depende de τ y de la velocidad del electrón:

$$F_f = -\frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} \quad (2.5)$$

por tanto la ecuación del movimiento será:

$$q_e E_0 \cos \omega t - m_e \omega_0^2 x - \frac{1}{\tau} \frac{dx}{dt} = m_e \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (2.6)$$

por simplicidad reescribimos la Ecuación 2.6 en función de γ , siendo $\gamma = \frac{1}{\tau m_e}$:

$$\frac{q_e E_0}{m_e} \cos \omega t = \omega_0^2 x + \gamma \frac{dx}{dt} + \frac{d^2 x}{dt^2} \quad (2.7)$$

Debemos resolver la Ecuación 2.7 para comprender como las cargas libres afectan al comportamiento óptico de un material. Ésta es la ecuación de un oscilador amortiguado forzado, cuya solución puede encontrarse en cualquier libro de vibraciones y ondas [13]. Si empleamos el método del exponente complejo [13], la Ecuación 2.7 puede reescribirse como:

$$\frac{d^2 z}{dt^2} + \gamma \frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = \frac{q_e E_0}{m_e} e^{-j\omega t} \quad (2.8)$$

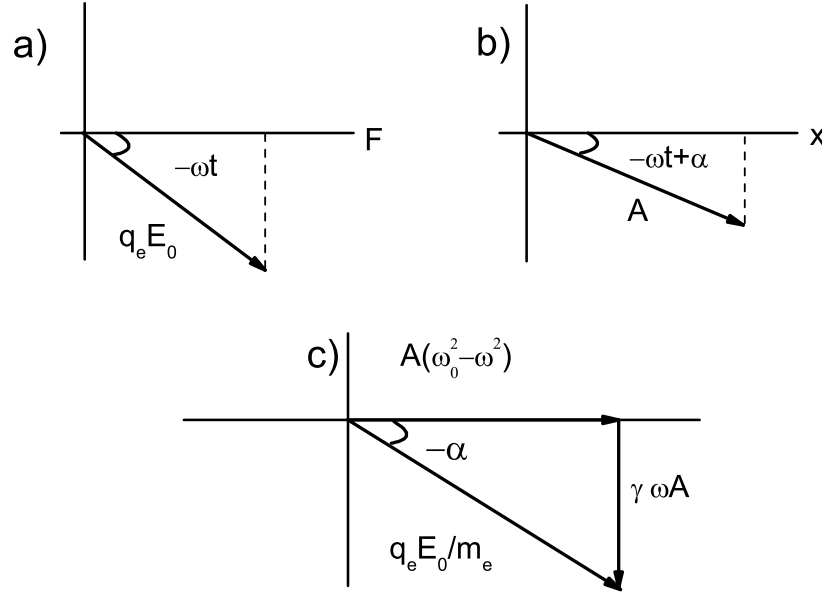


Figura 2.2: Resolución gráfica de la Ecuación 2.7.

Lo que hemos hecho es considerar la fuerza impulsora como la proyección del eje x de un vector rotatorio $q_e \vec{E}_0 e^{j\omega t} = q_e \vec{E}$, tal y como se representa en la figura 2.2(a). Siguiendo este razonamiento, la solución será la proyección de un vector \vec{z} que girará a la misma frecuencia ω pero con un desfase α , Figura 2.2.b):

$$z = A e^{-j(\omega t - \alpha)} \quad (2.9)$$

Por tanto, el desplazamiento relativo del electrón frente al núcleo positivo $x(t)$ vendrá dado por la parte real de z , esto es, $x = \Re(z)$. Obsérvese que hemos supuesto una solución estacionaria que oscila con la misma frecuencia que el campo eléctrico, pero retrasada una fase α . Sustituyendo la Ecuación 2.9 sobre la Ecuación 2.8 obtendremos:

$$(\omega_0^2 - \omega^2)A - j\gamma\omega A = \frac{q_e E_0}{m_e} e^{-j\alpha} \quad (2.10)$$

La Ecuación 2.10 puede resolverse fácilmente de manera geométrica como se puede apreciar en la figura 2.2(c). Los valores que se obtienen para la amplitud y la fase son los siguientes:

$$A(\omega) = \frac{q_e E_0 / m_e}{[(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\gamma\omega)^2]^{1/2}} \quad (2.11)$$

$$\tan \alpha(\omega) = \frac{\gamma\omega}{\omega_0^2 - \omega^2}$$

El ángulo α representa el desfase entre el campo eléctrico y los electrones. Tal y como se describe en la Ecuación 2.11, el desfase aumenta de forma continua desde 0° (para $\omega = 0$)

hasta 180° (para $\omega \rightarrow \infty$). Por tanto, si ω es lo suficientemente pequeña los electrones radiarán trenes de onda que se opondrán a la perturbación creada por el campo eléctrico. Otro par de ecuaciones que nos resultarán útiles, y que pueden deducirse a partir de la figura 2.2(c), son

$$\begin{aligned}\cos \alpha &= \frac{Am_e(\omega_0^2 - \omega^2)}{q_e E_0} \\ \sin \alpha &= \frac{Am_e \gamma \omega}{q_e E_0}\end{aligned}\tag{2.12}$$

Tomamos la Ecuación 2.9, la expandimos mediante la fórmula de Euler para la exponencial compleja. Sustituyendo los valores obtenidos en el conjunto de Ecuaciones 2.11 y 2.12 obtenemos:

$$\vec{z} = \frac{q_e \vec{E} / m_e}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega/\tau}\tag{2.13}$$

A partir de la posición \vec{z} podemos calcular la velocidad \vec{v} y la densidad de corriente \vec{J} :

$$\vec{v} = \frac{d\vec{x}}{dt} = \frac{-i\omega q_e \vec{E} / m_e}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega/\tau}\tag{2.14}$$

$$\vec{J} = Nq_e v = \frac{-i\omega Nq_e^2 \vec{E} / m_e}{(\omega_0^2 - \omega^2) - i\omega/\tau}\tag{2.15}$$

Siendo N la concentración de portadores. La Ecuación 2.15 nos permite obtener la conductividad σ :

$$\sigma = \frac{\vec{J}}{\vec{E}} = \frac{Nq_e^2}{m_e} \left\{ \frac{-i(\omega_0^2 - \omega^2) + \omega/\tau}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + (\omega/\tau)^2} \right\}\tag{2.16}$$

Si consideramos que en un OCT la fuerza que une los electrones al núcleo es cero o muy pequeña (electrones libres), la frecuencia de oscilación de éstos puede considerarse muy pequeña frente a las frecuencias del visible e infrarrojo. Aproximando $\omega_0 \approx 0$ en la Ecuación 2.16 obtenemos:

$$\sigma = \frac{Nq_e^2}{m_e} \left\{ \frac{i\omega\tau^2 + \tau}{1 + \omega^2\tau^2} \right\}\tag{2.17}$$

Separando la Ecuación 2.17 en parte real e imaginaria siendo $\sigma = \sigma_R + i\sigma_I$, tenemos:

$$\sigma_R = \frac{Nq_e^2\tau}{m_e(1 + \omega^2\tau^2)}\tag{2.18}$$

y

$$\sigma_I = \frac{Nq_e^2\omega\tau^2}{m_e(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (2.19)$$

la conductividad d.c. σ_0 será, por tanto:

$$\sigma_0 = \frac{Nq_e^2\tau}{m_e} \quad (2.20)$$

haciendo uso de la expresión 2.20 en las Ecuaciones 2.18 y 2.19 tenemos:

$$\sigma_R = \frac{\sigma_0}{(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (2.21)$$

y

$$\sigma_I = \frac{\sigma_0\omega\tau}{(1 + \omega^2\tau^2)} \quad (2.22)$$

Por otra parte la función dieléctrica $\varepsilon(\omega)$ puede expresarse como una suma de la contribución de los electrones de valencia (VE), los electrones libres (FE) y fonones (PH):

$$\varepsilon(\omega) = 1 + \chi^{VE} + \chi^{FE} + \chi^{PH} \quad (2.23)$$

donde χ es la susceptibilidad debida a cada contribución. Si nos alejamos del *gap* del semiconductor y consideramos temperatura ambiente podemos escribir[14]:

$$\varepsilon(\omega) = \varepsilon_\infty + \chi^{FE} \quad (2.24)$$

donde ε_∞ es la constante dieléctrica a altas frecuencias. La susceptibilidad debida a los electrones libres puede a su vez ser relacionada con la conductividad según:

$$\chi^{FE}(\omega) = \frac{i\sigma}{\varepsilon_0\omega} \quad (2.25)$$

A partir de las Ecuaciones 2.24 y 2.25 podemos obtener la parte real e imaginaria de la permitividad dieléctrica $\varepsilon(\omega) = \varepsilon_R + i\varepsilon_I$:

$$\varepsilon_R = \varepsilon_\infty - \frac{\sigma_0\tau}{\varepsilon_0} \left\{ \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \right\} \quad (2.26)$$

$$\varepsilon_I = \frac{\sigma_0}{\varepsilon_0\omega} \left\{ \frac{1}{1 + \omega^2\tau^2} \right\} \quad (2.27)$$

Es importante observar que existe un valor de ω para el que la parte real de la permitividad dieléctrica, Ecuación 2.26, se hace cero. A este valor se le conoce como frecuencia del plasma ω_p . Imponiendo que $\varepsilon_R(\omega_p) = 0$ tendremos:

$$\varepsilon_\infty - \frac{\sigma_0 \tau}{\varepsilon_0} \left\{ \frac{1}{1 + \omega_p^2 \tau^2} \right\} = 0 \quad (2.28)$$

Si tenemos en cuenta que para un OCT se cumple la condición $\omega_p^2 \tau^2 \gg 1$ [15] podemos escribir:

$$\omega_p = \sqrt{\frac{\sigma_0}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty \tau}} = \sqrt{\frac{N q_e^2}{\varepsilon_0 \varepsilon_\infty m_e}} \quad (2.29)$$

La Ecuación 2.29 muestra que, en una buena aproximación, ω_p depende de la concentración de portadores pero no del tiempo de relajación. De igual manera, la aproximación $\omega_p^2 \tau^2 \gg 1$ resulta de utilidad para reescribir las Ecuaciones 2.26 y 2.27 en una forma más sencilla:

$$\varepsilon_R = \varepsilon_\infty - \frac{N q_e^2}{\varepsilon_0 m_e \omega^2} \quad (2.30)$$

$$\varepsilon_I = \frac{N q_e^2}{\varepsilon_0 m_e \omega^3 \tau} \quad (2.31)$$

A partir de las Ecuaciones 2.30 y 2.31 podemos calcular la ecuación de dispersión del medio $\tilde{n} = n_R - i n_I$:

$$\varepsilon_R(\omega) = n_R^2(\omega) - n_I^2(\omega) \quad (2.32)$$

$$\varepsilon_I(\omega) = 2n_R(\omega)n_I(\omega)$$

Imponiendo las Ecuaciones 2.30 y 2.31 sobre 2.32 tendremos:

$$n_R(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} [\varepsilon_R^2 + \varepsilon_I^2]^{1/2} + \frac{\varepsilon_R}{2}} \quad (2.33)$$

$$n_I(\omega) = \sqrt{\frac{1}{2} [\varepsilon_R^2 + \varepsilon_I^2]^{1/2} - \frac{\varepsilon_R}{2}}$$

Una vez obtenida la ecuación de dispersión, podemos comprobar si el modelo descrito anteriormente funciona para un OCT cualquiera, por ejemplo para el óxido de estaño dopado con antimonio (ATO). Hay que tener en cuenta que usualmente un OCT se deposita en lámina delgada sobre un sustrato transparente, en nuestro caso vidrio. De la lámina delgada conocemos su espesor d , su concentración de portadores libres N así como la conductividad D.C. σ_0 . Consideramos $m_e = m_{eff}$, siendo m_{eff} la masa efectiva de los portadores estimada a partir de la relación empírica [16]:

$$m_c^* = [0,3 + 0,06192 \times f^{2/5}] m_0 \quad (2.34)$$

donde m_0 es la masa del electrón y f se relaciona con la concentración de portadores (N)

dada en cm^{-3} según:

$$N = f \times 10^{20}$$

Si suponemos $\varepsilon_\infty = 4$ para el ATO [17] y el índice de refracción del vidrio $n_s = 1,52$, entonces con todo esto podemos calcular la figura de transmitancia de nuestra película delgada a partir de las Ecuaciones de Swanepoel [18] que, al fin y al cabo, son las Ecuaciones de Fresnel aplicadas a una lámina delgada sobre un substrato transparente [12]:

$$T = \frac{A\kappa}{B - C\kappa + D\kappa^2} \quad (2.35)$$

donde:

$$A = 16n_s(n_R^2 + n_I^2)$$

$$B = [(n_R + 1)^2 + n_I^2][(n_R + 1)(n_R + n_s^2) + n_I^2]$$

$$C = 2[(n_R^2 - 1 + n_I^2)(n_R^2 - n_s^2 + n_I^2) - 2n_I^2(n_s^2 + 1)] \cos \psi - 2n_I[2(n_R^2 - n_s^2 + n_I^2) + (n_s^2 + 1)(n_R^2 - 1 + n_I^2)] \sin \psi$$

$$D = [(n_R - 1)^2 + n_I^2][(n_R - 1)(n_R - n_s^2) + n_I^2]$$

$$\psi = 4\pi n_R d / \lambda$$

$$\kappa = \exp(-\alpha d)$$

$$\alpha = 4\pi n_I / \lambda$$

En la Figura 2.3 se compara la transmitancia teórica, calculada según el Modelo de Drude, con su valor obtenido experimentalmente para una lámina de ATO depositada sobre vidrio. Como se puede observar, este modelo explica correctamente las propiedades ópticas a longitudes de onda largas, sin embargo no contempla la absorción fundamental a través del *gap*. Es por esto que no puede modelar la disminución de la transmitancia en longitudes de onda más cortas (alrededor de los 300 nm).

Haciendo uso de estos cálculos podemos estudiar el efecto que tiene la variación del tiempo de relajación y la concentración de portadores en las propiedades ópticas de los óxidos conductores transparentes. Supongamos un óxido conductor transparente de 400 nm de espesor y $\varepsilon_\infty = 4$, depositado sobre una lámina de vidrio de 3 mm de espesor cuyo índice de refracción es constante e igual a 1,52. Conocida la concentración de los portadores de carga del OCT podemos obtener su masa efectiva a partir la Ecuación 2.34. Si suponemos un tiempo de relajación τ constante e igual a 1,58 fs y variamos la concentración de portadores (Figura 2.4), observamos que el máximo de la curva de absorptancia se desplaza hacia longitudes de onda más cortas y su intensidad es mayor a medida que se incrementa la concentración de portadores. Si por el contrario suponemos una concentración de portadores N constante e igual a $9,30 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ y variamos el tiempo de relajación, Figura 2.5, se observa como la posición del máximo de la curva de absorptancia no depende del tiempo de relajación pero

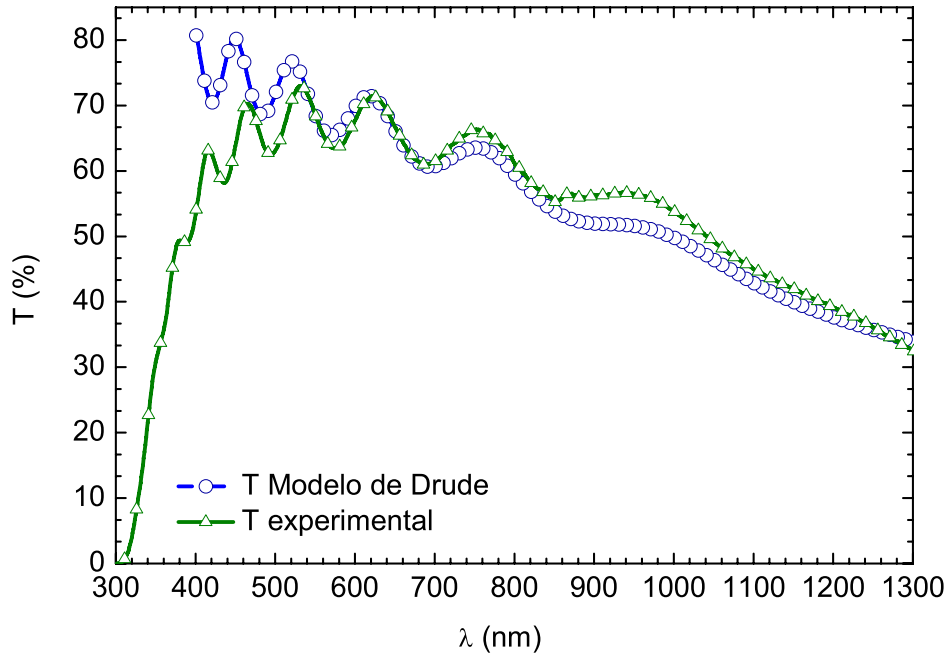


Figura 2.3: Transmitancia teórica (calculada según el Modelo de Drude) y experimental para *ATO* depositado sobre vidrio

su intensidad es menor a medida que éste aumenta. A la vista de estos resultados podemos concluir que es preferible conseguir OCTs con tiempo de relajación grande y, por tanto, una buena movilidad.

2.3. Absorción fundamental a través del *gap*

Como hemos visto en la sección 2.2, los electrones libres presentes en un material, sea éste un metal o un semiconductor, son responsables de fenómenos de absorción óptica en el infrarrojo. En el caso de los semiconductores, como es el caso de los OCTs que aquí nos ocupan, otro proceso de absorción de gran importancia ocurre a longitudes de onda más cortas. Este proceso se corresponde con la excitación de electrones desde la banda de valencia a la de conducción a través de la banda prohibida o *gap*, para lo que se requiere una energía mínima E_g . Como resultado, la respuesta óptica del material es un continuo espectro de intensa absorción a frecuencias por encima de $\omega_g = E_g/\hbar$. Si la radiación electromagnética incidente tiene una frecuencia por debajo de este valor, entonces la energía de sus fotones no será suficiente para excitar electrones, es por esto que dicha radiación no podrá ser absorbida y el material será más o menos transparente. En la mayor parte de los semiconductores el borde de absorción se sitúa en el infrarrojo, sin embargo el amplio *gap* de los OCTs sitúa este borde de absorción en el ultravioleta, haciendo posible que el material sea transparente en el espectro visible.

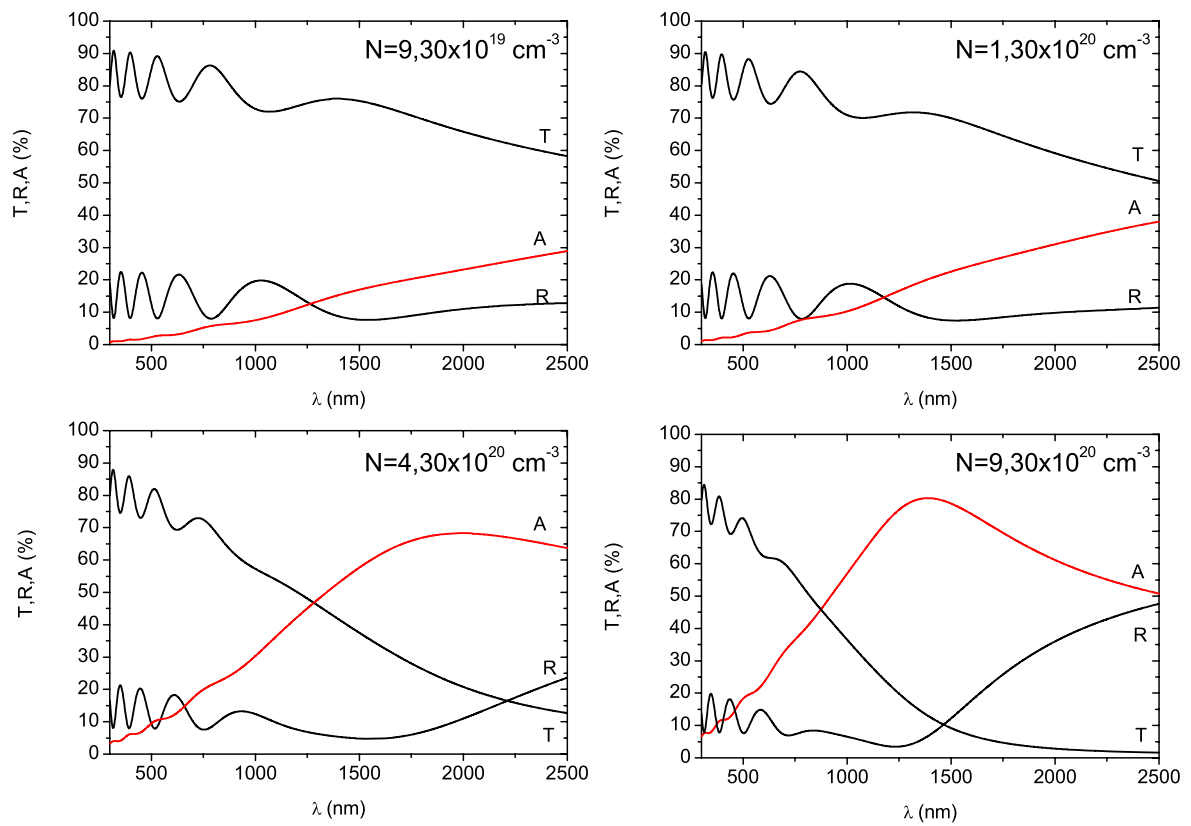


Figura 2.4: Comportamiento óptico en función de la concentración de portadores. El tiempo de relajación τ es considerado constante e igual a 1,58 fs.

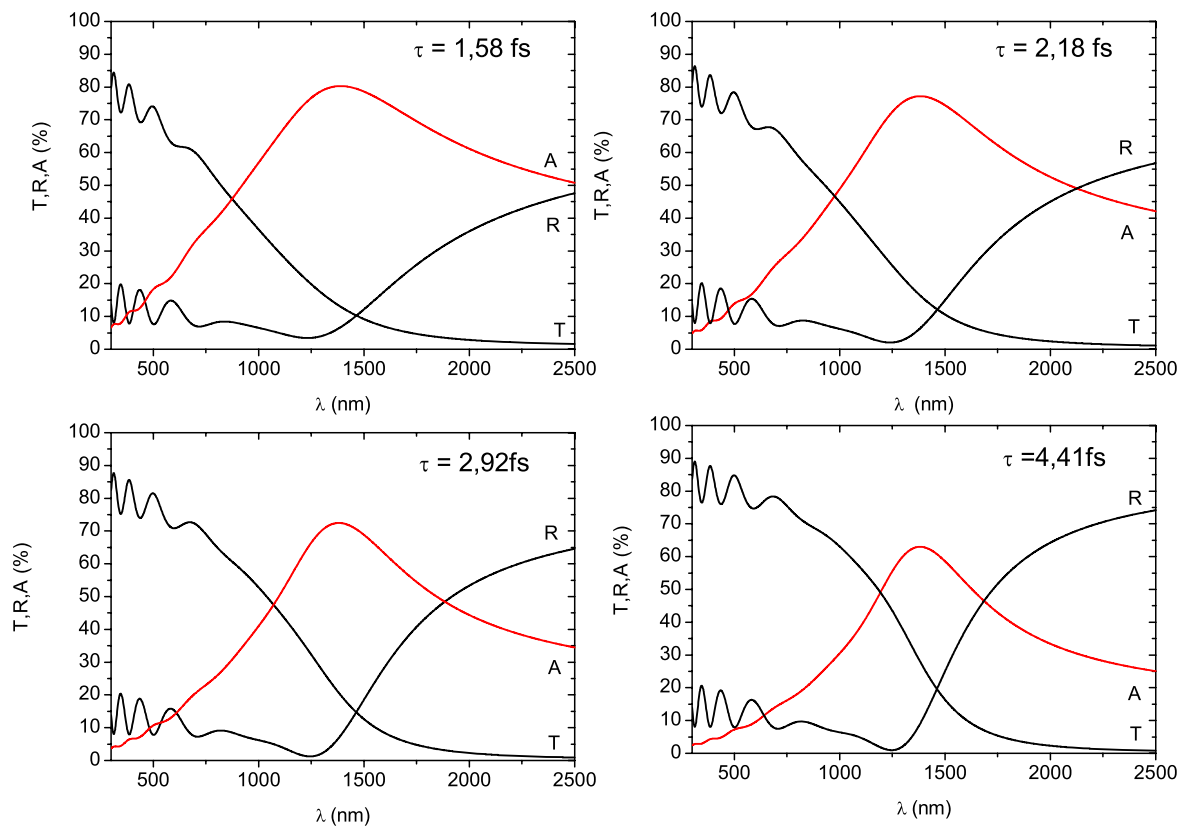


Figura 2.5: Comportamiento óptico en función del tiempo de relajación. Suponemos una concentración de portadores N constante e igual a $9,30 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$.

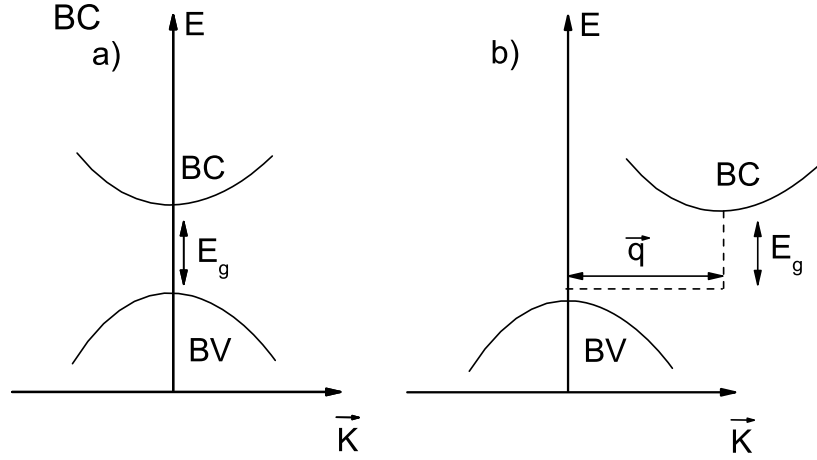


Figura 2.6: Absorción de un fotón vía transición a) directa y b) indirecta. En a) el umbral óptico se encuentra en $\omega = E_g/\hbar$ por el contrario en b) se sitúa en $\omega = E_g/\hbar - \omega(\vec{q})$, ya que es necesaria la absorción de un fonón con vector de onda \vec{q} para conseguir el cambio en el momento, sin embargo esa absorción proporcionará una energía $\hbar\omega(\vec{q})$.

En general la absorción fundamental puede ser producto de transiciones ópticas directas o indirectas. En una transición directa, el máximo de la banda de valencia y el mínimo de la banda de conducción están situados en el mismo punto \vec{k} en el espacio de momentos (Figura 2.6(a)). En esta situación la energía del *gap* puede determinarse directamente a partir del borde de absorción óptico. Si por el contrario el mínimo y el máximo ocurren en distintos puntos, un fonón debe participar en el proceso para que el momento total se conserve (ya que el cambio en \vec{k} producido por el fotón puede ser despreciado). A este tipo de transiciones se las conoce como transiciones indirectas, Figura 2.6(b). El fonón no sólo aporta un cambio en el momento en una cantidad \vec{q} , sino que también aporta una cierta energía $\hbar\omega(q)$, por tanto la absorción óptica ocurrirá en $\hbar\omega \geq E_g + \hbar\omega(q)$ o bien en $\hbar\omega \geq E_g - \hbar\omega(q)$ si el fonón es emitido o absorbido respectivamente [19]. Una transición indirecta tiene menor probabilidad de ocurrir que una transición directa [20], por tanto los semiconductores con un *gap* indirecto muestran bordes de absorción menos abruptos que los que lo tienen directo.

Las propiedades ópticas de un semiconductor proporcionan información útil a la hora de calcular su *gap*. En el ámbito práctico, la relación entre el coeficiente de atenuación α y la energía del fotón incidente se resume en la ecuación siguiente [20–23]:

$$(\alpha h\nu)^{1/a} = A(h\nu - E_g) \quad (2.36)$$

donde A es una constante, E_g es el *gap* del material y el exponente a depende del tipo de transición. Para transiciones directas permitidas $a = 1/2$ y prohibidas $a = 3/2$, mientras que para transiciones indirectas permitidas $a = 2$ y prohibidas $a = 3$.

En la Figura 2.7 se ha representado $(\alpha h\nu)^{1/a}$ frente a $h\nu$ para óxido de estaño dopado

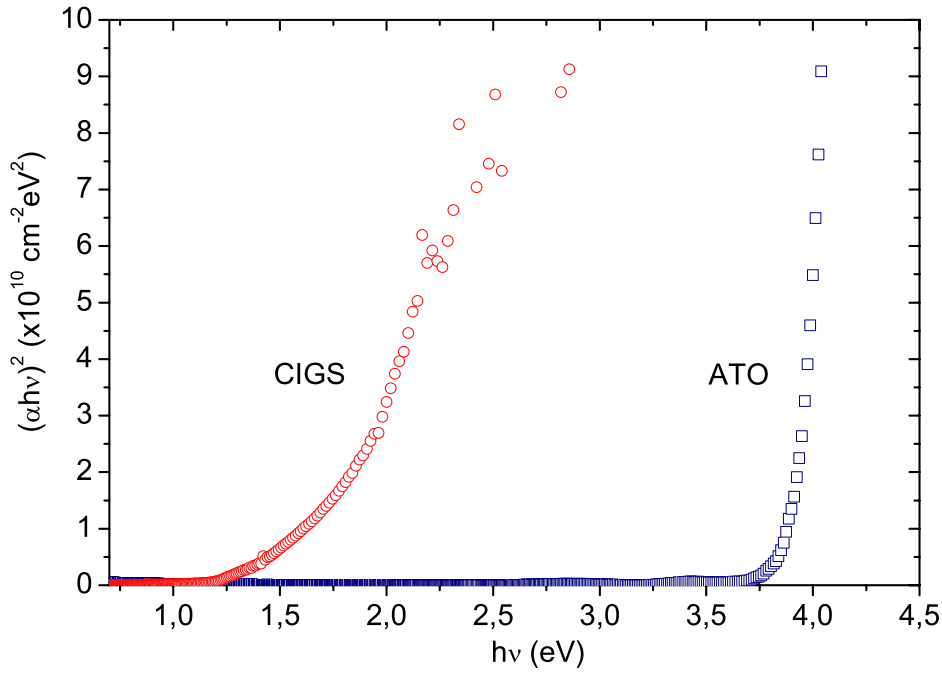


Figura 2.7: Cálculo del *gap* a partir del coeficiente de extinción α en el caso de una transición directa permitida

con antimonio (ATO), y para una película de $\text{CuIn}_{1-x}\text{Ga}_x\text{Se}_2$ (CIGS) siendo $x = 0,3$. Ambos son semiconductores de *gap* directo por tanto $a = 1/2$. El CIGS se utiliza como absorbente en fotovoltaica debido a que su *gap* le permite absorber la radiación electromagnética en el espectro visible (de 1,2 a 3 eV). Por el contrario, el valor más amplio del *gap* para un OCT como el ATO permite su aplicación como electrodo transparente. La representación de $(\alpha h\nu)^{1/a}$ frente a $h\nu$ exhibe una parte lineal para un intervalo concreto de energías, si dicha parte lineal es extrapolada a una recta, su punto de corte con el eje de abscisas permitirá calcular la anchura de la banda prohibida E_g .

2.3.1. Efecto Moss-Burstein

En 1954 las investigaciones experimentales acerca de las propiedades ópticas del InSb, llevadas a cabo de manera independiente por T. S. Moss [24] y E. Burstein [25], mostraron como el borde de absorción óptica de este semiconductor se desplaza hacia longitudes de onda más cortas a medida que es dopado fuertemente tipo n. La explicación de este efecto, dada de manera independiente por estos dos autores, se atribuye a que en un semiconductor *degenerado* (es decir, fuertemente dopado) los estados de energía más baja de la banda de conducción estarán ocupados (Figura 2.8) y la transición de mínima energía a través del *gap* se producirá hasta los primeros estados disponibles. De hecho, para que este desplazamiento ocurra no es necesario que los niveles más bajos de la banda de conducción estén totalmente

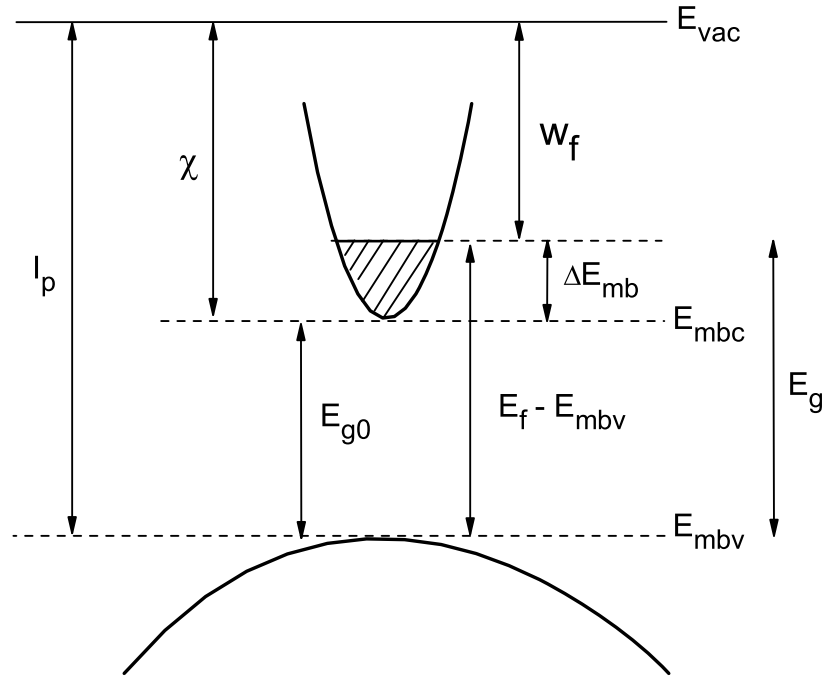


Figura 2.8: Esquema de la estructura de bandas de un OCT genérico.

lentos, simplemente basta con que la mayor concentración de niveles disponibles ocurra a energías más altas [20]. De esta forma, cuanto mayor sea la concentración de electrones libres mayor será la energía de la absorción fundamental, esto es, del *gap óptico*. A este fenómeno se conoce como desplazamiento *Moss-Burstein*.

La energía del *gap* óptico E_g puede escribirse [26] :

$$E_g = E_{g0} + \Delta E_{mb} \quad (2.37)$$

donde ΔE_{mb} es el desplazamiento por el efecto *Moss-Burstein* y E_{g0} es el *gap* intrínseco del material. ΔE_{mb} está relacionado con la concentración de portadores libres N mediante una constante C que depende de las características de cada material:

$$\Delta E_{mb} = CN^{2/3} \quad (2.38)$$

La aparición de bandas creadas por las impurezas y otros efectos *many body* pueden ser otras de las causas responsables del cambio del *gap* con el dopado [27].

Función trabajo, W_f

Como hemos visto en las secciones anteriores, la principal aplicación de los OCTs es su uso como electrodos en dispositivos semiconductores, como son las células solares o los LEDs. Es fundamental que el OCT en estos dispositivos forme un **contacto óhmico**, y esto

dependerá de la disposición de su estructura de bandas respecto a las del semiconductor adyacente, esto es, la barrera *Schottky*.

La Figura 2.8 muestra la disposición de la estructura de bandas junto con las principales diferencias de potencial para un OCT. Como hemos visto anteriormente, el *gap* intrínseco del material, E_{g0} , debe ser por lo menos $\geq 3eV$ para garantizar la transparencia a lo largo del espectro visible. Por otra parte, como vimos en la sección anterior, el hecho de que el material sea fuertemente dopado puede dar lugar a un aumento del *gap* cuyo valor será $E_g = E_f - E_{mbv}$, siendo E_{mbv} la energía del máximo de la banda de valencia. En general, cuanto más alto se encuentre E_f mayor será la concentración de portadores en el OCT, sin embargo hay que tener en cuenta que una concentración muy alta de portadores desplazará la frecuencia del plasma hacia el visible, limitando la transparencia del electrodo. La función trabajo, W_f puede considerarse esencialmente como el nivel de Fermi referido al nivel de vacío ($W_f = E_{vac} - E_f$). Si consideramos el potencial de ionización $I_p = E_{vac} - E_{mbv}$ como la suma del *gap* efectivo y la función trabajo entonces podemos escribir:

$$W_f = -(E_f - E_{mbv}) + I_p \quad (2.39)$$

Otro de los parámetros que aparecen en la Figura 2.8 y que debemos definir es la afinidad electrónica, $\chi = E_{vac} - E_{mbc}$, donde E_{mbc} es el mínimo de la banda de conducción¹.

Para conseguir un contacto óhmico entre un semiconductor y un OCT se debe tener en consideración cuál será la disposición de las bandas una vez establecido el contacto. Para ello, un factor a tener en cuenta es el valor de la función trabajo del OCT, $W_{f,oct}$, y cómo es ésta en relación a la función trabajo del semiconductor $W_{f,sc}$.

En el caso de una unión OCT/semiconductor(tipo n) el contacto será óhmico si $W_{f,oct} < W_{f,sc}$ y rectificador si $W_{f,oct} > W_{f,sc}$. Las condiciones son las inversas si la unión es OCT/semiconductor(tipo p). Por ejemplo, para conseguir un contacto adecuado con silicio tipo p, es necesario utilizar un OCT con una función trabajo grande [28], como por ejemplo FTO [29]. Para ilustrar el caso de la unión semiconductor tipo n con un OCT, consideremos el caso de una célula de CdS/CdTe cuya configuración, como vimos en la Figura 1.2(b), es tipo *superestrato*. Alamri y colaboradores [30] comprobaron como, en el caso de que el OCT utilizado fuera SnO_x , este tipo de células tenían una eficiencia mayor que si se usaba ITO. El problema se identificó como la formación de un contacto rectificador en lugar de óhmico en la unión CdS/ITO debido al calentamiento que experimentaba esta bicapa durante el depósito del absorbente, (CdTe). Dado que la afinidad electrónica del CdS (semiconductor tipo n) es $\chi = 4,5$ eV mientras que la función trabajo del ITO es $W_f = 4,0$ eV, en un principio parece lógico la formación de un contacto óhmico. Sin embargo tras el depósito de CdTe tiene lugar un incremento de la función trabajo del ITO, lo cual implica la formación de un contacto rec-

¹Las definiciones aquí dadas para χ y para I_p son para semiconductores no degenerados, sin embargo aquí las conservaremos aun en el caso de los OCTs

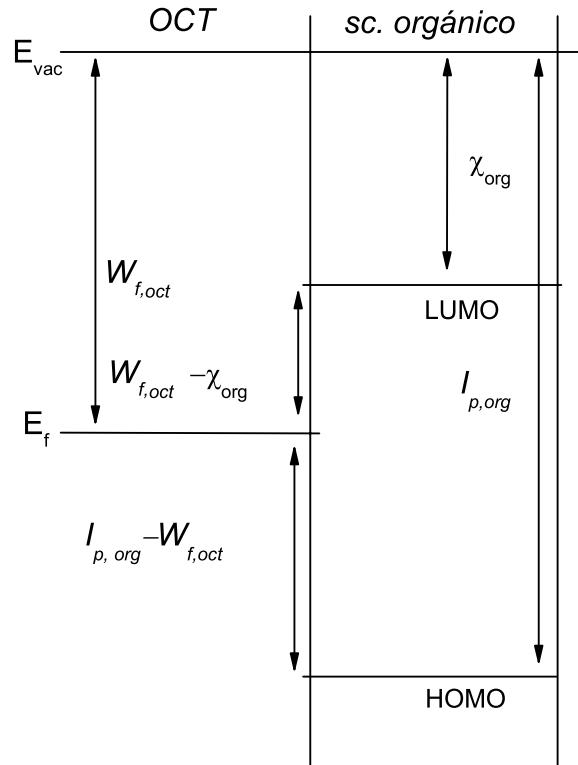


Figura 2.9: Esquema de la estructura de bandas de un OCT y de un semiconductor orgánico.

tificador. Por el contrario, en el óxido de estaño la función trabajo permanece suficientemente pequeña, aún después del depósito del CdTe, como para formar un contacto óhmico.

Estudiemos a continuación el contacto entre un OCT y un absorbente orgánico. Vimos en la Sección 1.2.1 que las células solares orgánicas requieren OCTs con una función trabajo grande, más grande que la de la mayoría de los OCTs conocidos [3, 4]. Para comprender este hecho debemos exponer algunos de los conceptos básicos de una célula orgánica. Usualmente se define como **HOMO** (*highest occupied molecular orbitals*) a los estados ocupados de energía más alta de un semiconductor orgánico y **LUMO** (*lowest unoccupied molecular orbitals*) a los estados desocupados de energía más baja. E_f sigue siendo un concepto válido en un semiconductor orgánico, ya que los electrones rellenan los estados de energía siguiendo la estadística de Fermi [31].

En la Figura 2.9 se presentan de manera esquemática la posición de las bandas del OCT y del semiconductor orgánico antes de la unión. El OCT se representa por la posición de su nivel de Fermi y el semiconductor orgánico por sus niveles HOMO y LUMO. La barrera que se encontrará un electrón para ser inyectado del semiconductor orgánico al OCT será $W_{f,oct} - \chi_{org}$, mientras que la inyección de un hueco se encontrará la barrera $I_{p,org} - W_{f,oct}$ [32, 33].

Estas consideraciones son de crucial importancia en las células solares orgánicas. El más simple de estos dispositivos está compuesto por un semiconductor orgánico situado entre dos

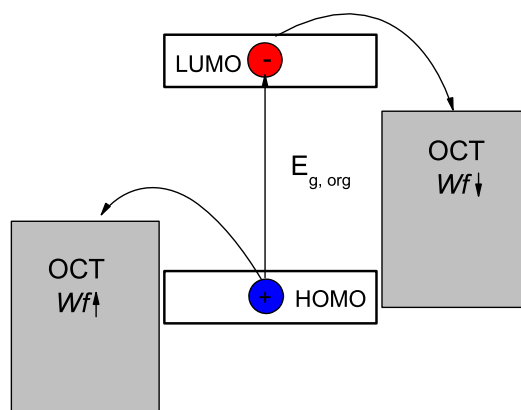


Figura 2.10: Esquema del funcionamiento de una célula orgánica.

electrodos, uno de ellos con una función trabajo grande (para la extracción de huecos) y otro con función trabajo pequeña (para la extracción de electrones) [9]. La estructura de esta célula, según Fortunato y colaboradores [3], se representa en la Figura 2.10.

Cuando un fotón con energía adecuada excita un electrón del HOMO al LUMO, la separación del excitón se debe a que los electrones se mueven hacia el OCT de mayor función trabajo y los huecos hacia el de menor. Es por eso que es necesario conseguir OCT con una función trabajo mayor a la de los materiales convencionales, en primer lugar para extraer la carga con una mayor eficiencia, haciendo menos probable la recombinación del electrón antes de alcanzar el electrodo y, por otra parte, para mejorar el voltaje en circuito abierto del dispositivo, ya que éste depende de la diferencia entre las funciones trabajo de los electrodos [9].

Además de todo esto, en una unión OCT/semiconductor real debemos considerar que las barreras pueden verse modificadas debido a la aparición de estados en el *gap* [34].

Capítulo 3

Óxido de estaño dopado con antimonio (ATO)

El óxido de estaño SnO_2 posee las características más representativas de los OCTs como son un amplio *gap*, por encima de los 3,6 eV, lo que le proporciona una alta transparencia en el espectro visible, y una resistividad considerablemente baja, incluso en el material intrínseco. El presente capítulo pretende ser un breve resumen de las propiedades físicas que se han considerado más relevantes para su aplicación como electrodo transparente. En la literatura puede encontrarse algunos trabajos previos que aportan datos generales y de gran interés sobre este óxido. En concreto los trabajos realizados por Batzill y Diebold [35] y el trabajo realizado por Stjerna y colaboradores [17] pueden usarse como punto de partida. Los dibujos de las estructuras cristalinas han sido realizados mediante el software libre *FOX: Free objects for crystallography* [36].

3.1. Estructura cristalina

El óxido de estaño más común y más conocido es el dióxido de estaño, SnO_2 , cuyo mineral en la naturaleza se conoce como casiterita (del latín *cassiterum*, estaño). La casiterita posee estructura tetragonal ($P4_2/mnm$) con unos parámetros de red $a = b = 4.738\text{\AA}$ y $c = 3.188\text{\AA}$, siendo el parámetro $u = 0.307\text{\AA}$ [37]. Tal y como se aprecia en la Figura 3.1, cada átomo de estaño está rodeado por seis átomos de oxígeno situados en los vértices de un octaedro. De esta manera, cuatro de los átomos de oxígeno se encuentran en el plano que divide en dos al octaedro y los otros dos en sus extremos. A su vez los átomos de oxígeno se encuentran rodeados por tres átomos de estaño.

Además de estructura tetragonal, el SnO_2 puede presentar estructura ortorrómbica o cúbica bajo condiciones de alta temperatura o alta presión respectivamente.

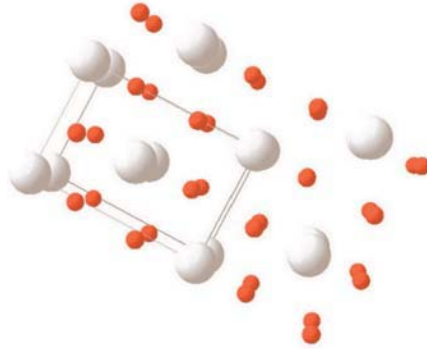


Figura 3.1: Estructura cristalina del SnO_2 . En color rojo y gris se representan los átomos de oxígeno y estaño respectivamente

Nombre	Composición	Sistema
Casiterita	SnO_2	Tetragonal
—	SnO_2	Ortorrómbico
—	SnO_2	Cúbico
Romarchita	SnO	Tetragonal
—	Sn_2O_3	Triclínico
—	Sn_3O_4	Triclínico

Tabla 3.1: Fases y composiciones de los diferentes óxidos de estaño.

3.2. Estequiometrías

A pesar de que en la literatura podemos encontrar numerosos diagramas de fase sobre el sistema Sn-O [38, 39] a menudo entran en conflicto entre ellos [40]. El dióxido de estaño SnO_2 es la estequiometría más habitual, más conocida y con mayores aplicaciones tecnológicas. Sin embargo también existe el monóxido de estaño SnO además de otros óxidos subestequiométricos SnO_{2-x} tales como el Sn_2O_3 o el Sn_3O_4 (ver Tabla 3.1).

El SnO_2 y el SnO son ambos estables a temperatura ambiente, sin embargo el SnO_2 es incoloro o amarillo mientras que el SnO presenta un color marrón [41, 42]. Dada la importancia del óxido de estaño en diferentes campos tecnológicos y el importante papel que juegan las vacantes de oxígeno en sus características estructurales, ópticas y eléctricas, en los últimos años varios estudios se han centrado en sus compuestos no estequiométricos [40, 43, 44].

En la Figura 3.2 se representa de izquierda a derecha las proyecciones de las estructuras romarchita (SnO) y casiterita (SnO_2), ambas tetragonales, sobre el plano (010). Se puede apreciar que la estructura del SnO se asemeja a una estructura SnO_2 en la cual la mitad de los átomos de oxígeno han sido eliminados. Las posiciones que ocuparían dichos átomos se representan mediante círculos de trazo discontinuo.

De acuerdo con el trabajo de varios autores [40, 43], las estructuras subestequiométricas SnO_{2-x} estarán compuestas por disposiciones locales de SnO_2 y SnO . De esta manera, y como

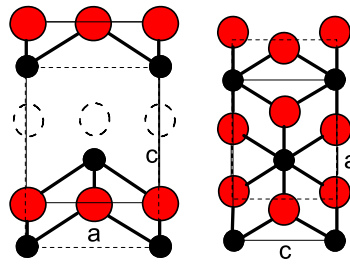


Figura 3.2: De izquierda a derecha, estructura cristalina del SnO y el SnO₂

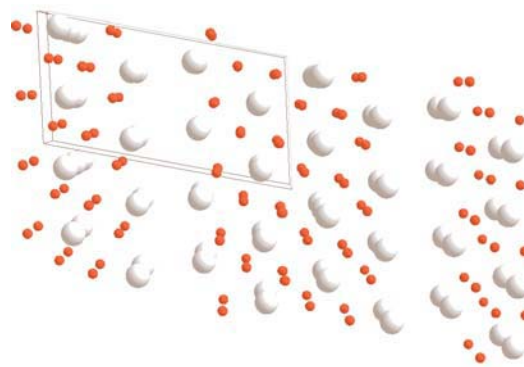


Figura 3.3: Estructura cristalina y celda unidad del Sn₂O₃. En color rojo y gris se representan los átomos de oxígeno y estaño respectivamente. En esta estructura las vacantes de oxígeno se sitúan en planos (101).

se puede apreciar en la Figura 3.3, la estructura más estable para el Sn₂O₃ es laminar y en ella las vacantes de oxígeno se sitúan en planos (101) del SnO₂ tetragonal [40, 43, 45]. Es importante remarcar que en este caso existen dos tipos de átomos de estaño:

- Átomos divalentes Sn²⁺ enfrentados unos a otros a través de los planos de vacantes de oxígeno. La disposición espacial de estos átomos, rodeados por tres átomos de oxígeno, es similar a la del Sn en el SnO.
- Átomos cuadrivalentes Sn⁴⁺, rodeados por seis átomos de oxígeno, es decir, como en el caso del SnO₂.

3.3. Dopado

El dopado del óxido de estaño es algo habitual cuando se requieren películas con buenas propiedades eléctricas. Los tres tipos más habituales de dopantes son el flúor y el antimonio, además del dopado intrínseco por vacantes de oxígeno.

