

Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas de SnO₂ y SnO₂:F depositadas por rocío pirolítico ultrasónico

Flores-Carrasco G. &, Alcántara-Iniesta S.
CIDS-ICUAP Benemérita Universidad Autónoma de Puebla
Av. San Claudio y 14 sur, Edif. 103C C.U., Col. San Manuel,
Puebla 72570, México

Sierra-Fernández A. *, Gomez-Villalba L.S.
Instituto de Geociencias (CSIC, UCM)
C/ José Antonio Novais 2, CP 28040 Madrid, Spain

Rabanal M.E.
*University Carlos III of Madrid and IAAB
Dept. of Materials Science and Engineering and Chemical Engineering
Avda. Universidad 30, 28911 Leganes, Madrid, Spain

Milosevic O.
Institute of Technical Sciences of the Serbian Academy of Sciences and Arts
Knez Mihailova 35/IV, 11000 Belgrade, Serbia
(Recibido: 31 de agosto de 2014; Aceptado: 30 de noviembre de 2014)

En esta investigación, reportamos la preparación y caracterización de películas delgadas de SnO₂ preparadas por la técnica de Rocío Pirolítico Ultrasónico con diferente contenido de flúor disuelto en etanol como solución precursora, para su posible aplicación como TCO's. Las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas SnO₂:F sintetizadas se caracterizaron mediante Difracción de Rayos-X (DRX), Perfilometría, Espectroscopia UV-Vis-NIR y mediciones eléctricas por Efecto Hall. Asimismo los cambios estructurales se estudiaron mediante Difracción de Rayos-X. Los principales resultados muestran que la resistividad eléctrica de las películas disminuyó con el contenido de flúor. Las mejores propiedades electro-ópticas (resistividad eléctrica de $4.14 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ y transmitancia media de 80 %) se alcanzaron en un contenido de flúor con relación de estaño de aproximadamente 0.52. Además, se observó un cambio sistemático en la intensidad de las líneas de los máximos de difracción de rayos-X en función del contenido de flúor.

Palabras clave: SnO₂; SnO₂:F; Rocío pirolítico ultrasónico; TCO's

In this research, we report the preparation and characterization of SnO₂ thin films preparation by the Ultrasonic Spray Pyrolysis technique using different fluorine content dissolved in ethanol as precursor solution, for its possible application as TCO's. The structural, optical and electric properties of synthesized SnO₂:F films have been characterized by X-ray Diffraction (XRD), Profilometer, UV-Vis-NIR spectroscopy and electrical measurements by Hall Effect. Also structural changes were studied by X-ray diffraction. The main results show that the electrical resistivity of the films decreased with the fluorine content. The best electro-optical properties (electrical resistivity of $4.14 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$ and average transmittance of 80 %) were achieved in a fluorine content in relative with tin of about 0.52. Furthermore, a systematic change was observed in the intensity of the lines of the diffraction maxima of X-rays in function of fluorine content.

Keywords: SnO₂; SnO₂:F; Ultrasonic spray pyrolysis; TCO's

1. Introducción

El óxido de estaño impurificado con flúor (SnO₂:F) es uno de los Óxidos Conductores Transparentes (TCO's), que ha recibido mayor uso industrial debido a que presenta excelentes propiedades que le permiten ser empleado en la fabricación de dispositivos como: sensores de gas, fotodiodos, contactos transparentes en celdas solares, entre otras aplicaciones [1-3]. El SnO₂:F es un semiconductor que presenta una banda óptica de 3.7 a 4.6 eV [4-5]. Los elementos que se utilizan para la fabricación de estas películas son abundantes en la naturaleza y de bajo costo. La conductividad de estas películas depende del proceso de

fabricación, existen diversas técnicas para el depósito de éstas, entre las más comunes encontramos: Depósito Químico en Fase Vapor (CVD) [6-7], Rocío Pirolítico Neumático [8], Sol-Gel [9], Rocío Pirolítico Ultrasónico (RPU) [10-11], entre otras. Entre estas técnicas, el proceso de RPU se ha aplicado con éxito para sintetizar una amplia variedad de materiales inorgánicos y orgánicos. A diferencia de los métodos de depósito químico en fase vapor, RPU no requiere objetivo de alta calidad y ni requiere de vacío en su proceso de depósito, que es una gran ventaja si la técnica es utilizada a una escala superior para aplicaciones industriales. En general, la técnica de RPU tiene muchas ventajas, como la alta pureza de las

Tabla 1. Nomenclatura de las muestras crecidas, medición de espesor y tamaño de los cristalitas teniendo en cuenta el pico más intenso en el plano (2 0 0), para películas de SnO₂ a diferente contenido de flúor.

| Muestras | F/Sn | T _d (°C) | Espesor (nm) | Tamaño de cristalitas (nm) |
|----------|------|------------------------|-----------------|----------------------------------|
| N1 | 0 | 475 | 508±22 | 38±4 |
| N2 | 0.52 | 475 | 506±17 | 52±4 |
| N3 | 0.65 | 475 | 496±32 | 43±4 |
| N4 | 1 | 475 | 512±30 | 42±4 |

partículas o películas sintetizadas, el control de la forma de las partículas y un mejor control de la estequiometría química. Además, esta técnica hace que el proceso experimental sea relativamente simple.

En este trabajo, se han sintetizado películas delgadas de SnO₂ y SnO₂:F a temperatura de sustrato de 475 °C con diferente contenido de flúor en relación con estaño (F/Sn = 0, 0.52, 0.65 y 1) mediante la técnica de RPU. Las presentes películas sintetizadas de SnO₂ y SnO₂:F exhiben excelentes propiedades ópticas y eléctricas además de poseer un amplio rango de aplicaciones. No obstante consideramos fundamental el estudio de las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas, para su aplicación como electrodos conductores transparentes.

2. Parte experimental

2.1. Preparación de películas delgadas de SnO₂ y SnO₂:F

Como reactivo precursor se utilizó tetracloruro de estaño pentahidratado (SnCl₄•5H₂O), disuelto en 100 ml de etanol (CH₃CH₂OH) como solución precursora. Para impurificar la solución de estaño se utilizó flúor en forma de fluoruro de amonio (NH₄F) disuelto 10 ml de agua des-ionizada. En este trabajo se empleó una concentración de 0.2 M de estaño. Las películas de SnO₂ y SnO₂:F sintetizadas, se han crecido bajo condiciones similares a razón de F/Sn = 0, 0.52, 0.65 y 1. RPU es una técnica eficaz para la preparación de películas homogéneas en un solo paso. En el presente estudio, las películas de SnO₂ y SnO₂:F se prepararon utilizando el proceso de RPU. El sistema de RPU utilizado en este trabajo consiste en un nebulizador ultrasónico comercial (Modelo Elite) y un soporte para el sustrato con calentador. Generalmente, la solución precursora se vaporiza con un nebulizador ultrasónico (potencia ultrasónica del generador de niebla es de aproximadamente 100 Watts), que se hace funcionar a una frecuencia de resonancia de 1.2 MHz. La niebla generada es transportada por el gas portador, aire con un caudal de 0.275 LPM (controlador de flujo OMEGA Modelo FL-1804), a través de una boquilla (la boquilla está hecha de vidrio de borosilicato (81% de SiO₂ y 13% de ácido bórico), 1.27 cm de diámetro y 20 cm de longitud) al sustrato calentado, (la distancia entre la boquilla al sustrato fue de 3 a 4 mm y durante el período de depósito, el caudal de la solución se mantuvo constante a 0.05 ml/min). La solución precursora se convierte en pequeñas gotas por las ondas

Tabla 2. Reflectancia IR en películas de SnO₂ a diferente contenido de flúor.

| Muestras | F/Sn | R _s (Ω) | R (%) |
|----------|------|--------------------|-------|
| N1 | 0 | 31.12 | 73.69 |
| N2 | 0.52 | 8.36 | 91.72 |
| N3 | 0.65 | 9.01 | 91.07 |
| N4 | 1 | 12.71 | 87.74 |

ultrasónicas, tales gotitas tienen tamaños muy pequeños con una distribución de tamaño estrecha. El disolvente se evapora a medida que las gotitas se acercan al sustrato. Los reactivos se difunden al sustrato y una reacción heterogénea se produce lo que condujo a la formación de películas delgadas sólidas. Las películas de SnO₂ y SnO₂:F que reportamos, se crecieron sobre sustratos de oblea de silicio pulido tipo-P (Si-P) (orientación 1 0 0) (resistividad de 5 Ω-cm, grosor de 430 μm y 5 cm de diámetro), cuarzo y vidrio (porta objetos LAUKA, 22x22 mm y espesor de 1 a 1.2 mm) a temperatura de sustrato de 475 °C, el período de depósito se fijó en 240 segundos para crecer películas con espesor de ~ 500 nm. En la tabla 1 se muestra la nomenclatura de las muestras crecidas.