3.3.1. Dopado intrínseco

Las razones que justifiquen la coexistencia de transparencia en el visible y conducción eléctrica aún no están claras. El hecho de que el SnO_2 perfectamente estequiométrico sea aislante sugiere que la fuente de portadores libres reside en la no estequiometría. Como hemos visto anteriormente, estos portadores libres deben crear absorción en el infrarrojo de acuerdo con el modelo de Drude que, combinado con un *gap* amplio permite al material ser transparente en el visible. En el óxido de estaño intrínseco podemos considerar el dopado mediante los siguientes defectos:

- Vacantes de oxígeno V_o
- Estaño intersticial Sn_i
- Oxígeno intersticial O_i
- Estaño en posiciones de red correspondientes al oxígeno Sn_o
- Vacantes de estaño V_{Sn}

Debemos tener en cuenta que V_o , Sn_i y Sn_o son impurezas donadoras (aportan electrones libres) mientras que V_{Sn} son impurezasceptoras (atrapan los electrones libres). Para saber si el material es tipo n (prevalecen las impurezas intrínsecas donadoras) o tipo p (prevalecen las impurezas intrínsecasceptoras) debemos conocer las entalpías de formación de dichos defectos. Según el trabajo realizado por Zhang y colaboradores [46, 47] la entalpía de formación H de un defecto intrínseco en la red depende de la posición del nivel de Fermi E_f según:

$$\Delta H(E_f) = qE_f + \Delta E \quad (3.1)$$

donde q es la carga aportada por cada defecto y ΔE , que es del orden de unos pocos eV , depende de los potenciales químicos atómicos pero no de E_f . Para defectos aceptores q es considerada negativa mientras que para defectos donadores será positiva. Cuando en el material se producen defectos donadores, la concentración de portadores libres aumenta y por tanto E_f se desplaza hacia la banda de conducción. Por tanto, si tenemos en cuenta la Ecuación 3.1, la energía de formación de defectos aceptores en la red disminuirá (ya que $q < 0$), pudiéndose llegar a una situación en la que sea posible la formación de defectos aceptores sin coste energético alguno. En este punto podemos establecer un límite superior para E_f al que llamaremos E_{pin}^n (del inglés *pinning*, fijación) por encima del cual será imposible aumentar E_f . Igualmente, siguiendo el razonamiento análogo deberá existir un límite E_{pin}^p por debajo del cual será imposible disminuir E_f debido a la formación de defectos donadores sin coste energético alguno. De esta manera E_f se encuentra confinado entre estos dos valores:

$$E_{pin}^p \leq E_f \leq E_{pin}^n \quad (3.2)$$

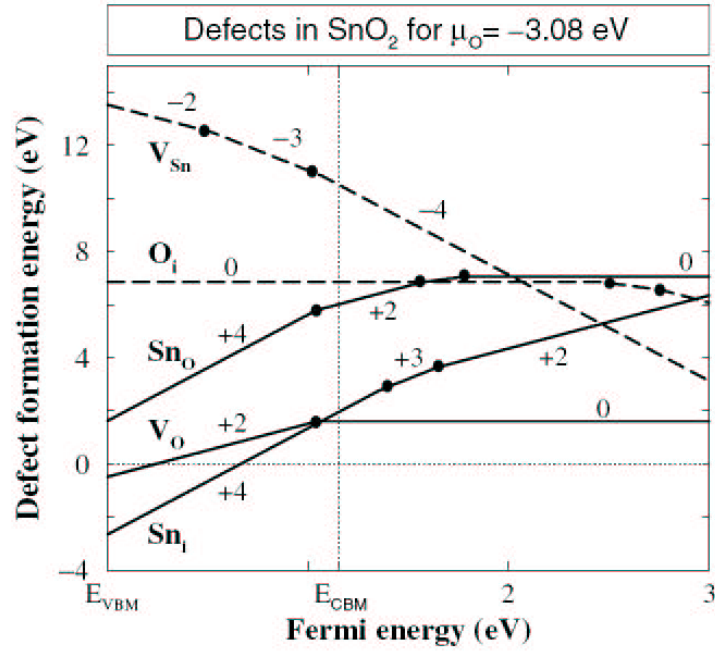


Figura 3.4: Energía de formación de defectos intrínsecos en el SnO₂. Extraído del trabajo de Kilic y colaboradores [44].

Un material podrá doparse tipo n cuando E_{pin}^n esté por encima del mínimo de la banda de conducción, de la misma manera si E_{pin}^p está por encima del máximo de la banda de valencia no será posible dopar tipo p [48]. Las energías de formación calculadas para los defectos intrínsecos del SnO₂ en función del nivel de Fermi, así como los portadores libres que aporta cada defecto en cada caso, se resumen en la Figura 3.4 extraída del trabajo de Kilic y colaboradores [44]. Cuando el nivel de Fermi está próximo a la banda de conducción las vacantes de oxígeno y los estaños intersticiales (ambos defectos donadores) se forman de manera espontánea proporcionando dos y cuatro electrones libres respectivamente. Conforme E_f aumenta la entalpía de formación de Sn_i^{4+} continua siendo negativa, es decir, los portadores libres provenientes de defectos Sn_i^{4+} serán más abundantes en estas condiciones. Por otra parte a medida que E_f aumenta, las energías de los defectos aceptores O_i y V_{Sn} disminuyen. Cuando E_f sea lo suficientemente alto, estos defectos aceptores se formarán sin coste energético alguno, siendo imposible aumentar E_f . Teniendo en cuenta esto se obtiene el diagrama de la Figura 3.5. Este diagrama puede ser interpretado de la siguiente manera: el óxido de estaño puede ser fácilmente dopado tipo n porque su banda de conducción queda bastante por debajo del nivel marcado por E_{pin}^n , esto es, su banda de conducción no está excesivamente cerca del nivel de vacío, luego su afinidad electrónica es razonablemente alta. Además, debido a que la banda de valencia se encuentra por debajo de E_{pin}^p , este material no se dopará fácilmente tipo p. Según [44], las vacantes de oxígeno producen estados dentro del *gap* debido a que por vacante dos electrones quedan débilmente ligados. Por otra parte el estaño intersticial produce un

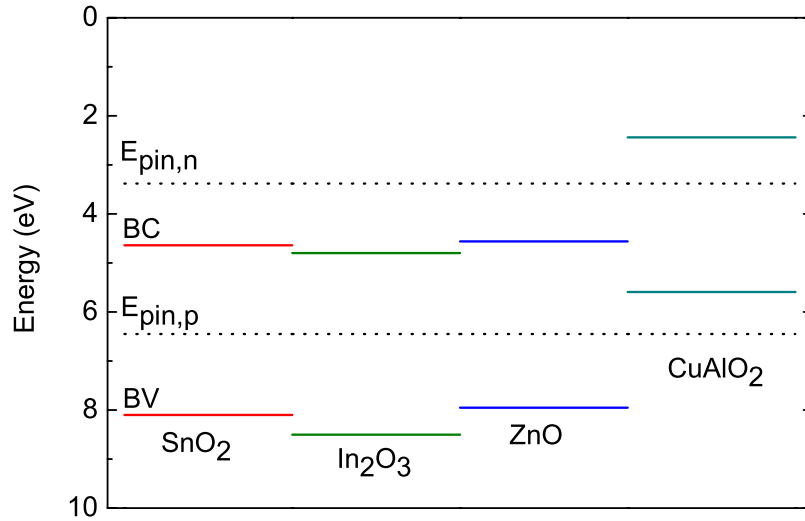


Figura 3.5: Diagramas de bandas de varios óxidos alineados respecto del nivel de vacío de acuerdo con [15].

nivel donador dentro de la banda de conducción. Como podemos ver en la Figura 3.4, Sn_i^{4+} tiene energías bajas de formación y por lo tanto puede existir en cantidades significativas. Esta baja energía de formación se debe a causas estructurales: El átomo neutro de Sn tiene un radio covalente grande, en torno a 1,40 Å, por lo que situado en posiciones intersticiales dentro de la red crea una gran distorsión en el ángulo de enlace. Sin embargo el ion Sn_i^{4+} es lo suficientemente pequeño para que la red se relaje alrededor de él quedando en una situación muy similar a la de los átomos hospedantes [44].

También hay que tener en cuenta la energía de formación de pares de defectos; un trabajo exhaustivo al respecto puede encontrarse en [49]. Según [44, 49], el par de defectos $Sn_i + V_o$ tiene una energía de formación menor que la de cada uno de los dos defectos por separado y, por tanto, predominará en la estructura del SnO₂.

3.3.2. Dopado con antimonio

El SnO₂ puede doparse *tipo n* con Sb ya que por cada Sb⁵⁺ que sustituya a un Sn⁴⁺ se proporcionará una carga libre. Esto escrito en términos de la notación Kroger-Vink [50]:



De acuerdo con las reglas básicas de dopado [48], el radio iónico del Sb⁵⁺ es 0.62Å, comparable al del Sn⁴⁺ [51, 52]. De esta manera el antimonio puede sustituir al estaño dentro de la red

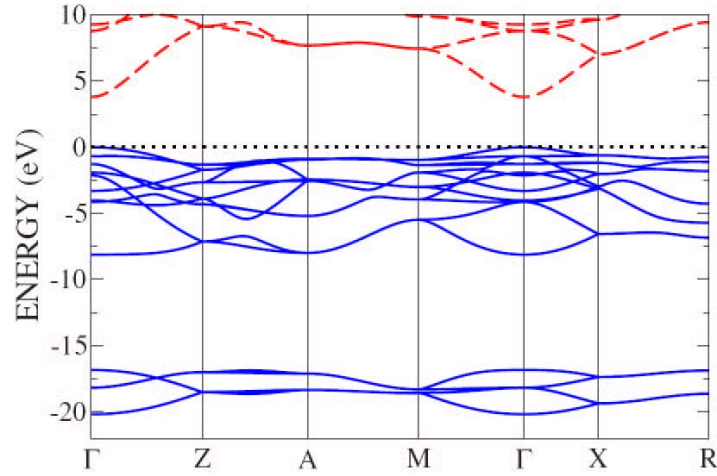


Figura 3.6: Estructura de bandas para el SnO₂ según el trabajo de Trani y colaboradores [69].

y proporcionar una buena conducción eléctrica.

El óxido de estaño dopado con antimonio puede ser preparado a partir de distintas técnicas como la pulverización catódica reactiva D.C. o R.F. [17, 42, 53–56], *sol-gel* [57, 58], *spray pyrolysis* [59–61] y otras [62–68].

3.4. Estructura electrónica

Existen numerosos estudios teóricos sobre la estructura electrónica y de bandas del SnO₂, tanto intrínseco como dopado con antimonio [49, 69–76]. Sin embargo, el valor del *gap* obtenido a partir de la mayoría de modelos *ab initio* es de hasta un 70 % inferior al experimental. Para resolver este problema habitualmente se recurre al método conocido como *scissors operator* [77], que consiste en realizar un desplazamiento rígido hacia arriba de las bandas de conducción. Si bien este método soluciona el problema del *gap* también introduce bandas de conducción dentro del nivel de vacío dando lugar a confusión. La Figura 3.6 muestra la estructura de bandas del SnO₂ intrínseco. Se puede observar como la banda de conducción tiene un mínimo que coincide con el máximo en la banda de valencia en el punto Γ . Por tanto, el SnO₂ es un semiconductor de *gap* directo, resultado que concuerda con las medidas experimentales [54].

El papel que juegan los defectos tales como las vacantes de oxígeno o el dopado con antimonio ha sido ampliamente estudiado por varios autores. Según Mishra y colaboradores [74] el ion de antimonio crea una banda de impurezas dentro del *gap*. Por el contrario, los cálculos de Zainullina [72] acerca de la estructura electrónica del ATO señalan que la banda de impurezas se sitúa dentro de la banda de conducción. Si bien estos resultados son contradictorios, la mayor parte de los autores se suscriben a la segunda teoría [71, 73, 75]. Por otra parte las vacantes de oxígeno también son motivo de controversia: la teoría más aceptada es que forman

niveles donadores dentro de la banda de conducción [44], pero hay autores que afirman que los niveles creados están dentro del *gap* [49]. El hecho de que la concentración de portadores del SnO₂, depositado por pulverización catódica, dependa de la concentración de O₂ empleada durante el depósito [17], convierte la primera hipótesis en la más plausible.

Por tanto en el ATO tendremos dos posibles fuentes de electrones libres, el dopado con Sb y las vacantes de oxígeno. Según el trabajo de Li y colaboradores [73], este doble dopado sitúa el nivel de Fermi dentro de la banda de conducción, haciendo del ATO un semiconductor degenerado tipo n.

Parte II

Aproximación al Problema

Capítulo 4

Técnicas de depósito en lámina delgada: pulverización catódica

Existen multitud de técnicas para el depósito de materiales en lámina delgada. Las más extendidas se basan en la formación de un vapor del material a depositar y su condensación sobre un sustrato [78]. Estos procesos deben llevarse a cabo en una atmósfera controlada para así evitar la interacción del vapor con el aire. No obstante, existen otras técnicas que no precisan de la formación de un vapor previo, como por ejemplo las basadas en disoluciones, *Sol-gel*, técnicas electroquímicas u otros procesos de formación de láminas delgadas a partir de tratamientos superficiales mediante láser, implantación iónica o incluso procesos de difusión.

Las técnicas de depósito a partir de materiales en fase de vapor pueden a su vez clasificarse en técnicas físicas (PVD) y químicas (CVD). En las PVD se parte de un material sólido que hay que evaporar mediante calentamiento, bombardeo con iones energéticos o mediante otros procedimientos. Por el contrario en las CVD se parte directamente de materiales en fase gaseosa. Estos gases deben reaccionar entre sí para dar lugar a la formación del compuesto que queremos depositar.

A la hora de elegir una técnica de depósito hay que tener en cuenta una serie de consideraciones:

- Composición y estructura del material que se quiere depositar.
- Limitaciones que hay que imponer a la técnica de depósito para adecuarla al proceso de fabricación. Por ejemplo, limitaciones en la temperatura¹.
- El espesor de la capa delgada que se requiere y el tiempo del que se dispone para alcanzarlo (velocidad de depósito).
- Complejidad de los materiales de partida.

¹En el caso de emplear sustratos plásticos no se debe alcanzar una temperatura excesiva durante el depósito. Otras veces, en el proceso de fabricación de un dispositivo puede ser necesario crecer varias capas unas encima de otras, por tanto se debe prestar atención a la estabilidad térmica de las capas depositadas en primer lugar, ya que puede ocurrir que éstas pierdan sus propiedades si son sometidas a altas temperaturas.

Para la síntesis de láminas delgadas objeto de nuestro estudio, hemos considerado conveniente utilizar un método PVD, la pulverización catódica o *sputtering*. El uso de esta técnica nos permite partir de un blanco metálico fácil de manipular, vaporizarlo mediante el bombardeo con iones energéticos de un gas inerte (Ar^+), sin que sea necesario calentarlo a altas temperaturas. Además, si introducimos en cantidad variable un gas reactivo, en nuestro caso O_2 , podemos obtener una película delgada con distinta composición química a la del blanco (esta técnica se conoce como pulverización catódica reactiva). Las buenas propiedades de las películas así obtenidas son las responsables de que hoy en día la pulverización catódica se haya convertido en un método muy popular [79], tanto en la síntesis de óxidos (el caso que nos ocupa) como de nitruros, fluoruros, carburos o arseniuros. Existe una gran cantidad de literatura publicada acerca de la pulverización catódica [79–84], no obstante a continuación se expondrán brevemente algunos aspectos que conviene destacar sobre esta técnica. Muchas de estas consideraciones han sido extraídas del trabajo de Albella y colaboradores [78].

4.1. Pulverización catódica

La pulverización catódica se basa en la vaporización de los átomos de un sólido mediante el bombardeo de iones energéticos de un plasma, el cual es producto de una descarga eléctrica. Esto permite depositar materiales con un alto punto de fusión sin necesidad de calentar el blanco. Las películas depositadas por esta técnica se caracterizan por tener una buena homogeneidad y adherencia. Se trata por tanto de una técnica muy versátil y fácil de extrapolar a nivel industrial, con la que podemos incluso pulverizar aleaciones manteniendo la composición del blanco.

En la práctica, la pulverización catódica consiste en la descarga eléctrica entre dos electrodos, de los cuales el blanco del material que se quiere pulverizar actúa como cátodo. Sobre él colisionan los cationes del gas de trabajo, transfiriendo energía y momento a los átomos del blanco. Algunos, los que adquieren energía suficiente, serán eyectados fuera de dicho material (Figura 4.1). Los iones utilizados, por tanto, deben proceder de gases inertes de masa elevada (como por ejemplo Ar). En la realidad el problema es más complejo y otros procesos tienen lugar: colisiones en cascada, aumento de temperatura del blanco, emisión de electrones secundarios, etc.

4.1.1. Pulverización de aleaciones metálicas

Habitualmente nos encontramos con la necesidad de pulverizar blancos metálicos dopados con pequeñas proporciones de otro metal, esto nos lleva a preguntarnos si la composición de la lámina delgada depositada mantiene o no la proporción del blanco. Supongamos un blanco compuesto por dos metales, A y B, siendo la eficiencia de pulverización de A mayor que la de B (Figura 4.2). En un primer estado transitorio se pulverizará más rápidamente el elemento

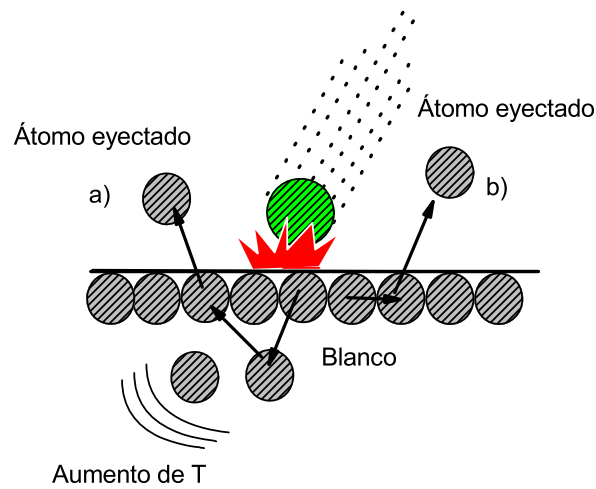


Figura 4.1: Las partículas del gas de trabajo transfieren su energía y momento a los átomos de la superficie del blanco, dando lugar a la eyección de aquellos átomos cuya energía sea superior a la energía de enlace. a) Colisión en cascada con átomos de la red. Eyección por efecto rebote hacia atrás. b) Interacción con varios átomos.

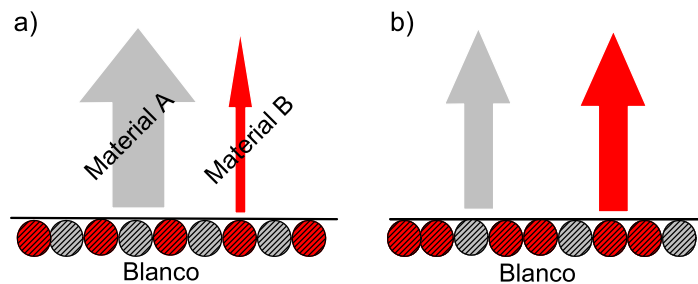


Figura 4.2: Las capas finas depositadas por pulverización catódica mantienen la composición y estequiometría del blanco. En un transitorio inicial se pulveriza una mayor cantidad del elemento con mayor eficiencia a). Posteriormente el blanco se enriquece del material con menor eficiencia de pulverización compensando así su menor velocidad de erosión b).

del blanco con mayor eficiencia, por tanto los primeros nanómetros crecidos sobre el sustrato tendrán la composición alterada, Figura 4.2(a). Sin embargo, conforme se continúa con el proceso, el blanco se volverá más rico en el material de menor eficiencia de pulverización (B), Figura 4.2(b). De esta manera, y siempre considerando que no existe difusión de A hacia la superficie del blanco, llegaremos a un estado estacionario en el cual la mayor eficiencia de pulverización de A será compensada por el enriquecimiento del blanco en B. Por tanto, una vez superado el estado transitorio, la proporción entre A y B en la lámina delgada depositada será la misma que en el blanco.

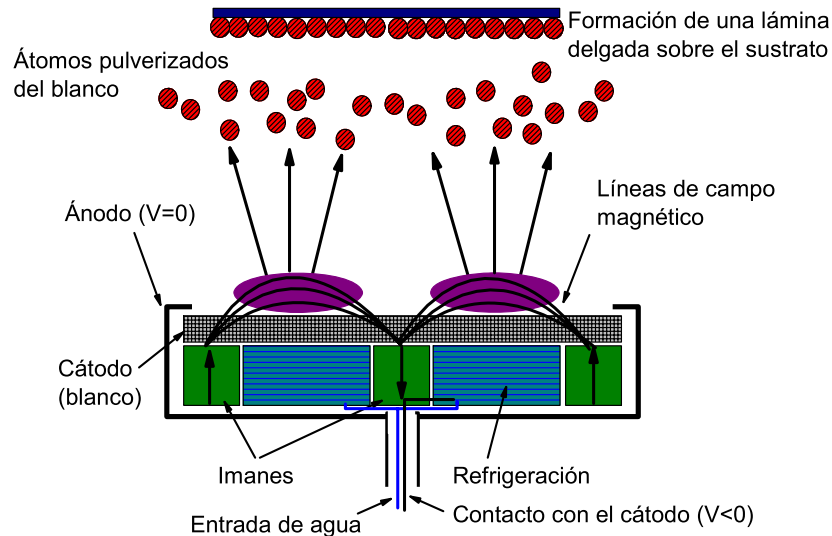


Figura 4.3: Configuración magnetrón tipo planar. La disposición del campo magnético debe ser la adecuada para atrapar a los electrones en trayectorias helicoidales próximas al cátodo. Será en ese lugar donde, de manera preferente, se produzca la ionización del gas de trabajo.

4.1.2. Pulverización tipo magnetrón

En el presente trabajo se ha optado por la pulverización en configuración tipo *magnetrón*, descrita en la Figura 4.3. La incorporación de unos imanes tiene como objeto confinar los electrones en trayectorias helicoidales alrededor de su campo magnético. De esta manera, la ionización de los átomos del plasma se producirá preferentemente en la región próxima al cátodo. Esto causará un aumento de la eficiencia de ionización así como una mayor corriente de descarga en el plasma, permitiendo mantener la pulverización incluso a presiones y potenciales más bajos. De igual manera permite alcanzar velocidades de depósito altas. Además de estas ventajas, dado que el plasma está confinado en la región próxima al cátodo, se evitan daños en el sustrato.

4.1.3. Pulverización en corriente continua (DC) o alterna (RF)

Debemos tener en cuenta que si el blanco que queremos pulverizar está compuesto de un material aislante, el exceso de carga positiva sobre la superficie del blanco debida a la colisión de los iones (+), no podrá ser evacuada de manera correcta. Esta acumulación de carga puede dar lugar a una disminución de la eficiencia de pulverización, llegando incluso a detener la descarga. Una forma de eliminar este problema es aplicar un potencial RF, de manera que la polarización se invierta con una cierta frecuencia, eliminando así este exceso de carga +. Tradicionalmente películas altamente aislantes, tales como Al_2O_3 o SiO_2 han sido depositadas usando pulverización catódica RF a partir de blancos cerámicos [85]. Sin embargo, el coste de un equipo RF es superior al de uno DC y además los blancos cerámicos son más difíciles de ma-

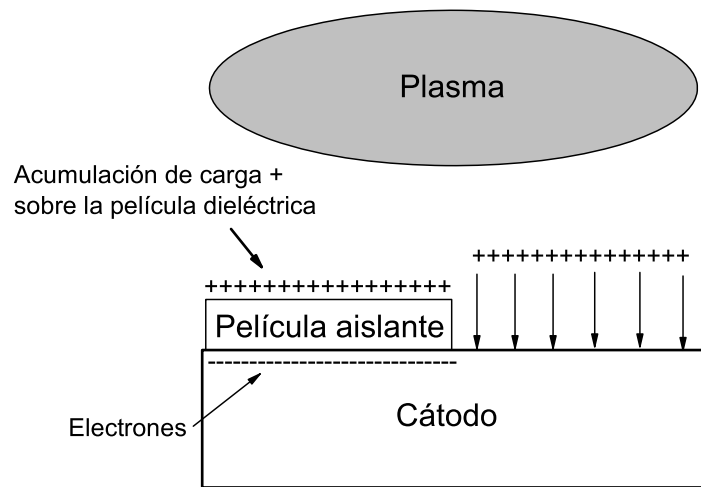


Figura 4.4: La formación de una película dieléctrica sobre la superficie del cátodo dificulta la evacuación de la carga positiva cedida por los iones del plasma que colisionan sobre ella.

nipular. Por otra parte, la composición de la película formada se aproxima más a la del blanco, siendo difícil la síntesis de películas con diferentes estequiometrías. Además, la velocidad de depósito en un sistema RF es baja comparada con la de un sistema DC. Parece adecuado depositar estas películas mediante pulverización DC reactiva a partir de blancos metálicos. Sin embargo, esta no es la solución a los problemas, ya que durante el proceso de depósito DC puede formarse una fina película aislante sobre la superficie del cátodo. Esto ocurre especialmente en pulverización tipo magnetrón, donde el desgaste del blanco es irregular. Cuando un compuesto aislante es depositado mediante pulverización reactiva DC tipo magnetrón, en la superficie del blanco ambos estados metálico y aislante coexisten simultáneamente, debido a que el confinamiento del plasma por el campo magnético produce una desigual erosión del blanco. La carga cedida por los iones que inciden sobre las partes aislantes del cátodo no podrá ser evacuada correctamente y se acumulará sobre la superficie. Sin embargo, debajo de esta película aislante los electrones se verán atraídos por esta acumulación de carga positiva superficial (Figura 4.4). La estructura resultante es la de un condensador. La diferencia de potencial en la estructura superficie-aislante-metal irá creciendo hasta que su valor se iguale con el potencial del plasma. En este punto los iones positivos dejarán de colisionar sobre esta zona, situación que tendrá lugar solamente si el campo de ruptura del dieléctrico es lo suficientemente alto. Si este no es el caso, la diferencia de potencial seguirá aumentando a través de la película aislante. En el momento en el que se alcanza el campo de ruptura del dieléctrico, se producirá una avalancha de electrones a través de la película aislante, lo que dará lugar a un brusco incremento de la corriente y por tanto de la temperatura. Esta avalancha puede incluso producir la evaporación local del material del blanco. Si suponemos que el campo de ruptura de nuestro material puede ser inferior a la diferencia de potencial aplicada, entonces debemos estimar el tiempo necesario para que se produzca la ruptura t_B según:

$$t_B = \varepsilon_r \varepsilon_0 \frac{E_B}{J_i} \quad (4.1)$$

Donde E_B , ε_r , ε_0 y J_i son el valor del campo de ruptura para la película aislante, su permitividad dieléctrica, la permitividad dieléctrica del vacío y la densidad de corriente de descarga, respectivamente. Se puede concluir a partir de la Ecuación 4.1 que la ruptura dieléctrica puede evitarse mediante una descarga RF con una frecuencia superior a $1/t_B$. Dependiendo de este valor se puede considerar el uso de fuentes pulsadas o de baja frecuencia [79].

4.1.4. Pulverización catódica reactiva y ciclo de histéresis

Como hemos visto en los apartados anteriores, la pulverización catódica reactiva presenta ciertas ventajas frente a la no reactiva:

- Es más fácil fabricar y manipular un blanco de un elemento puro que de un compuesto o de una aleación.
- Usualmente se utilizarán blancos metálicos, más fáciles de mecanizar y conductores de la electricidad, por lo que podemos usar técnicas DC o MF. Además, son buenos conductores térmicos, lo cual permite aplicar potencias mayores.
- Variando las condiciones de descarga (flujo de gas reactivo, potencia aplicada, etc.) podemos obtener muestras de distinta estequiometría o incluso con una composición variable gradual en profundidad y todo ello con un solo blanco.

Por todo esto las técnicas DC o MF son las más adecuadas para implantar en la industria. Sin embargo, debemos tener en cuenta que una vez que en la cámara introducimos un gas reactivo, la física del proceso cambia: el gas reactivo no sólo reaccionará con el material pulverizado sobre las paredes de la cámara y sobre el sustrato, sino que también reaccionará con el blanco. A partir de ese momento dos procesos entran en competencia, por una parte la erosión del blanco y por otra la formación sobre él de una capa de compuesto. Esto no sólo puede dar lugar a la formación de arcos o desaparición del cátodo, como vimos en la sección anterior, sino que además puede ser responsable de la aparición de un ciclo de histéresis, esto es, la *historia* del blanco puede condicionar las características de las películas delgadas que estamos depositando.

La Figura 4.5 muestra la curva típica de histéresis de la presión parcial de gas reactivo (P_r) frente a las variaciones de su flujo (Φ_r) en el caso concreto en el que el flujo de gas no reactivo sea mantenido constante [82]. Si la descarga no está activa, entonces no habrá ciclo de histéresis y la presión de la cámara aumentará de forma lineal conforme aumentamos Φ_r . Por el contrario, si la descarga está activa, para valores bajos de Φ_r (región AB) casi todo el gas reactivo será atrapado en los lugares de condensación (paredes de la cámara y superficie

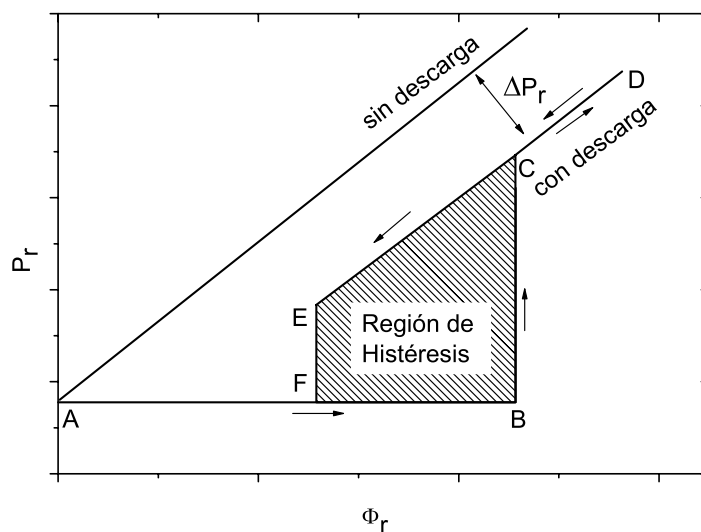


Figura 4.5: Ciclo de histéresis experimentado por la presión parcial del gas reactivo (P_r) en función de su flujo (Φ_r).

del sustrato). De esta manera, no se observarán cambios importantes en P_r . Esta situación se mantendrá hasta que Φ_r alcance un valor crítico (punto B), donde el flujo del gas reactivo que penetra dentro de la cámara será más alto que la tasa de atrapamiento por la condensación del material pulverizado. A partir de este momento, el gas reactivo comenzará a reaccionar con la superficie del cátodo, formando una película de compuesto gas reactivo-metal sobre la superficie de este. Dado que la velocidad de erosión de los blancos metálicos es entre 10 y 20 veces superior a la de un blanco compuesto [79], menos átomos metálicos serán pulverizados y menos gas reactivo será consumido, dando lugar a un incremento brusco de P_r . La causa de este incremento se detalla en la Figura 4.6. Superado este punto en el que P_r se incrementa de manera abrupta, comienza el aumento lineal de igual manera que aumentaría en un sistema sin descarga. La diferencia ΔP_r (Figura 4.5) se debe a la cantidad de gas atrapado por el metal pulverizado. Si ahora Φ_r disminuye, P_r no decrecerá siguiendo el mismo camino. P_r disminuirá de manera lineal, pero no volverá al valor inicial hasta que no se haya eliminado por completo la película de compuesto formada sobre el blanco. Esto ocurrirá en el punto F.

4.2. En nuestro laboratorio

En la Figura 4.7 se presenta de manera esquemática el sistema de depósito utilizado para la síntesis de los distintos materiales objeto de estudio en el presente trabajo. Éste consta de las siguientes partes:

1. Cámara de Vacío: es cilíndrica y tiene un volumen de 1000 litros.
2. Porta-sustratos: permite alojar sustratos cuyas dimensiones sean de $10 \times 10 \text{ cm}^2$ o de

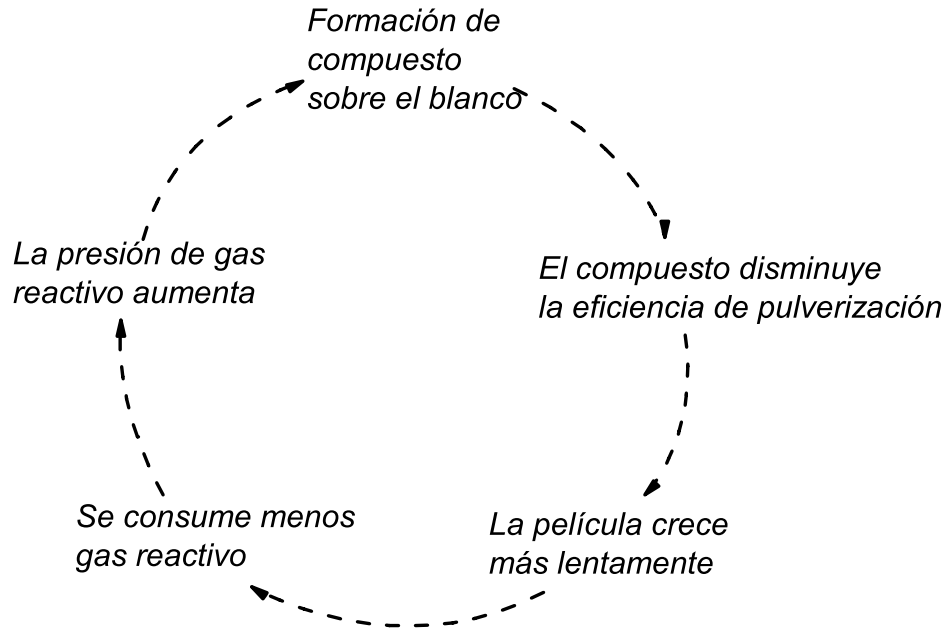


Figura 4.6: Mecanismo por el cual P_r experimenta un aumento brusco al aumentar Φ_r .

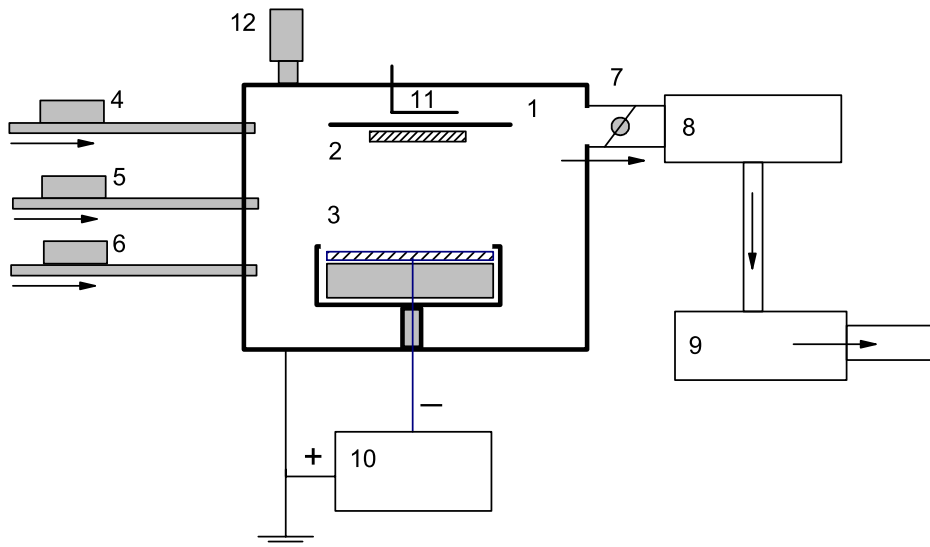


Figura 4.7: Disposición esquemática del sistema de depósito utilizado en el presente trabajo. Cada una de las partes numeradas es explicada en el texto.

5×5 cm².

3. Cátodo: constituido por el blanco, se trata de un disco cerámico o metálico de 150 mm de diámetro y 30 mm de espesor. Está situado justo en la vertical por debajo del sustrato y separado de éste una distancia de 170 mm.
4. Controlador de flujo de oxígeno. Permite utilizar flujos entre 0 y 20.00 sccm.
5. Controlador de flujo de oxígeno. Permite utilizar flujos entre 0 y 150.0 sccm.
6. Controlador de flujo de argón. Permite utilizar flujos entre 0 y 100.0 sccm.
7. Válvula de mariposa: permite retener los gases de trabajo y reactivos durante el proceso de pulverización. Esta válvula puede abrirse o cerrarse para fijar una presión de depósito constante y, de esta forma, mejorar la reproducibilidad del sustrato.
8. Bomba turbomolecular. Esta tiene una velocidad de bombeo de 1380 l/s de N₂.
9. Bomba rotatoria: sirve de apoyo a la bomba turbomolecular. La presión total (P_t) en el interior de la cámara varía en función del tiempo, por efecto del sistema bomba rotatoria/bomba turbomolecular, según la Figura 4.8.
10. Fuente de alimentación DC: establece la diferencia de potencial entre el blanco (cátodo) y el ánodo, posibilitando la descarga.
11. Termopar: nos permite conocer la temperatura a la cual se encuentra el sustrato durante el depósito.
12. Manómetro.

4.2.1. Annealing

Las muestras obtenidas por pulverización catódica son sometidas a un proceso de *annealing* o recocido. Para ello contamos con un horno provisto de un tubo de cuarzo, en el interior del cual puede hacerse vacío, dejar fluir un gas (en nuestro caso N₂) o simplemente calentar en aire. Se han diseñado tres tratamientos térmicos a temperatura baja (250°C), media (350°C) y alta (450°C), cada uno de ellos en dos atmósferas distintas, aire o N₂, representados en la Figura 4.9. En un principio, las muestras son calentadas lentamente durante 5 minutos para que pasen de temperatura ambiente a 35°C. Una vez que han alcanzado esa temperatura aumentamos el ritmo de calentamiento hasta 10°C/minuto. En el caso de que el proceso vaya a ser llevado a cabo en atmósfera inerte (N₂), durante los 10 primeros minutos se hace vacío y se deja fluir N₂ gas. El resto del proceso se hace con la bomba de vacío apagada y dejando fluir gas N₂ de manera abundante en el interior del horno. Si el proceso se realiza en aire no se activa la bomba de vacío ni se introduce N₂.

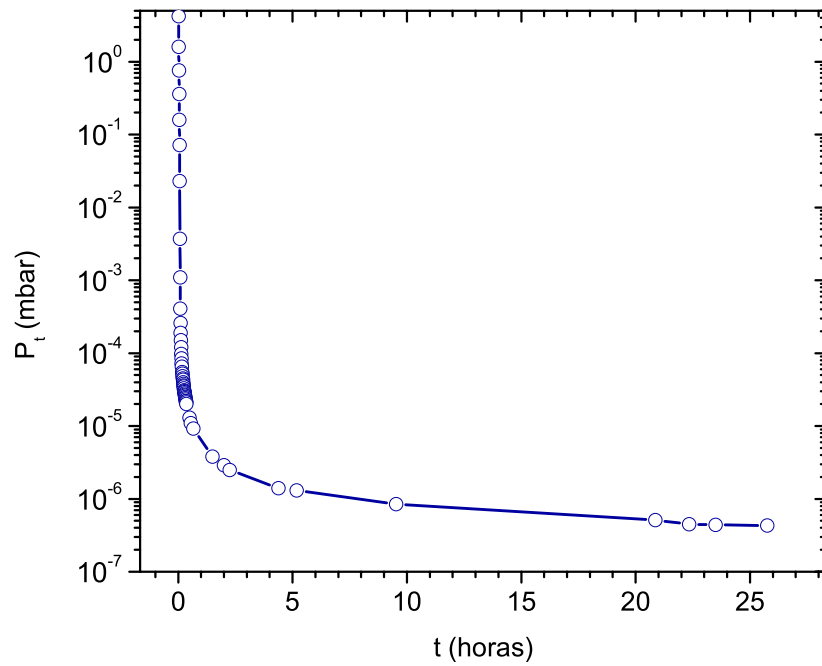


Figura 4.8: Variación de la presión total (P_t) en el interior de la cámara por efecto del bombeo. Se necesitan alrededor de 7 horas para alcanzar la presión base de $\approx 10^{-7}$ mbar.

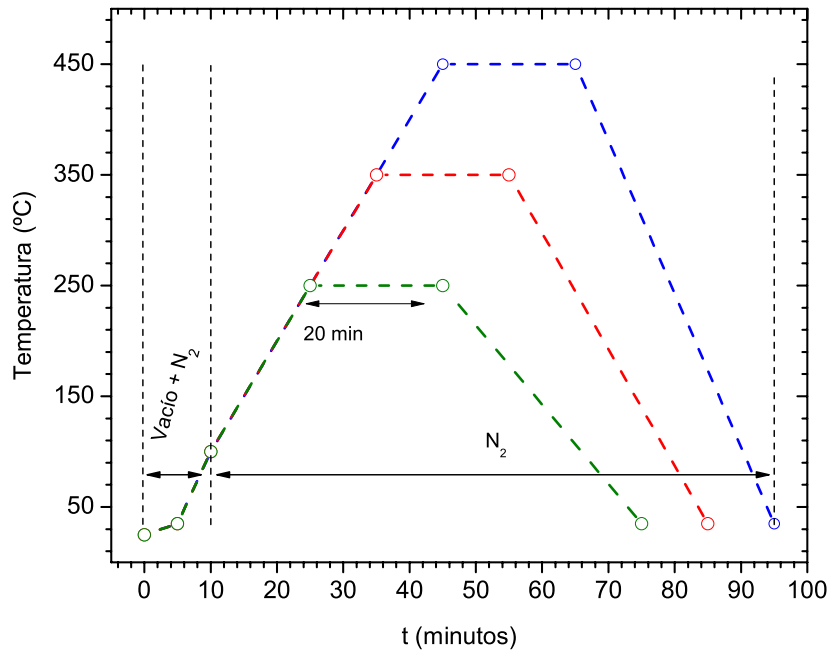


Figura 4.9: Procesos de *annealing* a los que son sometidos las películas

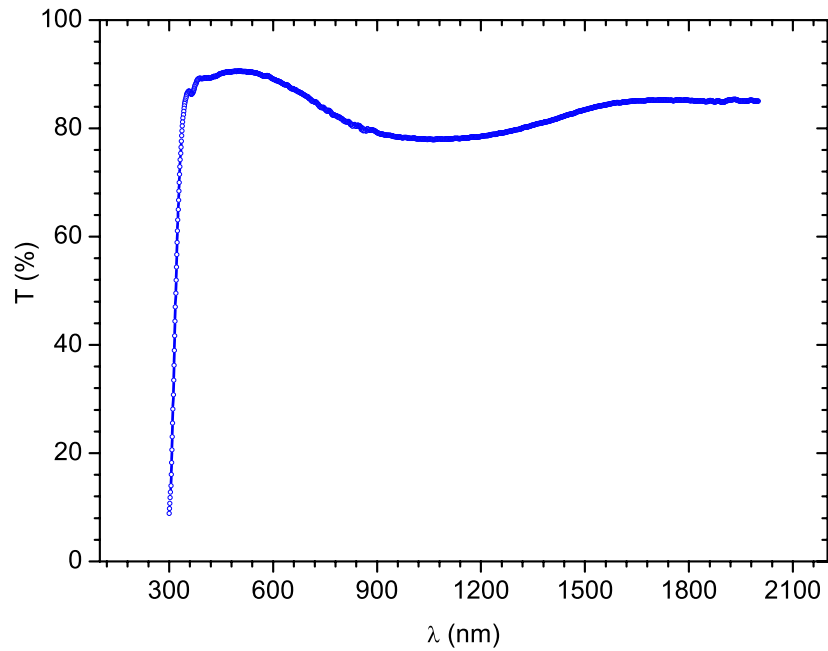


Figura 4.10: Transmitancia del vidrio *soda lime*.

4.2.2. Sustrato

La microestructura de una lámina delgada depende fuertemente de la elección del sustrato sobre el que se vaya a depositar. En la mayor parte de los casos, cuando no existe una correspondencia entre los parámetros de red del material a depositar y el sustrato, en este caso incluimos los materiales amorfos como el vidrio, las películas pueden resultar amorfas o policristalinas.

Para las aplicaciones de las que en el presente trabajo nos ocupamos, el uso de vidrio *soda lime* como sustrato es suficiente. El nombre *soda lime* o sosa y cal se debe a que, para su fabricación, además de óxido de silicio SiO_2 , se utiliza carbonato de sodio, Na_2CO_3 (sosa) así como óxido de calcio, CaO (cal). Las propiedades más importantes de este material pueden consultarse en la bibliografía [86]. Entre ellas debemos destacar su temperatura de transición vítrea² $T_v = 564^\circ\text{C}$, ya que impone el límite superior a la temperatura de los procesos de *annealing*. Respecto a las propiedades ópticas, su índice de refracción es $n = 1,52$ y su transmitancia, en el caso de un espesor 3 mm, ha sido representada en la Figura 4.10.

²Temperatura a partir de la cual el vidrio comienza a ablandarse, se torna gomoso y adquiere cierta elasticidad.

Capítulo 5

Caracterización Física

Para el estudio de los OCTs se emplea un amplio abanico de técnicas, todas ellas pueden encontrarse suficientemente descritas en la literatura [15, 78, 87], ya que son empleadas habitualmente, no sólo en el estudio de los OCTs, sino también en el de los semiconductores en general. No obstante, en el presente capítulo se resumirán aquellas de las que nos hemos servido para entender la relación entre la microestructura, los fenómenos de transporte eléctrico y las propiedades ópticas de los OCTs en estudio.

5.1. Medida del espesor: perfilometría

Muchas de las propiedades físicas de una lámina delgada son dependientes del espesor, es por esto que conocer su valor de una forma aproximada es de crucial importancia. El espesor de las películas ha sido medido de manera directa mediante un *perfilómetro* de barrido electromecánico *Dektak 303*. El método de la perfilometría requiere que las láminas delgadas cuenten con un escalón entre su superficie y el sustrato (en nuestro caso vidrio). Dicho escalón puede ser creado por el portasustratos, pero si se requiere medir el espesor en una zona concreta distinta del borde, se puede recurrir a una máscara (por ejemplo, si la temperatura de depósito no es elevada puede usarse una cinta adhesiva *Scotch*). De acuerdo con el manual del usuario, el perfilómetro *Dektak 3030* puede medir escalones verticales cuya altura varíe entre los 50 Å y 131 μm mediante el barrido de una punta de diamante. La precisión de las medidas realizadas depende de las condiciones de medida, y en nuestro caso fue de 10 Å.

5.2. Medida de la Resistividad

La medida de la conductividad σ (S/cm) y su inverso, la resistividad R ($\Omega\cdot\text{cm}$), es de crucial importancia a la hora de caracterizar un OCT. Sin embargo, lo es más aún en el caso del óxido de estaño, donde la resistividad eléctrica aporta información importante sobre la estequiometría de las películas obtenidas. El método utilizado para medir la resistividad de las muestras ha sido la *técnica de las cuatro puntas alineadas*. En esta disposición se aplica

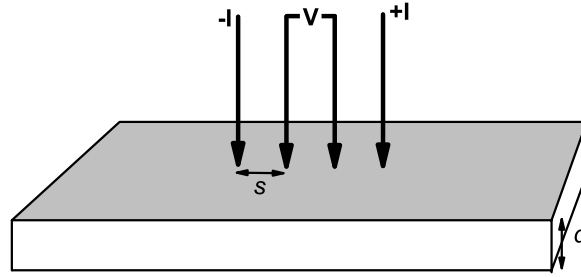


Figura 5.1: Técnica de cuatro puntas alineadas.

una corriente conocida I entre las dos puntas exteriores, mientras que se mide el voltaje entre las dos interiores. Si las puntas están equiespaciadas una distancia s , como se muestra en la Figura 5.1, la resistencia de hoja R_s , de una lámina delgada de dimensiones laterales infinitas (esto es $s \ll$ dimensiones de la muestra), vendrá dada por:

$$R_s = \frac{V\pi}{I \ln 2} \quad (5.1)$$

de esta manera la resistividad de la lámina se calculará según:

$$R = R_s \cdot d \quad (5.2)$$

donde d es el espesor de la lámina.

5.3. Medidas mediante Efecto Hall

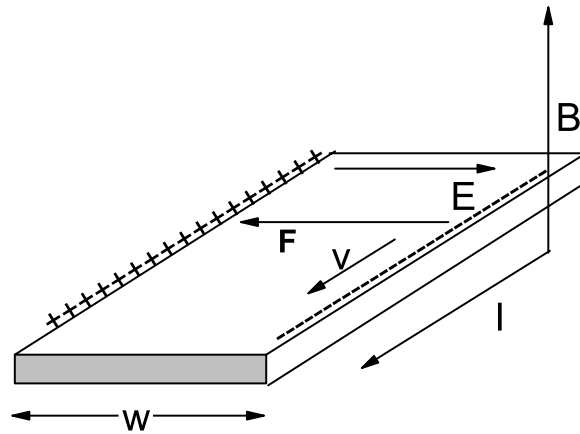
La medida de la concentración de portadores (N) y de su movilidad (μ) es de crucial importancia a la hora de estudiar los mecanismos de conducción en un OCT. Los métodos de medida más comunes empleados para determinar estos parámetros se basan en el *Efecto Hall*: cuando un conductor por el que circula una corriente se sumerge en un campo magnético \vec{B} , se genera una diferencia de potencial en la dirección perpendicular a la corriente y a dicho campo [88]. Este fenómeno se debe a la desviación de los portadores de carga hacia uno de los lados del conductor, debido a la **Fuerza de Lorentz** descrita por:

$$\vec{F} = q\vec{v} \times \vec{B} \quad (5.3)$$

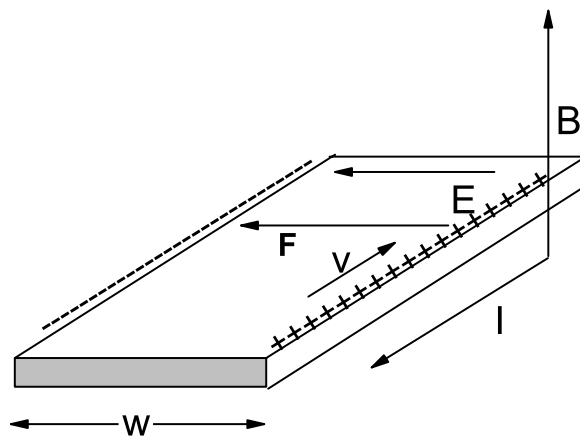
donde q es la carga del portador y \vec{v} su velocidad.

Veremos como el análisis experimental de los resultados obtenidos mediante Efecto Hall proporcionan información sobre la concentración de portadores libres, su signo, así como su movilidad.

Supongamos la disposición experimental de la Figura 5.2, esto es, un conductor por el que circula una intensidad de corriente I . Asumamos por simplicidad que los portadores de



(a) Si los portadores de carga fueran positivos el borde derecho adquiriría carga negativa .



(b) Cuando los portadores son negativos el borde derecho se carga positivamente.