2.2. Caracterización de películas

Para la caracterización estructural se utilizó un difractor de rayos-X marca Bruker Discovery D8. Se empleó un perfilómetro Veeco Dektak 150 para determinar el espesor de las películas. La transmitancia óptica en la región UV-Vis-NIR se obtuvo utilizando un espectrofotómetro marca Varian modelo Cary 5000, en el rango de longitud de onda de 180 a 1000 nm. La medición de la resistencia de capa (R_s), se realizó con un equipo de cuatro puntas alineadas marca Jandel Modelo RM3-AR. Las propiedades eléctricas se determinaron por medio de un sistema de equipo Hall marca EGK, modelo HEM-200 con aplicación de un campo magnético de 0.37 T, mismo que utiliza el método de Van der Pauw, para obtener resistividad, conductividad, movilidad, concentración de portadores y tipo de portador (N o P).

3. Resultados y discusión

La figura 1 muestra los patrones de difracción de rayos-X (DRX) de las películas crecidas sobre Si-P a temperatura de sustrato de 475 °C y con diferente variación de F/Sn. Se pueden apreciar varios máximos de difracción correspondientes a la estructura tetragonal rutilo de SnO₂. No se encontraron otras direcciones cristalinas relacionadas con otra fase secundaria. Se aprecia que las películas de SnO₂:F, exhiben la misma estructura. Esto se debe a que el radio iónico de flúor (1.33 Å) es aproximadamente igual que el del oxígeno (1.40 Å), por lo que al llevarse la sustitución de los átomos de oxígeno por los de flúor, la estructura no es afectada y permanece igual [12-13]. Se puede apreciar que al incorporar flúor a la red del SnO₂, el

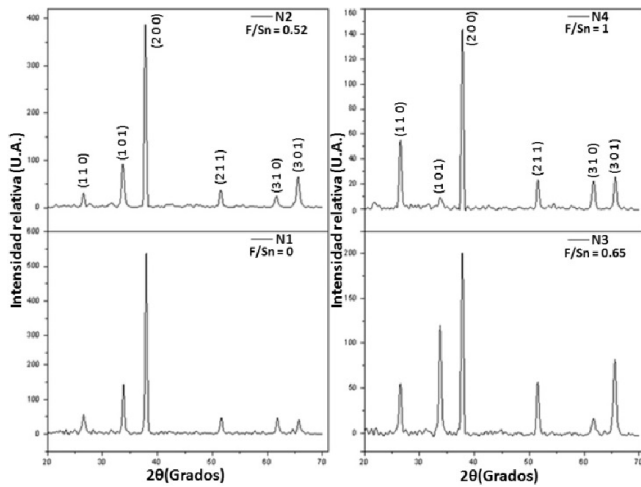


Figura 1. DRX de películas de SnO₂ depositadas con diferente contenido de flúor.

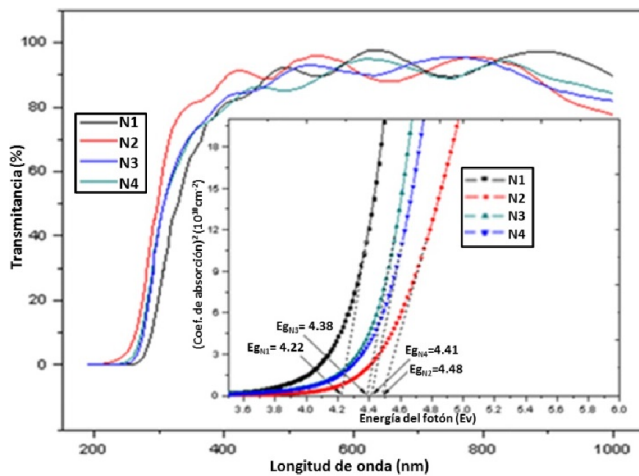


Figura 2. (a) Gráficas que muestran el espectro de transmisión y (b) variación del α^2 en función de la energía del fotón.