Figura 5.2: Efecto Hall

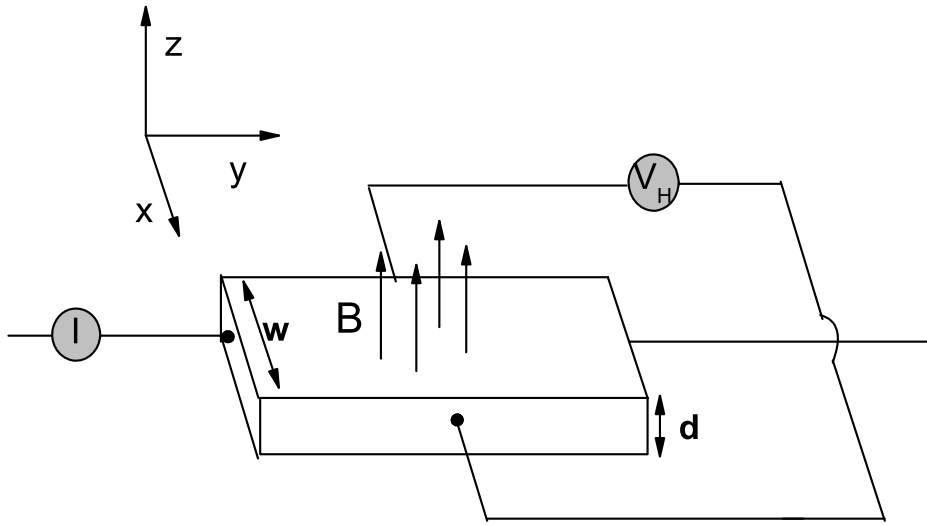


Figura 5.3: Disposición experimental para la medida de N y μ por Efecto Hall.

carga tienen signo positivo y que circulan en el sentido de dicha corriente. A partir de la ecuación 5.3 podemos explicar la aparición de una acumulación de carga positiva en el lado izquierdo del conductor (Figura 5.2(a)), mientras que en el lado derecho aparecerá un exceso de carga negativa. La carga seguirá acumulándose en los bordes hasta que la fuerza sobre los portadores libres, debida al campo eléctrico \vec{E} creado por esta desigual distribución de carga, equilibre la fuerza debida al campo magnético \vec{B} . Por el contrario, si los portadores de carga son negativos, esta vez será la carga negativa la que se acumule en el borde izquierdo del conductor (Figura 5.2(b)). Por tanto, se puede utilizar la medida del potencial entre el lado derecho y el izquierdo del conductor para averiguar el signo de los portadores libres.

El montaje utilizado en el laboratorio para la determinación de N y μ es descrito en la Figura 5.3. Como se puede observar, se hace circular una corriente entre dos extremos opuestos, mientras que el campo magnético se aplica en la dirección \vec{u}_z normal a la superficie de la película. Asumiendo que la corriente sólo circula en la dirección \vec{u}_y , la fuerza de Lorentz (Ecuación 5.3) aparecerá en la dirección \vec{u}_x :

$$\vec{F} = q(v_z B_y - v_y B_z)\vec{u}_x = -qv_y B_z \vec{u}_x \quad (5.4)$$

como vimos anteriormente, la fuerza descrita en la Ecuación 5.4 ejercida sobre los portadores de carga, será compensada por el campo eléctrico formado por la desigual distribución de carga:

$$qv_y B_z = qE_x \quad (5.5)$$

el voltaje asociado con este campo eléctrico se conoce como Voltaje Hall, V_H cuyo valor será:

$$V_H = wv_y B_z \quad (5.6)$$

siendo w la anchura de la película. A partir de la intensidad de corriente I que atraviesa la película delgada en su sección A , podemos definir la densidad de corriente J como:

$$J_y = \frac{I}{A} = Nqv_y \quad (5.7)$$

entonces

$$v_y = \frac{I}{qNA} = \frac{I}{qNwd} \quad (5.8)$$

donde d es el espesor de la película delgada y N la densidad de portadores libres. Por tanto, N puede ser obtenida mediante:

$$N = \frac{IB_z}{qV_H d} \quad (5.9)$$

Una vez que conocemos N , podemos determinar la Movilidad Hall (μ_H) de los portadores de carga usando la resistividad medida por el método de las cuatro puntas:

$$\mu_H = \frac{1}{qNR_s d} \quad (5.10)$$

debemos tener en cuenta que en la Ecuación 5.10 hemos supuesto que la resistividad/conductividad de la muestra es isótropa.

Las medidas de efecto Hall, así como las medidas eléctricas realizadas por el método de las cuatro puntas, deben llevarse a cabo de manera que la potencia disipada por efecto Joule sea baja. Si esto no es así, se producirá un calentamiento de la muestra que afectará a sus propiedades eléctricas. En películas altamente resistivas encontraremos así mismo limitaciones debidas al potencial aplicado, debiendo ser éste lo suficientemente alto como para obtener una corriente apreciable. A la vista de la Ecuación 5.8, podemos suponer que el voltaje creado es más fácil de medir en películas con una baja concentración de portadores, ya que que V_H crece cuando N disminuye. Sin embargo, en el caso de una concentración de portadores baja, la corriente aplicada puede ser imperceptible.

5.4. Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X, una de las técnicas más utilizadas en la caracterización de sólidos cristalinos, es una herramienta muy útil a la hora de analizar las propiedades estructurales de las películas delgadas. Esta técnica permite determinar estructuras cristalinas, parámetros de red, tamaño de grano e incluso la fase y composición química.

Según la **Ley de Bragg**, la relación entre el ángulo de reflexión θ , la distancia interplanar d_s y la longitud de onda de la radiación X λ , estarán relacionadas por la expresión:

$$2d_s \sin \theta = m\lambda \quad (5.11)$$

esto es, para que la interferencia sea constructiva, la diferencia de camino entre los rayos $2d_s \sin \theta$ debe ser un múltiplo m de la longitud de onda λ . A m se le conoce como orden de la difracción y debe ser un número entero ($m \in \mathbb{Z}$). La longitud de onda λ depende del elemento que se utilice como fuente de rayos X, en nuestro caso cobre, cuya longitud de onda característica (K_α) es $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$.

Mediante la medida de la anchura a media altura de los picos de difracción, podemos hacer una estimación del tamaño medio de grano de acuerdo con la **Fórmula de Scherrer** [89]:

$$S = \frac{f\lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (5.12)$$

donde S es el tamaño medio de grano, f es factor que se corresponde con la forma de los granos del cristal (nosotros consideraremos $f = 0,9$), β es la anchura a media altura del pico de difracción (medida en radianes) y θ es la posición del pico de difracción. Se debe tener en cuenta que, de acuerdo con la Ecuación 5.12, para un tamaño de grano dado, los picos obtenidos a ángulos bajos serán más estrechos que los obtenidos a ángulos altos. De igual manera, a partir de los datos que aportan los difractogramas, se puede conocer el valor de las distancias interplanares (d en la Ecuación 5.11), así como una estimación del grado de orientación preferencial.

A modo de ejemplo, en la Figura 5.4 se representa un patrón de difracción de rayos X experimental de una película delgada de ATO, junto con los patrones de difracción estándar de la casiterita (SnO_2) [90], así como los patrones estándar del óxido subestequiométrico Sn_2O_3 . Como se puede observar, los patrones de ambas estructuras están muy próximos.

5.5. Espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS)

La espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS) es una técnica que permite obtener la composición química de la superficie de un material hasta profundidades de aproximadamente 10-12 nm. Esta técnica consiste en recolectar electrones procedentes de la muestra en estudio y analizar la información que éstos pueden aportar sobre ella. La importancia de la técnica de XPS en el análisis superficial se debe sobre todo a que:

1. Aporta información cuantitativa de los átomos presentes.
2. Aporta información cualitativa sobre el estado de oxidación de dichos átomos.

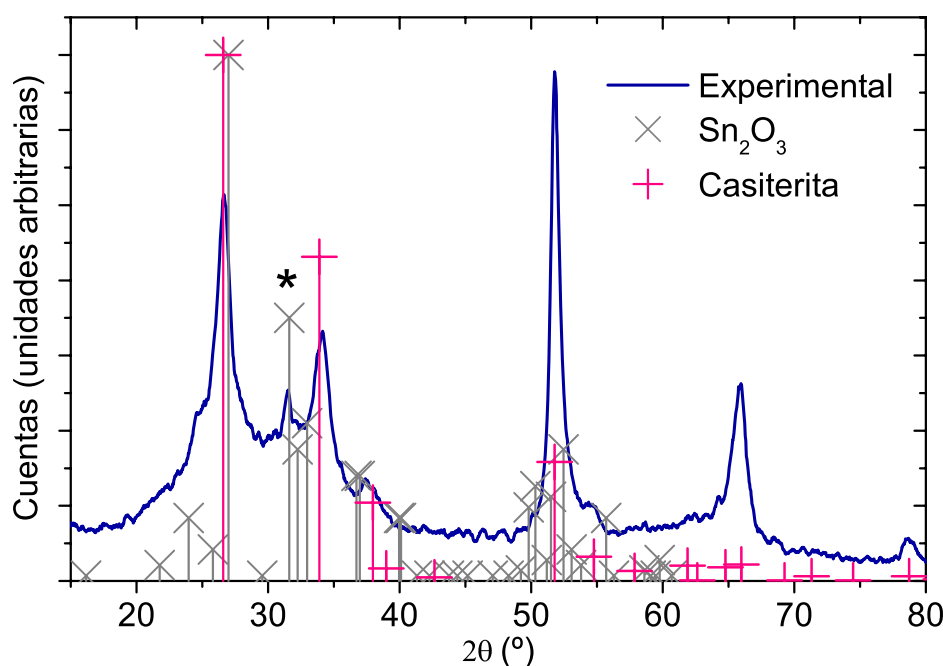


Figura 5.4: Patrones de difracción de rayos X estándar para la casiterita y el Sn₂O₃ comparado con el patrón experimental del obtenido para el ATO

Para ser capaces de liberar un electrón de la fuerza que lo mantiene ligado al núcleo, se bombardea el material en estudio con rayos X. Los electrones así fotoemitidos por efecto de la radiación, dejan estados libres que pueden ser rellenados con electrones de estados de energía superior. Este proceso de relajación lleva asociado la emisión de radiación (fluorescencia) que puede excitar a su vez otros electrones de niveles de energía superiores (electrones Auger). Este proceso se representa en la Figura 5.5. La energía cinética del electrón fotoemitido depende de la diferencia entre la energía radiación $h\nu$ con la que ha sido excitado y la energía de enlace que lo mantiene ligado al material:

$$E_c = h\nu - E_b \quad (5.13)$$

Por ejemplo, si la fuente empleada es de magnesio la energía de la radiación será $h\nu = 1253,6$ eV, mientras que si la fuente es de aluminio entonces $h\nu = 1486,6$ eV. Como la energía de enlace es constante, la energía cinética del electrón fotoemitido será mayor si la fuente empleada es la de Mg. En contraposición a este hecho, la energía cinética del electrón Auger no depende de la radiación de la fuente, ya que este fenómeno es causado por un proceso de relajación interno del átomo.

Los electrones fotoemitidos y Auger eyectados son recolectados por un analizador de electrones. Si contamos la cantidad de electrones y los clasificamos de acuerdo con su energía de enlace entonces, y en el caso del ATO, obtendremos un espectro similar al de la Figura 5.6.

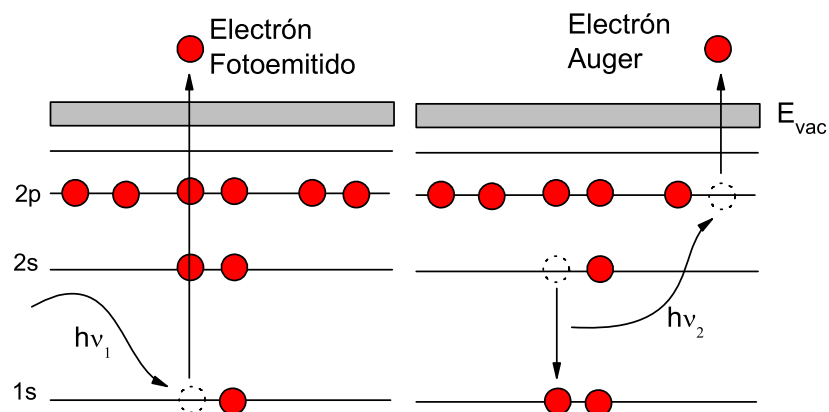


Figura 5.5: Mecanismos de fotoemisión.

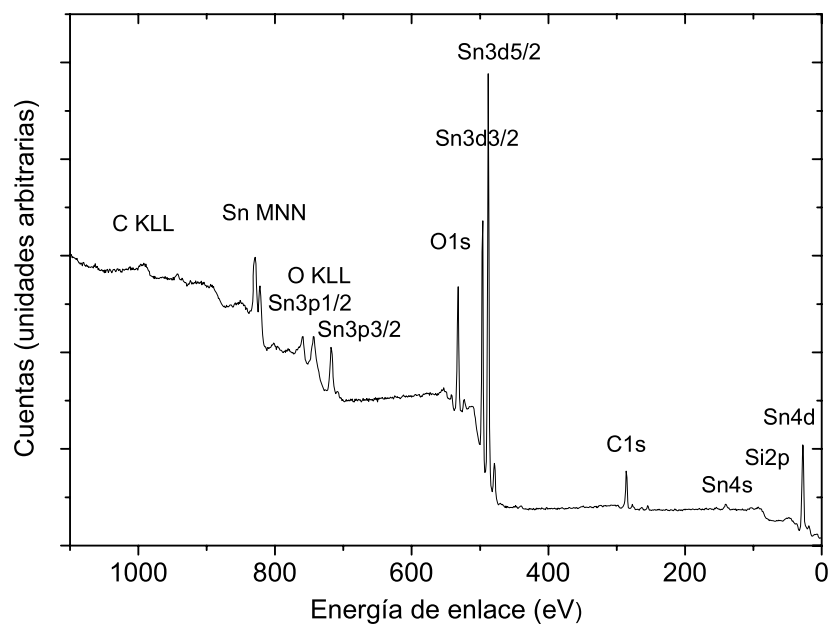


Figura 5.6: Espectro de XPS para una lámina delgada de ATO depositada sobre vidrio.

Tabla 5.1: Nomenclatura espectroscópica de los niveles atómicos según [78].

n cuántico			Sufijo rayos X	Nivel rayos X	Nivel espectroscópico
n	l	j			
1	0	1/2	1	K	1s _{1/2}
2	0	1/2	1	L ₁	1s _{1/2}
2	1	1/2	2	L ₂	1p _{1/2}
2	1	3/2	3	L ₃	2p _{3/2}
3	0	1/2	1	M ₁	3s _{1/2}
3	1	1/2	2	M ₂	3p _{1/2}
3	1	3/2	3	M ₃	3p _{3/2}
3	2	3/2	4	M ₄	3d _{3/2}
3	2	5/2	5	M ₅	3d _{5/2}

Cada pico en la energía se corresponde con un átomo específico, pero antes de identificar cada pico del espectro, debemos tener en cuenta que las muestras cuando emiten fotoelectrones pueden cargarse positivamente, si carecen de un adecuado contacto a tierra. Esto puede producir un desplazamiento en la posición de los picos conocido como *efecto de carga* o *shift* químico. Para corregir este efecto se mide la posición del pico correspondiente con el C 1s. El carbono está presente debido a la contaminación por hidrocarburos (carbono adventicio o de contaminación) y prácticamente existe siempre en las muestras. La señal del C 1s se sitúa en torno a los 284,8 eV, por lo que cualquier desviación de dicho valor se debe tomar como efecto de carga. Una vez tenido en cuenta este aspecto, de la observación del espectro representado en la Figura 5.6 podemos concluir que la muestra contiene Sb, O, Sn, C y Si. Además, el área de cada pico es proporcional al número de átomos presentes. Calculando el área de cada uno de los picos podemos obtener la composición química de la superficie del material, por ejemplo en el caso de la Figura 5.6 la composición es Sb (0,8% atómico) - O (45,2% atómico) - Sn (23,3% atómico) - C (30,6% atómico). Toda esta información es válida para la superficie de la muestra, pero con la incorporación de un sistema de decapado iónico es posible obtener información sobre la composición de las zonas internas del sólido. Sin embargo, en el análisis de OCTs esta técnica no resulta adecuada ya que el estado de oxidación de los átomos presentes se verá afectado por efecto del bombardeo iónico [91]. En la Tabla 5.1 extraída de la literatura [78], se presenta la nomenclatura espectral utilizada para XPS y Auger. En la notación utilizada históricamente en rayos X se designa el número cuántico principal $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ mediante las letras K, L, M, N, \dots a las que se añade distintos subíndices 1, 2, 3, 4, ... dependiendo del valor del resto de números cuánticos l y j . Esta notación de rayos X se utiliza para designar los tres niveles implicados en una transiciones Auger. Tomemos por ejemplo la transición Auger KLL detectada en el espectro de la Figura 5.6 para el oxígeno. En realidad existen seis posibilidades para la transición KLL: $KL_1L_1, KL_1L_2,$

KL_1L_3 , KL_2L_2 , KL_2L_3 , KL_3L_3 . En cuanto a XPS, el electrón se suele identificar a partir del orbital del que procede. Esta nomenclatura consiste en indicar en primer lugar el número cuántico principal $n = 1, 2, 3, 4, \dots$ seguido a continuación del número cuántico l designado mediante la letra s, p, d, f respectivamente. Añadiendo un subíndice se indica el valor del número cuántico j . Así por ejemplo, el pico $Sn3d_{5/2}$ observado en la Figura 5.6 se corresponde con electrones que provienen de orbitales cuyos números cuánticos son $n = 3, l = 2$ y $j = 5/2$.

Los datos de XPS se han obtenido empleando un espectrómetro *Perkin-Elmer* PHI 5400, equipado con una fuente de Mg K_α ($h\nu = 1253,6$ eV) y un tamaño de haz de 1 mm de diámetro.

5.6. Medidas de transmitancia y reflectancia

Las medidas de transmitancia y reflectancia óptica entre $\lambda = 300$ nm y 2000 nm han sido realizadas mediante un espectrofotómetro *Perkin Elmer* $\lambda-9$. Este equipo cuenta con dos lámparas, una de deuterio (U.V.) y otra halógena (Vis-NIR). Igualmente está dotado de dos detectores, uno de PbS para IR y un fotomultiplicador para Vis-UV. La conmutación entre los detectores ocurre en 860 nm, de acuerdo con las condiciones de medida empleadas. El sistema de detección cuenta con una esfera integradora que permite medir la radiación difusa.

Previamente a las medidas ópticas, se realiza una corrección de fondo que permite establecer una línea de base en el rango elegido. Para la medida base se utiliza una placa de $BaSO_4$ a la que se atribuye el 100 % de la reflectancia. Los datos de transmitancia y reflectancia así obtenidos se registran a intervalos de 1 nm.

Una vez que tenemos la transmitancia (T) y reflectancia (R), podremos obtener de forma práctica el coeficiente de extinción α (descrito en la ecuación 2.3) según [92]:

$$\alpha = \ln \frac{100}{T \% + R \%} \quad (5.14)$$

El espectro de transmitancia contiene suficiente información como para calcular el índice de refracción real de las películas delgadas a partir del método de la envolvente [93]. Dicho método consiste en utilizar los máximos y mínimos de interferencia para construir la envolvente superior T_{max} e inferior T_{min} de la transmitancia, tal y como se ilustra en la Figura 5.7, donde las envolventes se han calculado mediante *splines* cúbicos para una película delgada de ATO depositada sobre vidrio.

Una vez obtenidas las envolventes, el índice de refracción n puede obtenerse a partir de la expresión:

$$n = \left[N + (N^2 - n_s^2)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (5.15)$$

siendo n_s el índice de refracción del sustrato y N dado por la ecuación:

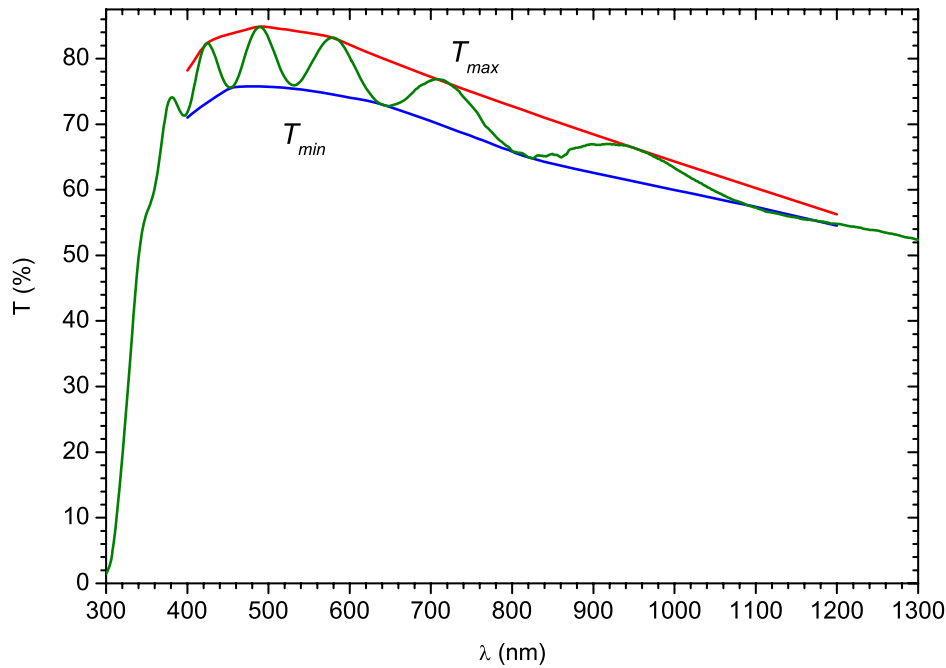


Figura 5.7: Envolvente superior T_{max} e inferior T_{min} de la transmitancia de una lámina delgada de ATO.

$$N = 2n_s \frac{T_{max} - T_{min}}{T_{max}T_{min}} + \frac{n_s + 1}{2} \quad (5.16)$$

5.7. Cronopotenciometría en ATO

Cuando se estudia el comportamiento de un dispositivo electrocrómico, usualmente se considera que solamente la parte activa (ver Sección 1.2.3) sufre cambios en la coloración con motivo del campo eléctrico aplicado. Sin embargo, es pertinente preguntarse si los OCTs son electroquímicamente activos en el rango de potenciales los que se ven sometidos en estas aplicaciones. Además, la interacción del OCT con el electrolito puede ser la responsable del envejecimiento y tiempo de vida útil de estos dispositivos.

Por todo esto, las películas de óxido de estaño dopado con antimonio (ATO), obtenidas por pulverización catódica tipo magnetrón, han sido estudiadas mediante cronopotenciometría. Veremos en detalle en el Capítulo 7.3 como esta técnica nos aporta información sobre distintas cuestiones relativas al material en estudio, tales como la densidad electroquímica de estados. Esta técnica, así como el montaje experimental realizado para llevarla a cabo, se describe a continuación.

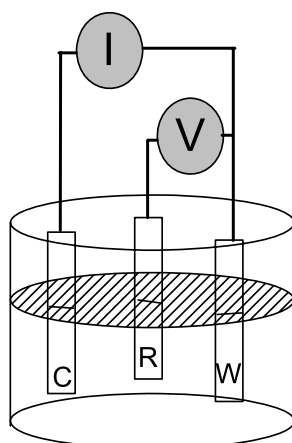


Figura 5.8: Célula electroquímica de tres electrodos. Electrodo de trabajo (W), electrodo opuesto (C) y electrodo de referencia (R). Como electrodo W se emplea la muestra a medir y como electrodos C y R se utilizaron láminas de litio metálico.

5.7.1. La célula electroquímica

La célula electroquímica empleada consiste en un sistema de tres electrodos (ver Figura 5.8). Un electrodo de trabajo (W), el electrodo opuesto (C) y un electrodo de referencia (R). La técnica empleada ha sido la cronopotenciometría, esto es, se aplica una corriente constante entre W y C, mientras que se registra la variación del potencial entre W y R en función del tiempo. En el presente trabajo se utiliza como electrolito una disolución 1M de perclorato de litio ($LiClO_4$) disuelto en carbonato de propileno (PC). Como electrodo de trabajo W se utiliza la muestra en estudio, mientras que como electrodos C y R se utilizaron láminas de litio metálico.

5.7.2. Montaje experimental

Dado que el litio es un material muy reactivo no debe ser expuesto al aire. Por tanto, los experimentos se han realizado en una caja de guantes con una atmósfera controlada de Ar. El punto de rocío dentro de la caja de guantes se mantuvo en torno a $-80^{\circ}C$, esto es, inferior a 2 ppm de agua. La cronopotenciometría debe ser llevada a cabo aplicando una densidad de corriente pequeña (en el rango de los $\mu A/cm^2$) entre la muestra (electrodo W) y el electrodo opuesto (electrodo C), de esta forma estaremos lo mas cerca posible del quasiequilibrio [94]. El software empleado para el análisis de las curvas de cronopotenciometría fue GPES (*General Purpose Electrochemical System*).

Parte III

Resultados y Discusión

Capítulo 6

ATO parte I: propiedades eléctricas y estructurales

Es un hecho conocido que las películas perfectamente estequiométricas de SnO_2 son altamente resistivas, por tanto la conducción eléctrica en este óxido está relacionada con la no estequiometría asociada a diferentes defectos tales como vacantes de oxígeno, átomos de estaño intersticiales, vacantes de estaño etc. formados principalmente durante el proceso de depósito. La mayor parte de los trabajos publicados al respecto suelen apuntar a las vacantes de oxígeno como principales responsables de la presencia de portadores de carga libres [44] ya que constituyen niveles donadores que, según el autor consultado [71, 72, 74], se sitúan muy cercanos o dentro de la banda de conducción. Cada vacante de oxígeno en la red proporciona dos cargas libres, pero además si el óxido de estaño es dopado de manera efectiva con antimonio se produce una mejora de las propiedades eléctricas [55]. En ese caso los átomos huésped actúan como impurezas donadoras, esto ocurre cuando un átomo Sb^{+5} sustituye a un átomo Sn^{+4} en la red. En resumen, el ATO cuenta con dos fuentes de electrones libres, por una parte los portadores libres de carga provenientes del dopado intrínseco debido a las vacantes de oxígeno y por otra los que provienen de las impurezas de antimonio introducidas de manera intencional en la red. Dado que ambas son impurezas donadoras, el ATO será un semiconductor tipo n [16]. Como vimos en el Capítulo 3 la multivalencia del estaño permite que el SnO_2 sea capaz de poseer cierta estructura cristalina y un número elevado de vacantes de oxígeno al mismo tiempo. El hecho de que estas vacantes de oxígeno en el SnO_2 constituyan niveles conductores (algo que no es habitual en otros óxidos de su mismo grupo como ocurre en el SiO_2 , donde las vacantes de oxígeno constituyen niveles alejados de la banda de conducción) hacen del SnO_2 un buen conductor transparente.

En el presente capítulo se estudian las propiedades eléctricas y estructurales del óxido de estaño dopado con antimonio (ATO) depositado en lámina delgada, mediante pulverización catódica reactiva, sobre sustratos de vidrio *soda lime*. Así mismo se establece la relación entre dichas propiedades y los parámetros de depósito como son la densidad de potencia de descarga empleada (P_d), la proporción de oxígeno/argón (Γ) dentro de la cámara durante

el proceso, así como el efecto de los posteriores tratamientos térmicos. La optimización de las láminas delgadas obtenidas se realiza atendiendo a las propiedades eléctricas (estudiadas en este capítulo) y ópticas (estudiadas en el Capítulo 7). Ambas deben ser tales que permitan la aplicación tecnológica de este material.

6.1. Aproximación experimental

Para depositar las láminas delgadas de ATO se ha empleado la técnica de pulverización catódica reactiva D.C. tipo magnetrón, utilizando como blanco un disco metálico compuesto por estaño y antimonio, siendo la concentración de este último de un 5 % en peso. El blanco tiene un grosor de 6 mm, un diámetro de 150 mm y una pureza del 99.99 %. El equipo empleado es el descrito en la Sección 4.2. Como sustrato se ha empleado vidrio *soda lime* (SLG) con un área de $50 \times 50 \text{ mm}^2$ y un grosor de 3 mm. La transmitancia y otras propiedades de interés de este tipo de sustrato han sido descritas en la Sección 4.2.2. Previamente a su disposición dentro de la cámara de vacío, los vidrios han sido lavados con alcohol etílico y secados con una pistola de aire sintético.

En primer lugar partimos de una presión base en la cámara del orden de 2×10^{-7} mbar y a continuación introducimos como gas de trabajo argón y como gas reactivo oxígeno, fijando la presión de trabajo en torno a 4×10^{-3} mbar. Definimos la proporción o *ratio* de oxígeno en la cámara durante la descarga (Γ) según:

$$\Gamma = \frac{\phi_{O_2}}{\phi_{O_2} + \phi_{Ar}} \quad (6.1)$$

Los valores de Γ se mantendrán dentro del rango:

$$0,14 \leq \Gamma \leq 0,67$$

Vimos en la Sección 4.1.4 como, cuando variamos la proporción de gas reactivo en un sistema de pulverización catódica (en nuestro caso oxígeno), se debe tener presente el ciclo de histéresis en relación con dicho gas. En la Figura 6.1 se reproduce el ciclo de histéresis observado en la presión total de la cámara (P_t) (Figura 6.1(a)) así como en la velocidad de depósito (Figura 6.1(b)) para nuestro sistema de pulverización. En el caso representado en la figura, el flujo de argón se ha mantenido constante $\phi_{Ar} = 50$ sccm, mientras que el flujo de oxígeno ϕ_{O_2} primero se incrementó gradualmente de 0 a 20 sccm para posteriormente volver de nuevo a 0 sccm. En la Figura 6.1(a) se observa que la región de histéresis para este caso particular está comprendida en el rango $5 \text{ sccm} < \phi_{O_2} < 15 \text{ sccm}$. En esta región la velocidad de depósito decrece de $\approx 90 \text{ nm/min}$ a $\approx 55 \text{ nm/min}$, esto se debe a la transición de modo metálico a modo reactivo. Como es lógico, la velocidad máxima de depósito tiene lugar para las películas metálicas ($\phi_{O_2} = 0$), ya que a medida que se introduce oxígeno en la cámara el

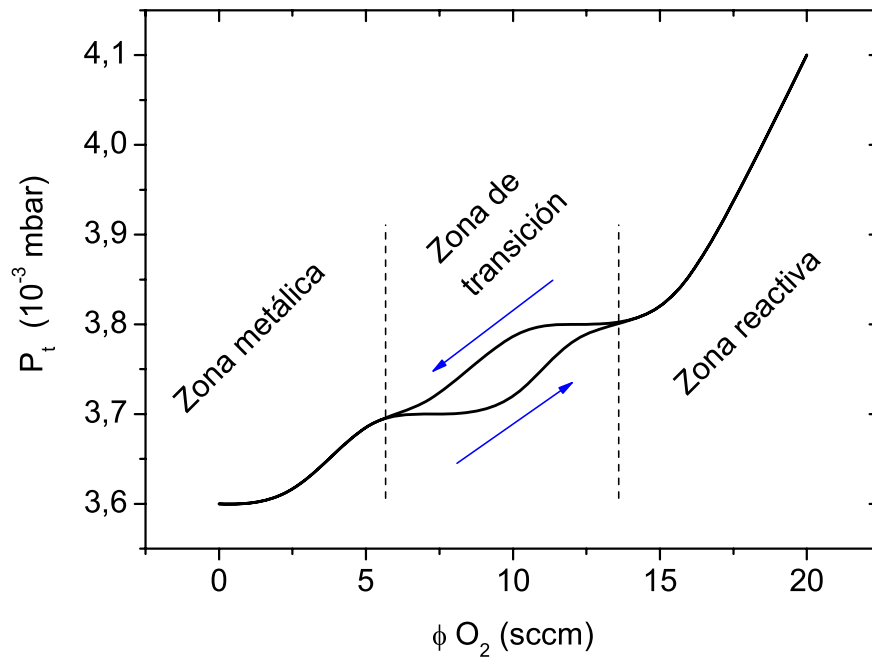
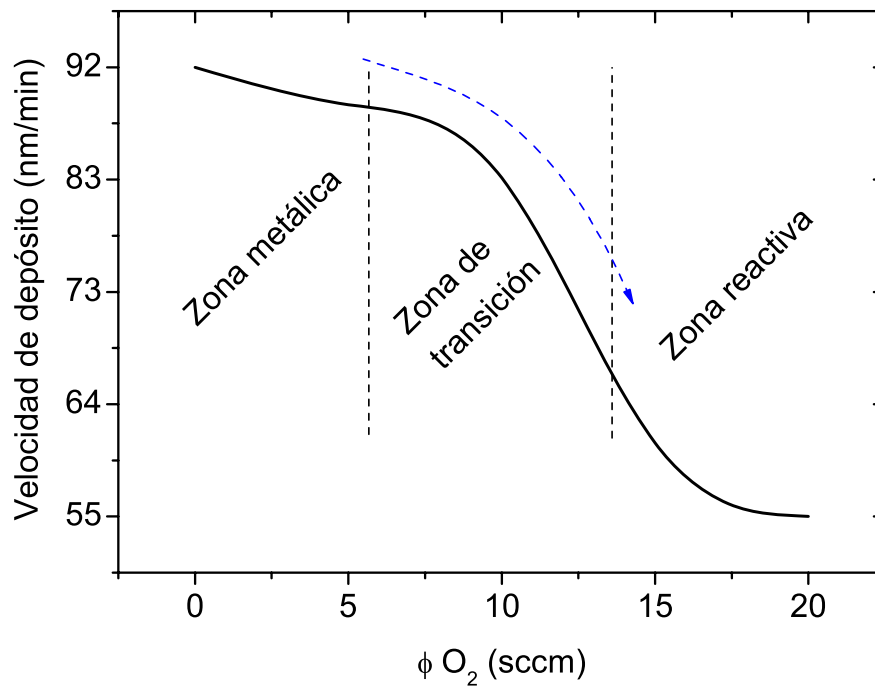
(a) Dependencia de la presión total (P_t) con el flujo de oxígeno ϕO_2 (b) Velocidad de depósito en función del flujo de oxígeno ϕO_2

Figura 6.1: Ciclo de histéresis observado para el depósito de ATO. El flujo de oxígeno ϕO_2 varía entre 0 sccm y 20 sccm mientras que el flujo de argón ϕAr se mantiene constante e igual a 50 sccm.

proceso de pulverización compite con el proceso de oxidación del blanco y, como vimos en el Capítulo 4, la velocidad de erosión de un blanco oxidado es significativamente más baja que la de un blanco metálico [79].

Atendiendo a lo expuesto en la Figura 6.1, las condiciones del depósito que se haya realizado con anterioridad pueden influir en las propiedades de la lámina obtenida en el siguiente depósito. Es por esto que, para partir siempre de las mismas condiciones, se realiza un acondicionamiento del blanco previo al depósito. Este proceso consiste en el bombardeo del blanco con un plasma de argón puro durante 5 minutos, durante este tiempo el obturador o *shutter* del blanco permanece cerrado para así impedir el depósito de una capa metálica sobre el sustrato.

La potencia de descarga es otro de los parámetros que influyen fuertemente sobre las propiedades de las películas depositadas. Esto se debe a que sus variaciones alteran la proporción de átomos metálicos pulverizados y O_2 en la cámara, así como la energía de dichos átomos cuando llegan al sustrato. Es importante señalar que las condiciones óptimas de síntesis de las láminas delgadas preparadas por pulverización catódica deben ser ajustadas para cada equipo de depósito, ya que la geometría, tamaño y disposición del sistema blanco/sustrato también tiene una gran influencia sobre las características de las películas depositadas. Es por esto que los valores dados para la potencia de descarga son en realidad valores de densidad de potencia (potencia/superficie, P_d), esto es, hemos normalizado el valor de la potencia al área del cátodo, en nuestro caso $176,71 \text{ cm}^2$.

En el presente estudio los valores de P_d se mantuvieron en el rango comprendido entre los $0,8 \text{ W/cm}^2$ y los $1,5 \text{ W/cm}^2$. Se ha comprobado que estos valores de densidad de potencia son adecuados para no producir un calentamiento indirecto del sustrato. A medida que P_d aumenta, la velocidad de depósito crece linealmente desde 25 nm/min hasta 80 nm/min como se aprecia en la Figura 6.2. Al aumentar la potencia de descarga, la energía y el número de átomos que llegan al sustrato se incrementa. Esto hace que la corriente de descarga, I_d , aumente de manera lineal con P_d para una presión fija en la cámara [95] tal y como se observa en la Figura 6.3.

Teniendo en cuenta lo expuesto en las Figuras 6.1(b) y 6.2 es posible ajustar la duración del proceso de pulverización de manera que las películas obtenidas tengan el espesor deseado. Habitualmente trabajaremos con espesores en el rango de los 400 a 700 nm , sin embargo dependiendo del fin que se les vaya a dar es posible depositar fácilmente películas con espesores del orden de una micra o bien de unos pocos nanómetros.

Las películas obtenidas tras el proceso de pulverización catódica a temperatura ambiente cuentan con una buena adherencia y homogeneidad, sin embargo no presentan buenas propiedades eléctricas. Para evitar este problema, es una práctica habitual calentar el sustrato durante el proceso de pulverización [17, 53, 55, 96]. Sin embargo en nuestro caso se ha optado por sintetizar las películas a temperatura ambiente y, posteriormente, someterlas a un

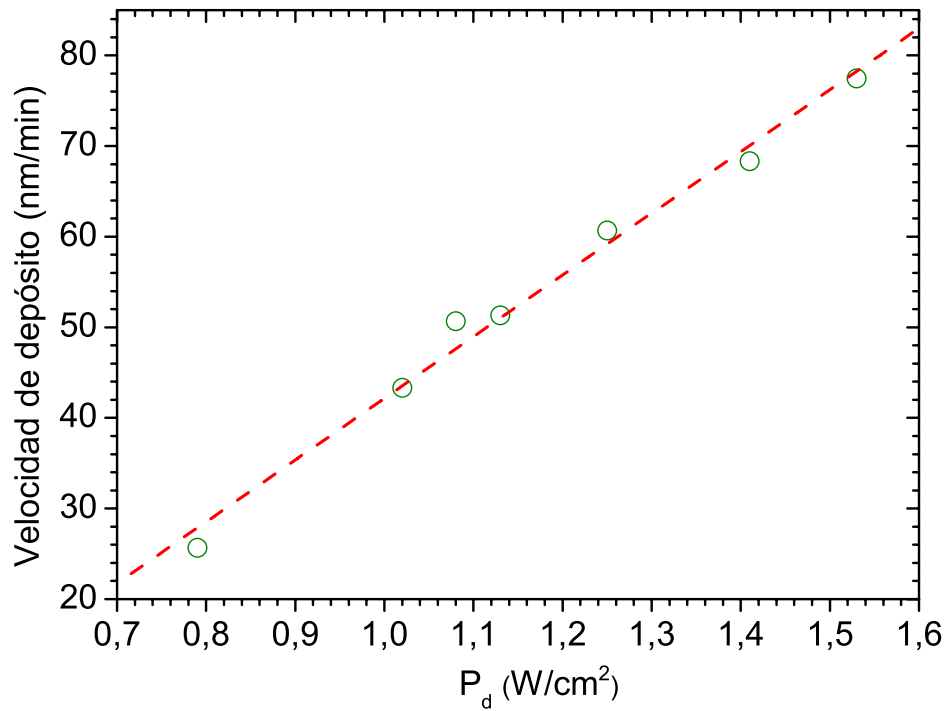


Figura 6.2: Velocidad de depósito de las películas de ATO en función de la densidad de potencia empleada en el caso de $\Gamma = 0,29$.

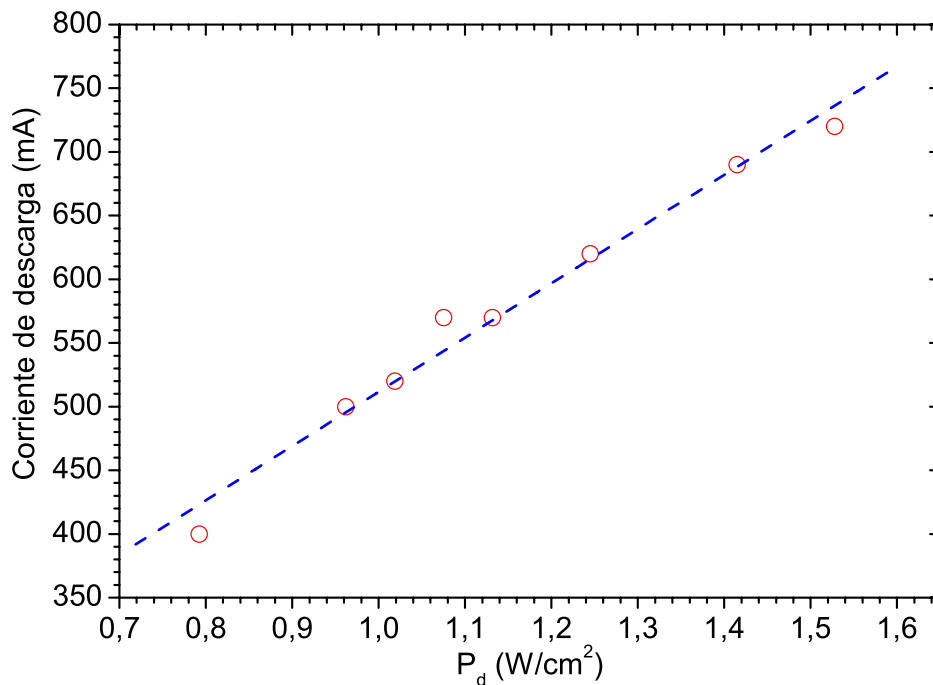


Figura 6.3: Dependencia de la corriente de descarga con la potencia/superficie para una presión de trabajo de 4×10^{-3} mbar.

proceso de recocido en un horno destinado a tal efecto. Esto mejora el control y reproducibilidad del proceso de pulverización, pero además facilita su extrapolación a nivel industrial, ya que evita las múltiples complicaciones técnicas que supone calentar dentro de una cámara de vacío. Recientemente, algunos trabajos publicados insisten en la importancia de conseguir ATO en lámina delgada mediante pulverización catódica a baja temperatura [42, 97] o incluso a temperatura ambiente [56, 98].

En el laboratorio contamos con un horno provisto de un tubo de cuarzo en el cual se puede hacer vacío, dejar fluir un gas (en nuestro caso usaremos N_2) o simplemente calentar al aire. Diseñamos tres procesos de *annealing*, a $250^\circ C$, $350^\circ C$ y $450^\circ C$, cada uno de ellos en dos atmósferas distintas, aire y nitrógeno. Consultar la Sección 4.2.1 para una información detallada de estos procesos, rampas de aumento de temperatura, tiempos etc. Como veremos, las características estructurales, ópticas y eléctricas finales de las películas de ATO tras el proceso de *annealing* dependerán no sólo de las características de dicho proceso, sino también de las condiciones de preparación de la película delgada.

El proceso de optimización del ATO se hará, por tanto, atendiendo a los siguientes parámetros de depósito:

- Proporción oxígeno/argón, Γ en el plasma de descarga.
- Densidad de potencia de descarga P_d .
- Características del procesos de *annealing* realizado con posterioridad al depósito.

A continuación estudiaremos como la variación de estos parámetros condiciona las propiedades de las láminas delgadas de ATO así obtenidas. Comenzaremos con el estudio de las propiedades eléctricas, ya que la resistividad es una característica de crucial importancia a la hora de caracterizar un OCT. Además en el caso del óxido de estaño este parámetro adquiere, si cabe, una mayor importancia ya que aporta información sobre la estructura y estequiometría de este óxido [99].

6.2. Propiedades eléctricas

Dado que la conductividad eléctrica del SnO_2 intrínseco depende de la deficiencia de oxígeno en la red, parece un buen punto de partida el estudio de la resistividad del ATO en función de Γ . En este caso se deberá establecer un valor P_d constante para las distintas películas depositadas. La densidad de potencia elegida debe ser tal que el proceso presente una velocidad de depósito razonable, lo que permita su aplicación industrial. Sin embargo, si las películas crecen demasiado deprisa sus propiedades estructurales probablemente se verán afectadas y esto, sin duda, deteriorará las propiedades eléctricas. A la vista de lo expuesto en las Figuras 6.2 y 6.3 se escogió una densidad de potencia intermedia, $P_d = 1,13 W/cm^2$.

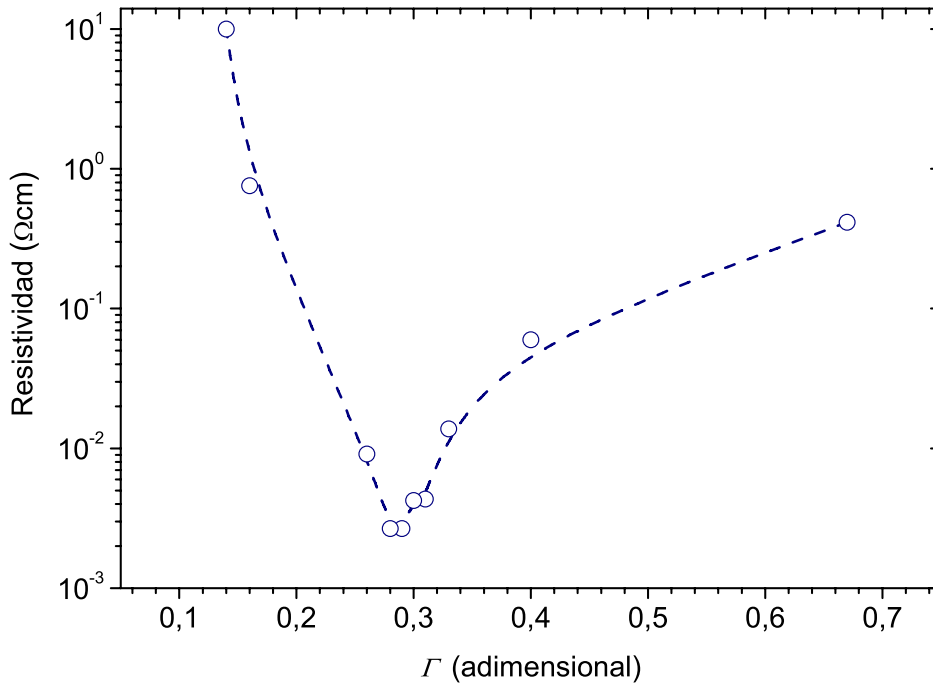


Figura 6.4: Resistividad frente a la proporción de oxígeno/argón Γ dentro de la cámara para las películas de ATO recocidas a 350°C en N_2 .

El primer inconveniente con el que nos topamos es la alta resistividad del ATO depositado a temperatura ambiente. Para algunas películas depositadas bajo ciertos valores de Γ sus propiedades eléctricas son tan pobres que se hace difícil su caracterización eléctrica, es por esto que para llevar a cabo este estudio sea necesario someter las películas a un proceso de *annealing*. Optamos por recocer las muestras a 350°C durante 20 minutos en atmósfera inerte (N_2) según lo descrito en la Sección 4.2.1. Vimos que este proceso es suficiente para producir una considerable mejora en las propiedades eléctricas.

La Figura 6.4 muestra la variación de la resistividad de las películas delgadas de ATO en función de la proporción de oxígeno (Γ) dentro de la cámara. Como se puede observar, la resistividad primero decrece para posteriormente crecer de nuevo a medida que se incrementa Γ . Los valores más bajos de la resistividad ($R = 2,6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) se obtienen para las películas de ATO depositadas a flujos intermedios ($\Gamma \approx 0,29$).

Una vez establecido el valor óptimo de la proporción oxígeno/argón en el plasma de descarga $\Gamma = 0,29$, el siguiente parámetro a optimizar es P_d . De igual forma se opta por un proceso de *annealing* de las muestras a 350°C en N_2 posterior al depósito. La Figura 6.5 muestra el efecto de P_d en la resistividad eléctrica de las películas delgadas de ATO. Se puede observar como la resistividad eléctrica del ATO así depositado decrece de $7,8 \times 10^{-3}$ a $2,6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ a medida que P_d se incrementa de $0,80$ a $1,13 \text{ W/cm}^2$. A partir de ese valor la resistividad se incrementa rápidamente para las muestras depositadas a $P_d \geq 1,41 \text{ W/cm}^2$.

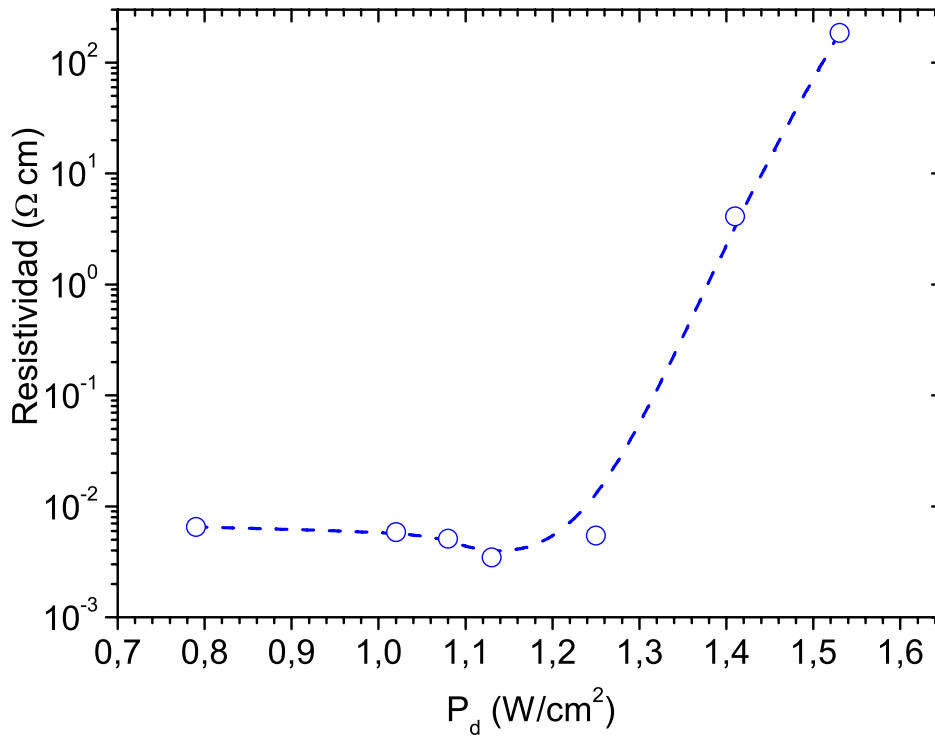


Figura 6.5: Resistividad en función de la potencia de descarga empleada para las películas de ATO recocidas a 350°C en N₂.

Como veremos más adelante, la alta resistividad obtenida para P_d elevadas se debe al deterioro de la calidad de la película así depositada, producto del aumento en la velocidad de depósito (ver Figura 6.2). Se debe resaltar que la resistividad óptima $R = 2,6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ tiene lugar en las películas delgadas de ATO depositadas a $P_d = 1,13 \text{ W/cm}^2$.

Una vez establecido el valor óptimo de P_d y de Γ , el siguiente paso es estudiar el efecto que tiene sobre la resistividad de láminas delgadas de ATO la temperatura y atmósfera de *annealing*. A tal efecto se han diseñado tres procesos de *annealing* a 250°C, 350°C y 450°C cada uno de ellos en dos atmósferas distintas: aire (donde habrá O₂ que reaccionará con la película) y N₂ (atmósfera inerte). Estos procesos se describen en detalle en la Sección 4.2.1. Es de suponer que las características eléctricas, estructurales y ópticas finales de las películas de ATO tras el proceso de *annealing* dependen no sólo de las características de dicho proceso, sino también de las condiciones bajo las que ha sido preparada la lámina delgada. Por ello, el estudio que se hace a continuación es una extensión del estudio de la dependencia de las propiedades eléctricas con Γ , donde se añade como variable los distintos procesos de *annealing*.

La Figura 6.6 representa la variación de la resistividad de las películas delgadas de ATO, preparadas bajo distintas proporciones de oxígeno Γ , después de ser sometidas a procesos de *annealing* a 250°C, 350°C, y 450°C, en atmósfera de N₂ o en aire.

Después de los procesos de *annealing* a 250°C o 350°C sea cual sea la atmósfera en la

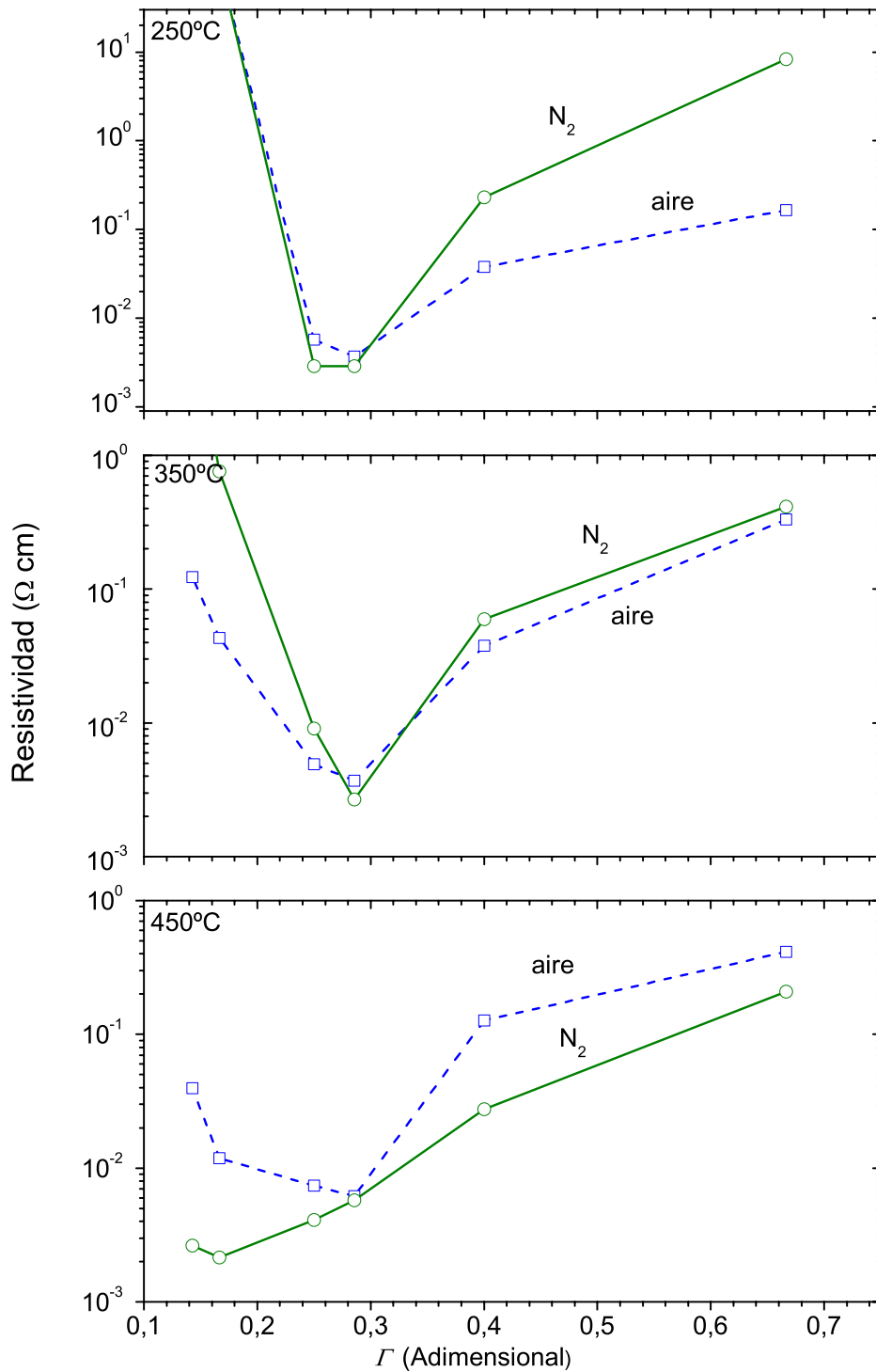


Figura 6.6: Variación de la resistividad de las películas delgadas de ATO preparadas bajo distintas proporciones de oxígeno Γ después de ser sometidas a procesos de *annealing* en aire o N_2 a 250°C, 350°C y 450°C.

que se hayan realizado, la resistividad de las películas de ATO decrece para posteriormente volver a crecer a medida que se incrementa Γ . Al igual que vimos anteriormente, las láminas delgadas depositadas a flujos intermedios $\Gamma = 0,29$ y sometidas a un proceso de *annealing* a 350°C en N_2 son las que presentan las propiedades eléctricas óptimas. La resistividad de las películas de ATO así depositadas es de $2,6 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$. Hasta aquí todo ocurre según lo que cabría esperar a la vista de los resultados expuestos en la Figura 6.4. Sin embargo, tras calentar las películas delgadas a altas temperaturas (450°C) en ambas atmósferas, la resistividad óptima, $\approx 2,1 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$, una de las más bajas documentadas para el ATO preparado por pulverización catódica [35, 100], es obtenida para la película delgada depositada a valores de $\Gamma = 0,16$.

Llegados a este punto se hace necesario estudiar las propiedades estructurales del ATO, su dependencia con Γ , P_d y con los distintos procesos de *annealing*, así como la relación que se establece con las propiedades eléctricas.

6.3. Propiedades estructurales

La Figura 6.7 resume el comportamiento de los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de ATO depositadas a distintos valores de Γ y P_d constante e igual a $1,13\text{W}/\text{cm}^2$. Todas ellas han sido sometidas a un proceso de *annealing* a 350°C en N_2 posterior al depósito.

Las películas de ATO depositadas a proporciones de oxígeno/argón más bajas ($\Gamma = 0,17-0,25$) presentan estructura amorfa. No es hasta $\Gamma \approx 0,26$ cuando los patrones de difracción de rayos X revelan una cierta estructura cristalina. En los difractogramas correspondientes a las películas delgadas depositadas $\Gamma \approx 0,26$ se observan tres picos, todos ellos característicos de la estructura cristalina tetragonal de la casiterita. Estos picos se corresponden con las orientaciones cristalinas (101), (110) y (211) según el trabajo de Berry y Greaves [90]. La estructura amorfa de las muestras depositadas a flujos de oxígeno bajos ($\Gamma < 0,26$) dificulta el dopado efectivo con antimonio. Es por esto que las películas obtenidas bajo estas condiciones cuentan con alta resistividad (Figura 6.4). Para $\Gamma = 0,17$, la resistividad es $R = 0,7 \Omega\cdot\text{cm}$, siendo los valores de concentración de portadores y movilidad $N = 1,4 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$ y $\mu = 2,7 \text{cm}^2/\text{Vs}$ respectivamente. Cuando la proporción de oxígeno es $\Gamma = 0,26$, la resistividad decrece de manera drástica. Esto se debe a la mejor incorporación del antimonio dentro de la red así como a la mejora de la movilidad. Bajo estas condiciones $N = 1,6 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ y $\mu = 4,2 \text{cm}^2/\text{Vs}$, siendo la resistividad del ATO así obtenido $R = 9,0 \times 10^{-3} \Omega\cdot\text{cm}$.

Es importante tener en cuenta que la dirección cristalina (101) es la orientación preferencial de las películas depositadas mediante un plasma deficiente en oxígeno ($\Gamma \approx 0,26$). Esta orientación, para las películas delgadas de ATO depositadas por pulverización catódica a bajos flujos de oxígeno, ha sido observada por otros autores [17, 42, 101]. Según Suzuki y Mizuhashi

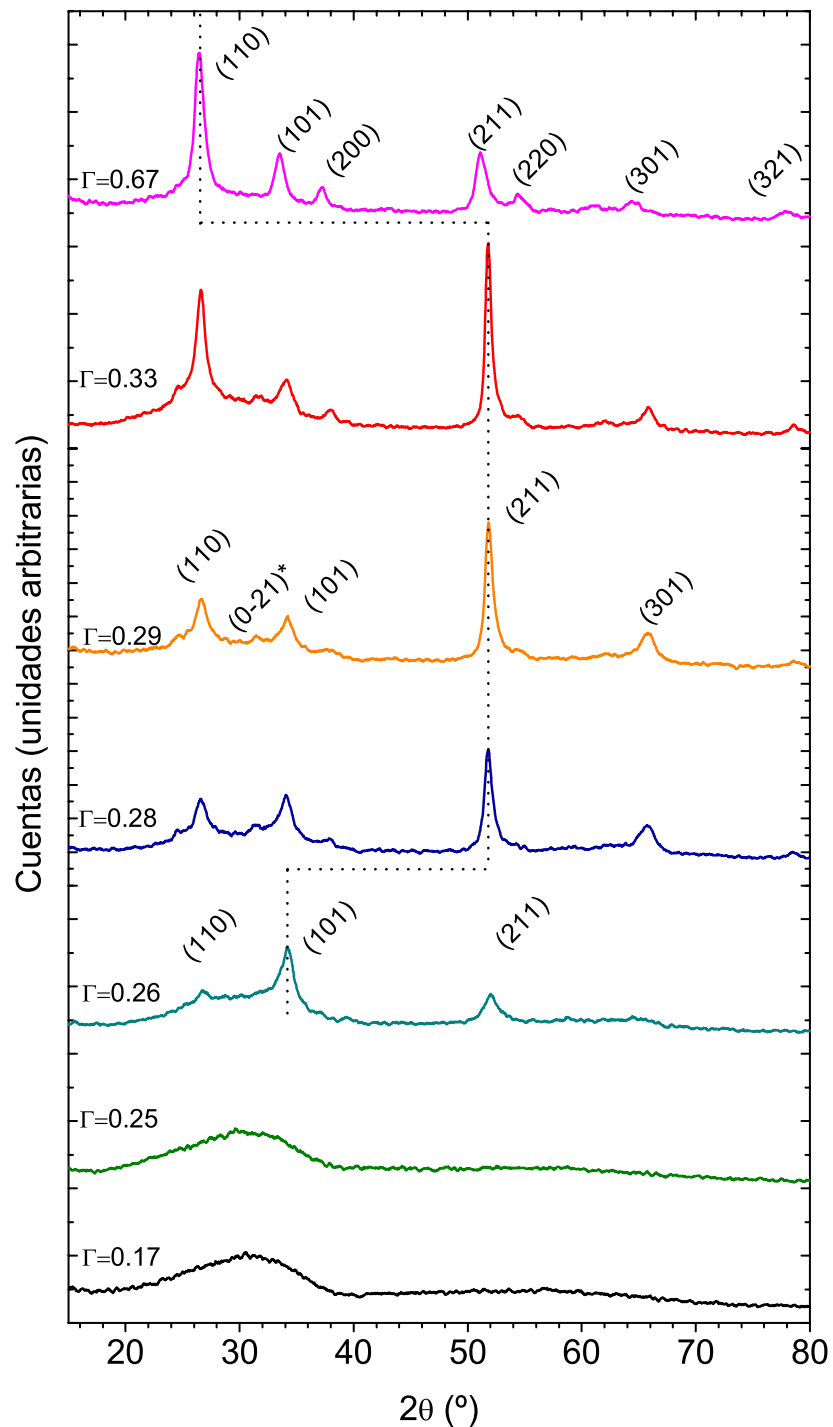


Figura 6.7: Patrones de difracción de rayos X (XRD) para películas delgadas de ATO depositadas a distintos valores de Γ . Estas películas han sido depositadas a temperatura ambiente siendo $P_d = 1,13\text{W}/\text{cm}^2$ y posteriormente sometidas a un proceso de *annealing* a 350°C en N_2 . La orientación preferencial se designa en cada caso con una línea de trazo discontinuo.

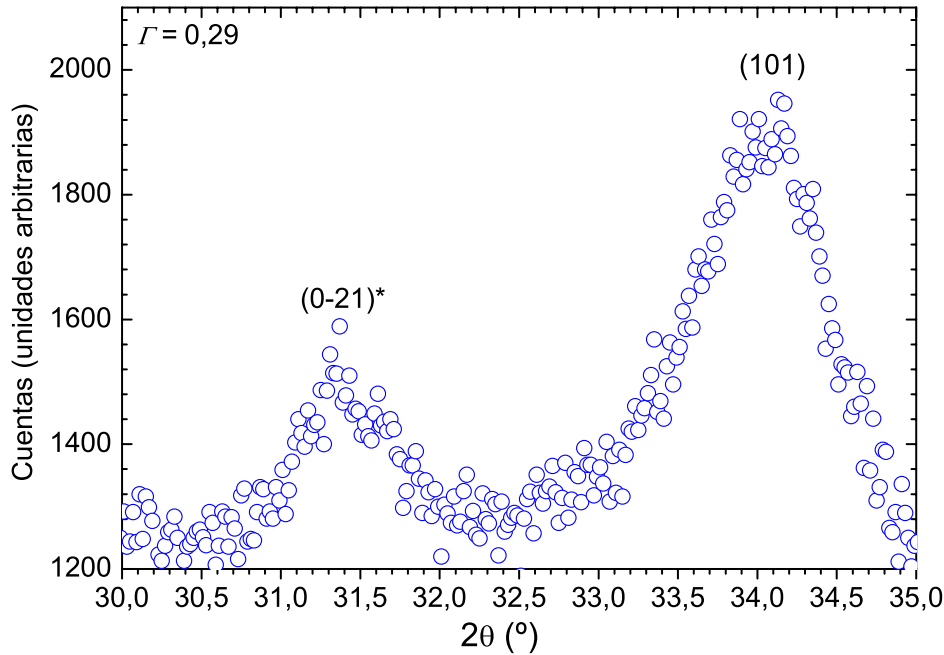


Figura 6.8: Patrón de difracción de rayos X obtenido en una muestra de ATO depositada a $\Gamma = 0,29$.

[101] la orientación preferencial (101) es característica de las películas delgadas de ATO depositadas mediante pulverización catódica tipo magnetrón. Sin embargo Lee [42], en su trabajo sobre láminas delgadas de ATO depositadas a partir de blancos cerámicos de $\text{SnO}_2:\text{Sb}_2\text{O}_3$ mediante esta misma técnica, observó que la intensidad del pico (101) decrece a medida que se incrementa la concentración de oxígeno en el plasma de descarga. Como podemos observar en la Figura 6.7, estas observaciones coinciden con el comportamiento de nuestras películas de ATO, en nuestro caso depositadas a partir de blancos metálicos. Como discutiremos más adelante, la orientación preferencial (101) está asociada al depósito de ATO bajo condiciones deficientes de oxígeno [17, 102].

Los espectros de difracción de rayos X representativos de las láminas delgadas de ATO depositadas a flujos altos de oxígeno ($\Gamma = 0,67$) exhiben la orientación preferencial (110). Estas muestras tienen una concentración de portadores y una movilidad $N = 0,70 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ y $\mu = 0,48 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ lo que justifica su alta resistividad, en torno a $1,84 \times 10^{-1} \Omega \cdot \text{cm}$. Tanto la disminución en la concentración de portadores como el cambio en la orientación preferencial hacia la dirección (110) está relacionado con la disminución de las vacantes de oxígeno debido a un aumento en la proporción de oxígeno/argón Γ [90, 102]. La orientación preferencial (110) es la estándar para el SnO_2 estequiométrico y por tanto aparece en las películas depositadas mediante un plasma rico en oxígeno [42, 97].

Las películas delgadas depositadas a proporciones de oxígeno intermedias presentan la dirección (211) como orientación preferencial. Dado que precisamente la dirección (211) es la

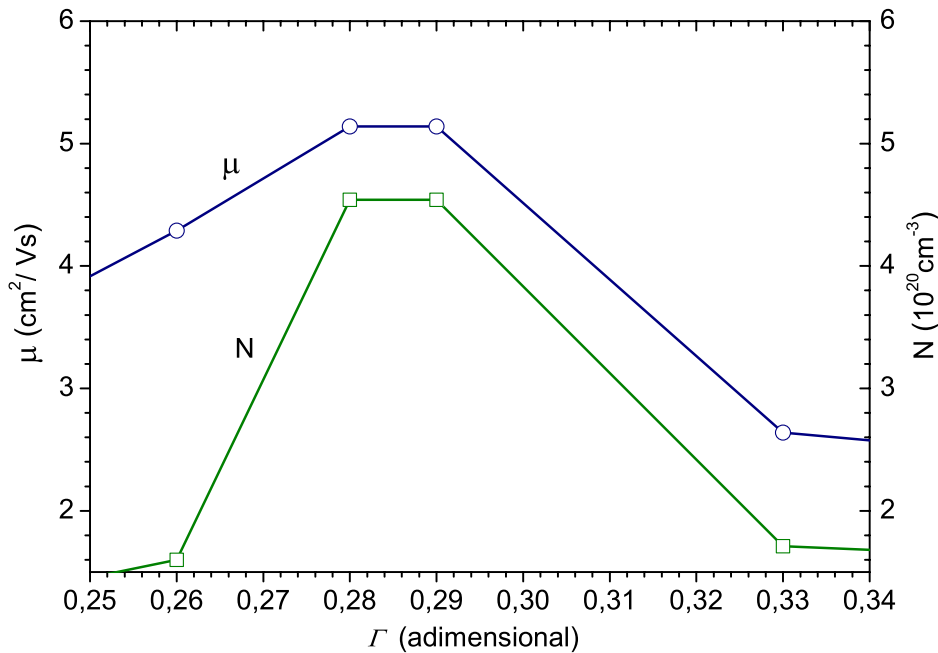


Figura 6.9: Concentración de portadores y movilidad frente a Γ .

orientación intermedia entre la (101) y la (110) [102], podemos considerarlas como películas de transición. Algunos autores sugieren esta orientación como aquella para la que se produce la adecuada incorporación del antimonio en la red del SnO_2 [103]. Se aprecian además otros picos característicos de la casiterita en direcciones tales como la (101), la (110) o la (301). Sin embargo, un análisis detallado de los espectros de difracción de rayos X ¹ hace evidente la presencia de un pico de la fase subestequiométrica Sn_2O_3 en la dirección (0-21) [45] (Figura 6.8). La dismutación del SnO hacia SnO_2 , a medida que la proporción de oxígeno en la cámara aumenta, puede ser la responsable de la aparición de esta fase subestequiométrica [45]. De acuerdo con el estudio llevado a cabo por Seko y colaboradores [40] así como por Maki-Jaskari y Rantala [43], debemos entender la estructura del Sn_2O_3 como una combinación de los óxidos SnO y SnO_2 . Es por esto que en estas estructuras podremos encontrar al estaño en sus estados de oxidación Sn^{2+} y Sn^{4+} pero no en Sn^{3+} [40]. Cuando el antimonio se incorpora en la red, cabe esperar que tenga un comportamiento distinto cuando sustituya a un átomo de estaño que esté actuando con su estado de oxidación Sn^{2+} o Sn^{4+} , ya que sus condiciones locales y coordinación con los átomos de oxígeno cambia. El hecho de que el antimonio a su vez pueda actuar con dos estados distintos de oxidación Sb^{3+} y Sb^{5+} complica aún más esta situación. Volveremos sobre esto más adelante.

Como ya vimos en la Figura 6.4, a flujos intermedios se obtienen las películas delgadas de

¹En las nuevas condiciones el tiempo aumenta de 1 a 6 segundos/paso, mientras que el paso disminuye de $2\theta = 0,030^\circ$ a $0,020^\circ$.

ATO con las mejores propiedades eléctricas. Por ello realizamos un estudio más detallado en la zona de interés $0,26 \leq \Gamma \leq 0,33$, aportando datos sobre la movilidad y concentración de portadores (Figura 6.9). Las películas depositadas bajo estas condiciones poseen unas buenas propiedades eléctricas, alcanzándose en $\Gamma = 0,28$ y $0,29$ el valor mínimo de la resistividad en torno a $2,6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Esto es posible gracias a una concentración de portadores $N = 4,5 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ y una movilidad $\mu = 5,1 \text{cm}^2/\text{Vs}$. Cuando nos movemos del valor óptimo, ya sea hacia valores superiores o hacia valores inferiores, tanto la movilidad como la concentración de portadores decrecen.

A continuación analizaremos el efecto de la potencia de descarga sobre las propiedades estructurales, así como sobre μ y N . Ya se hizo notar anteriormente que las variaciones en la potencia de descarga, tienen un doble efecto: no sólo cambian la energía de los átomos pulverizados, también su número. Es decir, P_d afecta a la proporción de oxígeno en la cámara por átomo pulverizado. La Figura 6.10 muestra el efecto de P_d sobre los patrones de difracción de rayos X para las películas de ATO depositadas a $P_d = 1,13, 1,24$ y $1,41 \text{ W/cm}^2$. Hasta $1,24 \text{ W/cm}^2$ las películas presentan una cierta estructura cristalina, donde los picos característicos de la casiterita (101), (110) y (211), así como (200) y (301) pueden observarse con claridad. Debemos observar que la orientación preferencial es la (211) para $P_d = 1,13 \text{ W/cm}^2$ y la (101) para $P_d = 1,24 \text{ W/cm}^2$. A potencias más altas las películas son amorfas.

Como vimos en la Figura 6.3, I_d aumenta de manera lineal con P_d para una presión fija en la cámara, por tanto la energía y el número de átomos que llegan al sustrato crece con P_d [95]. Dicha energía puede ser utilizada para promover el crecimiento de la lámina en un orden determinado, lo que daría lugar a películas orientadas en la dirección (211). Por otra parte, el incremento de P_d lleva asociado un aumento de la cantidad de átomos metálicos pulverizados que son arrancados del blanco, es por esto que la estequiometría de la película depositada depende de la potencia. Un valor de P_d por encima de $1,24 \text{ W/cm}^2$ causa un cambio en la orientación preferencial de la dirección (211) hacia la dirección (101). Valores superiores a $1,41 \text{ W/cm}^2$ limitan el crecimiento de granos cristalinos debido a que la velocidad de depósito se eleva por encima de los 70 nm/min , como vimos en la Figura 6.2.

Para analizar los mecanismos de conducción, N y μ han sido medidas y sus valores representados en la Figura 6.11. La movilidad se incrementa hasta alcanzar su valor máximo $\mu = 5,1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ en $P_d = 1,13 \text{ W/cm}^2$ y, posteriormente, disminuye hasta $\mu = 2,0 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ cuando $P_d = 1,41 \text{ W/cm}^2$. Una tendencia similar se observa en la concentración de portadores. Como ya vimos, la resistividad óptima $R = 2,6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ tiene lugar en las películas delgadas de ATO depositadas a $P_d = 1,13 \text{ W/cm}^2$.

Siguiendo el mismo orden que utilizamos para la caracterización eléctrica, estudiaremos a continuación el efecto de los procesos de *annealing*. Para ello tomaremos tres películas delgadas de ATO representativas de cada una de las tres regiones, Γ bajos, Γ medios y Γ altos. Sean por tanto la **Muestra 1** depositada a $\Gamma = 0,17$, la **Muestra 2** depositada a

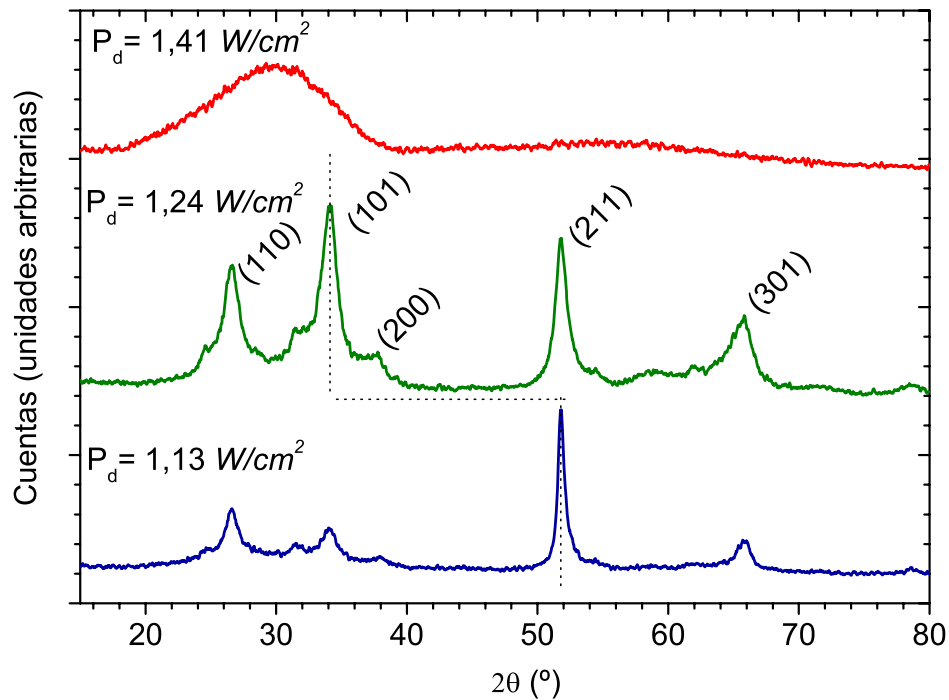


Figura 6.10: Patrones de difracción de rayos X en función de P_d para películas delgadas de ATO depositadas a Γ constante e igual a 0,29. Posteriormente al depósito, las láminas fueron sometidas a un proceso de *annealing* a 350°C en N_2 . Una línea de trazo discontinuo señala la orientación preferencial.

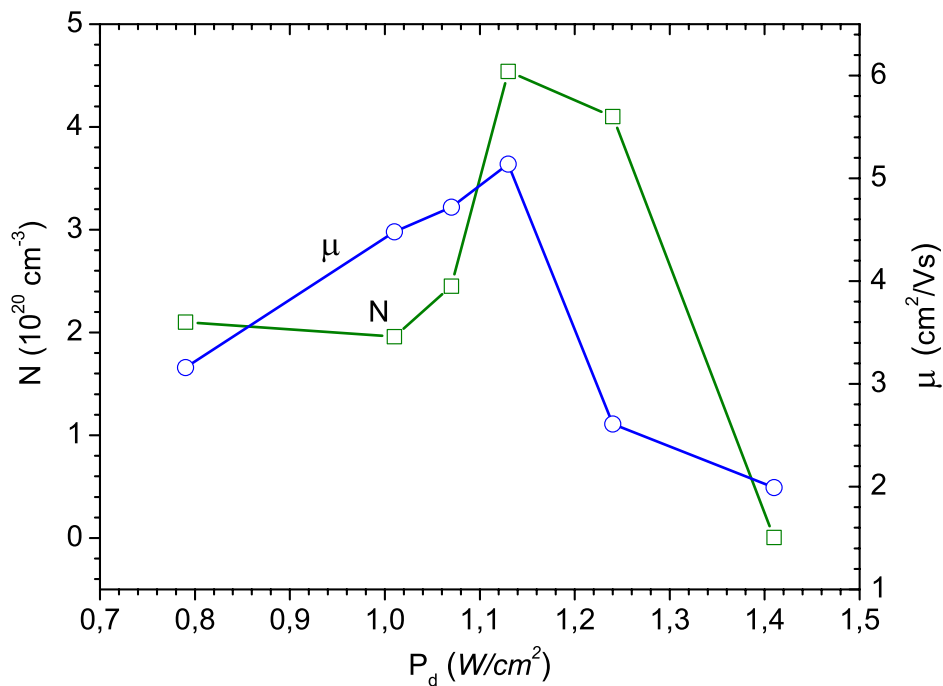


Figura 6.11: Concentración de portadores y movilidad frente a la potencia de descarga.

$\Gamma = 0,29$ y la **Muestra 3** depositada a $\Gamma = 0,67$.

En la Figura 6.12 se representan los patrones de difracción de rayos X de las Muestras 1, 2 y 3 tras ser sometidas a procesos de *annealing* en N_2 y aire, respectivamente. Los valores de los distintos parámetros se han resumido en la Tabla 6.1. Todas las películas delgadas de ATO, exceptuando las depositadas a Γ bajos (Muestra 1), presentan una estructura cristalina que se mantiene, salvo pequeñas variaciones, sea cual sea el proceso de *annealing*. Estas películas exhiben estructura policristalina y sus difractogramas presentan los picos (101), (110) y (211), característicos de la estructura casiterita. Sin embargo, la Muestra 1 ($\Gamma = 0,17$) solamente cristaliza después de ser sometida a un proceso de calcinación a 450°C en aire o en N_2 . Exceptuando este caso, el resto de películas no experimentan cambios estructurales importantes tras los procesos de *annealing*.

La alta resistividad de las películas delgadas de ATO depositadas a $\Gamma = 0,67$ (Muestra 3) se atribuye a la baja concentración de vacantes de oxígeno, mientras que la alta resistividad de las películas delgadas de ATO depositadas a $\Gamma = 0,17$ (Muestra 1) se relaciona con su estructura amorfa, la cual se mantiene incluso después de ser sometida a procesos de *annealing* a 250°C o 350°C sea cual sea la atmósfera, aire o N_2 , en la que hayan sido realizados. Esta estructura amorfa limita la movilidad de los portadores libres y dificulta el dopado efectivo con Sb. Sin embargo, tras calentar las películas delgadas a 450°C en ambas atmósferas, todas ellas (incluidas la Muestra 1) presentan estructura cristalina. Por todo esto, la resistividad más baja, $\approx 2,10 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ se ha obtenido en las películas delgadas depositadas a $\Gamma = 0,17$, tras ser calcinadas a 450°C en N_2 . Una gran cantidad de vacantes de oxígeno, combinada con una cierta estructura cristalina, hace posible este resultado.

El cambio en la orientación preferencial, que se produce a medida que la proporción de oxígeno/argón aumenta, ha sido cuantificado y representado en la Tabla 6.1. Para esto nos servimos de la relación entre las intensidades de las direcciones cristalinas (101) y (211) respecto de la dirección (110), esto es, los cocientes I_{211}/I_{110} e I_{101}/I_{110} . Se ha escogido la dirección (110) como dirección de referencia, ya que es la más importante en el patrón de difracción estándar para el ATO (véase *JCPDS*² n° 01-088-2348 [90]), cuyos parámetros también son representados en dicha tabla. Si observamos los difractogramas de la Muestra 1 ($\Gamma = 0,17$), tras los procesos a 450°C , veremos que no existe una gran diferencia entre los valores de las intensidades de los picos (101) y (110). Sin embargo, como se puede observar en la Tabla 6.1, mientras que para las Muestras 2 y 3 el valor de I_{101}/I_{110} está por debajo, o muy próximo, al valor definido en el patrón de difracción estándar, en el caso de la Muestra 1 el incremento de I_{101}/I_{110} debe interpretarse como un cambio en la orientación preferencial hacia la dirección (101) [17]. Por tanto, podemos concluir que la orientación preferencial cambia de la (101), para muestras depositadas a Γ bajo, hacia la dirección (110) para las muestras que han sido depositadas a Γ alto.

²Joint Committee of Powder Diffraction Standards.

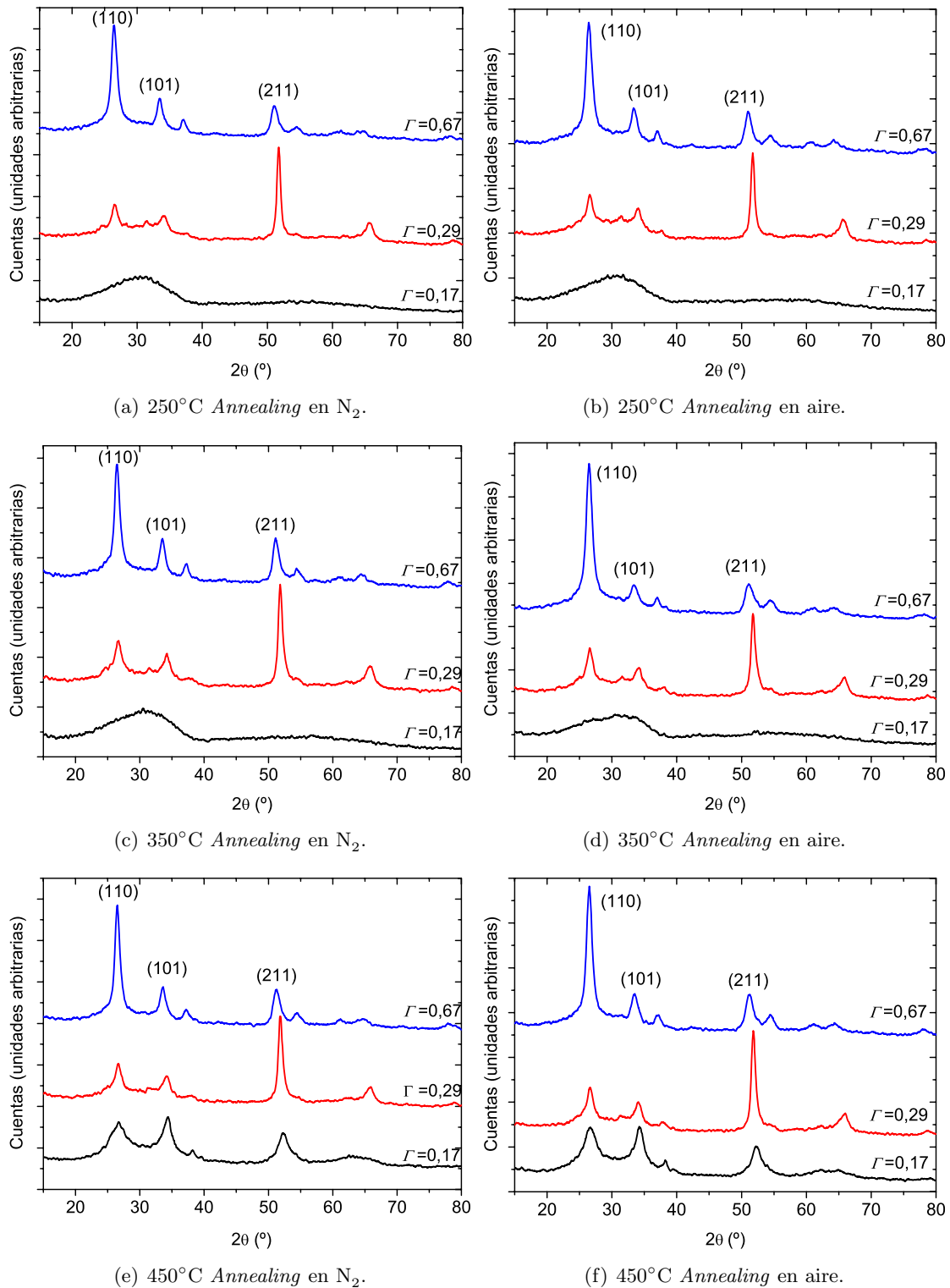


Figura 6.12: Patrones de difracción de rayos X para películas delgadas de ATO preparadas bajo distintas proporciones de oxígeno (Γ) después de ser sometidas a procesos de *annealing* en aire o N_2 .

Muestra	Tratamiento	I_{211}/I_{110}	I_{101}/I_{110}	Or. Pref.	S (nm)
JCPDS 01-088-2348[90]	-	0,74	0,60	110	-
Muestra 1, $\Gamma = 0,17$	-	-	-	amorfa	-
	250°C aire	-	-	amorfa	-
	350°C aire	-	-	amorfa	-
	450°C aire	0,60	1,01	101	8
	250°C N ₂	-	-	amorfa	-
	350°C N ₂	-	-	amorfa	-
	450°C N ₂	0,82	1,15	101	7
Muestra 2, $\Gamma = 0,29$	-	2,37	0,74	211	17
	250°C aire	2,31	0,63	211	14
	350°C aire	1,97	0,51	211	12
	450°C aire	2,54	0,70	211	12
	250°C N ₂	3,13	0,68	211	17
	350°C N ₂	2,80	0,66	211	17
	450°C N ₂	2,35	0,71	211	15
Muestra 3, $\Gamma = 0,67$	-	0,24	0,20	110	7
	250°C aire	0,31	0,30	110	7
	350°C aire	0,20	0,18	110	8
	450°C aire	0,31	0,28	110	8
	250°C N ₂	0,25	0,31	110	8
	350°C N ₂	0,38	0,34	110	9
	450°C N ₂	0,31	0,30	110	10

Tabla 6.1: Orientación preferencial y tamaño de grano para las películas delgadas de ATO depositadas a temperatura y posteriormente sometidas a procesos de recocido en aire o N₂. Los valores del tamaño de grano han sido calculados mediante la Ecuación 5.12.

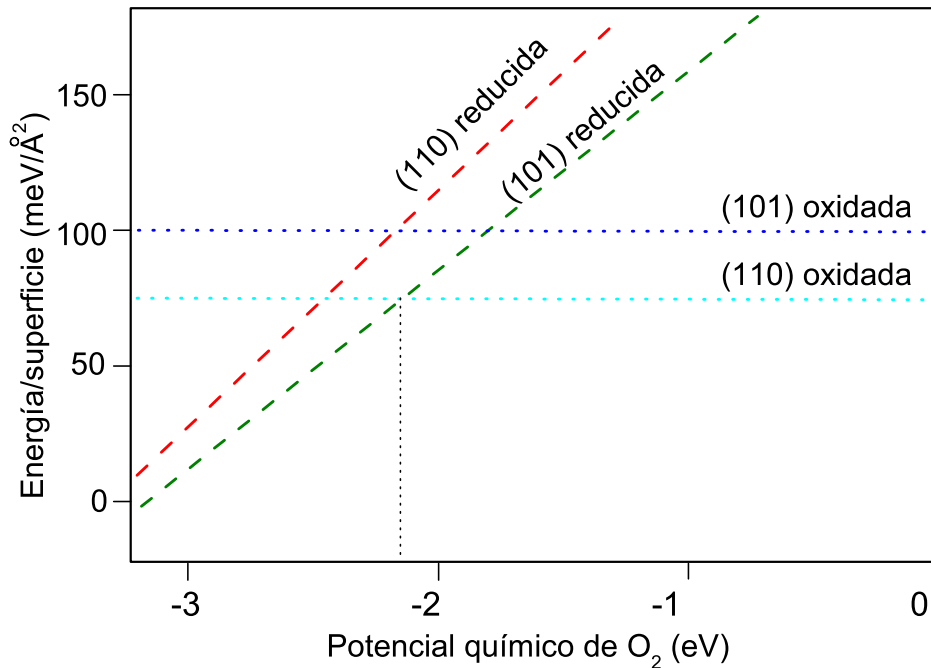


Figura 6.13: Energía superficial de las terminaciones oxidadas y reducidas del SnO_2 (101) y (110). Esta gráfica ha sido extraída del trabajo de Körber y colaboradores [102], quienes a su vez la elaboraron a partir de una compilación de datos dada por Batzill y Diebold [35]

6.3.1. Consideraciones sobre la orientación preferencial

La orientación preferencial de una lámina delgada influye en su actividad catalítica, determina la adsorción sobre su superficie de ciertas moléculas o incluso condiciona la estructura cristalina del material que sea depositado sobre ella [53]. Si la lámina delgada es un OCT que va a usarse como electrodo en un dispositivo fotovoltaico, la idoneidad de la unión OCT/absorbente puede verse influida por la orientación preferencial del OCT y, por tanto, repercutir en la eficiencia total del dispositivo.

Existe un gran número de publicaciones en las que se estudia la orientación preferencial del SnO_2 , ver por ejemplo [14, 17, 35, 53, 56, 101, 102]. Sin embargo la razón que condiciona una u otra orientación preferencial aún no está clara, aunque todo apunta a una dependencia con Γ . El objeto de la presente sección es aportar un poco de luz sobre este asunto en el caso concreto del SnO_2 dopado con antimonio (ATO). Para ello contamos con las siguientes evidencias empíricas:

- Las muestras depositadas a valores de Γ por debajo de 0,26 presentan estructura amorfa. Dicha estructura amorfa puede transformarse en cristalina con orientación preferencial (101) sin más que aumentar ligeramente Γ . Si Γ sigue aumentando, la orientación preferencial pasa de la (101) a la (211) para después, a valores por encima de $\Gamma = 0,33$, pasar a ser la (110). Estas observaciones se pueden comprobar en la Figura 6.7.

- Las películas amorfas de ATO depositadas a $\Gamma = 0,17$ pueden cristalizar tras un proceso de *annealing* adecuado (ver la Tabla 6.1 y Figura 6.12). En este caso la orientación preferencial es, de nuevo, la (101).
- Cuando $P_d = 1,13 \text{ W/cm}^2$ la orientación preferencial de las películas de ATO es la (211). Las láminas depositadas a valores superiores, $P_d = 1,24 \text{ W/cm}^2$, presentan orientación preferencial (101), mientras que un aumento mayor de la densidad de potencia, $P_d \geq 1,41 \text{ W/cm}^2$ da lugar a películas amorfas. Estos resultados pueden observarse en la Figura 6.10.

Dado que la proporción entre átomos pulverizados y oxígeno en el plasma se puede ver influida, tanto por las variaciones en Γ , como por las variaciones en P_d , parece más adecuado hablar del potencial químico de oxígeno μ_O . Haciendo uso de este concepto y atendiendo a las observaciones anteriores, podemos concluir que las muestras depositadas a bajo μ_O (Γ bajo o alta P_d) presentan la orientación preferencial (101). Por el contrario, para valores altos de μ_O (Γ alto o baja P_d), la orientación preferencial obtenida será la (110). Situaciones intermedias resultan en la orientación de transición (211). Este cambio en la orientación coincide con los resultados obtenidos por varios autores [17, 53, 101, 104], así como con predicciones teóricas [105]. En la Figura 6.13 se representan las energías por superficie para las orientaciones (101) y (110) del SnO_2 según [35, 102]. En ella se observa como para μ_O bajos, la superficie (101) reducida es la más estable. Sin embargo la situación es la inversa a μ_O altos (superficies oxidadas), donde la orientación (110) es más estable que la orientación (101). Las observaciones de nuestro trabajo bien pueden corresponderse con los resultados expuestos en la Figura 6.13, con la salvedad de que no podemos asegurar si en nuestro caso las orientaciones (101) y (110) constituyen efectivamente superficies reducidas y oxidadas respectivamente.

Existen otras maneras de ver este cambio en la orientación preferencial. Bajo condiciones de bajo μ_O , durante el depósito de la lámina delgada se formarán planos de vacantes de oxígeno, dichos planos se formarán preferentemente de manera perpendicular a la dirección de crecimiento de la lámina, esto es, paralelos al sustrato [79]. Vimos en el Capítulo 3 como, en las estructuras cristalinas más estables, las vacantes de oxígeno se posicionan a lo largo de planos (101) de la red de SnO_2 [40, 43], ver Figura 3.3. Es por esto que la formación de planos de vacantes de oxígeno durante el depósito dará lugar láminas con esta orientación.

Dado que las láminas delgadas de ATO depositadas a μ_O bajo presentan una orientación preferencial (101), es de suponer que estas películas cuentan con una gran concentración de vacantes de oxígeno. Junto con el dopado con antimonio, las vacantes de oxígeno son una fuente de electrones libres, por ello debe existir una relación directa entre la orientación (101) y la concentración de portadores N. Con objeto de esclarecer este hecho, en la Figura 6.14 se representa una compilación de patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de ATO, pulverizadas bajo distintas condiciones de P_d y Γ . Junto al difractograma de cada

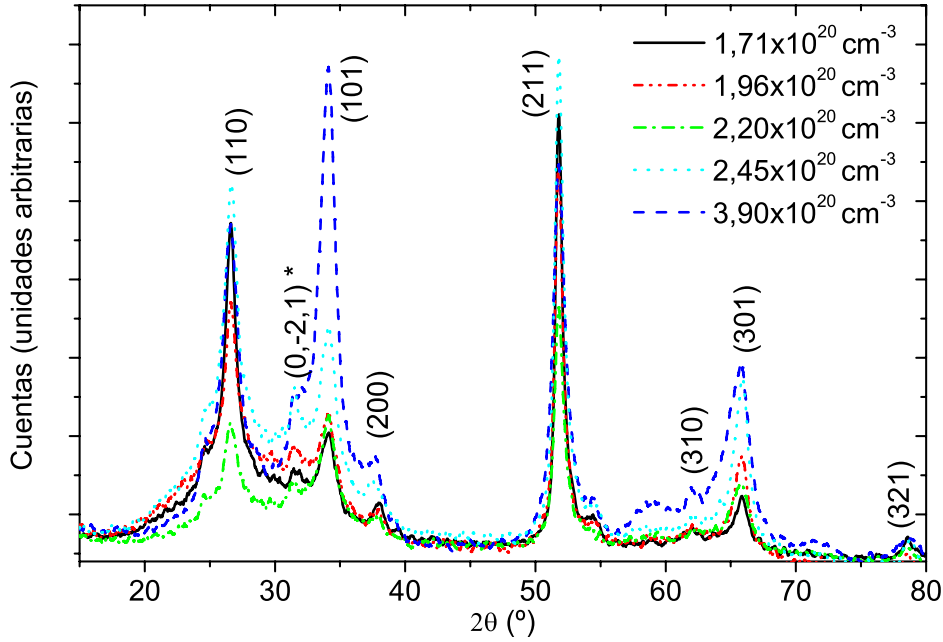


Figura 6.14: Compilación de patrones de difracción de películas delgadas de ATO con distintos valores de concentración de portadores.

muestra se indica su concentración de portadores libres N correspondiente. En esta figura se observa efectivamente una relación directa entre los parámetros intensidad del pico (101) (I_{101}) y N , según la cual el incremento progresivo de uno de ellos está relacionado con el incremento del otro. Esta tendencia, no observada con tanta claridad para ningún otro pico del difractograma, ha sido frecuentemente documentada para el SnO_2 , independientemente de la técnica de depósito y del dopado [14]. Sin embargo, como veremos en la siguiente sección dedicada a los mecanismos de conducción, una alta concentración de portadores no basta para obtener una baja resistividad.

6.4. Mecanismos de Conducción

La movilidad de los portadores libres (μ) dentro de un material puede escribirse como una contribución a la movilidad de distintos mecanismos de *scattering* (impurezas ionizadas, fronteras de grano, etc.) según la relación [16]:

$$1/\mu = \sum_i \frac{1}{\mu_i} \quad (6.2)$$

donde μ_i es la movilidad reaccionada con el i -ésimo mecanismo de *scattering*. En los materiales policristalinos, la influencia de las fronteras de grano en la movilidad debe tenerse en cuenta. Esta contribución puede escribirse como [106, 107]:

$$\mu_g = Dq_e(2\pi m_c^* K_B T)^{1/2} \exp\left(\frac{-\phi_b}{K_b T}\right) \quad (6.3)$$

donde D , q_e , K_B , T y ϕ_b son, respectivamente el tamaño de grano, la carga del electrón, la constante de Boltzman, la temperatura y el potencial creado en la frontera de grano. Como podemos comprobar aquí, cuanto más pequeño sea el tamaño de grano menor será la movilidad. Aprovechando los datos de la concentración de portadores y movilidad representados en la Figura 6.9, podemos estimar la trayectoria libre media l de los electrones de conducción a partir del tiempo de relajación τ y la velocidad de Fermi V_f [17]:

$$l = \tau V_f \quad (6.4)$$

donde V_f se define como:

$$V_f = \frac{h}{m_c^*} (3\pi^2 N)^{1/3} \quad (6.5)$$

siendo m_c^* y N la masa efectiva (que puede calcularse haciendo uso de la Ecuación 2.34) y concentración de portadores respectivamente.

En orden de analizar los mecanismos de conducción, la concentración de portadores, movilidad y resistividad han sido representadas en la Figura 6.15 para la Muestra 2 ($\Gamma = 0, 29$) en función de la temperatura de *annealing* en aire o N_2 . Las películas delgadas sin calentar presentan una alta resistividad debido a su baja concentración de portadores y movilidad (Figura 6.15). El valor estimado para l en este caso es del orden de la separación interplanar d , mucho menor que el tamaño de grano medio (17 nm, ver Tabla 6.1). Por tanto, y de acuerdo con el trabajo de Chen y colaboradores [16], la contribución del *scattering* en la frontera de grano no es restrictiva en películas delgadas de ATO. Tampoco lo es el *scattering* por impurezas ionizadas, ya que la concentración de portadores en este caso no es muy alta ($N \approx 9,75 \times 10^{-19} \text{ cm}^{-3}$). Por todo esto, la baja movilidad que presentan las películas delgadas de ATO sin tratamiento térmico se relaciona con defectos situados a lo largo de los planos cristalográficos. Entre todos los posibles defectos [44], los planos (101) de vacantes de oxígeno formados en el SnO_2 , tal y como han sido sugeridos por varios autores [40, 43], deben tenerse en cuenta de forma especial en el ATO preparado por pulverización catódica reactiva [108].

El efecto en la movilidad de estos defectos debe entenderse como una barrera de potencial Φ_a , que dependerá del valor del potencial creado por estos defectos (Φ_d), así como de la posición del nivel de Fermi:

$$\Phi_a = \Phi_d - (E_f - E_c) \quad (6.6)$$

donde E_f y E_c son el nivel de Fermi y posición de la banda de conducción respectivamente. Como el ATO es un semiconductor degenerado, entonces $E_f > E_c$. Si tenemos en cuenta

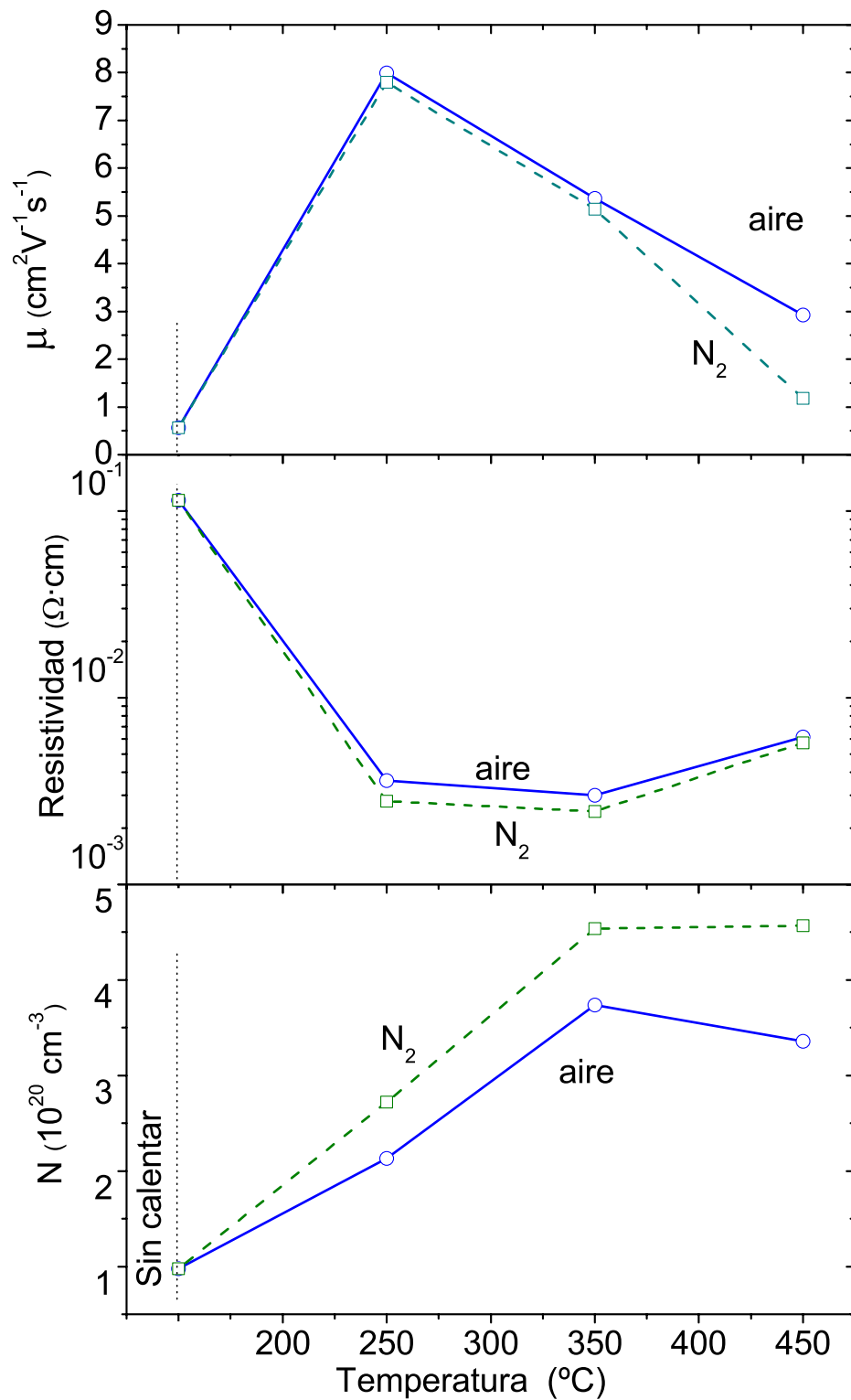


Figura 6.15: Resistividad, concentración de portadores y movilidad para muestras depositadas a $\Gamma = 0,29$ sin calentar y después de los procesos de *annealing* a 250°C, 350°C y 450°C en aire y N₂.