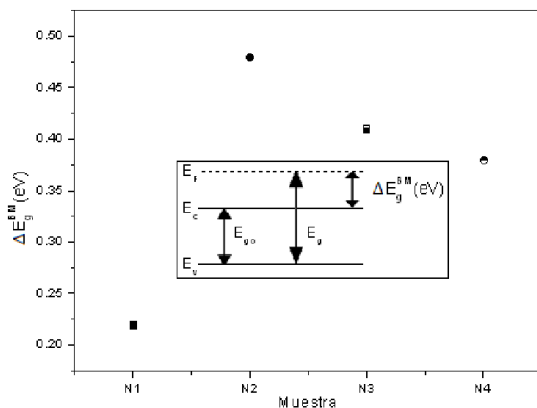


Figura 3. Corrimiento del nivel de Fermi en películas de SnO₂ con diferente contenido de flúor.

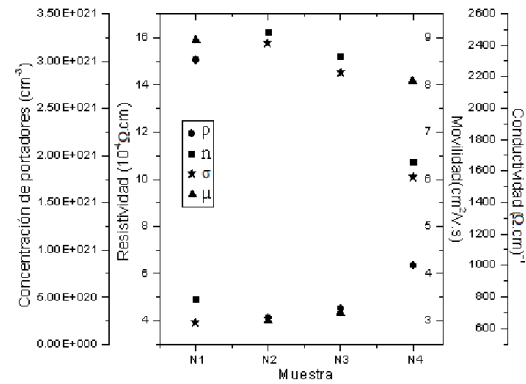


Figura 4. Propiedades eléctricas en películas de SnO₂ con diferente contenido de flúor. Resistividad (ρ), conductividad (σ), movilidad (μ) y Concentración de portadores (n).

pico de difracción en las películas de SnO₂-F, es menor conforme se incrementa el contenido de flúor. Si bien el pico con mayor intensidad corresponde al plano (2 0 0), otros picos con menor intensidad pertenecen a los planos (1 1 0), (1 0 1), (2 1 1), (310) y (301). Los resultados anteriores indican, que la mayoría de los cristales presentan una orientación preferente en el plano (200). Así mismo todos los picos de difracción de cada una de las muestras pudieron ser indexados como la fase rutilo de SnO₂, de acuerdo con los estándares ASTM [14] y la ficha JCPDS (International Centre for Diffraction Date) 46-1088. Por tanto fue posible confirmar que estas películas exhiben la estructura rutilo del SnO₂ [15]. El Tamaño de cristal (T_c) de estas películas se midió a partir de los difractogramas de DRX, con el plano (2 0 0) utilizando la fórmula de Scherrer [16]. Estos resultados se muestran en la tabla 1, donde se puede apreciar que el T_c más grande corresponde a la muestra N2 y el más pequeño a la muestra N1. En general esto significa que al incorporar flúor en las películas de SnO₂ el T_c se incrementa. También se puede apreciar que el T_c , decrece al incrementar la cantidad de contenido de flúor en la disolución de partida, para las muestras N3 y N4. La disminución del tamaño del cristal con el incremento del contenido de dopante es contraria a lo establecido normalmente para películas semiconductoras. La razón atiende a que la disminución del tamaño del cristal lleva a un aumento del número de fronteras de grano. Este efecto puede ser explicado asumiendo que el mecanismo de conducción es debido principalmente a la concentración de portadores de carga y no al número de fronteras de grano, lo cual coincide con resultados obtenidos en otros trabajos relacionados [17-18].

Tabla 3. Comparación de propiedades electro-ópticas de películas de SnO₂ y SnO₂:F por varios investigadores utilizando la técnica de RPU.

| Películas | Espesor (nm) | λ (nm) | T (%) | R _s (Ω/cm^2) | Φ_{TC} ($10^{-3}/\Omega$) | Referencia |
|---------------------|-----------------|-------------------|----------|--|--|------------|
| SnO ₂ | 800 | 550 | 65.81 | 67.13 | 22.67 | [2] |
| SnO ₂ :F | 1112 | 550 | 85.61 | 3.42 | 61.83 | [2] |
| SnO ₂ :F | 600 | 650 | 93.00 | 9.20 | 52.60 | [39] |
| SnO ₂ :F | 530 | 550 | 85.00 | 10.60 | 18.57 | [40] |