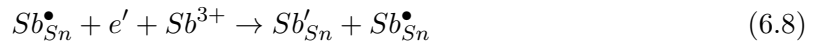
que E_f se incrementa con el aumento de la concentración de portadores [109], entonces Φ_a decrecerá de manera proporcional. Por tanto, cuando la concentración de portadores libres aumenta de $9,75 \times 10^{19}$, antes del calentamiento, a $2,13-2,70 \times 10^{20}$, después de un proceso de *annealing* a 250° en aire o nitrógeno respectivamente, la barrera de potencial disminuirá en consecuencia y, por tanto, se alcanzarán valores más altos en la movilidad (en torno a $8 \text{ cm}^2/\text{Vs}$).

Este incremento en la concentración de portadores no se debe a importantes cambios estructurales (Tabla 6.1) sino que está relacionado con la extinción del estado de oxidación Sb^{3+} , que actúa como una trampa para los portadores libres. En este punto esta afirmación se trata tan sólo de una hipótesis que, como veremos en la Sección 7.2, resulta ser cierta: los procesos de *annealing* suponen la extinción del estado Sb^{3+} . Serán las propiedades ópticas las que nos llamen la atención sobre este hecho.

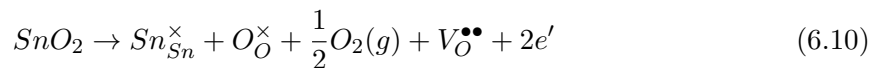
En efecto, vimos en el Capítulo 3 como el SnO_2 puede doparse con Sb, ya que por cada Sn^{4+} que sustituya a un Sb^{5+} se proporcionará una carga libre. En términos de la notación Kroger-Vink [50]:



Sin embargo, cuando un átomo de estaño en su estado de oxidación Sn^{4+} sea sustituido por un átomo de antimonio Sb^{3+} , éste actuará como impureza aceptora creando niveles dentro del *gap* [53, 103, 110], en los cuales los electrones libres creados por las vacantes de oxígeno o por el dopado con Sb^{5+} serán atrapados, tal y como se describe en las Ecuaciones 6.8 y 6.9:



A parte de la extinción del Sb^{3+} , otra de las posibles causas del aumento experimentado por la concentración de portadores tras los procesos de *annealing*, es la desorción de oxígeno [111]. Como se puede ver en la Ecuación 6.10, cada vacante de oxígeno $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ proporciona dos electrones libres $2e'$:



Por tanto, el aumento en la concentración de portadores experimentado tras los procesos de *annealing*, se debe a la extinción del antimonio en su estado de oxidación Sb^{3+} , cuyas causas termodinámicas estudiaremos en detalle la Sección 7.2, pero también a procesos de desorción de oxígeno. Una vez que la concentración de portadores libres es lo suficientemente alta para superar las barreras estructurales, el *scattering* por **impurezas ionizadas** surge como una limitación importante en la movilidad. Este mecanismo se caracteriza por un decrecimiento de

la movilidad a medida que la concentración de portadores se incrementa, como se ha observado en las muestras calentadas por encima de 250°C en ambas atmósferas (ver Figura 6.15).

Podemos concluir que los valores bajos de la movilidad medidos en las películas delgadas de ATO, antes de ser calcinadas a 250°C, 350°C y 450°C en aire o N₂, se deben al *scattering* de los portadores libres en defectos situados en los planos cristalinos, tales como los planos de vacantes de oxígeno. Una vez que las películas adquieren una concentración de portadores importante, la barrera de potencial creada por estos defectos disminuye, dando paso a otro mecanismo de *scattering* debido a las impurezas ionizadas.

Capítulo 7

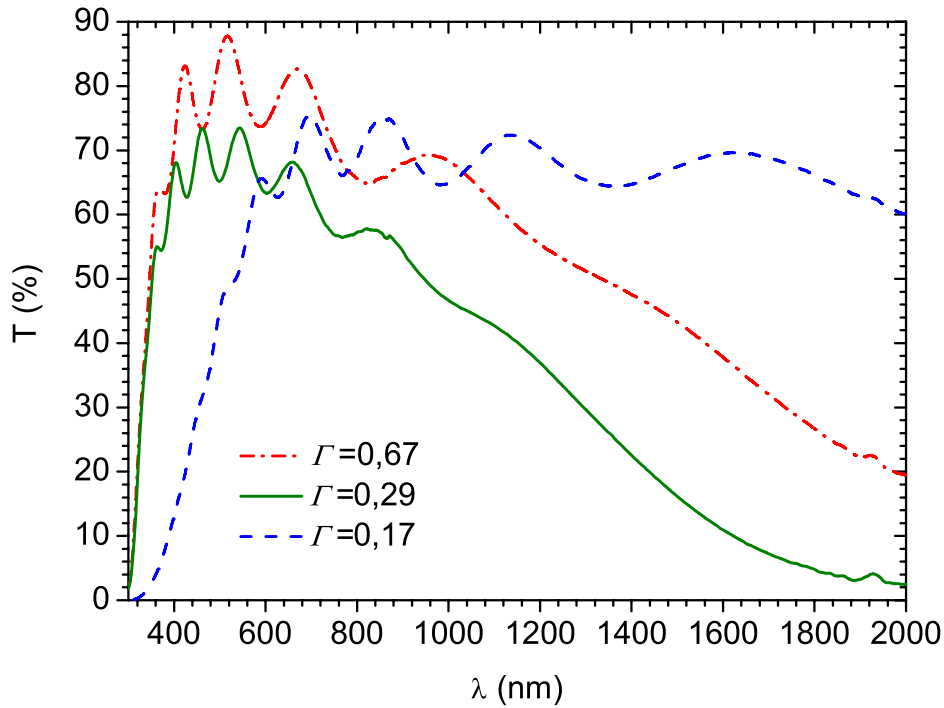
ATO parte II: propiedades ópticas, estados de oxidación y cronopotenciometría

7.1. Propiedades ópticas

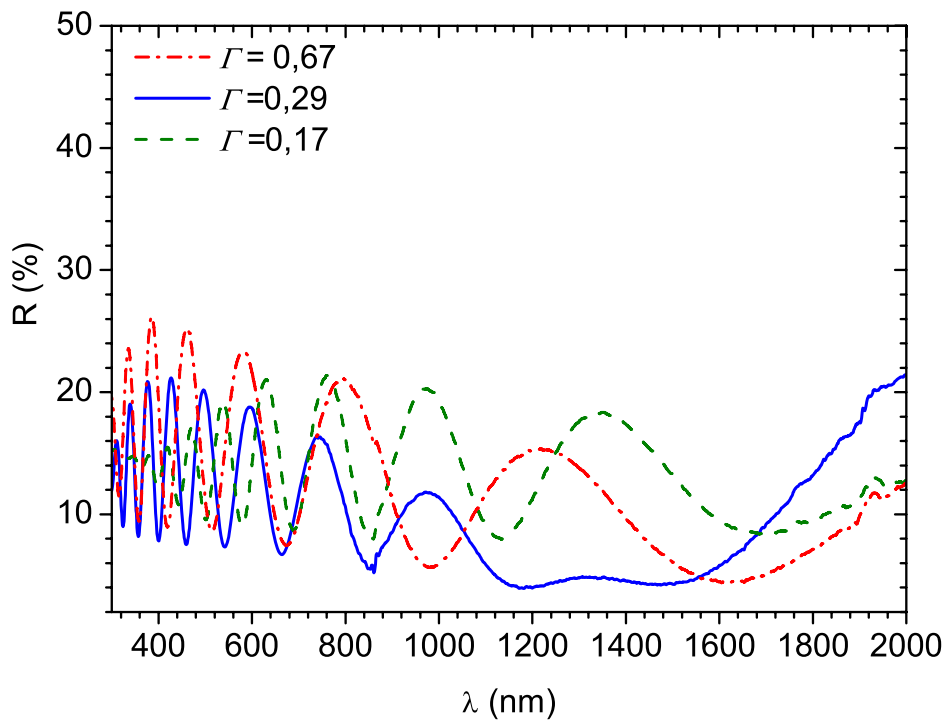
En el capítulo anterior hemos estudiado las características estructurales y eléctricas del ATO y su relación con las condiciones de depósito. Es evidente que, junto con la conducción eléctrica, una de las exigencias fundamentales común a cualquier OCT es la transparencia en la región visible del espectro electromagnético. Sin embargo, las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas no son independientes entre sí.

Como vimos en el Capítulo 2, en un OCT encontramos dos procesos fundamentales de absorción óptica. En primer lugar, por ser semiconductor, debemos considerar la absorción fruto de la excitación de electrones, desde la banda de valencia a la de conducción, a través del *gap*. La energía mínima necesaria para que esto ocurra debe ser lo suficientemente grande ($\geq 3,0$ eV) como para que dicha absorción se mantenga en el ultravioleta, respetando la región visible del espectro. Otro de los mecanismos de absorción óptica será el debido a las cargas libres presentes en el material. Este fenómeno es típico de los metales y, como vimos, se ajusta con bastante exactitud al Modelo de Drude. En este caso el máximo de la absorción se sitúa en una frecuencia conocida como *frecuencia del plasma*, ω_p , cuyo valor se relaciona con la concentración de portadores libres según la Ecuación 2.29. Si la concentración de portadores es muy alta, esta absorción puede deteriorar la transparencia en la región visible. Atendiendo a este hecho, sin más que observar la transmitancia de un OCT, podemos afirmar si éste cuenta o no con una gran cantidad de portadores libres.

En la presente sección estudiaremos las propiedades ópticas del ATO y cómo éstas se ven condicionadas por las características estructurales y eléctricas. Como punto de partida, en la Figura 7.1(a) se representan las transmitancias y reflectancias para tres muestras de ATO de 400 nm de espesor, una de ellas depositada a proporciones oxígeno/argón bajas $\Gamma =$



(a) Transmitancia para las películas delgadas de ATO depositadas a $\Gamma = 0,17, 0,29$ y $0,67$.



(b) Reflectancia para las películas delgadas de ATO depositadas a $\Gamma = 0,17, 0,29$ y $0,67$.

Figura 7.1: Transmitancia y Reflectancia para tres películas de ATO depositadas bajo diferentes valores de Γ y sometidas a un proceso de *annealing* a 350°C en N_2 .

0,17, otra a medias $\Gamma = 0,29$ y la última a altas $\Gamma = 0,67$. Todas estas muestras han sido depositadas a temperatura ambiente haciendo uso de una densidad de potencia $P_d = 1,13$ W/cm² y, posteriormente, sometidas a un proceso de *annealing* a 350°C en N₂ durante 20 minutos. La razón de esta selección se debe a que su análisis basta para ilustrar, en líneas generales, las propiedades ópticas del ATO. Además la resistividad, movilidad y concentración de portadores, así como la difracción de rayos X de estas láminas son conocidas y pueden consultarse en las Figuras 6.4 y 6.7.

Podemos observar como la transmitancia en las longitudes de onda cortas del espectro visible es mucho menor en las muestras depositadas a $\Gamma = 0,17$ que en las muestras depositadas a $\Gamma = 0,29$ y $0,67$. En estas últimas se produce un desplazamiento del borde de absorción hacia el ultravioleta, lo que sugiere un incremento del *gap*. Dado que las muestras depositadas a $\Gamma = 0,29$ y $0,67$ poseen estructura cristalina, mientras que las depositadas a $\Gamma = 0,17$ son amorfas (Ver Figura 6.7), este cambio debe estar relacionado, de acuerdo con el estudio de varios autores [42, 55], con el aumento de la cristalinidad. Además podemos observar como la transmitancia en la región del infrarrojo cercano (de 800 nm a 2000 nm) decrece como consecuencia del incremento en la concentración de portadores. De esta manera, las películas delgadas depositadas a concentraciones de oxígeno/argón bajas ($\Gamma = 0,17$) son las más transparentes en esta región del espectro, ya que su concentración de portadores es baja ($N = 1,40 \times 10^{19} \text{cm}^{-3}$). Por el contrario, las láminas delgadas depositadas a concentraciones de oxígeno/argón medias ($\Gamma = 0,29$) resultaron ser las de resistividad más baja, ya que presentan una gran concentración de portadores libres ($N = 4,54 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$). Esto supone que su transmitancia a longitudes de onda largas ($\lambda \approx 2000$ nm) sea prácticamente del 0%. Para $\Gamma = 0,67$, las películas contienen menos vacantes de oxígeno y, en consecuencia, su concentración de portadores de carga disminuye hasta $N = 0,7 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$. Es por esto que la transmitancia en el infrarrojo cercano vuelve a ser alta. De acuerdo con el *Modelo de Drude*, a medida que la transmitancia disminuye, la absorción de plasma debe aumentar en longitudes de onda larga con motivo de la presencia de portadores de carga libre.

La transparencia en el visible en el ATO, como se deduce de la Figura 7.1(a), depende fuertemente de Γ . Con el objeto de entender esta dependencia, en la Figura 7.2 se representa la transmitancia promedio en el espectro visible ($400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$) en función de Γ . Todas las películas cuyas propiedades ópticas se representan aquí han sido sometidas a un proceso de *annealing* a 350° en N₂. En el recuadro interior de esta figura se representa en detalle la gráfica para los valores obtenidos a Γ intermedios ($0,28 \leq \Gamma \leq 0,31$).

Las transmitancias promedio para las películas depositadas a bajos flujos de oxígeno/argón son bajas, siendo del 67% y 59% para las muestras depositadas a $\Gamma = 0,17$ y $0,26$ respectivamente. A simple vista, estas películas presentan un color marrón, probablemente debido a la presencia de SnO [41, 42, 99]. Aunque no se han observado picos de este óxido en los patrones de difracción de rayos X (Figura 6.7), su presencia en una fase amorfa puede ser responsable de

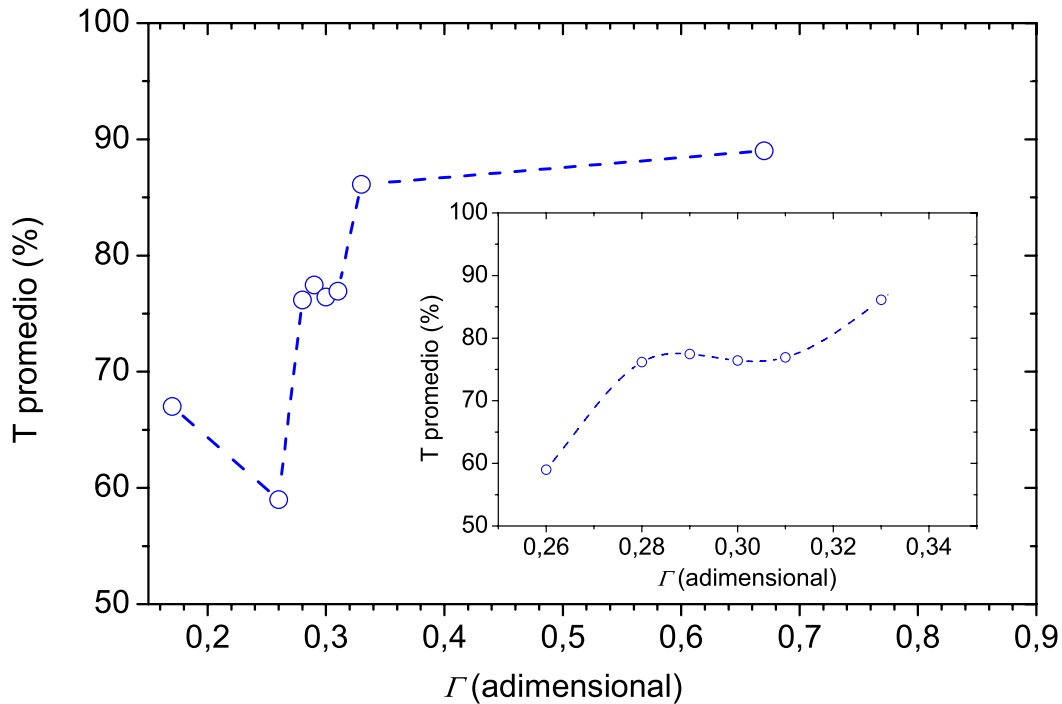


Figura 7.2: Transmitancia promedio en el visible (400-800 nm) frente a Γ para películas de ATO sometidas a un proceso de *annealing* a 350°C en N_2 .

la baja transmisión en el visible de estas películas depositadas bajo condiciones deficientes de oxígeno. Las transmitancias promedio en el visible de las películas depositadas a flujos medios, correspondientes con los valores óptimos de conducción eléctrica, se sitúan en torno al 77%. A simple vista estas películas presentan un color azulado, tonalidad que ha sido documentada por otros autores en el caso del SnO_2 , siempre y cuando éste sea dopado con Sb [35, 110, 112]. Debemos remarcar, además, que las muestras depositadas a Γ intermedios exhiben en sus difractogramas de rayos X evidencias de la presencia de la fase subestequiométrica Sn_2O_3 . ¿Puede existir alguna relación entre la presencia de este óxido junto con el Sb y la coloración azul? volveremos más adelante sobre esto.

A medida que Γ aumenta, el oxígeno se va incorporando en la red y las películas se vuelven más estequiométricas. Es en esta región de valores más altos de Γ es donde se alcanzan los valores más altos de la transmisión promedio, siendo, para $\Gamma \geq 0,33$ de en torno al 90%. Las películas depositadas bajo estas condiciones son altamente transparentes y, a simple vista, no presentan color alguno.

El siguiente paso que debemos dar para profundizar en el conocimiento de las propiedades ópticas es el cálculo del *gap*. Con este propósito, en la Figura 7.3 se representa $(\alpha h\nu)^2$ en función de la energía del fotón incidente $E = h\nu$ para las láminas delgadas de ATO depositadas a $\Gamma = 0,17, 0,26, 0,29$ y $0,67$, tras ser sometidas a un proceso de *annealing* a 350°C en N_2 . Tal y como se describió en la Sección 2.3, nos podemos valer de esta representación para

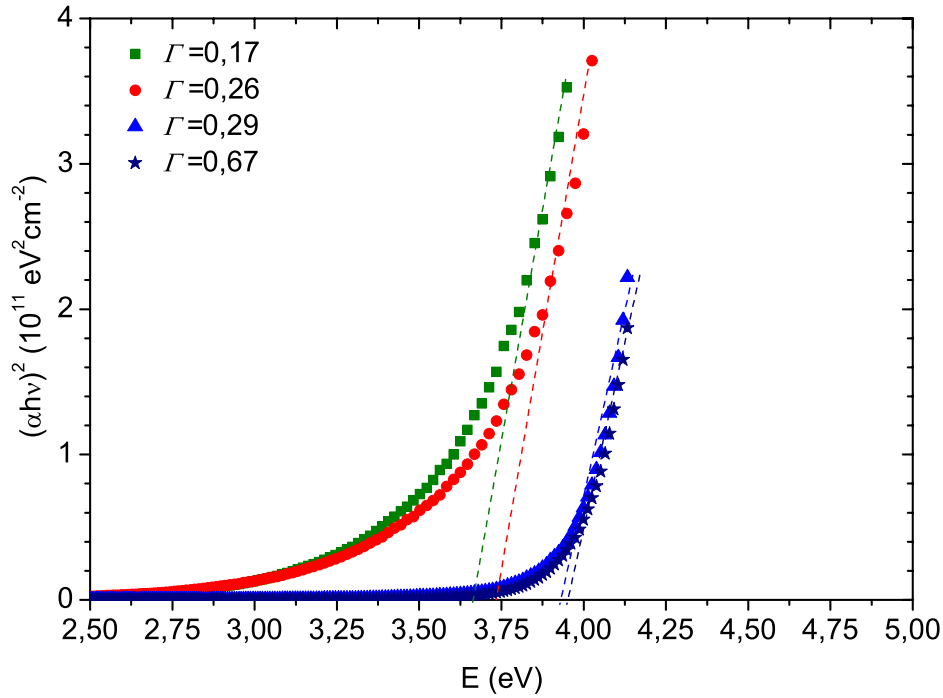


Figura 7.3: $(\alpha h\nu)^2$ frente a la energía del fotón incidente $E = h\nu$ para las láminas delgadas de ATO depositadas a distintos valores de Γ tras ser sometidas a un proceso de *annealing* a 350°C en N_2 .

obtener el valor del *gap* (E_g) mediante la extrapolación lineal de la curva $(\alpha h\nu)^2$ en función de $h\nu$, siempre y cuando las transiciones a través del *gap* sean directas permitidas, situación que se cumple en el caso del SnO_2 según lo expuesto en el Capítulo 3.

Como se puede observar, el valor del *gap* así calculado para $\Gamma = 0,17$ es $E_g = 3,64$ eV, mientras que para las muestras depositadas a $\Gamma = 0,26$ es ligeramente superior, $E_g = 3,74$ eV. Este valor está muy próximo a $E_g = 3,60$ eV, valor comúnmente aceptado en la literatura para el óxido de estaño intrínseco [35, 113]. Las películas depositadas a $\Gamma = 0,29$ y $0,67$ y que cuentan con una estructura cristalina, poseen *gaps* más amplios, alrededor de los 3,90 eV.

Como apuntamos anteriormente, las películas de ATO depositadas a $\Gamma = 0,17$ y $0,26$ presentan un color marrón que es característico del monóxido de estaño SnO . Este compuesto presenta un *gap* indirecto que, según la literatura consultada [114, 115], tiene un valor comprendido entre 2 y 3 eV, significativamente más bajo que el valor aceptado para la transición directa del SnO_2 . Para estudiar esta posible influencia debemos considerar las transiciones indirectas permitidas mediante la representación de $(\alpha h\nu)^{1/2}$ frente a $h\nu$, ver Figura 7.4. Esta figura muestra como las películas depositadas bajo estas condiciones cuentan con transiciones indirectas situadas a energías en torno a 2,39 eV y 2,54 eV respectivamente, transiciones que apuntan a la presencia de fases amorfas de SnO . En el resto de películas de ATO depositadas a $\Gamma = 0,29$ y $0,67$ no se observa una transición indirecta significativa.

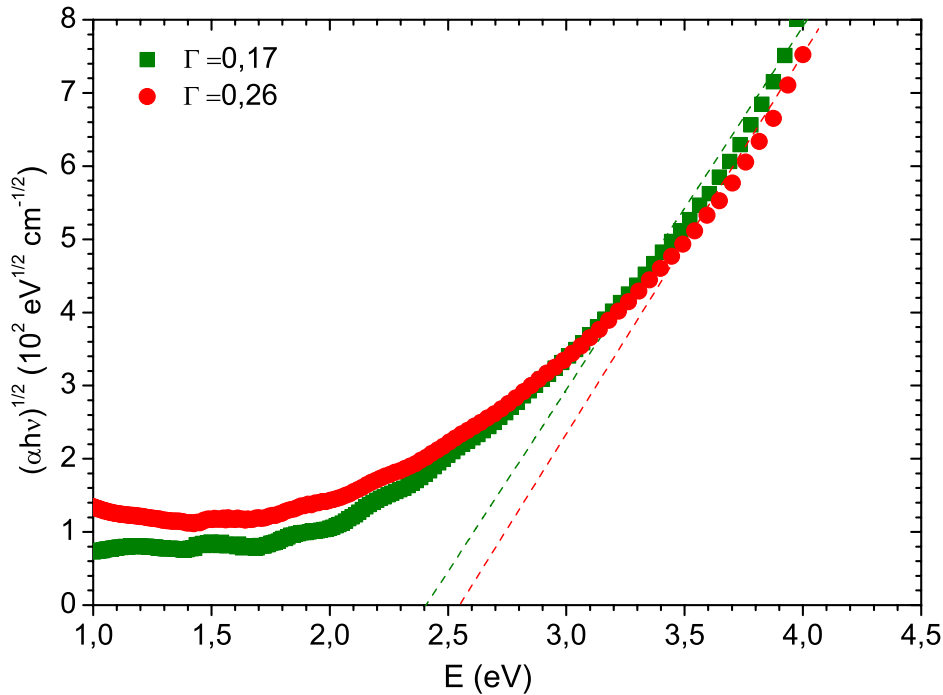


Figura 7.4: $(\alpha h\nu)^{1/2}$ frente a la energía del fotón $E = h\nu$ incidente para las láminas delgadas de ATO depositadas a $\Gamma = 0,17$ y $0,26$.

Por otra parte, las colas de banda (*Urbach tails*) pueden ser las responsables de la absorción óptica a energías por debajo del *gap*. Para estudiar este fenómeno representamos el coeficiente de absorción α de manera semilogarítmica en la Figura 7.5. Como podemos apreciar, el borde de absorción de las películas depositadas a $\Gamma = 0,17$ y $0,26$ presentan una clara dependencia exponencial con la energía, cubriendo más de dos órdenes de magnitud. En este caso, las colas de banda proporcionan una absorción no despreciable que se extiende hacia energías por debajo de los 3 eV, esto es, en la región correspondiente al espectro visible. Mientras tanto, el borde de absorción para las muestras depositadas a $\Gamma = 0,29$ y $0,67$ se ve confinado en un rango más estrecho de energías, permitiendo una mayor transparencia en el visible. Las colas de banda son un fenómeno habitual en los semiconductores [116] relacionado con la presencia de impurezas, absorción excitónica y desorden en la red [116–118]. Es por esto que en las películas depositadas a $\Gamma \leq 0,26$, cuya estructura es menos cristalina, las colas de banda juegan un papel más importante en las propiedades ópticas.

Las observaciones hechas hasta el momento nos permiten perfilar algunas ideas acerca del comportamiento óptico del ATO. La Tabla 7.1 resume lo expuesto hasta el momento para películas sometidas a un proceso de *annealing* a 350°C en N_2 , a saber:

1. Las láminas delgadas depositadas bajo condiciones deficientes de oxígeno ($\Gamma = 0,17$ y $0,26$) presentan una baja transmitancia, color marrón, bajo *gap*, colas de banda que se adentran en la región visible debido a su estructura desordenada, así como alta

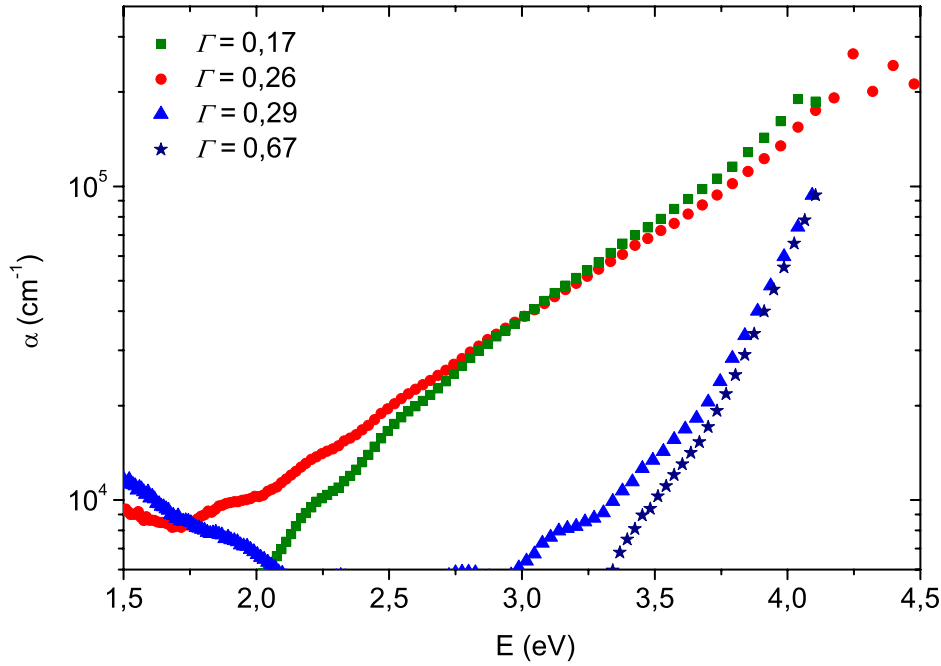


Figura 7.5: Coeficiente de extinción α representado de manera semilogarítmica respecto a la energía para las láminas delgadas de ATO depositadas a distintos valores de Γ y sometidas a un proceso de *annealing* a 350°C en N_2 .

resistividad eléctrica.

2. Las muestras depositadas a $\Gamma = 0,29$ presentan gran transparencia, *gap* amplio, propiedades eléctricas óptimas y en ellas se ha detectado la presencia del óxido deficiente en oxígeno Sn_2O_3 . A simple vista presentan un color azulado.
3. Para $\Gamma = 0,67$ las películas son altamente transparentes y poco conductoras, su *gap* es alto.

Todos los datos recopilados hasta el momento son de gran utilidad, sin embargo no debemos desaprovechar la información que nos puedan aportar las muestras sin calentar o sometidas a otros procesos térmicos distintos al llevado a cabo a 350°C en N_2 . Para comprender el comportamiento óptico del ATO nos quedan por esclarecer algunas cuestiones. Por ejemplo, vimos que las películas depositadas a $\Gamma = 0,17$ cristalizan tras los procesos térmicos a 450°C ¿Cómo afecta este hecho a las colas de banda y al *gap*? Por otra parte, vimos como las propiedades eléctricas de las películas depositadas a $\Gamma = 0,29$ mejoran notablemente tras ser calentadas, pero no encontramos cambios estructurales que pudieran justificar este hecho ¿Pueden aportar las propiedades ópticas alguna indicación al respecto? ¿Cómo afecta el incremento de portadores libres experimentado por estas muestras al valor de su *gap*?

Con el propósito de esclarecer estas cuestiones y otras, además de reafirmar lo expuesto en la Tabla 7.1, en la Figura 7.6 se representa la transmitancia promedio de las películas

Γ	Estructura	O. Pref.	Color/Transmitancia promedio (vis)	Comentarios	Gap (eV)	R ($\Omega \cdot \text{cm}$)
0,17	Amorfa	...	Marrón 67 %	Presencia de SnO posible	3,64	$7,5 \times 10^{-1}$
0,26	Casiterita	(101)	Marrón 58 %	Presencia de SnO posible	3,74	$9,1 \times 10^{-3}$
0,29	Casiterita	(211)	Azul 77 %	Presencia de Sn ₂ O ₃	3,90	$2,6 \times 10^{-3}$
0,67	Casiterita	(110)	Transparente 90 %	SnO ₂ Estequiométrico	3,9	$1,8 \times 10^{-1}$

Tabla 7.1: Características de las láminas delgadas de ATO en función de Γ tras ser sometidas a un proceso de *annealing* a 350°C en N₂. Se aporta información sobre la estructura cristalina, orientación preferencial, color, transmitancia promedio en el visible, así como el valor del *gap*, resistividad y algunos comentarios sobre las fases presentes.

delgadas de ATO depositadas bajo distintas condiciones de oxígeno/argón, $\Gamma = 0,17, 0,29$ y $0,67$ sin calentar y tras ser sometidas a distintos procesos de *annealing* en aire o N₂ a 250°C, 350°C y 450°C. Así mismo en la Figura 7.7 y en la Tabla 6.1 se representa el valor del *gap* y sus propiedades estructurales. Analizamos a continuación cada uno de los casos por separado.

Las muestras depositadas a $\Gamma = 0,67$ son las que exhiben una mayor transmitancia en el visible, manteniéndose ésta cercana al 90 % antes y después de los procesos de *annealing*. El valor del *gap* de estas películas es también estable y se mantiene siempre en un rango de energía comprendido entre los 3,90 y 4,10 eV. Todas estas películas exhiben una alta transparencia, no observándose en ninguna de ellas coloración alguna a simple vista. La estabilidad óptica aquí observada es acorde con la estabilidad estructural según lo expuesto en la Tabla 6.1.

La situación es muy distinta para el caso de las películas depositadas a $\Gamma = 0,17$, donde tanto la transmisión promedio en el visible como el *gap* aumentan de manera considerable tras los procesos en N₂ o en aire, siendo el cambio más gradual en este último caso. Vimos en la Tabla 6.1 como la estructura de estas películas es amorfa, excepto tras los procesos de *annealing* a 450°C. Por tanto, los cambios experimentados se atribuyen al proceso de cristalización. En la Figura 7.8 se ha representado la transmitancia de las películas así depositadas antes y después de los procesos de *annealing* en aire o N₂. En ella podemos observar como el borde de absorción se desplaza hacia el ultravioleta a medida que aumenta la temperatura de tratamiento. Este desplazamiento justifica el aumento de la transmitancia promedio en el visible. A pesar de la mejora de este valor promedio, el máximo absoluto en este intervalo

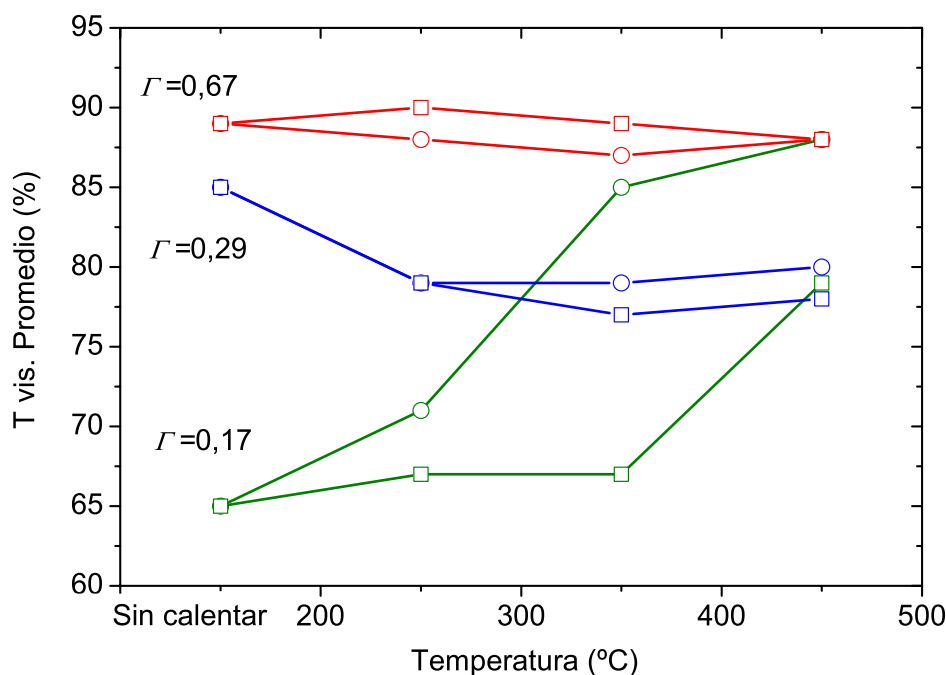


Figura 7.6: Transmitancia promedio en el visible para muestras sin calentar y calentadas a 250°C, 350°C y 450°C en aire (círculos) y N₂ (cuadrados).

puede disminuir, como ocurre tras el proceso a 450°C en N₂ (Figura 7.8(b)). A simple vista, observamos que el color marrón de estas muestras desaparece, especialmente tras los procesos térmicos en aire, probablemente debido a la extinción del SnO a causa de la reacción con el O₂ atmosférico.

Vimos como la presencia de defectos estructurales es responsable de la aparición de colas de banda o *Urbach tails*. Para estudiar este fenómeno, y al igual que hicimos anteriormente, representamos en la Figura 7.9 el coeficiente de atenuación α , de manera semilogarítmica, en función de la energía de la radiación incidente. Podemos observar como el borde de absorción se hace más estrecho con la temperatura de *annealing*, quedando el espectro visible libre de absorción por colas de banda cuando las muestras cristalizan.

Es importante señalar que las láminas delgadas de ATO, depositadas a $\Gamma = 0,17$ y sometidas a un proceso de *annealing* a 450°C en N₂, presentan una transmitancia promedio en el visible superior al 75 %, lo que junto con su baja resistividad $R = 2,1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ (ver Figura 6.6), las hace adecuadas para multitud de aplicaciones tecnológicas.

Para el caso concreto del ATO depositado a $\Gamma = 0,29$ (Figura 6.15), las propiedades eléctricas de las películas, antes de ser sometidas a procesos de calentamiento en N₂ o aire, son pobres. Aparentemente no existe una causa estructural que justifique este hecho, ver Tabla 6.1, sin embargo, como se aprecia en la Figura 7.6, las propiedades ópticas en el visible sufren un importante cambio tras los tratamientos térmicos. A simple vista las películas así depositadas presentan un color amarillento que, tras los procesos de *annealing*, se transfor-

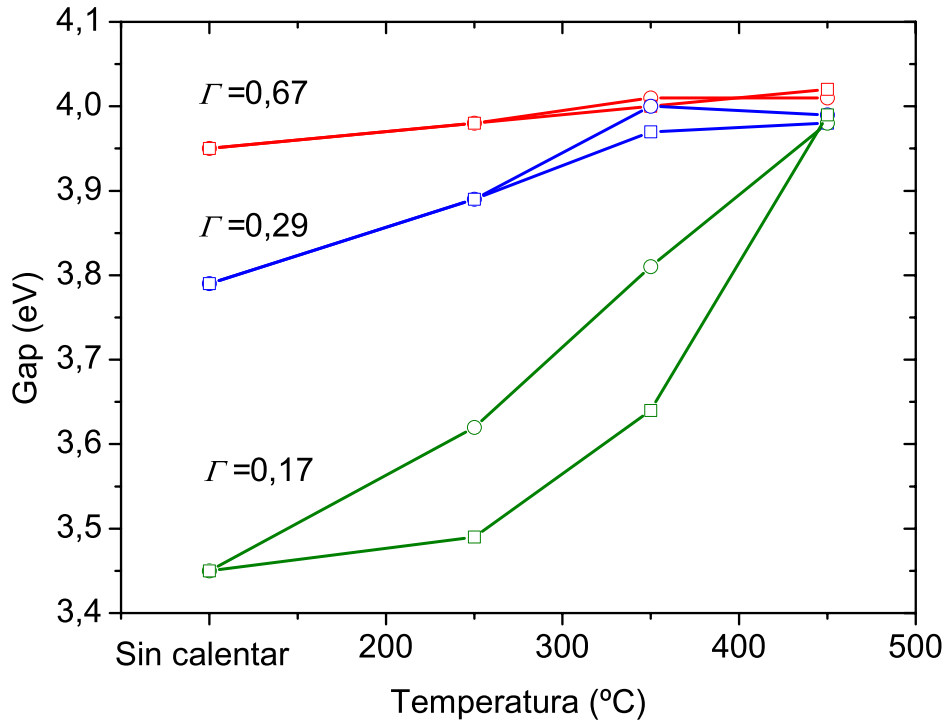


Figura 7.7: Energía del *gap* para muestras depositadas a distintos valores de Γ antes y después de los procesos térmicos a 250°C, 350°C y 450°C en aire (círculos) y N_2 (cuadrados).

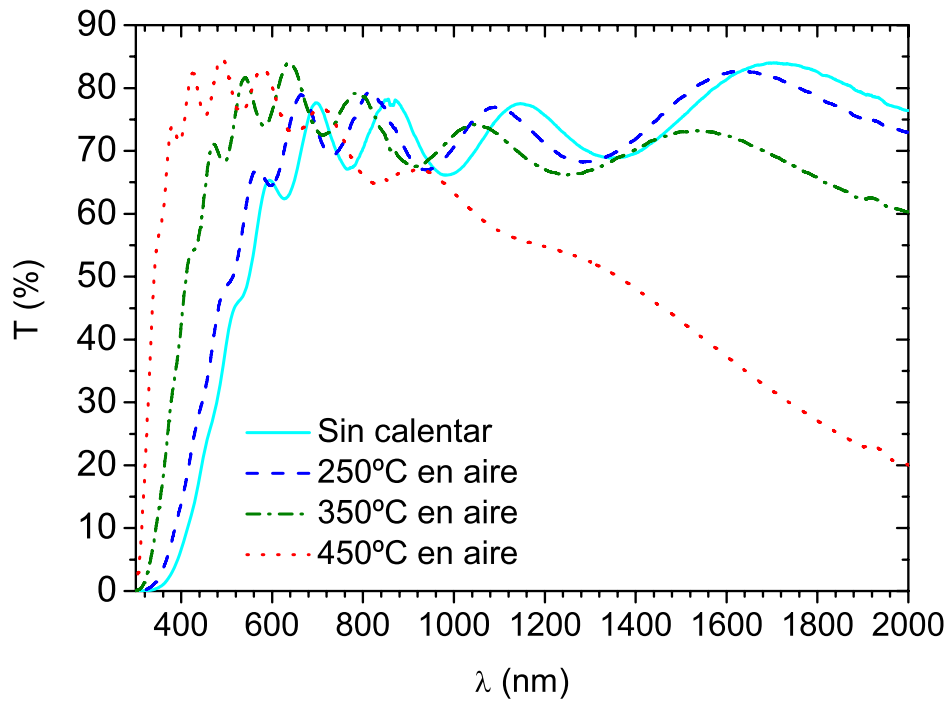
ma en azul. Un cambio en el color de un material puede estar relacionado con diferencias en el estado de oxidación de los átomos que lo componen [119]. No obstante, dada la complejidad de este asunto, dedicaremos la Sección 7.2 completa al estudio de este hecho.

Mientras que la transmitancia promedio en el visible de estas muestras disminuye, el valor de la energía del *gap* aumenta con la temperatura (Figura 7.7). Este incremento del *gap*, se debe al *Efecto Moss-Burstein* descrito en la Sección 2.3.1 como consecuencia del incremento en la concentración de portadores (Figura 6.15). De acuerdo con las Ecuaciones 2.38 y 2.37, si representamos la energía del *gap* E_g frente a $N^{2/3}$ obtendremos una recta (Figura 7.10). La extrapolación lineal de esta recta cuando $N \rightarrow 0$ nos dará lo que en la Ecuación 2.37 llamamos E_{g0} , es decir, el valor del *gap* del SnO_2 intrínseco. Para este caso, el valor de E_{g0} está comprendido entre 3,60 y 3,70 eV, valor aceptado para el *gap* del SnO_2 [120].

7.1.1. Consideraciones sobre las propiedades ópticas

Las propiedades ópticas de las láminas de ATO obtenidas pueden entenderse atendiendo a unas breves consideraciones que se exponen a continuación:

1. Las películas amorfas, depositadas bajo condiciones deficientes de oxígeno, exhiben una transparencia en el visible pobre y un *gap* bajo. Presentan colas de banda que se adentran en la región visible y SnO , lo que les confiere un color marrón.



(a) Annealing en aire.

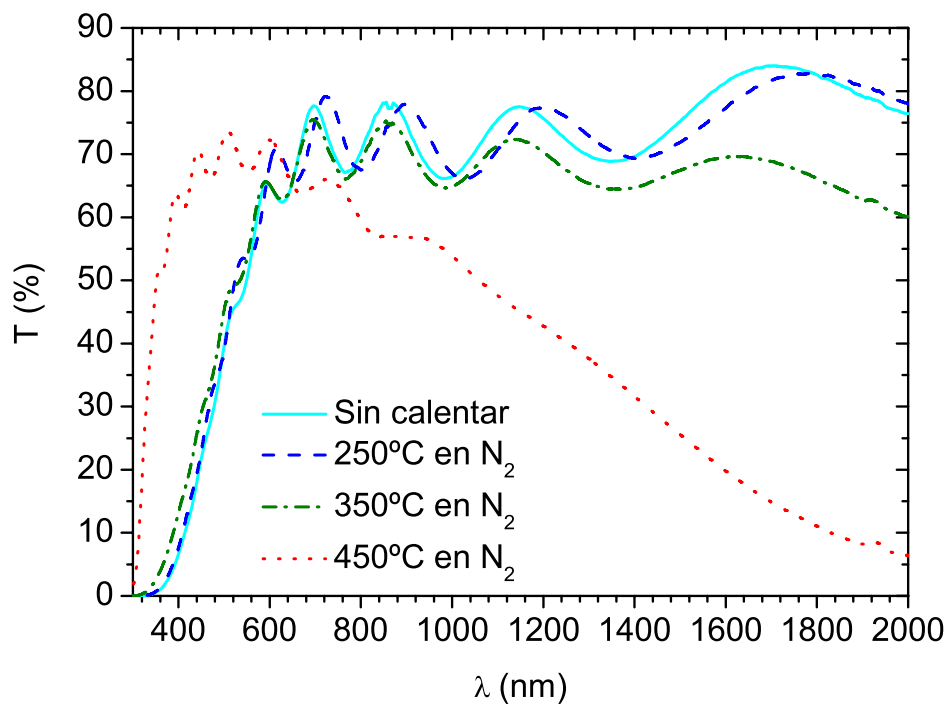
(b) Annealing en N_2 .

Figura 7.8: Transmisión para distintas longitudes de onda (λ) para muestras depositadas a $\Gamma = 0,17$ en función de la temperatura de *annealing* en aire (a) o N_2 (b).

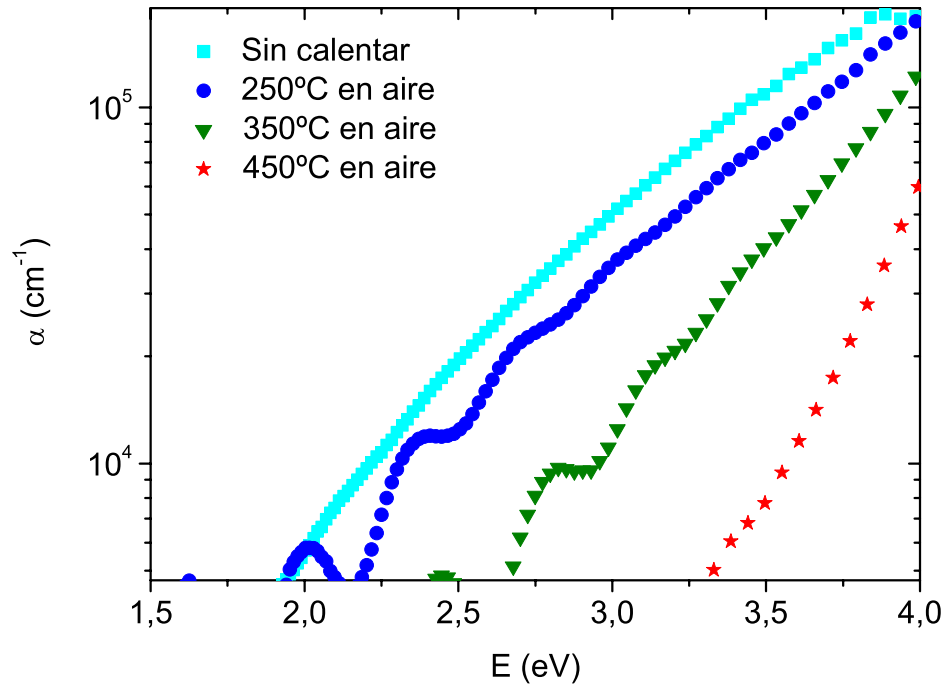
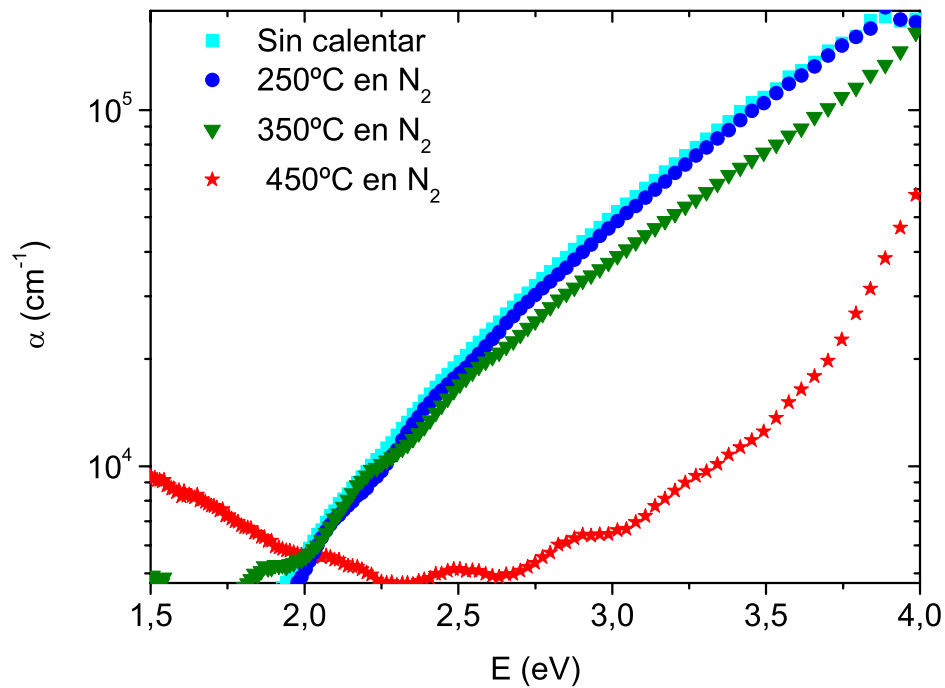
(a) *Annealing* en aire.(b) *Annealing* en N₂.

Figura 7.9: Coeficiente de atenuación (α) para películas de ATO depositadas a $\Gamma = 0,17$ en función de la temperatura de *annealing* en aire (a) o N₂ (b).