El espectro de transmitancia en películas de SnO₂ y SnO₂:F, crecidas sobre substratos de cuarzo, fue medido tomando como referencia el cuarzo. En la figura 2 (a), se puede apreciar que estas películas, presentan una transparencia promedio mayor al 80 % para longitudes de onda superiores a 400 nm. De estos espectros de transmitancia óptica presentados, se puede establecer que el contenido de flúor no influye en la transmitancia para películas de SnO₂:F. Sin embargo, la tendencia a una mayor impurificación a mayor transmitancia, no se cumple cuando se impurifica en exceso (muestras N3 y N4), ya que, para altas impurificaciones se obtienen películas menos transparentes [19-22]. A partir de los espectros de transmitancia, se calcula la magnitud de la banda prohibida, E_g , a través de la relación que existe entre el coeficiente de absorción y la energía del fotón, al considerar que se tiene un semiconductor con transiciones ópticas directas, cuya relación matemática es $(\alpha h\nu)^2 = (h\nu - E_g)$, donde E_g es la diferencia entre la banda de conducción y la banda de valencia a una misma longitud de onda, $h\nu$ es la energía del fotón y α es el coeficiente de absorción; el valor de E_g se determinó por la extrapolación directa de la parte recta de la curva para diferentes proporciones de F/Sn, como se aprecia en la figura 2 (b) [23-26]; se puede apreciar que el valor de E_g aumenta conforme se incrementa la proporción de F/Sn, hasta que llega a un valor máximo de F/Sn=0.52 para la muestra N2, después disminuye cuando la proporción es mayor para las muestras N3 y N4. Si se comparan los valores de E_g para películas que no son dopadas con las dopadas, se aprecia que las películas de SnO₂:F tienen una banda prohibida mayor que las de SnO₂. Este efecto solo ocurre cuando se tienen semiconductores degenerados. Para demostrar que las películas son altamente dopadas, se parte de la expresión Joyce-Dixon, que relaciona la concentración de portadores y el nivel de Fermi para semiconductores extrínsecos por medio de la ecuación (1) [27].

$$E_F = E_C + K_B T \left[\ln \frac{n}{N_C} + \frac{1}{\sqrt{8}} \frac{n}{N_C} \right] \quad (1)$$

Donde E_C es la energía en la parte inferior de la banda de conducción, K_B es la constante de Boltzman, T es la temperatura, n es la concentración de portadores y N_C es la densidad efectiva de estados cerca de la banda de conducción, la cual está definida por la ecuación (2).

$$N_C = 2 \left(\frac{m^* K_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{3/2} \quad (2)$$

Donde m^* es la masa efectiva de los electrones en conducción, m_0 es la masa del electrón en reposo y \hbar es la constante de Plank. De la ecuación (2) se obtiene que la $N_C = 4.797 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, y que si el nivel de Fermi es igual a la banda de conducción, entonces la concentración de portadores, de acuerdo a la relación de Joyce-Dixon es $3.645 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$, por lo tanto para una concentración mayor se tiene un semiconductor degenerado, comparando este resultado con los obtenidos para películas de SnO₂ y SnO₂:F, y de acuerdo a la figura 3, se concluye que las películas son degeneradas. Al tener óxidos conductores degenerados, existen dos efectos que se deben tomar en cuenta. Primero, si el dopado es mayor que la densidad crítica de Mott, ocurre que los estados más bajos de la banda de conducción están llenos, entonces el nivel de Fermi se mueve dentro de la banda de conducción, por lo que las transiciones directas solo se realizan entre estados por encima del fondo de la banda de conducción dando un ensanchamiento de la banda prohibida óptica (E_{go}). Este efecto es conocido como Burstein Moss ($\Delta E_g BM$). Por lo tanto, el incremento en la energía requerida para una transición en un semiconductor degenerado ΔE_g es $\Delta E_g BM = E_g - E_{go}$ [28], donde E_{go} es la banda prohibida para una película de SnO₂ no degenerada [29] y E_g es la energía en películas degeneradas, la cual es calculada de acuerdo a la figura 2 (b). En la figura 3, se puede apreciar que la posición del nivel de Fermi varía de 0.22 a 0.48 eV para un cambio en la concentración de electrones de 4.4998×10^{20} a $3.2702 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$. Entonces, la energía que necesitan los electrones para pasar de la banda de valencia a la banda de conducción es $E_{go} + \Delta E_g BM$. Por otro lado, de acuerdo al efecto Burstein Moss [30], se debe observar un corrimiento en el borde de absorción fundamental hacia energías del fotón grandes a medida que la concentración de portadores aumenta, sin embargo se observa que a partir de una cierta concentración de portadores se produce una disminución en la E_g , es decir un corrimiento a energías más bajas, debido a la dispersión de electrón-electrón y electrón-impurezas. Se ha calculado la reflectancia en el rango infrarrojo (IR) en películas de SnO₂ y SnO₂:F, a partir de la ecuación (3) por medio de la relación de Frank [31].