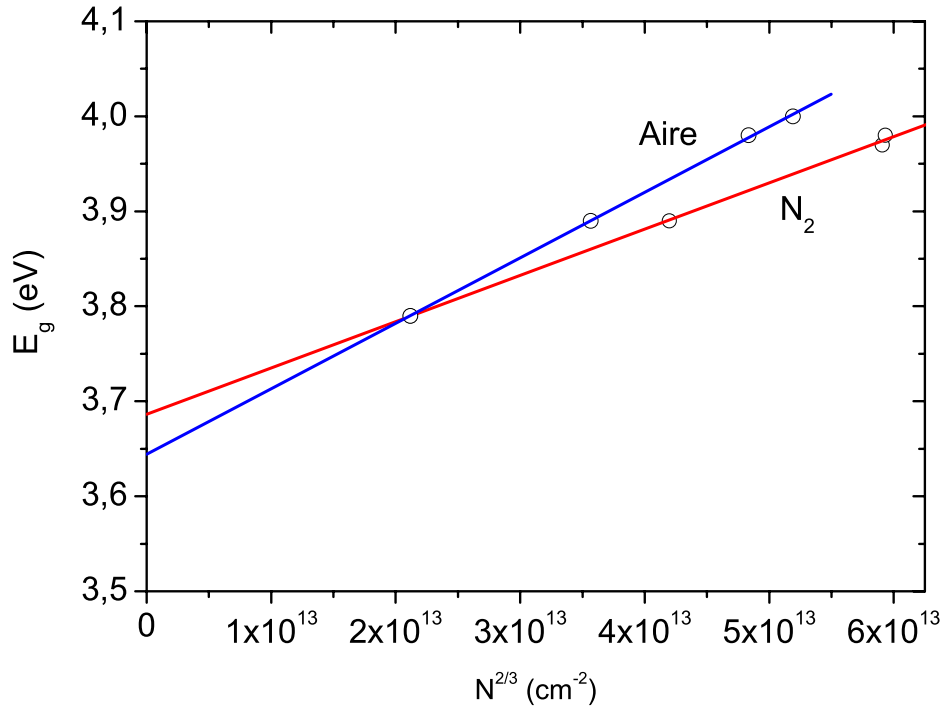


Figura 7.10: Variación del *gap* debido a la concentración de portadores (Efecto Moss-Burstein).

2. Cuando el ATO adquiere una cierta estructura cristalina, bien sea porque ha sido sometido a un proceso de *annealing* o porque sus condiciones de depósito han cambiado, su *gap* aumenta. Así mismo, las colas de banda se confinan en un rango de energía más estrecho, fuera de la región visible del espectro.
3. La presencia de portadores libres en el ATO condiciona el valor de su *gap* (Efecto Moss-Burstein), así como las propiedades ópticas en el infrarrojo cercano, de acuerdo con el Modelo de Drude.

7.1.2. Índice de refracción

Durante el estudio de las propiedades estructurales asociamos la orientación preferencial (101) con la presencia de planos de vacantes de oxígeno y, por tanto, con la presencia de Sn^{2+} . Aplicando el modelo de Wemple-Didomenico [121], la ecuación de dispersión $n(\lambda)$ del óxido de estaño puede tomarse como un indicador del estado de oxidación del Sn, ya que $n(\lambda)$ disminuye ligeramente a medida que la concentración de Sn^{2+} aumenta.

Para aplicar este modelo utilizamos tres láminas delgadas de ATO depositadas a $P_d = 1,13 \text{ W/cm}^2$ constante y varios valores de $\Gamma = 0,17, 0,29$ y $0,67$. Cada una de estas películas, tras ser sometidas a un proceso de *annealing* a 450°C en N_2 , presentan la orientación preferencial (101), (211) y (110) respectivamente, ver Figura 6.12(e), y su índice de refracción puede ser

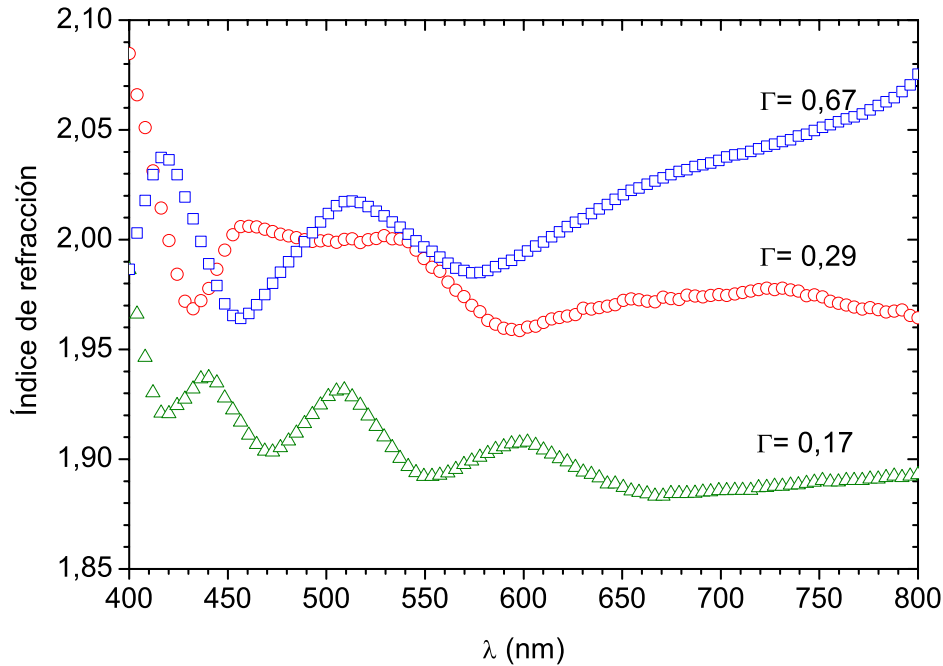


Figura 7.11: Índice de refracción para las películas delgadas de ATO depositadas a $\Gamma = 0,17$, $0,29$ y $0,67$ sometidas a un proceso de *annealing* a 450°C en N_2 .

calculado a partir del método de la envolvente [122], tal como describimos en la Sección 5.6. Las ecuaciones de dispersión así obtenidas para $n(\lambda)$ en la parte visible del espectro se representan en la Figura 7.11. El valor promedio de $n(\lambda)$, en el intervalo $400 \text{ nm} \leq \lambda \leq 800 \text{ nm}$, para estas muestras es, respectivamente 1,90, 1,98 y 2,01. Como era de esperar, la película depositada a Γ más bajo, cuya orientación preferencial es la (101), es la que presenta el valor más bajo de n , lo que, siempre de acuerdo con el Modelo de Wemple-Didomenico, indica que es la que mayor presencia de Sn^{2+} posee. Para completar, en la literatura podemos encontrar trabajos que afirman que las superficies de SnO_2 , con una orientación preferencial (101), presentan potenciales de ionización bajos [102], este hecho habitualmente se justifica por la presencia de una superficie rica en Sn^{2+} [53, 123].

7.2. Estados de oxidación

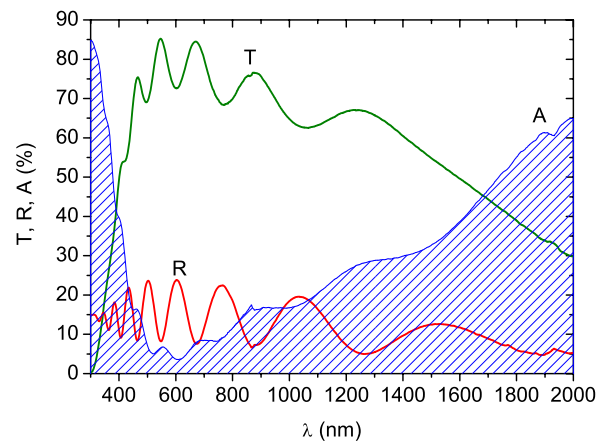
Vimos en la Figura 6.15 como, tras los procesos de *annealing*, las películas de ATO depositadas a $\Gamma = 0,29$ experimentan un importante incremento en la concentración de portadores. Según lo expuesto en la Tabla 6.1, no existen cambios estructurales que justifiquen este hecho, sin embargo llama la atención el cambio de color experimentado por las películas: a simple vista, antes de ser sometidas a procesos a alta temperatura, presentan un color amarillo característico del SnO_2 [35, 99], mientras que tras los procesos de *annealing* adquieren una tonalidad azulada, más o menos intensa dependiendo de si el proceso ha sido llevado a cabo



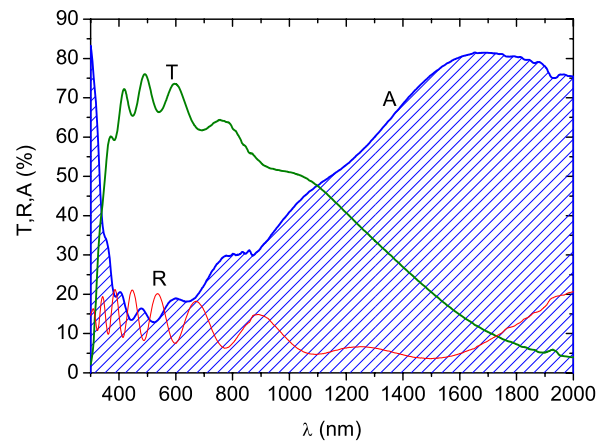
Figura 7.12: Fotografía de una muestra $10 \times 10 \text{ cm}^2$ depositada a $\Gamma = 0,29$ antes (izquierda) y después (derecha) del proceso de *deannealing* a 350°C en N_2

en N_2 o en aire. Este color azul, responsable de la disminución de la transmitancia promedio en el visible (Figura 7.6), ha sido observado también por otros autores y es característico del SnO_2 siempre y cuando sea dopado con Sb [35, 110, 112, 124]. Para ilustrar este hecho, en la Figura 7.12 se presenta una fotografía de una muestra de superficie $10 \times 10 \text{ cm}^2$ y 400 nm de espesor depositada a $\Gamma = 0,29$ antes (izquierda) y después (derecha) de ser sometida a un proceso de *annealing* a 350°C en N_2 . Es importante hacer estas observaciones, dado que un cambio de color puede ser producto de diferencias en el estado químico de los átomos que componen material [119] y, en ocasiones, indica transferencias de carga entre átomos metálicos con distinto estado de oxidación [125]. Un caso conocido lo representan los minerales ricos en hierro como la *magnetita* [119]. En ellos, la transferencia de carga entre los distintos estados de oxidación de los átomos de Fe les proporciona tonalidades oscuras. Otro ejemplo son algunos compuestos ricos en Sb, tal como el Cs_2SbCl_6 , el cual presenta color azulado gracias a la transferencia de carga entre los estados de oxidación Sb^{3+} y Sb^{5+} [125, 126]. Es de suponer, por tanto, que el ATO debe su color azul a dicha transferencia de carga entre átomos de Sb, hecho al que apuntan las investigaciones de Shokr y otros autores [110, 112, 124]. Parece ser que los procesos de *annealing* activan esta transferencia de carga, proporcionando el cambio de color (de amarillo a azul) implicado en la disminución de la transmitancia en la región visible.

Debemos estudiar más a fondo cómo se ven afectadas las propiedades ópticas del ATO tras los procesos de *annealing*. Con este objeto, en la Figura 7.13 se representa la transmitancia, reflectancia y absorptancia (definida como $100 - T - R$, ver Ecuación 2.1) para la muestra depositada a $\Gamma = 0,29$ sin calentar (Figura 7.13(a)) y calentada a 350°C en aire (Figura 7.13(b))



(a) Sin calentar.



(b) 350°C Annealing en aire.

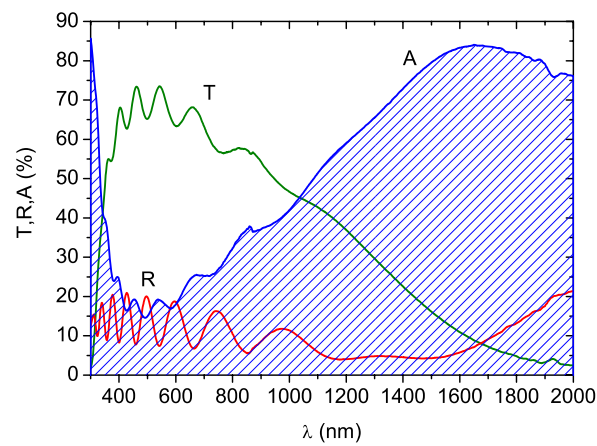
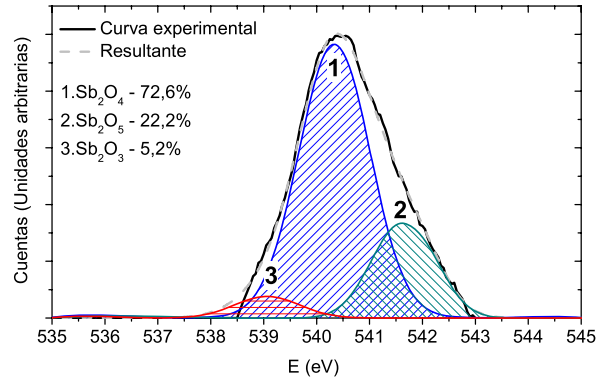
(c) 350°C Annealing en N₂.

Figura 7.13: Transmitancia, reflectancia y absorptancia para las películas delgadas de ATO depositada a $\Gamma = 0,29$

o N_2 (Figura 7.13(c)). Se puede observar como, tras los procesos de *annealing*, la absorción fundamental a través del *gap* se desplaza hacia longitudes de onda más cortas y la longitud de onda del plasma λ_p disminuye, ambos desplazamientos justificados por el incremento de la concentración de portadores. Pero además, los procesos de *annealing* aumentan la absorción en el espectro visible y es éste hecho el que se relaciona con el cambio de color por activación de la transferencia de carga $Sb^{3+} \leftrightarrow Sb^{5+}$. Para que ésta tenga lugar en un sólido (por ejemplo, en el caso que nos ocupa, dentro de la red del óxido de estaño) se requiere la proximidad de ambos cationes en posiciones geométricas similares [124, 125].

Debemos recordar que las películas depositadas a $\Gamma = 0,29$ contienen además Sn_2O_3 , por tanto, tal y como vimos en la Figura 3.3, disponemos de dos posiciones distintas (que designaremos con los subíndices A y B) en las cuales el Sn puede situarse. De esta manera, tendremos las posiciones Sn_A en las que el estaño estará rodeado por seis átomos de oxígeno y en la que, por tanto, actuará con estado de oxidación Sn^{4+} . Por otro lado tendremos los átomos Sn_B situados en las intercaras de los planos de vacantes, los cuales estarán coordinados con cuatro átomos de oxígeno distribuidos de manera asimétrica. Debemos tener en cuenta que el estado de oxidación Sn^{2+} suele ocurrir cuando el estaño ocupa sitios asimétricos en estructuras distorsionadas, donde la formación de un *lone pair* o par de electrones no compartidos debido a la hibridación de los orbitales $s-p$ tiene lugar [49, 115, 127, 128]. Como A y B son dos posiciones muy diferentes, no podrá ocurrir una transferencia de carga entre Sn_A y Sn_B , por tanto, los electrones estarán atrapados y no existirá la formación del estado de oxidación intermedio Sn^{3+} [40]. Esta situación se complica cuando el óxido de estaño es dopado con antimonio. Es un hecho conocido que el antimonio en su estado de oxidación Sb^{3+} , al igual que el Sn^{2+} , posee un par de electrones no compartido. Es por esto que el Sb^{3+} no adoptará fácilmente la coordinación octaédrica y, por tanto, un átomo de antimonio que se sitúe en el sitio A actuará preferentemente con su estado de oxidación Sb^{5+} [65, 110, 127, 129]. En el improbable caso de que un átomo de antimonio, situado en una posición A, actuara con su estado de oxidación Sb^{3+} ocurriría una importante alteración de los parámetros de red (en relación con este caso consultar los trabajos realizados por Grzeta, Kojima y colaboradores [61, 130]). Por otra parte, en las posiciones B situadas en las intercaras, el antimonio puede actuar con su estado de oxidación Sb^{3+} , ya que la estructura laminar en la cual las vacantes de oxígeno sitúan en planos (101) es estable debido a la hibridación de los estados $Sn-5s$, $Sn-5p$ y $O-2p$ [40]. Sin embargo, el estado de oxidación estable para el antimonio situado en la posición B vendrá determinado por la energía de la perturbación que cree en la red [131], siendo posible la transferencia de carga entre los estados $Sb_B^{3+}Sb_B^{5+} \leftrightarrow Sb_B^{5+}Sb_B^{3+}$. Esta situación puede ser la causante del color azulado que adquieren las muestras. Hemos de tener en cuenta que en una película real existirán además multitud de diferentes tipos de defectos, así como situaciones metaestables que darán lugar a un amplio abanico de posibilidades (En relación a esto es interesante consultar el trabajo realizado por Sun y colaboradores [63]).



(a) ATO con orientación preferencial (211) sin calentar

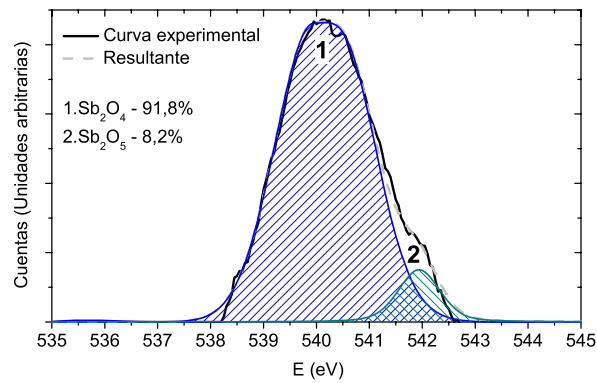
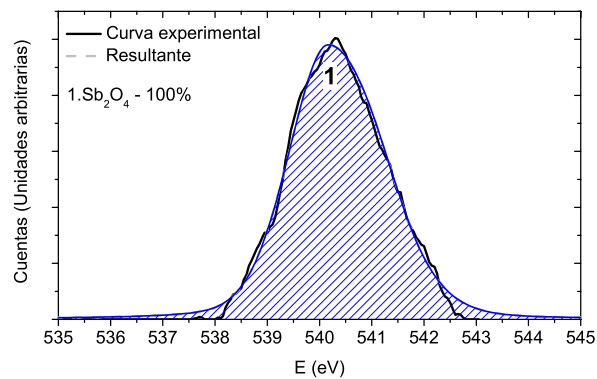
(b) ATO con orientación preferencial (211) después de un proceso de *Annealing* a 350°C en nitrógeno.(c) ATO con orientación preferencial (101) después de un proceso de *Annealing* a 350°C en nitrógeno.

Figura 7.14: Pico de XPS correspondiente con la transición $\text{Sb } 3d_{3/2}$ en distintas muestras de ATO.

El estado de oxidación del antimonio en nuestras muestras de ATO ha sido analizado mediante espectroscopía fotoelectrónica de rayos X (XPS). Ya que el pico principal del antimonio, correspondiente a la transición $\text{Sb } 3d_{5/2}$, está enmascarado por la transición del oxígeno $\text{O } 1s$, la transición $\text{Sb } 3d_{3/2}$ es la que ha sido utilizada a tal efecto (Figura 7.14). Como se puede observar, en las películas delgadas de ATO antes de ser sometidas a un proceso de *annealing*, las cuales presentan un color amarillo (Figura 7.12 lado izquierdo), el pico $\text{Sb } 3d_{3/2}$ puede ser deconvolucionado en tres contribuciones (Figura 7.14(a)). La gaussiana centrada a 541,61 eV se corresponde con el estado de oxidación Sb^{5+} , el pico a 539,06 eV se corresponde con el Sb^{3+} , mientras que el pico a 540,33 eV debe asociarse con el Sb^{4+} , estado de oxidación mezcla resultante de la transferencia de carga discutida arriba (debemos entender el Sb^{4+} como un estado mezcla del Sb^{5+} - Sb^{3+} , el cual se caracteriza por presentar una única componente $\text{Sb } 3d_{3/2}$ en el espectro de XPS [132]). Los resultados así obtenidos están en perfecta correspondencia con las energías de XPS para Sb^{3+} , Sb^{4+} y Sb^{5+} dadas por Izquierdo y colaboradores [132]. Por otra parte, en las muestras que han sido sometidas a un proceso de *annealing* y que pasan a tener un color ligeramente azulado (Figura 7.12 lado derecho), el pico correspondiente al Sb^{4+} se incrementa, el pico del Sb^{5+} se hace menos intenso y el pico del Sb^{3+} desaparece por completo 7.14(b). Se analizan también las muestras con una marcada orientación preferencial en la dirección (101) y por tanto ricas en planos de vacantes de oxígeno. Éstas mostraron todo su antimonio en el estado de oxidación Sb^{4+} tras los procesos de *annealing*, lo que les confiere un intenso color azulado (Figura 7.14(c)). Mediante el estudio del estado de oxidación del antimonio por XPS, podemos concluir que el aumento de la concentración de portadores tras el proceso de *annealing* está relacionado con la extinción del Sb^{3+} , ya que éste es responsable del atrapamiento de electrones (ver Ecuaciones 6.8 y 6.9) [58].

Tras el proceso de *annealing*, el *gap* del ATO se ve incrementado como ya vimos en la Figura 7.10, lo que puede interpretarse como un desplazamiento debido al efecto Moss-Burstein [24-27] debido a la extinción del Sb^{3+} .

Dado que los patrones de difracción de rayos X son esencialmente los mismos antes y después del *annealing* (Ver Tabla 6.1), los cambios en el estado de oxidación del Sb deben ser atribuidos a procesos de migración de estas impurezas hacia la superficie e intercaras en el óxido de estaño. La tendencia del Sb a moverse hacia la superficie e intercaras en las muestras de ATO, tras los procesos a altas temperaturas, ya ha sido observada con anterioridad por otros autores [53, 58, 63, 64, 127]. El gran radio iónico del Sb^{3+} (alrededor de 0,76 Å) es inestable dentro de la red del óxido de estaño y el par de electrones no compartidos ganan estabilidad cuando el Sb^{3+} migra hacia la superficie o hacia las intercaras (101), siendo esta estabilización la causa termodinámica que promueve la migración [127]. Por otra parte el antimonio en su estado de oxidación Sb^{5+} (radio iónico alrededor de 0,62 Å) encaja mejor en la red del SnO_2 como impureza sustitucional, ya que el Sn^{4+} tiene un radio iónico similar (0,69

Á) [51, 52]. En consecuencia podemos atribuir el color azul, adquirido por las muestras de ATO tras los procesos de *annealing*, a la migración de los átomos de antimonio del interior de la red hacia la superficie e intercaras de la estructura laminar (101) del SnO₂. Allí, ocupando estas posiciones, la transferencia de carga $\text{Sb}_b^{3+}\text{Sb}_b^{5+} \leftrightarrow \text{Sb}_b^{5+}\text{Sb}_b^{3+}$ es posible.

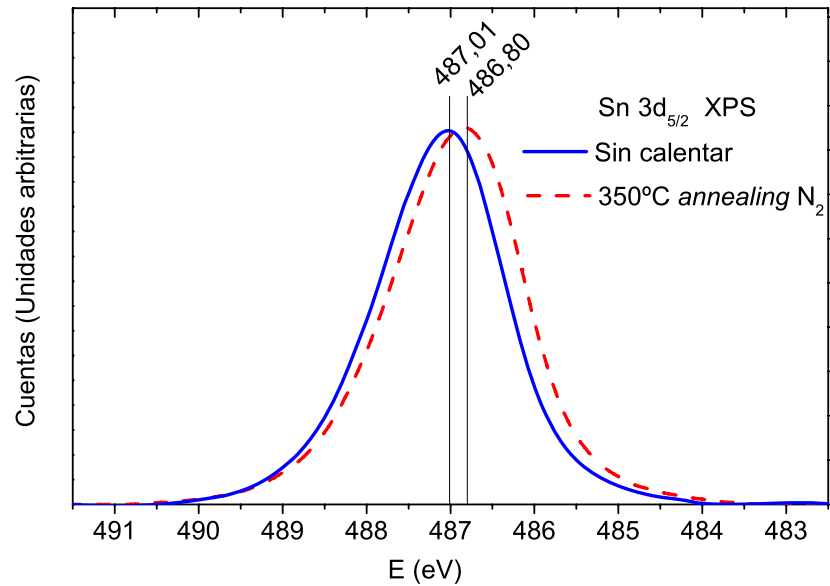
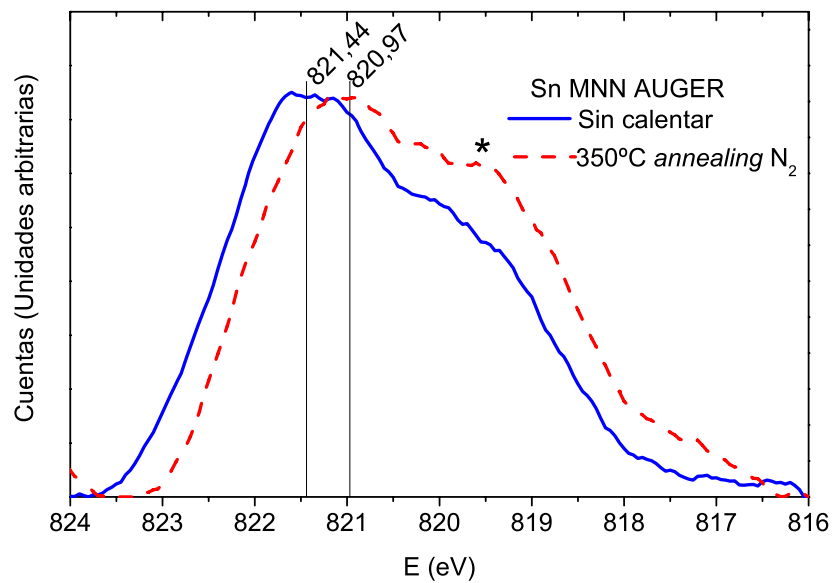
Nuestros resultados apuntan a la misma conclusión de Terrier y colaboradores [58, 133] : *El oscurecimiento de las láminas de ATO debido a la aparición de un color azul surge por la coexistencia de las vacantes de oxígeno junto con el dopado con antimonio.*

A continuación estudiamos el caso del estaño. Las energías de enlace correspondientes a la transición Sn 3d_{5/2} de las muestras de ATO depositadas a $\Gamma = 0,29$ y $P_d = 1,13$ W/cm², antes y después del proceso de *annealing*, se representan en la Figura 7.15(a). Tras el recocido se observa un desplazamiento en el pico desde 487,01 eV hacia energías de enlace más bajas (486,80 eV). Sin embargo, intentar discriminar entre el estado de oxidación Sn²⁺ y Sn⁴⁺ mediante XPS es complicado, debido a que los cambios en la energía son sutiles en el nivel Sn 3d. De hecho, se suele asumir ambos estados de oxidación como indistinguibles mediante fotoemisión [35], pero en cualquier caso, este desplazamiento indica un cambio en la proporción Sn²⁺/Sn⁴⁺. Para tratar de esclarecer esta situación, se ha estudiado la transición *Auger* para Sn MNN (Figura 7.15(b)), la cual permite discriminar mejor cambios en el estado de oxidación del estaño [134]. Considerando que el fotón incidente proviene de una fuente de Mg, transición K_α (con energía 1253,6 eV), las energías cinéticas correspondientes son de 432,16 eV y 432,63 eV antes y después del proceso de *annealing* respectivamente. De acuerdo con el estudio de [135] este incremento en la energía cinética del electrón, puede ser asociado con un decrecimiento en el ratio Sn²⁺/Sn⁴⁺ después de los procesos de *annealing*. Esto puede ser en parte debido a la migración del Sb hacia las posiciones interfaciales, donde sustituirá al estaño Sn²⁺.

7.3. Cronopotenciometría

Las láminas delgadas de ATO han sido sometidas a procesos de intercalado mediante la técnica de *cronopotenciometría* descrita en la Sección 5.7. El intercalado de iones de litio (Li⁺) dentro de la red del ATO debe estar acompañado por la inserción de electrones para asegurar la neutralidad de carga, por tanto la concentración de portadores libres debe incrementarse. Como veremos, esto afectará a las propiedades ópticas en el infrarrojo cercano.

La figura 7.16 muestra la variación del potencial del electrodo de trabajo (en nuestro caso el ATO) frente al potencial del electrodo de referencia (R) para distintos valores de densidad de corriente (0.2, 0.5, 1, 5, 10 μ A/cm²). Podemos observar como las tres curvas muestran un comportamiento similar. El potencial de circuito abierto, que depende de la posición del nivel de Fermi (E_f) del OCT frente al litio, se sitúa en torno a los 3.44 V. A medida que se aplica una corriente constante el potencial decrece en un principio rápidamente, para posteriormente

(a) Transición XPS para el Sn3d_{5/2}

(b) Transición Auger Sn MNN

Figura 7.15: Pico XPS y Auger para ATO con orientación preferencial (211) antes y después del *annealing* a 350°C en nitrógeno

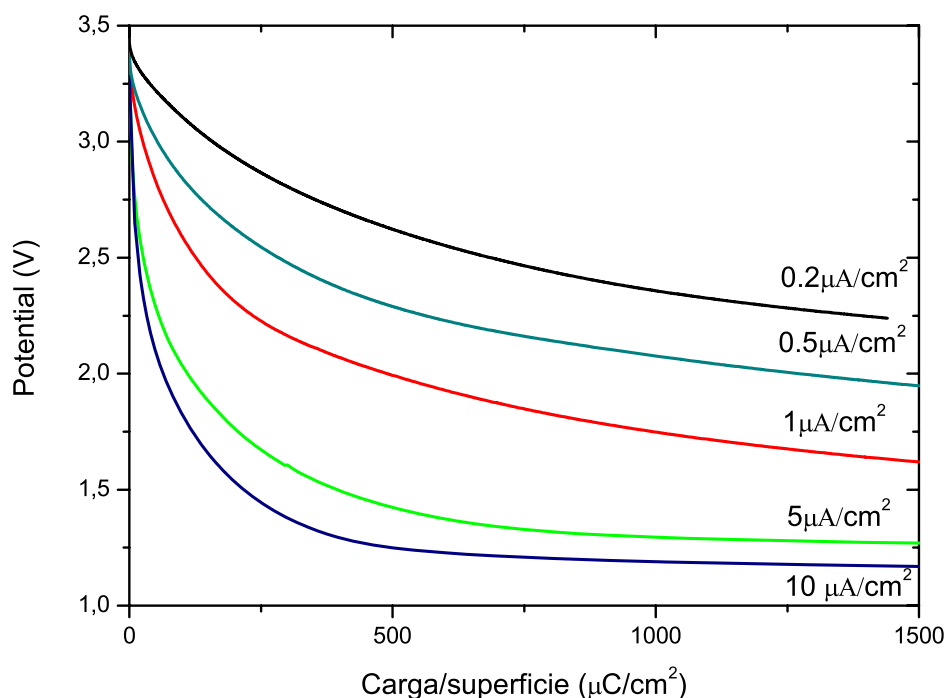


Figura 7.16: Variación del potencial frente al litio dependiendo de la carga insertada. La densidad de corriente aplicada entre el electrodo W y el electrodo C es 0.2, 0.5, 1, 5, 10 μ A/cm².

alcanzar un *plateau* a un potencial que depende de la corriente aplicada. Cuanto mayor es la corriente aplicada, menor es el potencial al que se puede alcanzar dicho *plateau*. El hecho de que el potencial se mantenga constante, a pesar de que exista una corriente aplicada, indica el cese del intercalado para dar paso a una reacción química que, en el caso del ITO, se corresponde con la formación de óxidos de litio LiO₂ [136].

La razón de que el potencial disminuya más rápidamente a medida que aplicamos corrientes mayores se debe, tal y como veremos a continuación, a la dinámica del proceso. En la Figura 7.17 se representa la variación del potencial frente al litio en función de distintas corrientes aplicadas. El tiempo se ha ajustado de tal manera que la carga insertada sea la misma en todos los procesos. Una vez insertada dicha carga se permite al sistema relajarse manteniendo una corriente de 0 μ A/cm² durante 10 minutos. Como podemos observar, todas las muestras recuperan finalmente el mismo potencial frente al litio. El proceso de relajación lleva más o menos tiempo dependiendo de si la corriente aplicada ha sido mayor o menor. La Figura 7.17 se puede explicar si asumimos que, en un primer instante se llenan los estados superficiales del OCT. A partir de estos estados superficiales, la carga se redistribuirá en toda la muestra.

Una vez que los iones se insertan en la red, los electrones que deben introducirse para mantener la neutralidad de carga pasarán a la banda de conducción del ATO. Esto se debe a

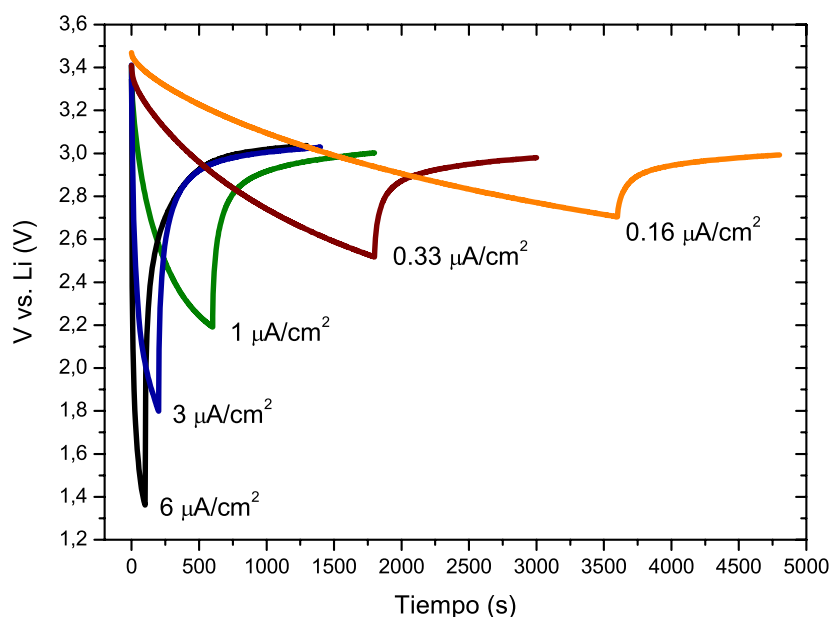


Figura 7.17: Variación del potencial frente al litio para una carga insertada constante de $600 \mu\text{C}/\text{cm}^2$. La corriente aplicada entre el electrodo W y el electrodo C es 6, 3, 1, 0,33 y 0,16 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$. Posteriormente se permite a las muestras relajarse a corriente 0 μA durante un tiempo de 10 minutos.

que, en ella, pueden ocupar niveles de energía más bajos [137]. Por tanto, este cambio en la concentración de portadores libres produce un incremento notable de la frecuencia de plasma. Como consecuencia, tal y como se puede observar en la Figura 7.18(a) la transmisión disminuye, sobre todo en la zona relativa al infrarrojo cercano, mientras que la reflexión aumentará en esta misma región. La transmisión en el espectro visible (de 400 a 800 nm) se verá levemente afectada. Por otra parte, si comparamos la absorptancia de la muestra antes y después del intercalado (Figura 7.18(b)), observaremos como su máximo se desplaza hacia longitudes de onda mayores, lo que indica un incremento en la concentración de electrones libres. Es importante remarcar que también se observa un aumento de la absorptancia en las proximidades del máximo. Esto se debe a una disminución de la movilidad debido, probablemente, al *scattering* en los átomos de litio intercalados en la red.

A partir de la curva de potencial frente al litio en función de la carga insertada (Figura 7.16), podemos calcular la densidad electroquímica de estados (EDOS) del material [138]. La EDOS representa la cantidad de carga insertada en cada nivel de energía por molécula de SnO_2 . Para estimar la EDOS del ATO hacemos uso de la ecuación:

$$x = \frac{ItM}{eAd\rho N_a} \quad (7.1)$$

donde I es la corriente, t es el tiempo, M es la masa molar, ρ es la densidad, N_a es el Número de Avogadro, e la carga elemental, A el área de la muestra y d su espesor. La EDOS

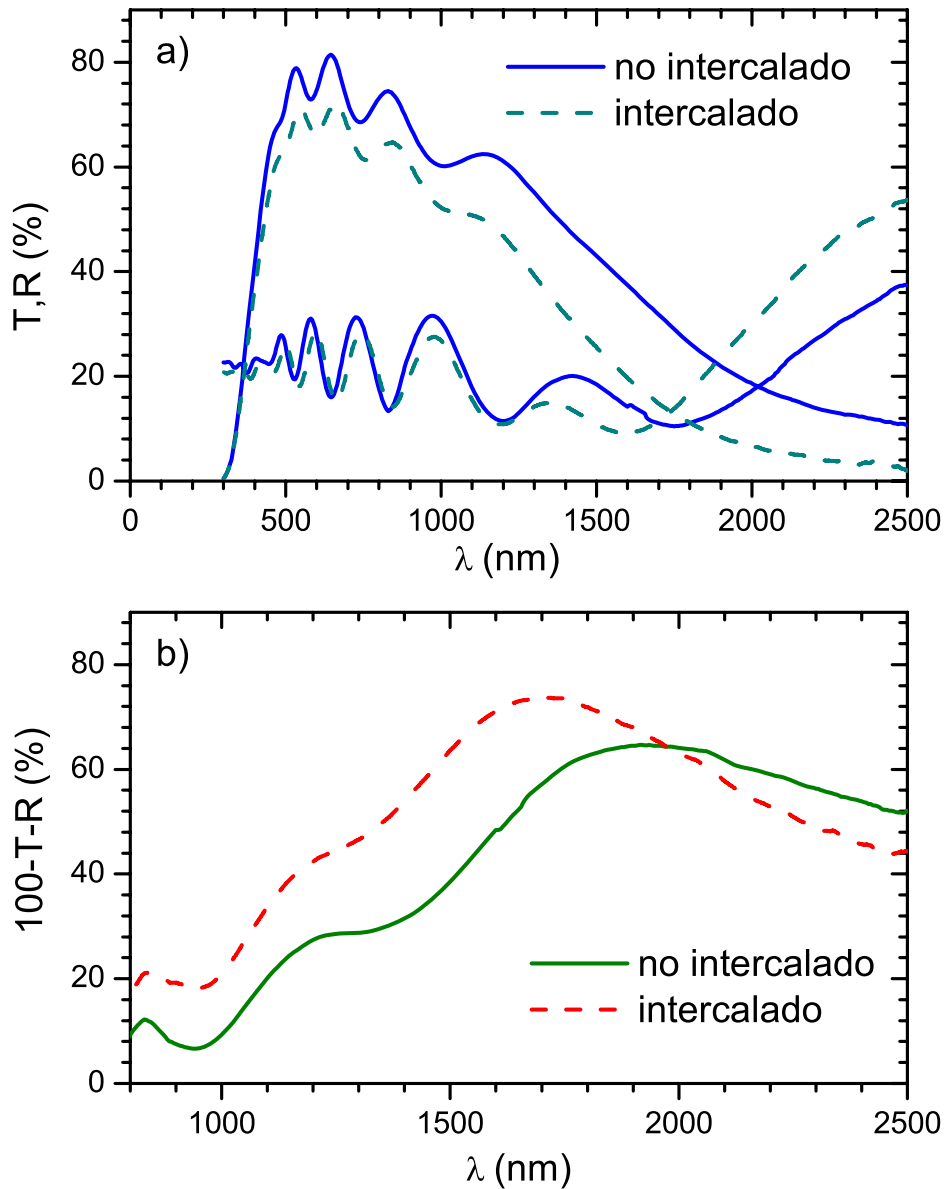


Figura 7.18: Propiedades ópticas de una muestra de ATO antes y después del proceso de intercalado: a) transmisión y reflexión, b) absorptancia ($1-T-R$). La densidad de corriente empleada fue de $0.17 \mu A/cm^2$, el espesor de la muestra de 410 nm y el tiempo de intercalado de 24 horas.

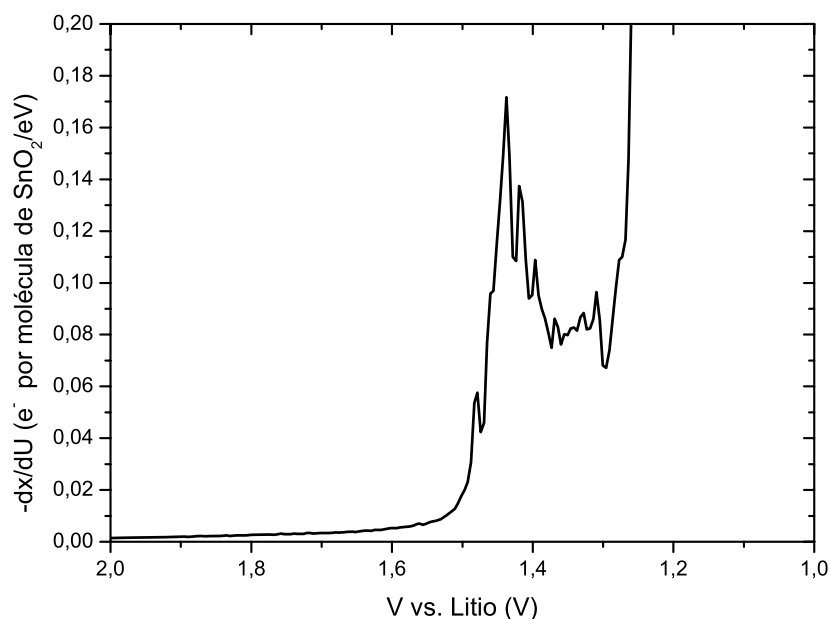


Figura 7.19: Densidad electroquímica de estados EDOS en función del potencial para ATO. La escala del potencial ha sido invertida para tener las energías más altas hacia el lado derecho del gráfico.

se calcula tomando la derivada de la ecuación 7.1, esto es dx/dU . La Figura 7.19 muestra la EDOS correspondiente al proceso de intercalado de la muestra representada en la Figura 7.18.

Trabajos previos realizados en óxido de indio dopado con estaño (ITO), muestran como es más difícil intercalar litio en películas que contienen una gran concentración de portadores [139]. Sabemos que las propiedades eléctricas del ATO dependen fuertemente de las condiciones de preparación, por tanto podemos estudiar un mismo proceso de intercalado sobre muestras con distinta densidad de portadores libres. Como podemos observar en la Figura 7.20, cuantas más cargas libres contiene el ATO más difícil es producir cambio alguno en las propiedades ópticas. En la misma figura se representa la absorptancia para dos muestras S1 y S2 de idéntico espesor ($\approx 410 \text{ nm}$). Debido a la posición y valor del máximo de absorptancia, sabemos que S1 tiene una menor concentración de portadores y mayor movilidad que S2. Es importante observar como, tras un proceso idéntico de intercalado (a una densidad de corriente de $0.16 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ durante 24h), los cambios en la muestra que contiene la menor concentración de portadores (S1) son más acusados.

En la presente sección se ha probado el electrocromismo del ATO mediante cronopotenciometría. El intercalado de iones Li^+ y como consecuencia de e^- en la banda de conducción, produce un significativo cambio en las propiedades ópticas, especialmente en el infrarrojo. Por otra parte, la variación del potencial en función del tiempo, manteniendo una corriente constante, nos permite estudiar la densidad de estados electroquímica (EDOS) de las muestras de ATO. Las muestras con una menor concentración de portadores experimentan cambios

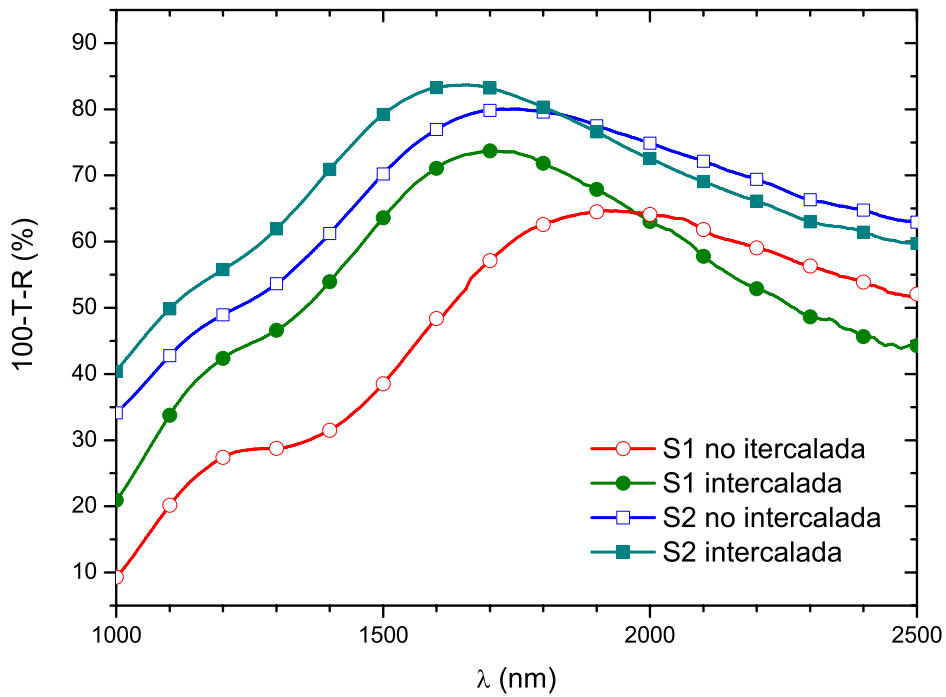


Figura 7.20: Absorptancia para la muestra S1 y S2 antes y después del intercalado.

mayores en sus propiedades tras los procesos de intercalado iónico.

Capítulo 8

Electrodos Transparentes basados en AZO, ATO y TiO_2

Vimos en la Sección 1.2.1 que los diferentes dispositivos fotovoltaicos imponen restricciones al OCT que se va a utilizar como electrodo transparente en ellos. En ocasiones se puede requerir que el OCT sea depositado a temperatura ambiente, otras veces que sea resistente a tratamientos térmicos a alta temperatura e incluso, en el caso de los dispositivos semitransparentes, ambas condiciones son deseables [140]. Desafortunadamente los OCTs más comunes, el óxido de indio dopado con estaño (ITO) y el óxido de zinc dopado con aluminio (AZO), sufren un importante deterioro en sus propiedades eléctricas cuando son sometidos a procesos a alta temperatura, especialmente en atmósfera rica en O_2 [96, 141]. Por el contrario, otros como el ATO presentan una buena estabilidad térmica, pero cuando son depositados a temperatura ambiente y sin un proceso posterior de *annealing*, presentan unas propiedades eléctricas pobres.

En la literatura pueden encontrarse diversos trabajos sobre multicapas de OCTs y su combinación con otros óxidos metálicos como el TiO_2 [96, 141–145]. El objeto de estos estudios es la obtención de electrodos transparentes con nuevas propiedades, como estabilidad térmica, actividad fotocatalítica, etc. Siguiendo esta línea, en el presente capítulo se plantea el estudio bicapas de AZO/ATO y de ATO/ TiO_2 motivadas por los razonamientos que se exponen a continuación.

Trabajos recientes indican que la la estabilidad térmica del ITO puede mejorar depositando sobre él una capa de ATO [96]. Inspirados por esta línea de investigación, en la primera parte del capítulo se estudiará la estabilidad de las bicapas AZO/ATO. La razón de que se sustituya el ITO por AZO es el menor coste de este último.

A continuación, en la segunda parte del presente capítulo se plantea la aplicación de electrodos de ATO/ TiO_2 en células de Grätzel y otros dispositivos fotoelectroquímicos. Como vimos en la Sección 1.2.1, estos dispositivos requieren un electrodo conductor y transparente resistente a procesos a alta temperatura [146], condición que hemos visto que satisface el ATO. El depósito de la capa de TiO_2 sobre él cumple varios propósitos: por una parte mejora

la adhesión del ATO con el dióxido de titanio nanocrystalino [96], componente esencial de la célula de Grätzel [8], y lo aísla del electrolito, lo que evita la formación de cortocircuitos. Además, el TiO₂ dota al electrodo de actividad fotocatalítica permitiendo su aplicación en otros dispositivos, como por ejemplo los destinados a la generación fotoelectroquímica de hidrógeno [8].

8.1. Aproximación experimental

En el presente capítulo se estudian tres óxidos metálicos distintos, AZO, ATO y TiO₂, todos ellos depositados mediante la técnica de pulverización catódica. Como sustrato, tanto de las películas individuales como de las multicapas, se ha utilizado vidrio sodalime de 3 mm de espesor. Los procesos de *annealing* realizados se corresponden con el esquema expuesto en la Sección 4.2.1. Los detalles concretos de depósito para cada material son los siguientes:

El ATO se depositó bajo las condiciones $\Gamma = 0,29$ y $P_d = 1,13 \text{ W/cm}^2$, según se describe en el Capítulo 6.

El AZO puede ser fácilmente fabricado a temperatura ambiente mediante pulverización catódica reactiva [7]. Para su depósito se utilizó un blanco cerámico de ZnO:Al₂O₃ con una composición 98:2% en peso y las condiciones descritas en la literatura [147, 148].

Las láminas de TiO₂ se obtienen a partir de la pulverización de un blanco de Ti metálico cuya pureza es del 99,6%. Dada la baja eficiencia de pulverización de este blanco, en orden de obtener una adecuada velocidad de depósito, P_d debe ser elevada hasta $5,0 \text{ W/cm}^2$. Este incremento causa un calentamiento no intencional del sustrato, manteniéndose la temperatura de éste siempre por debajo de los 200°C. Dos películas de TiO₂, con propiedades distintas, han sido obtenidas a partir de dos valores de $\Gamma = 0,22$ y $0,30$.

8.2. Resultados

Este capítulo se desarrolla en dos etapas claramente diferenciadas. En primer lugar se estudiará la estabilidad térmica de las capas de AZO/ATO. Por ello, en esta parte se prestará especial interés a la medida de las propiedades eléctricas tras los distintos procesos de *annealing*. A continuación se procederá al estudio de las capas ATO/TiO₂. Dado que la actividad fotocatalítica del TiO₂ depende de la fotogeneración de pares electrón-hueco, esta parte se centrará en el estudio de la absorción óptica. Previamente, y como punto de partida, se llevará a cabo un estudio de las propiedades ópticas de las capas de TiO₂ depositadas directamente sobre vidrio.

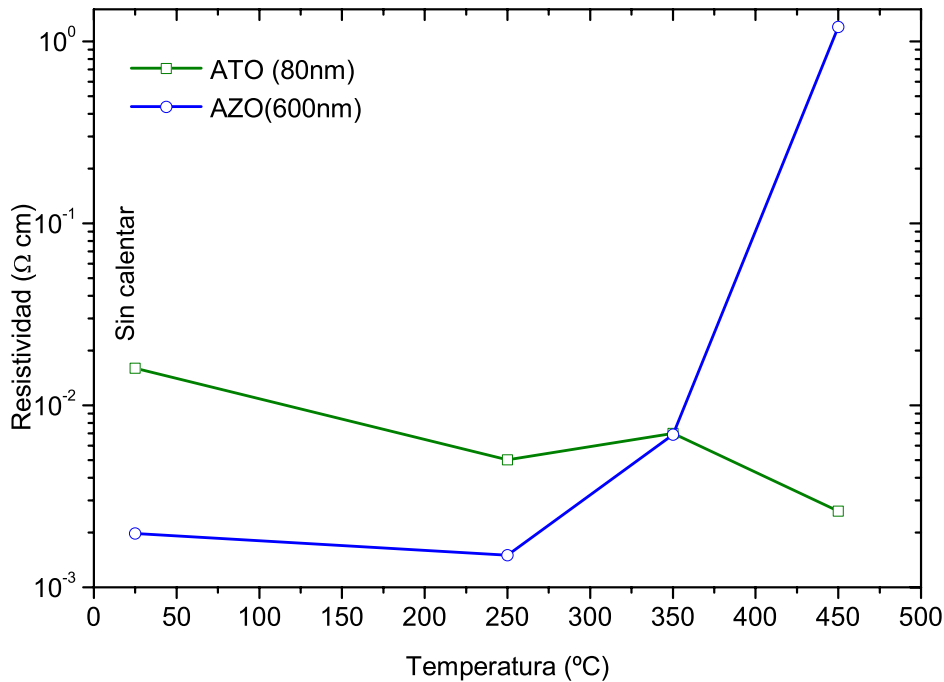


Figura 8.1: Resistividad frente a temperatura de *annealing* en aire para una película de ATO de 80nm de espesor y una de AZO de 600 nm de espesor.

8.2.1. AZO/ATO

En esta sección vamos a estudiar como una capa de ATO, del orden de 10^2 nm, es capaz de proteger frente a procesos a alta temperatura en aire a una capa de AZO más gruesa. Esta idea surge a la vista de los resultados expuestos en la Figura 8.1: el AZO y el ATO exhiben un comportamiento eléctrico significativamente distinto cuando son sometidos a temperaturas altas en aire. Como se puede observar, aunque en un principio el AZO depositado a temperatura ambiente posee una buena conductividad, el ATO alcanza mejores propiedades eléctricas a altas temperaturas, además de poseer mejor estabilidad térmica, ya que sus valores de resistividad se encuentran confinados en un rango más estrecho. Como vimos en el Capítulo 3, en el ATO los niveles donadores que proporcionan cargas libres provienen de las vacantes de oxígeno y del dopado con antimonio. La tolerancia a una estructura deficiente en oxígeno proviene de la formación de otros óxidos subestequiométricos, tales como el Sn_2O_3 . Según los trabajos de Seko y colaboradores [40], así como los de Maki-Jaskari y Rantala [43], la formación de planos de vacantes de oxígeno no es energéticamente muy costosa, pudiendo formar estructuras locales en las cuales las vacantes de oxígeno no supondrían un gran problema de estabilidad a la red. Como resultado el ATO es estable bajo procesos a alta temperatura, incluso en aire. Por el contrario, las muestras de AZO pueden presentar diferentes cambios en su conductividad dependiendo de si el proceso de *annealing* ha sido llevado a cabo en aire, en N_2 o vacío [147]. Estos cambios se deben a las variaciones en su concentración de

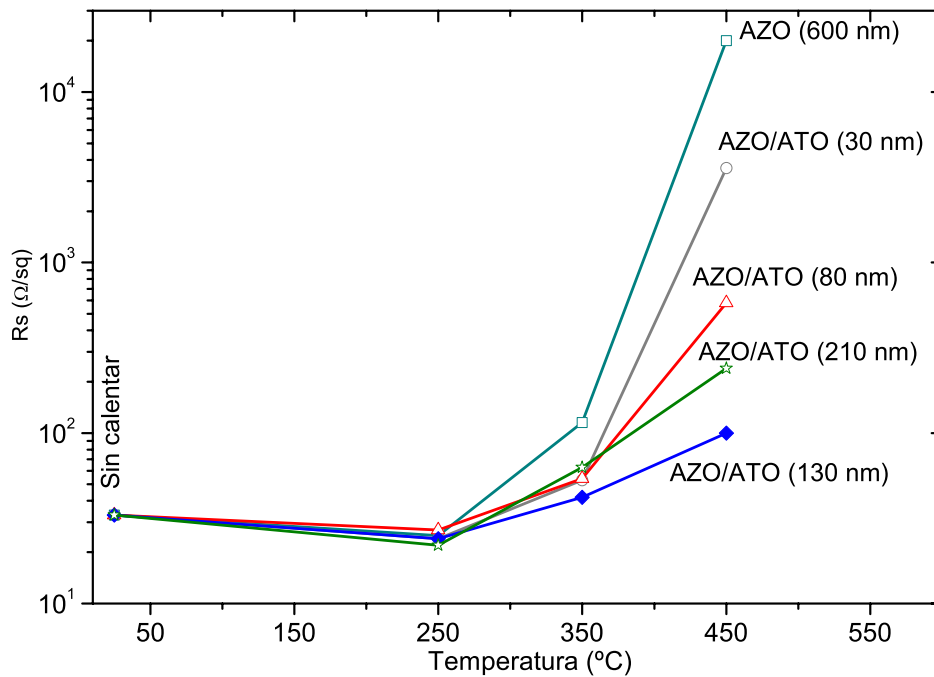


Figura 8.2: Resistencia de hoja (R_s) frente a la temperatura de *annealing* en aire para una capa de AZO de 600 nm de espesor, y para esta misma capa recubierta con películas delgadas de ATO, con espesores comprendidos entre 30 y 210 nm.

portadores por la formación o aniquilación de vacantes de oxígeno en los distintos procesos de *annealing*, así como en cambios en la eficiencia del dopado con aluminio. Usualmente, al calentar a 250°C en aire la conductividad de una capa de AZO mejora [147], sin embargo, un tratamiento térmico de estas características llevado a cabo por encima de esta temperatura resulta en un importante deterioro de las propiedades eléctricas. Esto se debe en parte a la aniquilación de las vacantes de oxígeno, así como a la migración de los átomos de aluminio hacia las fronteras de grano [149].

En efecto, en la Figura 8.2 se muestra como el depósito de una capa fina de ATO es capaz de incrementar el rango de estabilidad térmica del AZO, minimizando el aumento de su resistencia de hoja (R_s) en varios órdenes de magnitud. Hemos probado distintos espesores de la capa protectora de ATO, comprendidos entre los 30 nm a los 210 nm, mientras que el espesor del ATO se ha mantenido constante en todos los casos e igual a 600 nm. De esta manera, se puede comprobar que el efecto protector varía dependiendo del espesor del ATO, siendo óptimo a 130 nm. Para espesores superiores, las propiedades eléctricas del ATO dominan, dando lugar a resistividades algo más altas, sin embargo una película más fina no proporciona tan buena protección. A pesar de todo, la resistividad de las películas calentadas siempre es mayor que la de las películas depositadas a temperatura ambiente. Esto se atribuye a la segregación de los átomos de Al hacia las fronteras de grano tras los procesos a alta temperatura, efecto que no puede ser evitado.

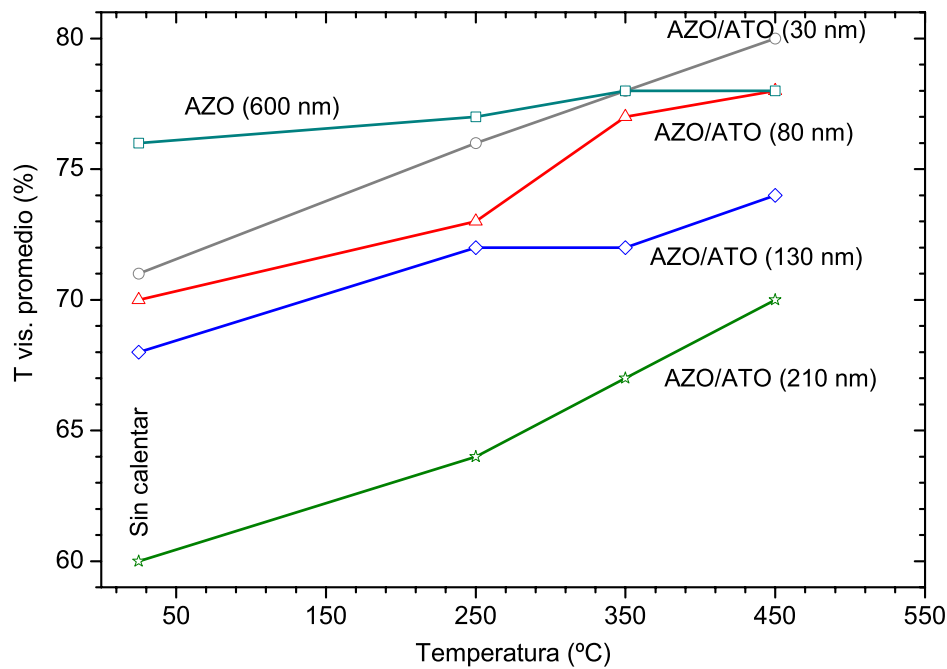


Figura 8.3: Transmitancia promedio en el visible (400-800 nm) frente a la temperatura de *annealing* en aire, para una capa de AZO de 600 nm de espesor y para esta misma capa recubierta con películas delgadas de ATO, con espesores comprendidos entre 30 y 210 nm.

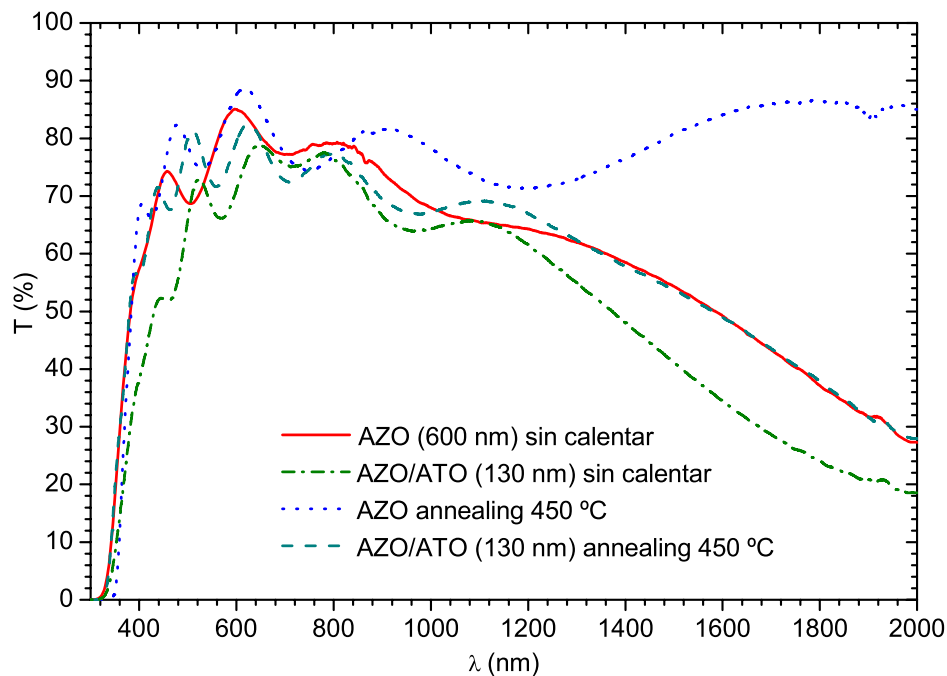
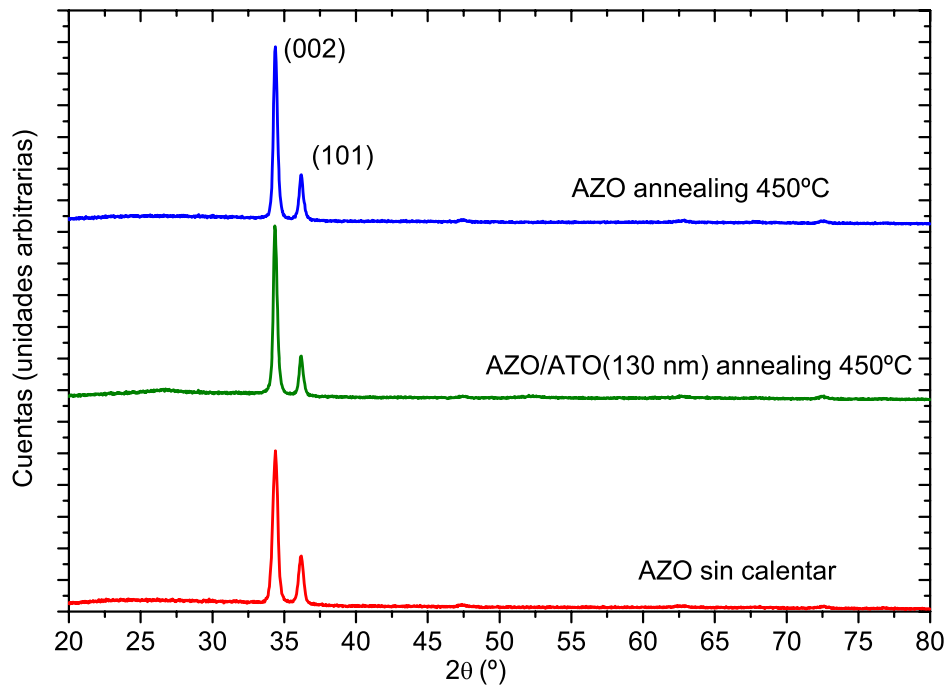
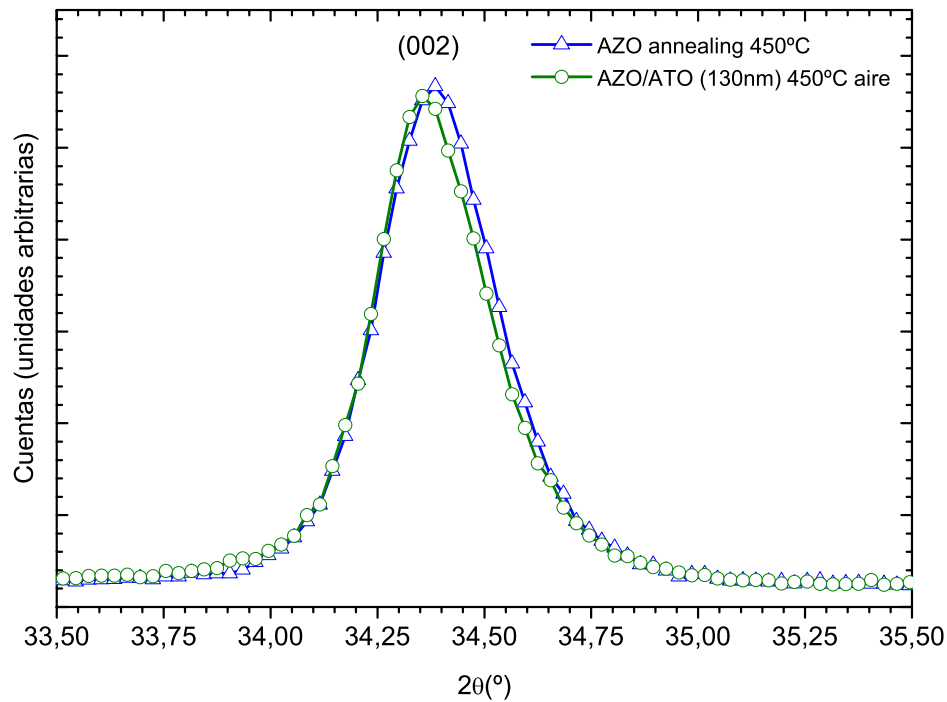


Figura 8.4: Espectro de transmisión para muestras de AZO (600nm), con o sin un recubrimiento de 130nm de ATO, antes y después de un proceso de *annealing* a 450°C.



(a) En los patrones de difracción sólo se observan los picos de la estructura hexagonal del AZO.



(b) Detalle del pico de difracción (002).

Figura 8.5: Patrones de difracción de rayos X para capas finas de AZO y AZO/ATO.

Respecto a las propiedades ópticas, en la Figura 8.3 se representa la transmitancia promedio en la región visible (400 nm-800 nm) para la monocapa de AZO, así como para las bicapas AZO/ATO, en función de la temperatura de *annealing*. Se puede observar que las propiedades ópticas de las bicapas no difieren en exceso de las de la monocapa. Por ejemplo, las bicapas de AZO(600nm)/ATO (80nm) y las monocapas de AZO, ambas sometidas a procesos de *annealing* en aire a 450°C, poseen una transmitancia promedio próxima. Sin embargo, la bicapa tiene una resistencia de hoja R_s dos órdenes de magnitud más baja (Figura 8.2).

En la Figura 8.4 se representa la transmitancia de las muestras de AZO y AZO/ATO, antes y después de un proceso de *annealing* a 450°C en aire. En ella se puede observar como el AZO sin recubrir experimenta un aumento de su transmitancia en el infrarrojo cercano lo que, de acuerdo con el modelo de Drude, apunta a un importante decrecimiento de la concentración de portadores libres. Esto se debe a la disminución del número de vacantes de oxígeno por la reacción del O_2 atmosférico con los átomos de la red. Sin embargo, el depósito sobre la muestra de una película de ATO de 130 nm de espesor consigue evitar, en parte, la extinción de vacantes de oxígeno, lo que permite mantener una concentración de portadores alta y, por tanto, una mejor conductividad. En este caso, como se puede observar en esta figura, la transmitancia en el infrarrojo cercano sigue siendo baja después del *annealing*.

En la Figura 8.5(a) se puede apreciar como los difractogramas de las bicapas son ampliamente dominados por los picos correspondientes a la estructura hexagonal del AZO [150]. Esto se debe a que este material ha sido depositado en capas más gruesas y además a que está más orientado. En la Figura 8.5(b) se representa el pico (002) de la estructura hexagonal del AZO. El valor obtenido para la distancia interplanar correspondiente a esta dirección es de 2,608 Å y 2,611 Å, respectivamente para el AZO y el AZO/ATO después de los procesos de *annealing*, en ambos casos superior al valor estándar de 2,602 Å [150]. Recientes trabajos publicados sobre el AZO apuntan a que, una distancia interplanar mayor, está relacionada con defectos metálicos intersticiales dentro de la red, los cuales actúan como donadores [147, 151, 152]. El hecho de que la distancia interplanar sea mayor en el caso de la bicapa, sugiere que ésta es más rica en defectos que la capa de AZO sola. Se deduce, por tanto, que la capa de ATO actúa como barrera contra la difusión de oxígeno hacia el interior de la red del AZO.

A modo de resumen, podemos decir que una capa fina de ATO depositada sobre una capa de AZO, es capaz de proporcionar estabilidad térmica en términos de la conductividad eléctrica, a la vez que permite mantener una transmitancia promedio en el visible adecuada. La estabilidad del ATO bajo procesos térmicos a alta temperatura proporciona una barrera en contra de la difusión de oxígeno, previniendo la aniquilación de las vacantes de oxígeno en el AZO. No obstante, un ligero aumento en la resistividad continúa ocurriendo debido a la migración del Al hacia las fronteras de grano. El espesor óptimo del ATO para este fin es de 130 nm, capas más finas no proporcionan tan buena protección, sin embargo muestras más gruesas empeoran la conductividad global del electrodo, así como sus propiedades ópticas.

8.2.2. ATO/TiO₂

Como vimos en el Capítulo 2, un semiconductor es capaz de absorber los fotones con energías superiores a la de su *gap*, dando lugar a la producción de pares electrón-hueco. En el caso del dióxido de titanio en su forma cristalina anatasa, estos huecos fotogenerados tienen un extraordinario poder de oxidación, lo que convierte al TiO₂ en un excelente fotocatalizador. Además, como vimos en la Sección 1.2.1, este material tiene diversas aplicaciones en la generación de energía, ya que es un componente indispensable en distintos dispositivos fotovoltaicos de tercera generación.

Sin embargo, la anatasa tiene un *gap* superior a los 3,2 eV [153], lo que supone un importante desfase entre su máximo de absorción y el del espectro de radiación solar [2]. Durante los últimos años se han planteado varios trabajos que buscan minimizar este desfase [154]. En esta línea de investigación, trabajos llevados a cabo por diferentes autores [155–158] han demostrado como la anatasa, depositada mediante pulverización catódica reactiva, a menudo presenta picos de absorción óptica en energías situadas por debajo del *gap*. Estas absorciones se atribuyen habitualmente a distintos defectos estructurales y/o estequiométricos, tales como la presencia de vacantes de oxígeno. Sin embargo, su origen no está claro y debe ser objeto de estudios más minuciosos. Además, el TiO₂ puede cristalizar en tres estructuras diferentes: rutilo, anatasa y brookita. La relación entre estos defectos y la cristalización del TiO₂ en su forma anatasa debe tenerse en cuenta [155], ya que ésta es considerada como la fase óptima cuando se buscan aplicaciones en procesos de fotocatálisis y dispositivos fotovoltaicos [159].

Por tanto es deseable depositar películas delgadas de TiO₂ con una cierta absorción en el rango visible, por debajo de los 3,0 eV, pero con estructura cristalina anatasa. Con este objeto, se depositaron láminas delgadas de TiO₂ bajo dos condiciones distintas mediante la técnica de pulverización catódica reactiva. Como sustrato se empleó vidrio *soda-lime* recubierto por una capa fina de ATO. Una vez sintetizadas las bicapas, éstas fueron sometidas a distintos procesos de *annealing*. Como veremos, la similitud entre la estructura cristalina del ATO y la del TiO₂ (ambas pertenecen al sistema tetragonal), favorece la mejora de las propiedades estructurales de este último. Es importante tener en cuenta que a pesar de que ambos óxidos presentan vacantes de oxígeno, los mecanismos atómicos detrás de estos defectos son completamente diferentes [40]. Mientras que en el SnO₂ las vacantes de oxígeno aportan electrones libres, en el TiO₂ crean niveles alejados de la banda de conducción. Es por esto que el TiO₂ es aislante y, por ello, su depósito sobre una capa fina de un óxido conductor, en nuestro caso ATO, es de crucial importancia para su posible aplicación tecnológica.

Depósito de TiO₂ sobre vidrio

En la Figura 8.6 se representa el coeficiente de atenuación α de dos películas delgadas de TiO₂, depositadas sobre vidrio bajo dos proporciones de oxígeno/argón distintas, $\Gamma = 0,22$ y $0,30$. Por comodidad a partir de ahora nos referiremos a ellas como S1 y S2 respectivamente.

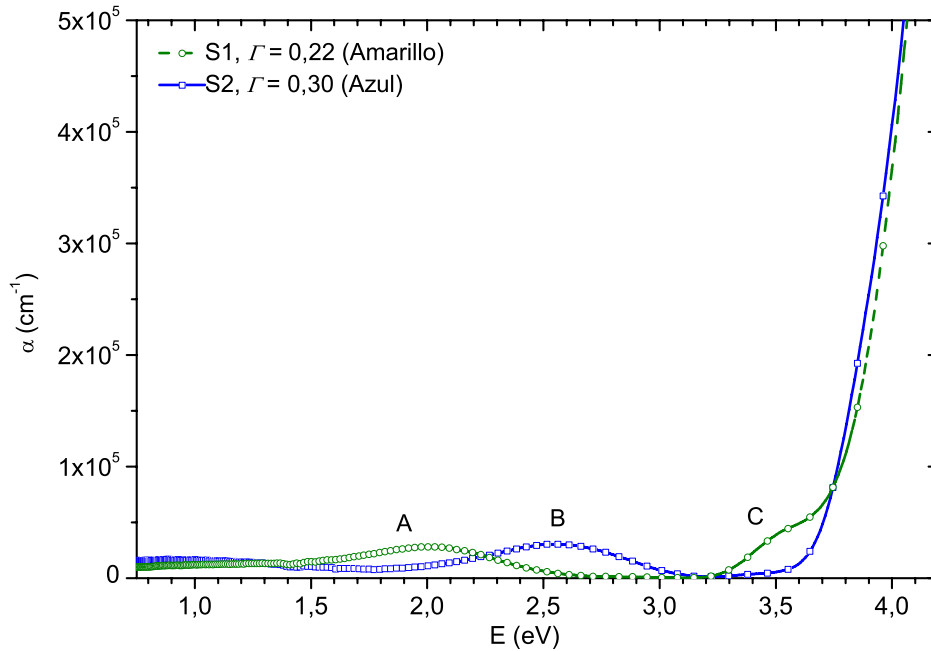


Figura 8.6: Coeficiente de atenuación (α) en función de la energía del fotón incidente $E = h\nu$ para dos películas delgadas de TiO_2 depositadas bajo proporciones de oxígeno/argón $\Gamma = 0,22$ y $0,30$.

Dichas películas no han sido sometidas a ningún tipo de calentamiento intencional durante o después del depósito.

A simple vista, a pesar de ser dos películas altamente transparentes, S2 presenta un color ligeramente azulado, mientras que la coloración de S1 tiende hacia tonos amarillos. En la Figura 8.6 se puede observar como ambas presentan un borde de absorción abrupto por encima de los 3,5 eV, por tanto, las diferencias en su coloración deben de encontrarse en sus absorciones *subgap*. S1 presenta dos picos anchos de absorción *subgap*, señalados como A y C en la Figura 8.6. Estas absorciones se sitúan en energías en torno a los 2,0 y 3,5 eV. Sin embargo, S2 presenta un único pico de absorción situado en torno a los 2,5 eV (B en la Figura 8.6). En la anatasa, estas absorciones para fotones con energías inferiores a la anchura del *gap* han sido estudiadas por distintos autores en los últimos años, sin embargo su origen sigue abierto a debate. De acuerdo con Kars y colaboradores [155], las absorciones *subgap* en la anatasa tienen su origen en vacantes de oxígeno. Estos fenómenos de absorción se relacionan con los átomos de titanio parcialmente reducidos Ti^{3+} . En esta misma línea Ijima y colaboradores [158] suponen que las absorciones a baja energía (esto es, por debajo de los 2,5 eV) se deben a vacantes de oxígeno superficiales, mientras que atribuyen las absorciones en energías más altas a las vacantes de oxígeno situadas en el interior de la red. Por el contrario, y de acuerdo con las observaciones de Sekiya y Kurita [160], el color azul pálido del TiO_2 puede cambiarse a amarillo mediante procesos a altas temperaturas (por encima de 500°C) en aire

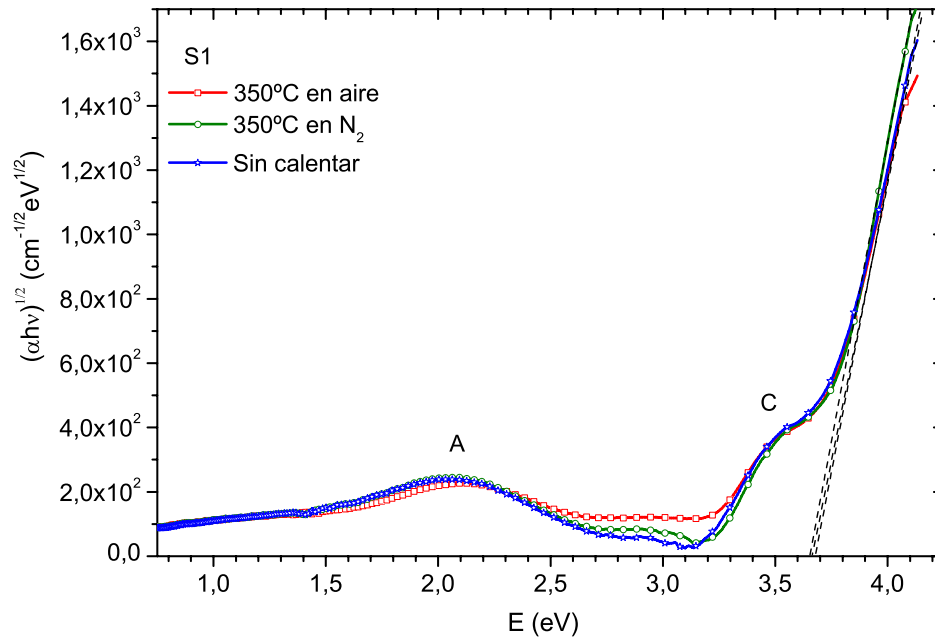
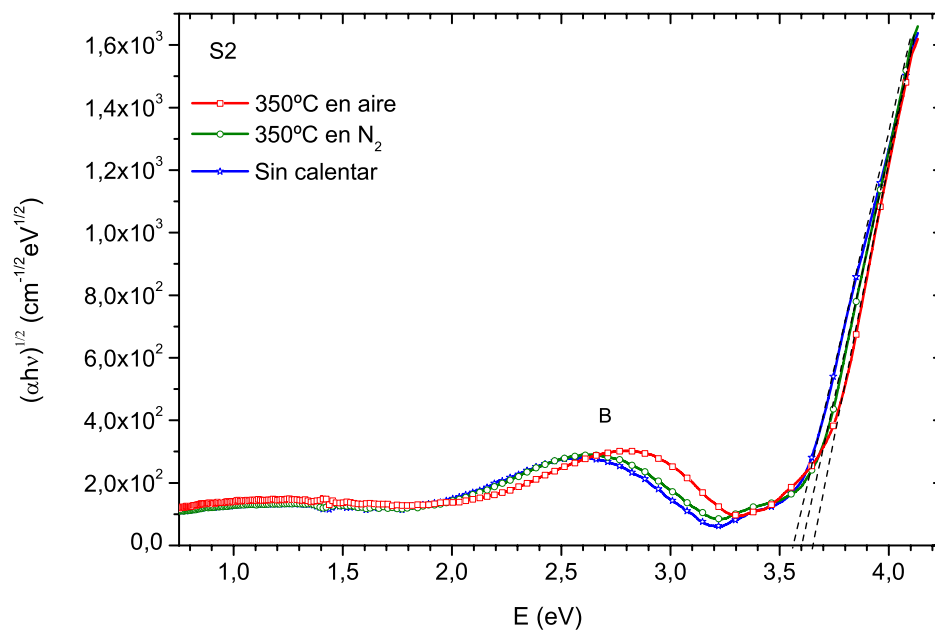
(a) TiO₂ en lámina delgada depositado a $\Gamma = 0,22$ (S1).(b) TiO₂ en lámina delgada depositado a $\Gamma = 0,30$ (S2).

Figura 8.7: $(\alpha h\nu)^{1/2}$ frente a $E = h\nu$ para las películas delgadas de TiO₂ sin calentar y calentadas a 350°C en aire o N₂.

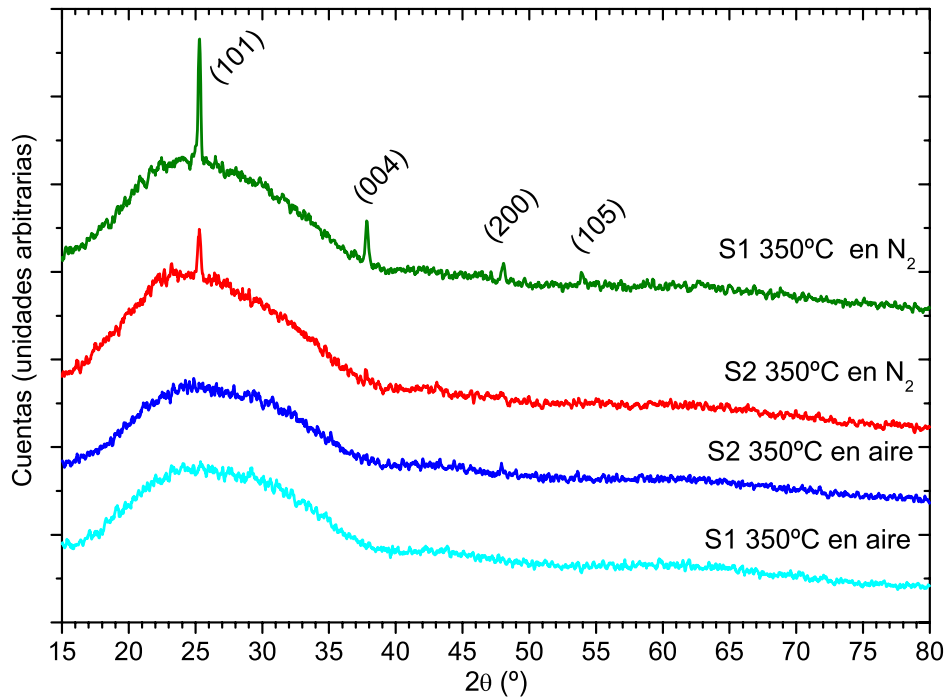


Figura 8.8: Patrón de difracción de rayos X para las dos películas delgadas de TiO_2 S1 y S2 tras ser sometidas a procesos de *annealing* a 350°C en aire o N_2 .

o en N_2 . Por tanto, estos investigadores sugieren que el color azul no se debe a la presencia de vacantes de oxígeno, sino que debe estar relacionado con la presencia de impurezas. Por todo esto podemos afirmar que el estudio completo de las propiedades ópticas de la anatasa es una asignatura pendiente de la ciencia de materiales, sobre todo si tenemos en cuenta las posibles aplicaciones en fotovoltaica y fotocatalisis.

Tal y como vimos en el Capítulo 2, podemos obtener el valor del *gap* a partir del coeficiente de atenuación α según la Ecuación 2.36, para ello debemos tener en cuenta que el TiO_2 presenta transiciones indirectas permitidas [155, 161]. En la Figura 8.7 se ha representando $(\alpha h\nu)^{1/2}$ frente a la energía del fotón incidente $E = h\nu$ para S1 (Figura 8.7(a)) y S2 (Figura 8.7(b)), antes y después de ser sometidas a procesos de recocido a 350°C en aire o N_2 . El valor del *gap* tanto para S1 como para S2 es de $\approx 3,6$ eV, valor que a penas varía tras los procesos de calentamiento. Además se observa que todas las películas mantienen sus absorciones *subgap* después de los tratamientos a alta temperatura, independientemente de cual sea la atmósfera en la que se hayan realizado. Este resultado concuerda con lo expuesto por Kars y colaboradores [155].

En la Figura 8.8 se ilustran los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas S1 y S2 crecidas sobre vidrio después de ser sometidas a procesos de recocido a 350°C en aire o N_2 . Previamente al proceso de *annealing*, las películas de TiO_2 presentan estructura amorfa (no mostrado), sin embargo pueden cristalizar como anatasa tras los procesos de *annealing*

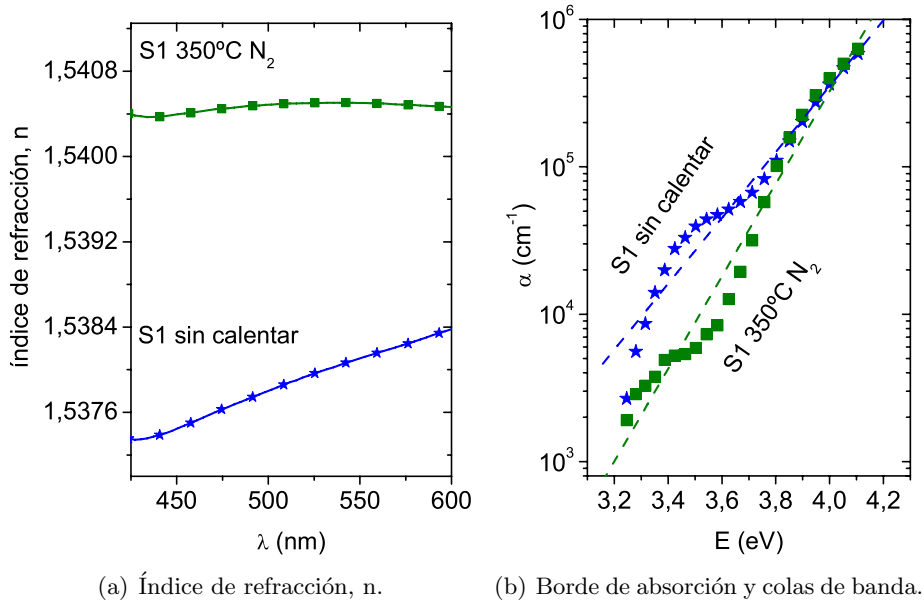


Figura 8.9: Índice de Refracción, borde de absorción y colas de banda para la película delgada S1 antes y después del tratamiento térmico a 350°C en N₂.

a 350°C, siempre y cuando se lleven a cabo en N₂. Si por el contrario el proceso se lleva a cabo en aire, tanto S1 como S2 permanecen amorfas. Las mejores propiedades estructurales se obtienen para S1 tras el proceso de *annealing* en N₂. En este caso los picos (101), (004), (200) y (105) característicos de la anatasa [162] se observan en el patrón de difracción de rayos X. Entonces podemos decir que S1 y S2 depositadas sobre vidrio cristalizan después de ser calentadas en N₂, pero como se puede comprobar en la Figura 8.7, esa cristalización no afecta a las absorciones *subgap* A, B y C. Sin embargo, la transición hacia una estructura cristalina debe implicar un aumento de la densidad de las muestras. Para ilustrar este efecto el índice de refracción ha sido calculado, por medio del método de la envolvente [18, 93], para la muestra S1 antes y después del *annealing* en N₂ (Figura 8.9(a)). Como se puede comprobar, el índice

Muestra	d (Å)				
	(101) ^a	(211) [*]	(110) [*]	(101) [*]	(301) [*]
ATO estándar	-	1,76	3,34	2,64	1,41
TiO ₂ estándar	3,52	-	-	-	-
S1 350°C N ₂	3,52	-	-	-	-
ATO sin calentar	-	1,76	3,36	2,65	1,41
ATO 350°C N ₂	-	1,76	3,34	2,62	1,41
ATO/S1	3,50	1,76	3,34	2,65	1,41
ATO/S1 350°C N ₂	3,50	1,76	3,34	2,65	1,41

Tabla 8.1: Distancia interplanar (d) para el TiO₂ anatasa^a y el SnO₂ casiterita^{*} correspondiente a cada una de las orientaciones cristalinas.

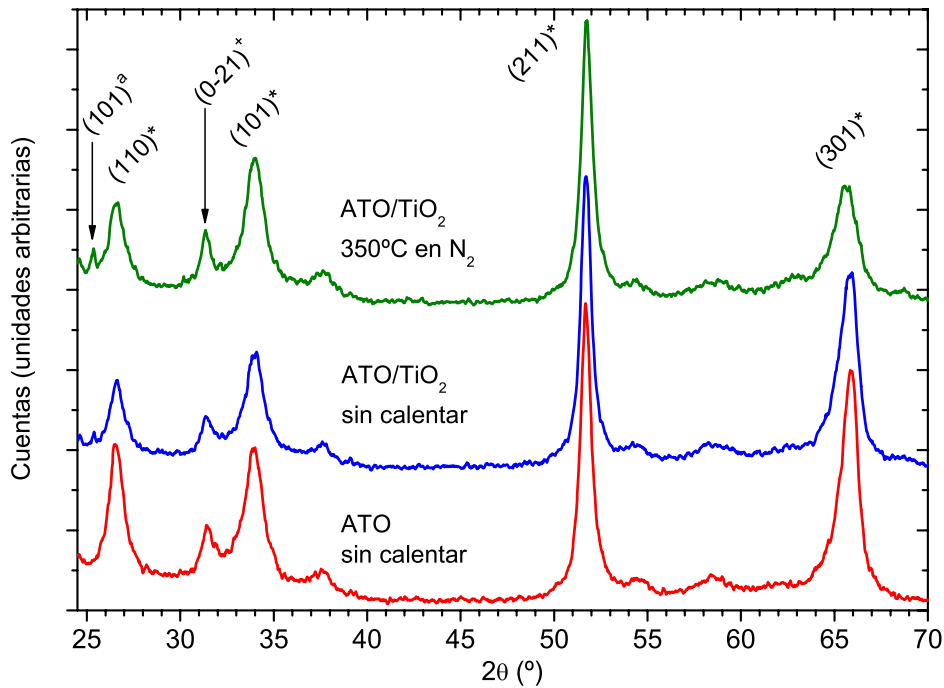


Figura 8.10: Patrones de difracción de rayos X para una capa de ATO y una bicapa ATO/S1 antes y después de ser calcinada a 350°C en N_2 . En el difractograma se observan los picos característicos del SnO_2 casiterita*, el TiO_2 anatasa^a y la fase subestequiométrica $Sn_2O_3^+$.

de refracción aumenta tras el tratamiento térmico, comportamiento que suele asociarse con una mayor densidad de empaquetamiento del material [155]. De igual manera, las curvas del coeficiente de absorción α para la muestra S1, antes y después de cristalizar, se representan de manera semilogarítmica en función de la energía en la Figura 8.9(b). Como se puede observar, el borde de absorción presenta una zona lineal con la energía, esto es, una cola de banda (o cola de Urbach) documentada frecuentemente en la literatura [117, 163–166] para el TiO_2 . El cambio en la pendiente de la parte lineal de α debe atribuirse a la extinción de distintos defectos estructurales en la red durante la cristalización por calentamiento [166].

Vidrio/ATO/ TiO_2

La Figura 8.10 muestra los patrones de difracción de rayos X de una película delgada de ATO sin calentar de $1\mu m$ de espesor y de una bicapa ATO($1\mu m$)/S1(80nm) antes y después de ser calentada a 350°C en nitrógeno. Como se puede observar, la película de ATO sin calentar presenta los picos de difracción característicos del SnO_2 casiterita [90], además del pico (0-21) de la fase subestequiométrica Sn_2O_3 [45]. Antes incluso del proceso de *annealing*, el TiO_2 depositado sobre el ATO presenta el pico (101) característico de la anatasa [162], por tanto la capa de ATO favorece la cristalización del TiO_2 .

La distancia interplanar d correspondiente con las diferentes orientaciones cristalinas del

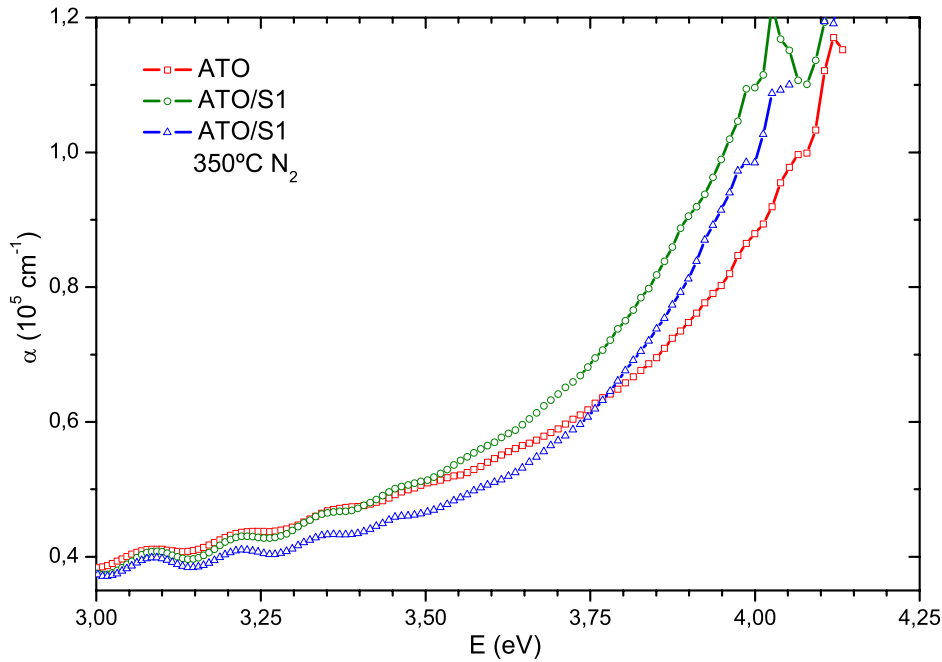


Figura 8.11: Coeficiente de atenuación α en función de la energía del fotón incidente para una película delgada de ATO sin calentar, y para las bicapas de ATO/S1 antes y después del *annealing* a 350°C N₂.

TiO₂ anatasa^a y el SnO₂ casiterita* se resume en la Tabla 8.1. Cuando el TiO₂ se deposita sobre un sustrato de vidrio recubierto por una capa de ATO, la distancia interplanar correspondiente con la dirección (101) de la anatasa disminuye. El resto de valores que se corresponden con las distancias interplanares de la casiterita permanecen inalteradas tras este depósito, excepto la (110). Después del proceso de *annealing*, este valor se aproxima al estándar para el ATO. Como podemos ver, el calentamiento no intencionado del sustrato vidrio/ATO durante el depósito del TiO₂ produce este mismo efecto.

En la Figura 8.11 se representa el cambio en el borde de absorción, tras el depósito de una capa de TiO₂ sobre el ATO, hacia valores menores en la energía. Esto se debe al hecho de que la anchura de la banda prohibida del ATO es mayor que la del TiO₂, esto es $E_g(\text{TiO}_2) < E_g(\text{SnO}_2)$. Tras el proceso de *annealing*, el *gap* del TiO₂ aumenta, lo que hace que el borde de absorción de la bicapa se desplace hacia energías más altas.

Respecto a las propiedades eléctricas de la bicapa ATO/TiO₂, la medida de la resistividad, a partir del método de cuatro puntas, revela que el depósito de una capa fina no conductora de TiO₂ sobre una capa conductora de ATO no afecta a las propiedades eléctricas de ésta última [167].

Capítulo 9

Electrodos de ATO como sustratos para compuestos IV-VI

En la búsqueda de nuevos materiales semiconductores para dispositivos fotovoltaicos, los compuestos binarios de los grupos IV-VI están atrayendo un creciente interés en los últimos años. Esto se debe no sólo a sus adecuadas propiedades físicas, sino también a su abundancia y su bajo impacto medioambiental, lo que los hace adecuados para aplicaciones fotovoltaicas a gran escala [168, 169]. En concreto, el monoseleniuro de estaño SnSe y el diseleniuro de estaño SnSe₂ son dos semiconductores que poseen un pequeño *gap* de 1,0 y 0,9 eV respectivamente, además de un gran coeficiente de atenuación α , lo que los convierte en buenos materiales absorbentes para dispositivos fotovoltaicos en lámina delgada [170]. Sobre sus características estructurales, el SnSe cristaliza en el sistema ortorrómbico con los parámetros de red: $a = 11,40 \text{ \AA}$, $b = 4,15 \text{ \AA}$ y $c = 4,44 \text{ \AA}$ [171], recordando a una estructura distorsionada de la sal gema NaCl [172]. Sin embargo, el SnSe₂ cristaliza en estructura hexagonal, cuyos parámetros de red son $a = b = 3,81 \text{ \AA}$ y $c = 6,14 \text{ \AA}$ [173].

Para obtener un dispositivo fotovoltaico eficiente, es de crucial importancia obtener películas de SnSe y SnSe₂ con propiedades ópticas y estructurales adecuadas. Una de las maneras de obtener una mejora en las propiedades estructurales es utilizar sustratos cuyos parámetros de red se ajusten a los del material que va a crecer sobre él. Recientemente se ha conseguido el depósito de SnS de gran calidad sobre MgO [174] o sobre Al [175]. Esto se debe a que el desajuste entre los parámetros de red del SnS y los de estos sustratos se encuentra entre el 1% y el 7%, lo que supone una mejora en sus propiedades ópticas y eléctricas respecto de las de las películas crecidas sobre sustratos amorfos [175]. En este capítulo estudiaremos el efecto del ATO policristalino como sustrato para los seleniuros de estaño. Como vimos en el Capítulo 3 la red cristalina del ATO es tetragonal con parámetros de red $a = b = 4,738 \text{ \AA}$ y $c = 3,188 \text{ \AA}$ [37]. El desajuste más pequeño entre la red del ATO y la del SnSe es del 7%. Sin embargo, no es sólo el hecho de que el ATO proporcione una red policristalina sobre la que crecer los seleniuros, sino que además puede actuar de manera efectiva como un electrodo transparente en el dispositivo fotovoltaico final. En este capítulo compararemos el crecimiento

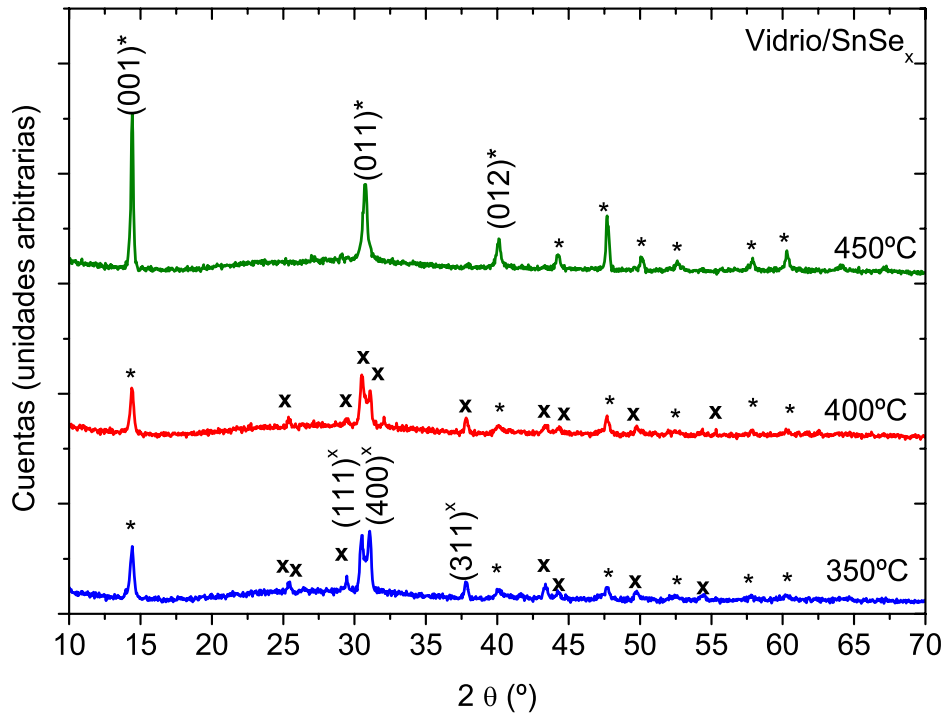


Figura 9.1: Patrones de difracción de rayos X para las láminas delgadas de SnSe_x depositadas sobre vidrio. Pueden observarse los picos correspondientes a las fases SnSe_2 (*) y SnSe (x).

de los sulfuros de estaño sobre vidrio o sobre vidrio recubierto por ATO.

9.1. Aproximación Experimental

El electrodo transparente consiste en una capa fina de ATO depositado sobre vidrio *soda lime*. El depósito se realiza mediante pulverización catódica reactiva a temperatura ambiente bajo las condiciones óptimas obtenidas en los Capítulos 6 y 7, estas son $\Gamma = 0,29$ y $P_d = 1,13$ W/cm². El espesor de este material es de 700 nm.

Para la síntesis del SnSe y SnSe_2 existen distintas técnicas [176–181]. En nuestro caso utilizaremos la calcinación en atmósfera de Se según se describe en [182]. Método que ha sido exitosamente probado en el depósito de distintos compuestos tales como CuAlSe_2 , CuInSe_2 , CuGaSe_2 y sus aleaciones [183–187].