$$R = (1 + 2\varepsilon_0 c_0 R_s)^{-2} \quad (3)$$

Donde R es la reflectancia en el IR, R_s es la resistencia de capa y $\epsilon_0 c_0 = 1/376 \Omega^{-1}$. Los valores de R_s se determinaron a temperatura ambiente en películas crecidas sobre sustratos de vidrio con un equipo de prueba de cuatro puntas alineadas, los resultados se dan en la tabla 2. Se puede corroborar que las muestras N2 y N3, tienen resistencias de capa bajas, debido a una mayor concentración de portadores, por lo tanto presentan una mayor reflectancia en el IR, lo cual indica que la reflectancia en el IR depende de la resistencia de capa de

Tabla 4. Comparación de propiedades electro-ópticas de películas de SnO₂ y SnO₂:F sintetizadas en este trabajo por la técnica de RPU. Los valores de la figura de mérito se han obtenido a una misma longitud de onda de ~ 500 nm.

| Películas | Muestras | T (%) | R _s (Ω/cm ²) | Φ _{TC} (10 ⁻³ /Ω) |
|---------------------|----------|-------|-------------------------------------|---------------------------------------|
| SnO ₂ | N1 | 90.02 | 30.12 | 11.60 |
| SnO ₂ :F | N2 | 94.92 | 8.36 | 71.01 |
| SnO ₂ :F | N3 | 93.08 | 9.01 | 54.17 |
| SnO ₂ :F | N4 | 90.17 | 12.71 | 27.95 |

las películas. Los resultados presentan un error de $\pm 5 \%$, el cual es tomado en base a la precisión del equipo empleado para medir la R_s .

Las mediciones eléctricas en películas de SnO₂ y SnO₂:F, se realizaron a temperatura ambiente, en películas crecidas sobre sustratos de vidrio con un sistema de equipo Hall, estas películas mostraron una conductividad tipo N. La variación de resistividad (ρ), conductividad (σ), movilidad (μ) y concentración de portadores (n), para diferentes contenidos de flúor, se muestran en la figura 4. Los mejores resultados, se presentan en películas con proporción de F/Sn = 0.52 para la muestra N2 ($\rho = 4.14 \times 10^{-4} \Omega\text{-cm}$, $\sigma = 2413.5 (\Omega\text{-cm})^{-1}$ y $n = 3.2702 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$), mientras que los valores mínimos se obtuvieron en películas con una proporción de F/Sn = 0, 0.65 y 1, para las muestras N1, N3 y N4, respectivamente. Este comportamiento se debe principalmente a que los portadores libres interactúan con una gran variedad de centros de dispersión, entre los que encontramos: dispersión debida a impurezas ionizadas o neutras, vibraciones térmicas de los átomos de la red (acústicas y ópticas), defectos estructurales (dislocaciones y vacancias), entre otros. Aparte de los mecanismos ya mencionados, como se tienen películas policristalinas, se debe tomar en cuenta la dispersión por fronteras de grano. La interacción entre los portadores y los centros de dispersión mencionados determinan el valor real de la movilidad. Siendo los mecanismos de dispersión dominantes debidos a la frontera de grano y a impurezas ionizadas [32-33]. A partir de la ecuación (4), se ha determinado la trayectoria libre media (l) de los portadores que debe ser comparable con el tamaño de los cristalitos, si la dispersión por fronteras de grano es el mecanismo dominante.