9.2. Resultados

En la Figura 9.1 se representan los patrones de difracción de rayos X de las películas delgadas de seleniuros de estaño depositados sobre vidrio. Dichos patrones indican la naturaleza policristalina de las muestras y permiten identificar diferentes fases en función de la temperatura de selenización. En el rango de temperaturas comprendido entre los 300°C y

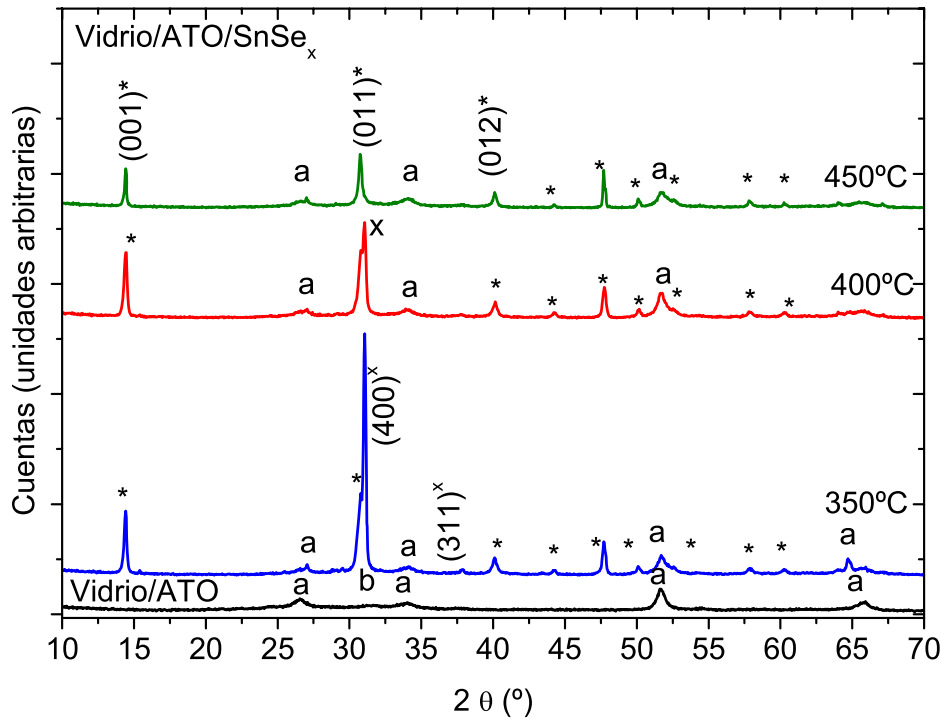


Figura 9.2: Patrones de difracción de rayos X para las láminas delgadas de SnSe_x depositadas sobre vidrio/ATO. El difractograma del ATO también es representado. Pueden observarse los picos correspondientes a las fases SnSe_2 (*) y SnSe (x), pero también las correspondientes al ATO (a) y al Sn_2O_3 (b).

400°C la fase SnSe cristaliza en la orientación preferencial (400), mientras que la fase SnSe_2 cristaliza en la orientación preferencial (001). Para el caso de las temperaturas por encima de los 400°C sólo la fase SnSe_2 aparece en los difractogramas. Es un hecho conocido la coexistencia de las fases de SnSe y SnSe_2 en las láminas delgadas sintetizadas en temperaturas comprendidas entre los 200°C y 400°C [92] o incluso en temperaturas más altas [177]. En los patrones de difracción estándar, el 100% de la intensidad relativa se corresponde a la orientación (111) (JCPDS 00-0048-1224) para el SnSe y con la (011) para el SnSe_2 (JCPDS 01-089-2939). Una orientación preferencial, acorde con la de los patrones estándar, ha sido obtenida para el SnSe preparado por evaporación térmica y electrodeposición [176, 178] y para el SnSe_2 preparado mediante el calcinado de películas de Se y Sn [92]. Sin embargo, resultados acordes con el presente trabajo, han sido obtenidos para el SnSe a partir de la calcinación de las láminas metálicas individuales [92] o evaporación instantánea [188], y para el SnSe_2 por depósito químico en fase vapor [177] o evaporación térmica [181].

Cuando los seleniuros de estaño son sintetizados sobre un sustrato de vidrio recubierto con ATO, los cambios estructurales son significativos. Los patrones de difracción de estas láminas delgadas son representados en la Figura 9.2. Esta figura incluye un difractograma del ATO, en el cual se identifican, además de los picos correspondientes con la estructura casiterita

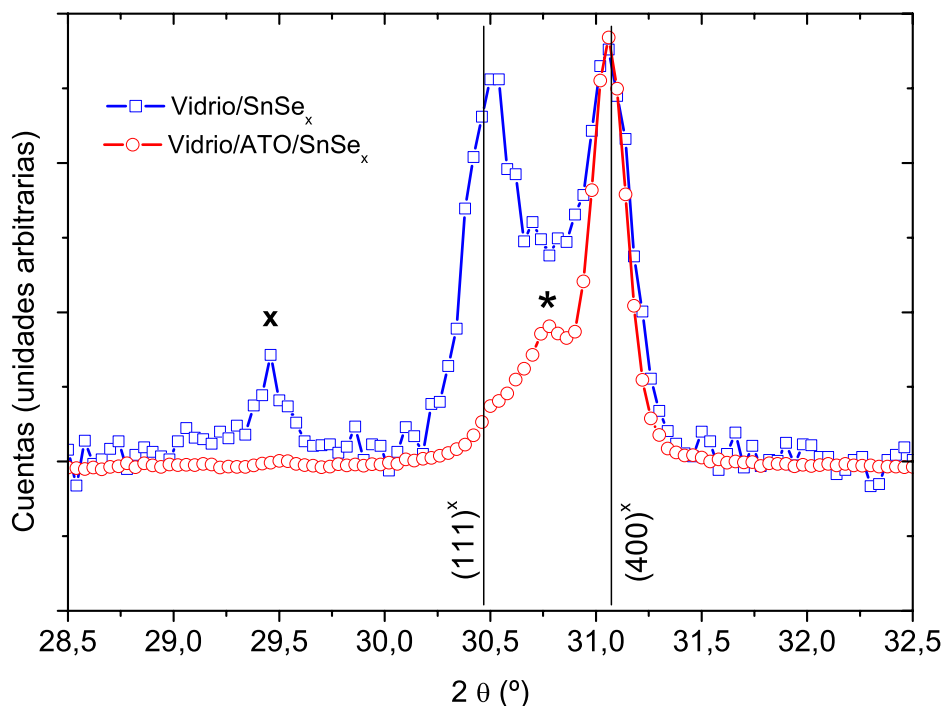


Figura 9.3: Detalles de los picos (111) y (400) correspondientes al SnSe depositado sobre vidrio y sobre vidrio recubierto con ATO obtenido tras un proceso de selenización a 350°C.

[90], etiquetados con ^(a), un pico correspondiente a la fase subestequiométrica Sn₂O₃ [45], etiquetado con ^(b). Los difractogramas de los seleniuros de estaño preparados sobre el sustrato policristalino de ATO también presentan la coexistencia de las fases de SnSe y SnSe₂, si el proceso de selenización ha sido llevado a cabo a una temperatura igual o inferior a 400°C, así como solamente fases de SnSe₂ si el proceso ha sido llevado a cabo a una temperatura superior. El efecto de la película delgada de ATO se refleja en un fuerte incremento en la dirección (400) del SnSe y de la (011) del SnSe₂.

Para analizar el grado de cristalinidad entre los distintos compuestos, los picos de difracción principales han sido normalizados y representados en la Figura 9.3 para el SnSe, obtenido después de la selenización a 350°C, y en la Figura 9.4 para el SnSe₂, obtenido después de la selenización a 450°C. En ambas figuras se considera el caso del depósito directo sobre vidrio o sobre vidrio recubierto con ATO. El tamaño medio cristalino ha sido estimado a partir de la Fórmula de Scherrer (Ecuación 5.12), mediante la anchura a media altura β de los picos correspondientes a la dirección (400) representados en la Figura 9.3, obteniéndose un valor de 50 nm y 65 nm para el SnSe crecido sobre vidrio y vidrio/ATO respectivamente. Un cálculo análogo a partir de la anchura a media altura del pico (011), correspondiente al SnSe₂ representado en la Figura 9.4, nos proporciona los valores de 35 nm y 45 nm dependiendo de si el depósito ha sido realizado sobre vidrio o sobre vidrio/ATO. Es por esto que podemos concluir que el ATO permite un significativo incremento en la cristalinidad, tanto del SnSe como del

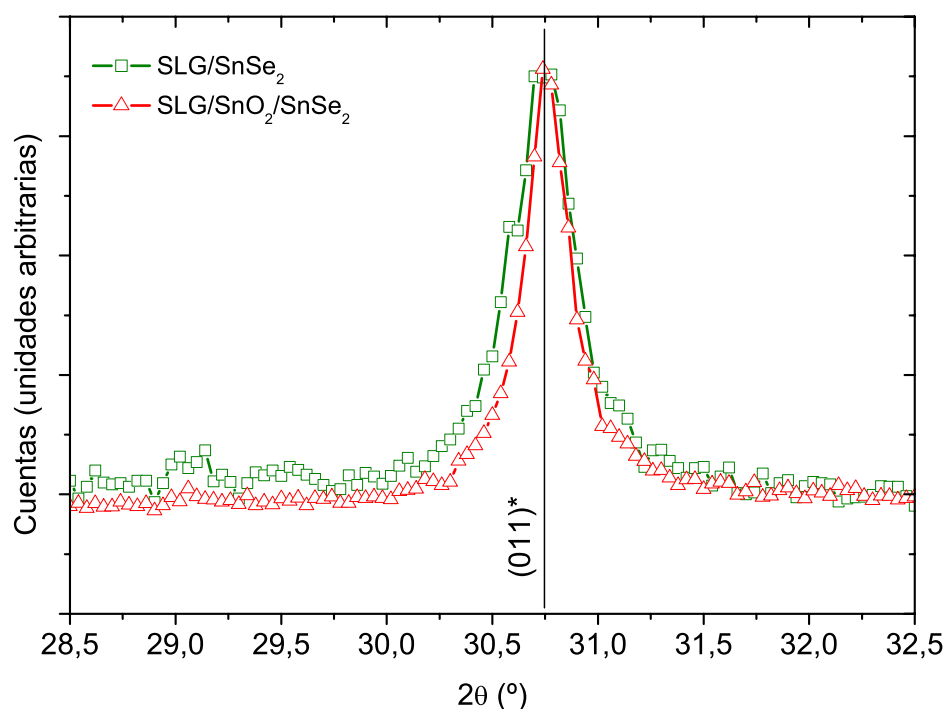


Figura 9.4: Detalles del pico (011) correspondiente al SnSe₂ depositado sobre vidrio y sobre vidrio recubierto con ATO obtenido tras un proceso de selenización a 450°C.

SnSe₂. Además, tal y como se puede observar en la Figura 9.3, cuando el SnSe crece sobre ATO, su orientación preferencial en torno a la dirección (400) es fuertemente incrementada en detrimento de la dirección (111). Un resultado similar ha sido obtenido por Devika y colaboradores [175] para el depósito del SnS, cuando es depositado sobre sustratos con los que no tiene grandes diferencias en sus parámetros de red.

La morfología superficial de los seleniuros de estaño obtenidos a diferentes temperaturas de selenización, sobre vidrio o sobre vidrio/ATO ha sido investigada mediante SEM y sus resultados se presentan en la Figura 9.5. Para las películas crecidas sobre vidrio a 350°C, la superficie consiste en partículas esféricas, Figura 9.5(a), siendo el tamaño de éstas significativamente menor cuando la temperatura de selenización ha sido de 450°C, Figura 9.5(b). Esto concuerda con los datos anteriormente obtenidos a partir de difracción de rayos X. En estas muestras aparecen agregados compuestos por un número variable de partículas, siendo estas estructuras más frecuentes en la superficie de las muestras selenizadas a menor temperatura. El mayor tamaño y número de estos agregados ocurre para las películas crecidas a 350°C sobre vidrio/ATO (Figura 9.5(c)), mientras que las muestras crecidas a 450°C presentan similares estructuras, independientemente de si han crecido directamente sobre vidrio (Figura 9.5(c)) o sobre vidrio/ATO (Figura 9.5(c)). El análisis EDAX revela que todas las muestras contienen Sn y Se en una proporción variable que depende de la temperatura de selenización, así como del sustrato empleado. El porcentaje atómico se corresponde con la estequiometría SnSe₂ a

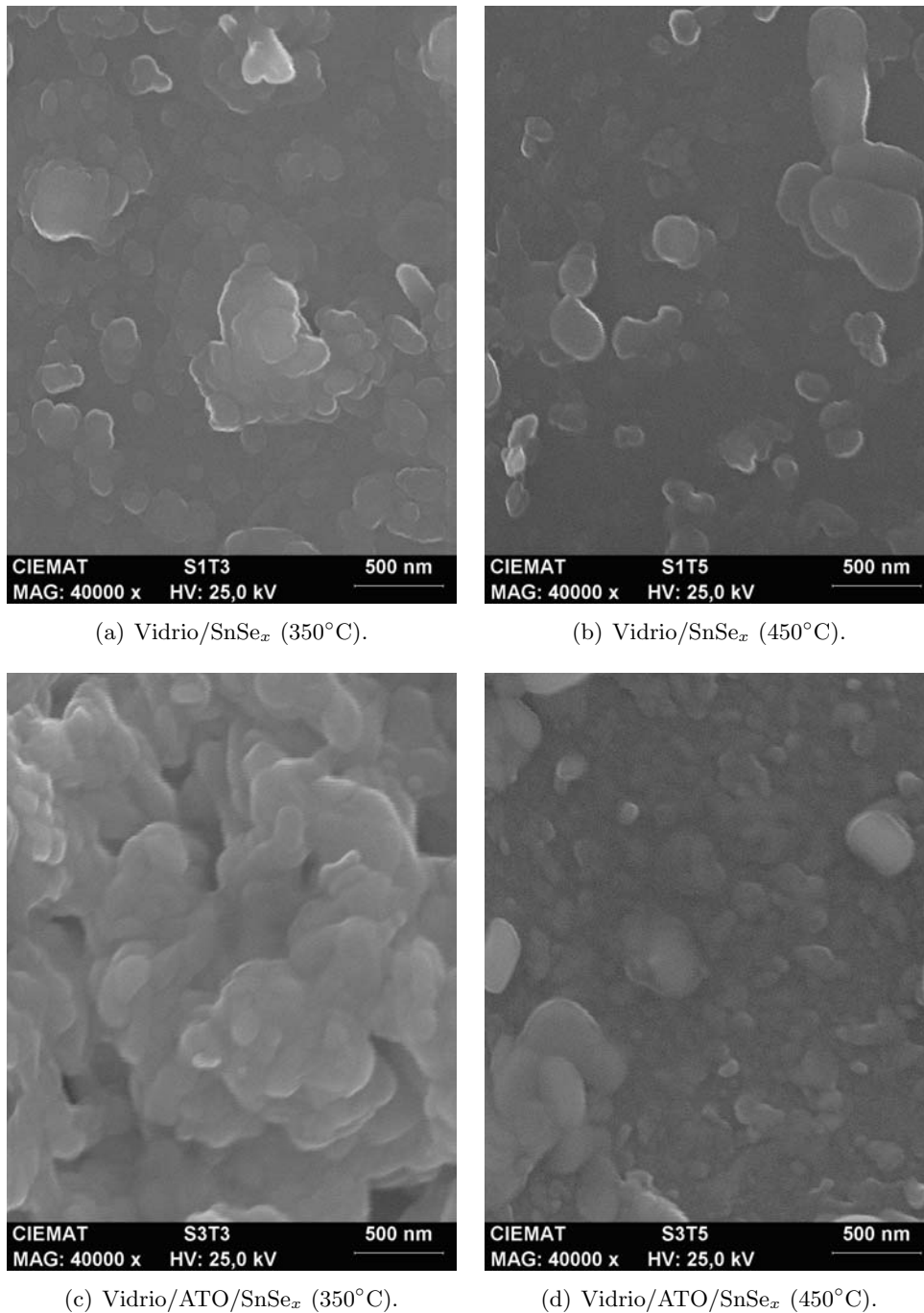


Figura 9.5: Imágenes SEM de las películas delgadas de seleniuro de estaño depositado sobre vidrio y sobre vidrio/ATO, después del proceso de selenización a 350°C y 450°C.

temperaturas de selenización por encima de los 450°C en ambos sustratos. En las muestras obtenidas a temperaturas de selenización más bajas, en las cuales, como hemos discutido anteriormente, coexisten las fases SnSe y SnSe₂, la proporción atómica Se/Sn decrece como es lógico. Sin embargo, esta proporción es mayor en las muestras crecidas sobre vidrio/ATO que las crecidas directamente sobre vidrio. En consecuencia, se puede concluir que las películas delgadas crecidas sobre vidrio son más ricas en la fase SnSe₂. Concretamente, para las películas delgadas obtenidas tras el proceso de selenización a 350°C, la composición es SnSe_x siendo $x = 1,67$ cuando la película ha sido crecida sobre vidrio/ATO y $x = 1,40$ cuando ha sido crecida directamente sobre vidrio.

Parte IV
Conclusiones

Conclusiones

En el presente trabajo se ha estudiado el depósito y caracterización del óxido de estaño dopado con antimonio (ATO) en lámina delgada. Para ello se ha utilizado la técnica de pulverización catódica reactiva DC tipo *magnetron* a partir de un blanco metálico de Sn:Sb (5 % en peso). Los parámetros principales a optimizar del proceso de depósito son la proporción de oxígeno/argón en el plasma, así como la densidad de potencia de descarga. El depósito se ha llevado a cabo a temperatura ambiente y posteriormente las películas de ATO obtenidas se someten a procesos de *annealing* en atmósfera controlada. Siguiendo esta secuencia de preparación se pueden sintetizar películas con una resistividad mínima de $2 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ y una transmitancia promedio en el visible cercana al 80 %. Estos resultados convierten al ATO en un material con multitud de aplicaciones allí donde sea necesario un electrodo transparente. Sin embargo, sus propiedades resultaron ser fuertemente dependientes, no sólo de los parámetros de depósito, sino también de la atmósfera (aire o N_2) y temperatura de los procesos de *annealing*. Las muestras de ATO cuentan con una concentración de portadores alta si las condiciones experimentales propician la formación de un gran número de vacantes de oxígeno y el dopado efectivo con antimonio. Esta es la situación en la que se obtienen las muestras de máxima conductividad.

Las láminas de ATO presentan, en general, la estructura tetragonal tipo casiterita característica del SnO_2 , junto a una fase subestequiométrica Sn_2O_3 . De acuerdo con la estructura de dichas fases, las películas delgadas de ATO preparadas con baja proporción de oxígeno y/o alta potencia contienen una gran concentración de vacantes de oxígeno, las cuales se sitúan en planos (101) de la estructura casiterita, situados de manera perpendicular a la dirección de crecimiento de la lámina, esto es, paralelos al sustrato, dando lugar a muestras con la orientación preferencial en la dirección (101) del SnO_2 . El desorden aumenta en la red si la potencia de descarga se incrementa o la proporción de oxígeno disminuye aún más, dando lugar a películas amorfas. Por el contrario, cuando las láminas son depositadas bajo condiciones de alta proporción de oxígeno o baja potencia, la orientación preferencial es la (110) correspondiente a la del SnO_2 estequiométrico. La situación intermedia entre películas con abundantes vacantes de oxígeno y aquellas perfectamente estequiométricas resulta en la orientación de transición (211) de la estructura casiterita.

Previamente al proceso de *annealing*, las películas presentan antimonio en tres estados de

oxidación distintos: Sb^{3+} , Sb^{4+} y Sb^{5+} . Por cada átomo de antimonio Sb^{5+} que sustituya un átomo de Sn^{4+} en la red de SnO_2 , se aporta un electrón libre. Por el contrario, el antimonio Sb^{3+} es responsable de la creación de niveles aceptores, pero es un estado metaestable que se elimina mediante los procesos de *annealing*, lo que supone el aumento de la concentración de portadores tras estos procesos. El Sb^{4+} se trata de un estado de oxidación mezcla que se ve favorecido por los planos de vacantes de oxígeno, ya que éstos proporcionan una plataforma sobre la cual el Sb^{3+} y el Sb^{5+} pueden situarse próximos y en situaciones indistinguibles, posibilitando la transferencia de carga entre ellos. Esta transferencia de carga es responsable del color azul que presentan especialmente las muestras con orientación preferencial (101), en las que también se observa la resistividad más baja acompañada por una transmitancia en el visible cercana al 77%. Este efecto en la coloración se atenúa en las muestras más estequiométricas, lo que les permite alcanzar una transmitancia en el visible más alta, cercana al 90%. La resistencia de estas últimas es un orden de magnitud más alta ($\approx 10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$) respecto de la resistencia óptima.

Los procesos de *annealing* mejoran la conductividad de todas las películas, siendo esta mejora más significativa si el proceso se ha llevado a cabo en N_2 . La temperatura óptima de tratamiento resultó ser de 350°C , exceptuando el caso de las muestras amorfas, que requieren un tratamiento a 450°C . Esto es debido a que, sólo tras este proceso, su estructura pasa de amorfa a cristalina con orientación preferencial (101). El resto de las muestras no ven modificada su estructura cristalina tras los procesos de recocido.

Las muestras con estructura amorfa poseen un *gap* de 3,6 eV y colas de banda de dificultan la transparencia en el espectro visible. Cuando el ATO adquiere estructura cristalina, su *gap* aumenta hasta los 3,9 eV, valor que puede verse modificado en función de la concentración de portadores según el efecto Moss-Burstein.

Se han desarrollado electrodos transparentes basados en multicapas AZO/ATO con el fin de unir la estabilidad térmica del ATO con las buenas propiedades eléctricas del AZO. Se comprobó que una capa fina de ATO de 130 nm de espesor es capaz, sin disminuir la transparencia de manera significativa, de aportar estabilidad térmica al conjunto AZO/ATO frente a procesos de *annealing* en aire por encima de los 350°C .

Se han preparado láminas delgadas de TiO_2 mediante pulverización de blancos metálicos de Ti puro, sobre vidrio y en multicapas ATO/ TiO_2 . Las películas preparadas directamente sobre vidrio presentan estructura amorfa, pero pueden adquirir estructura anatasa si son sometidas a un proceso de *annealing* a 350°C en N_2 . Debido a la similitud entre ambas redes, la existencia de una capa de ATO casiterita permite la obtención directa del TiO_2 en forma cristalina anatasa sin que sea necesario realizar ningún proceso de *annealing*. Además, el ATO aporta un contacto eléctrico a la estructura, ya que su resistencia laminar no cambia tras el depósito de TiO_2 . El estudio de las propiedades ópticas del TiO_2 revela la presencia de fenómenos de absorción en energías por debajo de los 3,0 eV, tanto en las muestras amorfas

como en las cristalinas.

El uso de vidrio/ATO como sustrato mejora la cristalinidad de otros compuestos IV-VI que se depositen sobre él. En concreto, la orientación (400) de la estructura ortorrómbica del SnSe se ve fuertemente incrementada si este compuesto crece sobre ATO. Una situación análoga experimenta la orientación (011) de la estructura hexagonal del SnSe₂.

Parte V
Apéndices

Apéndice A

Publicaciones y Contribuciones a Congresos

A.1. Publicaciones internacionales

- J.Montero, J. Herrero and C. Guillén, *Preparation of reactively sputtered Sb-doped SnO₂ thin films: Structural, electrical and optical properties*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **94**, 612 (2010).
- J.Montero, C. Guillén and J. Herrero, *AZO/ATO double-layered transparent conducting electrode: a thermal stability study*, Thin Solid Films **519**, 7564 (2011).
- J.Montero, J. Herrero and C. Guillén, *Discharge power dependence of structural, optical and electrical properties of DC sputtered antimony doped tin oxide (ATO) films*, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **95**, 2113 (2011).
- C. Guillén, J.Montero and J. Herrero, *Characteristics of SnSe and SnSe₂ thin films grown onto polycrystalline SnO₂-coated glass substrates*, Phys. Status Solidi A **208**, 679 (2011).
- J.Montero, J. Herrero and C. Guillén, *Nanocrystalline antimony doped tin oxide (ATO) thin films: A thermal restructuring study*, Surf. Coat. Technol.(2011). DOI: 10.1016/j.surfcoat.2011.07.068).

A.2. Contribuciones a congresos internacionales

- 24th European Photovoltaic Solar Energy Conference 2009. 21-21 Septiembre 2009 Hamburgo, Alemania: J. Montero, J. Herrero, C. Guillen *Preparation of reactively sputtered SnO₂:Sb electrodes with the application of TiO₂ layers*

- European Materials Research Society (E-MRS) spring meeting 2010 7-11 Junio 2010 Estrasburgo, Francia: J. Montero, C. Guillen, J. Herrero *AZO/ATO double-layered transparent conducting electrode: a thermal stability study*
- 25th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition (25th EU PVSEC) and 5th World Conference on Photovoltaic Energy Conversion (WCPEC-5) 2010 6-9 Septiembre 2010 Valencia, España: J. Montero, J. Herrero, C. Guillen *AZO/ATO/TiO₂ triple-layered transparent conducting substrates for dye-sensitized solar cells*
- European Materials Research Society (E-MRS) spring meeting 2011 9-13 Junio 2010 Niza, Francia: J. Montero, C. Guillen, J. Herrero *Nanocrystalline antimony doped tin oxide (ATO) thin films: A thermal restructuring study*
- 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference 2011 5-9 Septiembre 2011 Hamburgo, Alemania: J. Montero, C. Guillen, J. Herrero *Influence of Thermal Annealing on the Structure and Optical Properties of D.C. Magnetron Sputtered Antimony Doped Tin Oxide (ATO)/Titanium Dioxide Bilayers*
- 26th European Photovoltaic Solar Energy Conference 2011 5-9 Septiembre 2011 Hamburgo, Alemania: J. López-García, J. Montero, J. Herrero, C. Guillen *Wide-Bandgap CuAlSe₂ Thin Films Deposited on ATO Substrates*

Parte VI

Bibliografía

Bibliografía

- [1] R. E. Smalley, MRS Bull. **30**, 412 (2005).
- [2] C. G. Granqvist, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **91**, 1529 (2007).
- [3] E. Fortunato, D. Ginley, H. Hosono, and D. C. Paine, MRS Bull. **32**, 242 (2007).
- [4] A. Klein, C. Körber, A. Wachau, F. Säuberlich, Y. Gassenbauer, S. P. Harvey, D. E. Proffit, and T. O. Mason, Materials **3**, 4892 (2010).
- [5] Y. Tsunomura, Y. Yoshimine, M. Taguchi, T. Baba, T. Kinoshita, H. Kanno, H. Sakata, E. Maruyama, and M. Tanaka, Sol. Energy Mater. Sol. Cells **93**, 670 (2009).
- [6] M. Taguchi, A. Terakawa, E. Maruyama, and M. Tanaka, Prog. Photovoltaics **13**, 481 (2005).
- [7] C. Guillen and J. Herrero, Thin Solid Films **515**, 640 (2006).
- [8] M. Gratzel, Nature **414**, 338 (2001).
- [9] H. Hoppe and N. S. Sariciftci, J. Mater. Res. **19**, 1924 (2004).
- [10] C. G. Granqvist, *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier Science, 1995.
- [11] E. Hecht, *Óptica*, Addison Wesley Iberoamericana S. A., 1998.
- [12] M. Born and E. Wolf, *Principles of Optics*, Cambridge University Press, 1999.
- [13] A. French, *Vibrations and waves*, M.I.T. introductory physics series, Norton, 1971.
- [14] B. Stjerna and C. G. Granqvist, Appl. Phys. Lett. **57**, 1989 (1990).
- [15] D. S. Ginley, H. Honoso, and D. Paine, *Handbook of transparent conductors*, Springer, 2010.
- [16] M. Chen, Z. L. Pei, X. Wang, Y. H. Yu, X. H. Liu, C. Sun, and L. S. Wen, J. Phys. D: Appl. Phys. **33**, 2538 (2000).
- [17] B. Stjerna, E. Olsson, and C. G. Granqvist, J. Appl. Phys. **76**, 3797 (1994).
- [18] S. R. Bhattacharyya, R. N. Gayen, R. Paul, and A. K. Pal, Thin Solid Films **517**, 5530 (2009).

- [19] N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College, 1976.
- [20] T. S. Moss, G. J. Burrell, and B. Ellis, *Semiconductor Opto-Electronics*, 1973.
- [21] J. I. Pankove, *Optical Processes in Semiconductors*, Prentice-Hall Inc., 1971.
- [22] A. Tverjanovich, E. Borisov, E. Vasilieva, O. Tolochko, I. Vahhi, S. Bereznev, and Y. Tveryanovich, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 3624 (2006).
- [23] K. V. Shalíмова, *Física de los semiconductores*, 1975.
- [24] T. S. Moss, *Proc. Phys. Soc. London* **67**, 775 (1954).
- [25] E. Burstein, *Phys. Rev.* **93**, 632 (1954).
- [26] A. I. Martinez and D. R. Acosta, *Thin Solid Films* **483**, 107 (2005).
- [27] D. Zhang, R. Gao, and H. Ma, *Thin Solid Films* **295**, 83 (1997).
- [28] G. J. Exarhos and X. D. Zhou, *Thin Solid Films* **515**, 7025 (2007).
- [29] R. G. Gordon, *MRS Bull.* **25**, 52 (2000).
- [30] S. N. Alamri and A. W. Brinkman, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **33**, L1 (2000).
- [31] H. Ishii, K. Sugiyama, E. Ito, and K. Seki, *Adv. Mater.* **11**, 605 (1999).
- [32] I. G. Hill, A. Rajagopal, and A. Kahn, *Appl. Phys. Lett.* **73**, 662 (1998).
- [33] Y. Shen, A. Hosseini, M. Wong, and G. Malliaras, *ChemPhysChem* **5**, 16 (2004).
- [34] W. Monch, *Phys. Rev. Lett.* **58**, 1260 (1987).
- [35] M. Batzill and U. Diebold, *Prog. Surf. Sci.* **79**, 47 (2005).
- [36] V. Favre-Nicolin and R. Cerny, *J. Appl. Crystallogr.* **35**, 734 (2002).
- [37] W. H. Baur, *Acta Cryst.* **9**, 515 (1956).
- [38] S. Cahen, N. David, J. M. Fiorani, A. Maître, and M. Vilasi, *Thermochim. Acta* **403**, 275 (2003).
- [39] H. Okamoto, *J. Phase Equilib. Diffus.* **27**, 202 (2006).
- [40] A. Seko, A. Togo, F. Oba, and I. Tanaka, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 0457021 (2008).
- [41] J. Isidorsson and C. Granqvist, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **44**, 375 (1996).
- [42] J. Y. Lee, *Thin Solid Films* **516**, 1386 (2008).
- [43] M. A. Maki-Jaskari and T. T. Rantala, *Modell. Simul. Mater. Sci. Eng.* **12**, 33 (2004).
- [44] C. Kilic and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 095501 (2002).
- [45] G. Murken and M. Tromel, *Z. Anorg. Allg. Chem* **397**, 117 (1973).

- [46] S. B. Zhang, S. H. Wei, and A. Zunger, *J. Appl. Phys.* **83**, 3192 (1998).
- [47] S. B. Zhang, S.-H. Wei, and A. Zunger, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 1232 (2000).
- [48] A. Zunger, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 57 (2003).
- [49] K. G. Godinho, A. Walsh, and G. W. Watson, *J. Phys. Chem. C* **113**, 439 (2009).
- [50] B. Mitchell, *An introduction to materials engineering and science for chemical and materials engineers*, John Wiley, 2004.
- [51] V. Zaytsev, A. Zhukova, M. Rumyantseva, A. Dobrovolsky, L. Calvo, and A. Gaskov, *J. Cryst. Growth* **312**, 386 (2010).
- [52] J. Zhang and L. Gao, *Mater. Chem. Phys.* **87**, 10 (2004).
- [53] C. Korber, P. Agoston, and A. Klein, *Sens. Actuators, B* **139**, 665 (2009).
- [54] J. Montero, J. Herrero, and C. Guillén, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 612 (2010).
- [55] J. L. Huang, Y. Pan, J. Y. Chang, and B. S. Yau, *Surf. Coat. Technol.* **184**, 188 (2004).
- [56] J. Boltz, D. Koehl, and M. Wuttig, *Surf. Coat. Technol.* **205**, 2455 (2010).
- [57] J. Kong, H. Deng, P. Yang, and J. Chu, *Mater. Chem. Phys.* **114**, 854 (2009).
- [58] C. Terrier, J. P. Chatelon, R. Berjoan, and J. A. Roger, *Thin Solid Films* **263**, 37 (1995).
- [59] G. Jain and R. Kumar, *Opt. Mater.* **26**, 27 (2004).
- [60] E. Elangovan, S. A. Shivashankar, and K. Ramamurthi, *J. Cryst. Growth* **276**, 215 (2005).
- [61] M. Kojima, H. Kato, and M. Gatto, *J. Non-Cryst. Solids* **218**, 230 (1997).
- [62] R. Outemzabet, N. Bouras, and N. Kesri, *Thin Solid Films* **515**, 6518 (2007).
- [63] K. Sun, J. Liu, and N. Browning, *J. Catal.* **205**, 266 (2002).
- [64] V. Dusastre and D. E. Williams, *J. Phys. Chem. B* **102**, 6732 (1998).
- [65] C. S. Rastomjee, R. G. Egdell, M. J. Lee, and T. J. Tate, *Surf. Sci.* **259**, L769 (1991).
- [66] T. R. Giraldi, M. T. Escote, A. P. Maciel, E. Longo, E. R. Leite, and J. A. Varela, *Thin Solid Films* **515**, 2678 (2006).
- [67] F. Montilla, E. Morallon, A. D. Battisti, S. Barison, S. Daolio, and J. L. Vazquez, *J. Phys. Chem. B* **108**, 15976 (2004).
- [68] D. G. Stroppa, L. A. Montoro, A. Beltran, T. G. Conti, R. O. da Silva, J. Andres, E. Longo, E. R. Leite, and A. J. Ramirez, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 14544 (2009).
- [69] F. Trani, M. Causa, D. Ninno, G. Cantele, and V. Barone, *Phys. Rev. B: Condens. Matter* **77**, 245410 (2008).

- [70] J. Robertson, J. Phys. C: Solid State Phys **12**, 4767 (1979).
- [71] G. Qin, D. Li, Z. Chen, Y. Hou, Z. Feng, and S. Liu, Comp. Mater. Sci. **46**, 418 (2009).
- [72] V. Zainullina, Physica B **391**, 280 (2007).
- [73] Z. Q. Li, Y. L. Y. X. D. Liu, L. Y. Li, H. Liu, and Q. G. Song, J. Appl. Phys. **106**, 083701 (2009).
- [74] K. C. Mishra, K. H. Johnson, and P. C. Schmidt, Phys. Rev. B: Condens. Matter **51**, 13972 (1995).
- [75] H. Yahla, A. Boukra, M. Belhakem, and P. Lippens, Solid State Commun. **149**, 2202 (2009).
- [76] F. R. Sensato, O. T. Filho, E. Longo, J. R. Sambrano, and J. Andrés, J. Mol. Struct. **541**, 69 (2001).
- [77] J. Robertson, K. Xiong, and S. Clark, Thin Solid Films **496**, 1 (2006).
- [78] J. Albella-Martín, *Láminas delgadas y recubrimientos: preparación, propiedades y aplicaciones*, Biblioteca de ciencias, CSIC, 2003.
- [79] I. Safi, Surf. Coat. Technol. **127**, 203 (2000).
- [80] K. Wasa and S. Hayakawa, *Handbook of Sputter Deposition Technology: Principles, Technology and Applications*, Noyes Publications, 1992.
- [81] J. Vlcek, A. D. Pajdarova, and J. Musil, Contrib. Plasma Phys. **44**, 426 (2004).
- [82] S. Kadlec, J. Musil, and H. Vyskocil, J. Phys. D: Appl. Phys. **19**, L187 (1986).
- [83] J. A. and Thornton, Thin Solid Films **80**, 1 (1981).
- [84] U. Helmersson, M. Lattemann, J. Bohlmark, A. P. Ehiasarian, and J. T. Gudmundsson, Thin Solid Films **513**, 1 (2006).
- [85] C. Weissmantel, Thin Solid Films **32**, 11 (1976).
- [86] T. Seward and T. Vascott, *High temperature glass melt property database for process modeling*, American Ceramic Society, 2005.
- [87] H. Czichos, T. Saito, L. Smith, and L. Smith, *Springer handbook of materials measurement methods*, Number v. 978,n. 3-20786 in Springer handbooks, Springer, 2006.
- [88] D. Pardo Collantes and L. Bailón Vega, *Elementos de electrónica*, Manuales y textos universitarios: Ciencias, Universidad de Valladolid, Secretariado de Publicaciones e Intercambio Editorial, 2007.
- [89] A. L. Patterson, Physical Review **56**, 978 (1939).
- [90] F. Berry and C. Greaves, J. Chem. Soc., Dalton Trans. , 2447 (1981).

-
- [91] M. Martínez-Calvo, *Preparación y caracterización de láminas delgadas de ITO, ZnO y Al:ZnO para aplicaciones fotovoltaicas*, PhD thesis, Universidad Autónoma de Madrid, 1994.
- [92] K. Bindu and P. Nair, *Semicond. Sci. Technol.* **19**, 1348 (2004).
- [93] J. C. Manificier, J. Gasiot, and J. P. Fillard, *J. Phys. E: Sci. Instrum.* **9**, 1002 (1976).
- [94] M. Stromme Mattsson, *Phys. Rev. B* **58**, 11015 (1998).
- [95] D. J. Kwak, M. W. Park, and Y. M. Sung, *Vacuum* **83**, 113 (2008).
- [96] B. Yoo, K. Kim, S. H. Lee, W. M. Kim, and N. G. Park, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **92**, 873 (2008).
- [97] J. Ma, X. Hao, S. Huang, J. Huang, Y. Yang, and H. Ma, *Appl. Surf. Sci.* **214**, 208 (2003).
- [98] X. Hao, J. Ma, D. Zhang, X. Xu, Y. Yang, H. Ma, and S. Ai, *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **75**, 397 (2002).
- [99] J. Isidorsson, *Lithium Intercalation in Tin Oxide Films. Physics and Electrochemistry*, PhD thesis, Uppsala University, 1998.
- [100] T. Minami, *MRS Bull.* **25**, 38 (2000).
- [101] K. Suzuki and M. Mizuhashi, *Thin Solid Films* **97**, 119 (1982).
- [102] C. Korber, J. Suffner, and A. Klein, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **43**, 055301 (4pp) (2010).
- [103] H. Kim and A. Pique, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 218 (2004).
- [104] J. Lee, *Thin Solid Films* **516**, 1386 (2008).
- [105] W. Bergermayer and I. Tanaka, *Appl. Phys. Lett.* **84**, 909 (2004).
- [106] J. Y. W. Seto, *J. Appl. Phys.* **46**, 5247 (1975).
- [107] R. L. Petritz, *Physical Review* **104**, 1508 (1956).
- [108] J. Montero, C. Guillén, and J. Herrero, *Solar Energy Materials and Solar Cells* **95**, 2113 (2011).
- [109] B. Thangaraju, *Thin Solid Films* **402**, 71 (2002).
- [110] E. K. Shokr, M. M. Wakkad, H. A. A. El-Ghanny, and H. M. Ali, *J. Phys. Chem. Solids* **61**, 75 (2000).
- [111] I. H. Kim, J. H. Ko, D. Kim, K. S. Lee, T. S. Lee, J. H. Jeong, B. Cheong, Y. J. Baik, and W. M. Kim, *Thin Solid Films* **515**, 2475 (2006).
- [112] R. Koivula, *Cent. Eur. J. Chem.* **8**, 1179 (2010).
- [113] E.E.Kohnke, *J. Phys. Chem. Solids* **23**, 1557 (1962).

- [114] Y. Duan, Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys. **77** (2008).
- [115] J.-M. Raulot, G. Baldinozzi, R. Seshadri, and P. Cortona, Solid State Sci. **4**, 467 (2002).
- [116] C. Granqvist and A. Hultåker, Thin Solid Films **411**, 1 (2002).
- [117] T. Sekiya, S. Kamei, and S. Kurita, J. Lumin. **87-89**, 1140 (2000).
- [118] J. D. Dow and D. Redfield, Phys. Rev. B **5**, 594 (1972).
- [119] K. Nassau, Am. Mineral. **63**, 219 (1978).
- [120] C. D. Canestraro, L. S. Roman, and C. Persson, Thin Solid Films **517**, 6301 (2009).
- [121] S. Goldsmith, E. Çetinörgü, and R. Boxman, Thin Solid Films **517**, 5146 (2009).
- [122] J. Sanchez-Gonzalez, A. Diaz-Parralejo, A. L. Ortiz, and F. Guiberteau, Appl. Surf. Sci. **252**, 6013 (2006).
- [123] D. F. Cox, T. B. Fryberger, and S. Semancik, Physical Review B **38**, 2072 LP (1988).
- [124] F. J. Berry, Adv. Catal. **30**, 97 (1981).
- [125] P. Day, N. S. Hush, and R. J. H. Clark, Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A **366**, 5 (2008).
- [126] P. Day, Inorg. Chem. **2**, 452 (1963).
- [127] P. A. Cox, R. G. Egdell, C. Harding, W. R. Patterson, and P. J. Tavener, Surf. Sci. **123**, 179 (1982).
- [128] A. Walsh and G. W. Watson, Phys. Rev. B: Condens. Matter **70**, 2351141 (2004).
- [129] D. Szczuko, J. Werner, S. Oswald, G. Behr, and K. Wetzig, Appl. Surf. Sci. **179**, 301 (2001).
- [130] B. Grzeta, E. Tkalcec, C. Goebbert, M. Takeda, M. Takahashi, K. Nomura, and M. Jakšić, J. Phys. Chem. Solids **63**, 765 (2002).
- [131] B. Slater, C. R. A. Catlow, D. H. Gay, D. E. Williams, and V. Dusastre, J. Phys. Chem. B **103**, 10644 (1999).
- [132] R. Izquierdo, E. Sacher, and A. Yelon, Appl. Surf. Sci. **40**, 175 (1989).
- [133] J. P. Chatelon, C. Terrier, and J. A. Roger, J. Sol-Gel Sci. Technol. **10**, 55 (1997).
- [134] V. M. Jiménez, J. A. Mejías, J. P. Espinós, and A. R. González-Elipse, Surf. Sci. **366**, 545 (1996).
- [135] D. Briggs and M. P. Seah, *Practical Surface Analysis*, volume 1, John Wiley & Sons, second edition, 1993.
- [136] J. Isidorsson, T. Lindström, C. G. Granqvist, and M. Herranen, J. Electrochem. Soc. **147**, 2784 (2000).

-
- [137] D. E. Scaife, *Solar Energy* **25**, 41 (1980).
- [138] M. Stromme, R. Ahuja, and G. A. Niklasson, *Phys. Rev. Lett.* **93** (2004).
- [139] J. S. E. M. Svensson and C. G. Granqvist, *Appl. Opt.* **24**, 2284 (1985).
- [140] T. Nakada, *Thin Solid Films* **480**, 419 (2005).
- [141] K. Goto, T. Kawashima, and N. Tanabe, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **90**, 3251 (2006).
- [142] J. M. Mwabora, K. Ellmer, A. Belaidi, J. Rappich, W. Bohne, J. Rohrich, and T. Dittrich, *Thin Solid Films* **516**, 3841 (2008).
- [143] S. H. Lee, Y. D. Kim, and W. M. Kim, *Journal of the Korean Institute of Metals and Materials* **45**, 251 (2007).
- [144] J. H. Noh, S. Lee, J. Y. Kim, J. K. Lee, H. S. Han, C. M. Cho, I. S. Cho, H. S. Jung, and K. S. Hong, *J. Phys. Chem. C* **113**, 1083 (2009).
- [145] S. Ngamsinlapasathian, T. Sreethawong, and S. Yoshikawa, *Thin Solid Films* **516**, 7802 (2008).
- [146] A. Luque and S. Hegedus, *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*, John Wiley & Sons, 2011.
- [147] C. Guillén and J. Herrero, *Vacuum* **84**, 924 (2010).
- [148] C. Guillen and J. Herrero, *Phys. Status Solidi A* **206**, 1531 (2009).
- [149] F. J. Haug, Z. S. Geller, H. Zogg, A. N. Tiwari, and C. Vignali, *J. Vac. Sci. Technol., A* **19**, 171 (2001).
- [150] H. E. Swanson and R. K. Fuyat, *Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ.* 539 **2** (1953).
- [151] M. Gomi, N. Oohira, K. Ozaki, and M. Koyano, *Jpn. J. Appl. Phys.* **42**, 481 (2003).
- [152] S. Singh, R. Srinivasa, and S. Major, *Thin Solid Films* **515**, 8718 (2007).
- [153] M. Radecka, M. Rekas, A. Trenczek-Zajac, and K. Zakrzewska, *J. Power Sources* **181**, 46 (2008).
- [154] V. N. Kuznetsov and N. Serpone, *J. Phys. Chem. B* **110**, 25203 (2006).
- [155] I. Kars, S. S. Cetin, B. Kinaci, B. Sarikavak, A. Bengi, H. Altuntas, M. K. Ozturk, and S. Ozelik, *Surf. Interface Anal.* **42**, 1247 (2010).
- [156] T. Sekiya, M. Tasaki, K. Wakabayashi, and S. Kurita, *J. Lumin.* **108**, 69 (2004).
- [157] I. Sildos, A. Suisalu, J. Aarik, T. Sekiya, and S. Kurita, *J. Lumin.* **87-89**, 290 (2000).
- [158] K. Iijima, M. Goto, S. Enomoto, H. Kunugita, K. Ema, M. Tsukamoto, N. Ichikawa, and H. Sakama, *J. Lumin.* **128**, 911 (2008).
- [159] N. G. Park, J. van de Lagemaat, and A. J. Frank, *J. Phys. Chem. B* **104**, 8989 (2000).

- [160] T. Sekiya and S. Kurita, in *Nano- and Micromaterials*, edited by K. Ohno, M. Tanaka, J. Takeda, and Y. Kawazoe, volume 9 of *Advances in Materials Research*, pages 121–141, Springer Berlin Heidelberg, 2008.
- [161] C. Maghanga, G. Niklasson, and C. Granqvist, *Thin Solid Films* **518**, 1254 (2009), Transparent Conductive Oxides.
- [162] J. K. Burdett, T. Hughbanks, G. J. Miller, J. W. Richardson, and J. V. Smith, *J. Am. Chem. Soc.* **109**, 3639 (1987).
- [163] H. Tang, K. Prasad, R. Sanjines, P. E. Schmid, and F. Levy, *J. Appl. Phys.* **75**, 2042 (1994).
- [164] H. Tang, H. Berger, P. E. Schmid, and F. Lévy, *Solid State Commun.* **92**, 267 (1994).
- [165] J. M. Mwabora, T. Lindgren, E. Avendaño, T. F. Jaramillo, J. Lu, S.-E. Lindquist, and C.-G. Granqvist, *J. Phys. Chem. B* **108**, 20193 (2004).
- [166] T. Lindgren, J. M. Mwabora, E. Avendaño, J. Jonsson, A. Hoel, C.-G. Granqvist, and S.-E. Lindquist, *J. Phys. Chem. B* **107**, 5709 (2003).
- [167] J. Montero, J. Herrero, and C. Guillen, *Preparation of reactively sputtered SnO₂:Sb electrodes with the application of TiO₂ layers*, volume 24rd European Photovoltaic Solar Energy Conference, WIP-Renewable Energies Publishers, Hamburg, 2009.
- [168] R. W. Miles, O. E. Ogah, G. Zoppi, and I. Forbes, *Thin Solid Films* **517**, 4702 (2009).
- [169] B. Ghosh, M. Das, P. Banerjee, and S. Das, *Semicond. Sci. Technol.* **24**, 025024 (2009).
- [170] M. R. Aguiar, R. Caram, M. F. Oliveira, and C. S. Kiminami, *J. Mater. Sci.* **34**, 4607 (1999).
- [171] P. Boudjouk, D. J. Seidler, D. Grier, and G. J. McCarthy, *Chem. Mater.* **8**, 1189 (1996).
- [172] I. Lefebvre, M. A. Szymanski, J. Olivier-Fourcade, and J. C. Jumas, *Phys. Rev. B* **58**, 1896 (1998).
- [173] G. Busch, C. Froehlich, and F. Hulliger, *Helv. Phys. Acta*, 34, 359, (1961) **34**, 359 (1961).
- [174] H. Nozaki, M. Onoda, M. Sekita, K. Kosuda, and T. Wada, *J. Solid State Chem.* **178**, 245 (2005).
- [175] M. Devika, N. Koteeswara Reddy, M. Prashantha, K. Ramesh, S. Venkatramana Reddy, Y. B. Hahn, and K. R. Gunasekhar, *Phys. Status Solidi A* **207**, 1864 (2010).
- [176] N. Kumar, V. Sharma, N. Padha, N. M. Shah, M. S. Desai, C. J. Panchal, and I. Y. Protsenko, *Cryst. Res. Technol.* **45**, 53 (2010).
- [177] N. D. Boscher, C. J. Carmalt, R. G. Palgrave, and I. P. Parkin, *Thin Solid Films* **516**, 4750 (2008).
- [178] Z. Zainal, S. Nagalingam, A. Kassim, M. Z. Hussein, and W. M. M. Yunus, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **81**, 261 (2004).

-
- [179] B. Subramanian, T. Mahalingam, C. Sanjeeviraja, M. Jayachandran, and M. J. Chockalingam, *Thin Solid Films* **357**, 119 (1999).
- [180] V. E. Drozd, I. O. Nikiforova, V. B. Bogevolnov, A. M. Yafyasov, E. O. Filatova, and D. Papazoglou, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **42**, 125306 (2009).
- [181] V. P. Bhatt and K. Gireesan, *J. Mater. Sci. Lett* **9**, 362 (1990).
- [182] C. Guillén, J. Montero, and J. Herrero, *Phys. Status Solidi A* **208**, 679 (2011).
- [183] R. Caballero and C. Guillén, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **86**, 1 (2005).
- [184] J. López-García and C. Guillén, *Thin Solid Films* **517**, 2240 (2009).
- [185] J. López-García, C. Maffiotte, and C. Guillén, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **94**, 1263 (2010).
- [186] J. López-García, J. Montero, C. Maffiotte, C. Guillén, and J. Herrero, Wide-bandgap CuAlSe₂ thin films deposited on ATO substrates, in *26th European Photovoltaic Solar Energy Conference and Exhibition*, pages 2890 – 2895, 2011.
- [187] C. Guillén and J. Herrero, *Vacuum* **67**, 659 (2002).
- [188] G. H. Chandra, J. N. Kumar, N. M. Rao, and S. Uthanna, *J. Cryst. Growth* **306**, 68 (2007).