$$l = \mu \frac{h}{2e} \left[\frac{3n}{\pi} \right]^{\frac{1}{3}} \quad (4)$$

Donde μ es la movilidad que se obtuvo de las mediciones eléctricas, n es la concentración de portadores libres, y h es la constante de Planck. Los valores de la trayectoria libre media calculados para las muestras N1-N4 están en un rango de 0.01 a 1.33 nm, estos valores son pequeños comparados con las dimensiones de los cristalitos, de acuerdo a la tabla 1. Por lo tanto, la dispersión por fronteras de grano no es un mecanismo dominante para las muestras N1-N4 analizadas en este trabajo. Como ya se demostró que la dispersión por frontera de grano no es un mecanismo dominante, entonces la movilidad de las muestras es limitada por dispersión de impurezas ionizadas [32-34]. En películas de SnO₂, la alta concentración de portadores es atribuida a la desviación estequiométrica o a defectos estructurales, los cuales se puede deber a vacancias aniónicas o a exceso de cationes intersticiales. Cuando se dopan las películas con flúor se realiza la sustitución de un anión de O²⁻ por uno de F⁻ en la red del SnO₂, con lo cual se introducen más electrones libres y se logra un incremento en la conductividad de las películas de SnO₂:F. Sin embargo, a razones mayores de F/Sn = 0, se aprecia una disminución en la concentración de portadores y como consecuencia una disminución en la conductividad. La disminución en la concentración de portadores se debe al límite de solubilidad del flúor en la red de SnO₂, el cual provoca que los átomos del flúor en exceso no ocupen posiciones en la red, originando desorden en la misma y la disminución de la conductividad [35]. Por otra parte, la disminución en las propiedades eléctricas es resultado de las modificaciones químicas, morfológicas y estructurales de películas crecidas durante el depósito, debido a que nuevos compuestos se pueden formar, tales como: HF, SnF₄ u otras fases de óxido de estaño (SnO, SnO₃). Además, los átomos de flúor se pueden encontrar en sitios intersticiales o en las fronteras de grano formando enlaces Sn-F [36-37]. Por lo tanto, para tener una menor resistividad en películas de SnO₂:F, es necesario tener una alta concentración de portadores que generen una mayor conductividad.

Se ha determinado la figura de mérito (Φ) utilizando la ecuación de Haacke [38], con la finalidad de evaluar la calidad de las películas sintetizadas en este trabajo para su aplicación como electrodos conductores transparentes. Esta ecuación relaciona la magnitud de la transmitancia óptica (T) y R_s de la película mediante la siguiente expresión:

$$\Phi = \frac{T^{10}}{R_s} \quad (5)$$

Donde una magnitud grande de Φ representa un óxido conductor transparente de mejor calidad. En la tabla 3, se muestra la comparación de las propiedades electro-ópticas de películas de SnO₂ y SnO₂:F depositadas por la técnica de RPU reportadas en la literatura [2,39-40]. Se puede apreciar que no es posible obtener una máxima

transmitancia y una mínima resistencia de capa en una película de manera simultánea. Las propiedades electro-ópticas de las películas de SnO₂:F sintetizadas en este trabajo, se muestran en la tabla 4, donde se demuestra que se tienen mejores propiedades para películas con relación de F/Sn = 0.52.

4. Conclusiones

Se obtuvieron películas de SnO₂ y SnO₂:F con buenas propiedades electro-ópticas por la técnica de RPU. Las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de las muestras se han analizado en función de los diferentes parámetros que definen el proceso de síntesis. Por la técnica de DRX, se determinó que el material crecido presenta estructura tetragonal rutilo y que independientemente de la temperatura de crecimiento se tiene una dirección preferencial en el plano (200). Al incorporar flúor se aprecia que la orientación del plano preferencial no cambia y que solo el tamaño de los cristalitas varía, lo cual nos indica que la síntesis de estas películas tiene una dependencia importante con la incorporación de flúor. Por la caracterización de transmitancia UV-Vis-NIR concluimos que las películas de SnO₂:F, presentan una transmisión promedio superior al 80% para el rango de longitudes de onda entre 400 a 1000 nm. Asimismo, de los valores medidos para la energía de la banda prohibida óptica, concluimos que las películas de SnO₂:F tienen una banda prohibida mayor que las de SnO₂ no dopadas. A partir de la caracterización por efecto Hall, se demuestra que las películas sintetizadas con contenido de flúor disminuyeron su resistividad eléctrica ($\rho=4.14 \times 10^{-4}$ Ω-cm) hasta un orden con respecto a las no dopadas ($\rho=1.55 \times 10^{-3}$ Ω-cm). En función de los resultados analizados sobre las propiedades de transmitancia en el espectro visible, reflectancia en el IR y conductividad eléctrica, se concluye que las películas de SnO₂ dopadas con una relación de F/Sn=0.52 presentan las mejores propiedades. Por tanto estas películas podrían ser satisfactoriamente utilizadas como TCO's para celdas solares o en aplicaciones optoelectrónicas.

Agradecimientos

G. Flores-Carrasco agradece el apoyo financiado por CONACyT para llevar a cabo sus estudios de doctorado y a las facilidades otorgadas por VIEP-BUAP-2015, CIDS-ICUAP y al laboratorio central del IFUAP. El autor agradece sinceramente a M. E. Rabanal de la Universidad Carlos III de Madrid-España, por sus valiosas sugerencias en la preparación de este manuscrito y apoyos a través de sus proyectos S2009/MAT-1585 y MAT2010-19837-C06-05. Los autores agradecen las valiosas sugerencias de los árbitros que sin duda han mejorado la calidad y claridad de este manuscrito y al consejo editorial de este artículo.

Referencias

- [1]. E. Fortunato, D. Ginely, H. Hosono, D.C. Paine, MRS Bull. **32**, 242 (2007).
- [2]. A.V. Moholkar, S.M. Pawar, K.Y. Rajpure, C.H. Bhosale, J.H. Kim, Appl. Surf. Sci. **255**, 9358 (2009).
- [3]. M. Oshima, K. Yoshino, J. Electron. Mater. **39**, 819 (2010).
- [4]. Chopra K.L, Major S., Pandya D.K., Thin Solid Films. **102**, 1 (1983).
- [5]. Shanti S, Subramanian, Pamasamy P. Cryst. Res. Technol. **8**, 1037 (1999).
- [6]. J.A. Hollingsworth, A.F. Hepp, W.E. Buhro, Chem. Vapor Depos. **5**, 105 (1999).
- [7]. J.R. Brown, P.W. Haycock, L.M. Smith, A.C. Jones, E.W. Williams, Sens. Actuators B **63**, 109 (2000).
- [8]. E. Elangovan, K. Ramamurthi, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials **5**, 45 (2003).
- [9]. B.D. Ann, S.H. Oh, D.U. Hong, D.H. Shin, A. Moujoud, H.J. Kim, Cryst. Growth **310**, 3303 (2008).
- [10]. K. Omura, P. Veluchamy, M. Tsuji, T. Nishio, M. Murozono, J. Electrochem. Soc. **146**, 2113 (1999).
- [11]. Severino Muñoz-Aguirre, Takamichi Nakamoto, Toyosaka Moriizumi, Sens. Actuators B **105**, 144 (2005).
- [12]. A. Vincent, J. Electrochem. Soc. **119**, 515 (1972).
- [13]. Qian Gao, Qiying Liu, Ming Li, Xiang Li, Yong Liu, Chenlu Song, Jianxun Wang, Junbo Liu, Ge Shen, Gaorong Han, Thin Solid Films **544**, 357 (2013).
- [14]. Power Diffraction File, Data Card 5-644, 3c PDS International Center for Diffraction Data, Swartmore, PA.
- [15]. Kim K. H., Chun J. S., Thin Solid Films **141**, 287 (1986).
- [16]. K. Bobzin, E. Lugscheider, M. Maes, P. Immich, S. Bolz, Thin Solid Films **515**, 3681 (2007).
- [17]. H. Berger, Phys. Status Solidi **1**, 739 (1962).
- [18]. J. Y. W. Seto, J. Appl. Phys **46**, 5247 (1975).
- [19]. J. Rodríguez-Báez, A. Maldonado, G. Torres-Delgado, R. Castanedo-Pérez, Mater. Lett. **60**, 1594 (2006).
- [20]. M. de la Olvera, A. Maldonado, R. Asomoza, Sol. Ener. Mat. Sol. Cells **73**, 425 (2002).
- [21]. A. Maldonado, A. Guillén-Santiago, M. de la Olvera, R. Castanedo-Pérez, G. Torres-Delgado, Mater. Lett. **59**, 1146 (2005).
- [22]. C. Lee, K. Lim, J. Song, Sol. Ener. Mat. Sol. Cells **43**, 37 (1996).
- [23]. Demiryont H. and Nietering K.E. Solar Energy Materials, **19**, 79 (1989).
- [24]. A. Ashour, M.A. Kaid, N.Z. El-Sayed, A.A. Ibrahim, Appl. Surf. Sci. **252**, 7844 (2006).
- [25]. R. Ayouchi, D. Leinen, F. Martin, M. Gabas, E. Dalchiale, J.R. Ramos-Barrado, Thin Solid Films **426**, 68 (2003).
- [26]. L. Jin-Hong, Y. Bong-Wham, P. Byung-Ok, Thin Solid Films **457**, 333 (2004).
- [27]. Sing Jasprit, "Optoelectronics", (Ed. McGraw-Hill, 1996).
- [28]. A. Malik, M. Aceves, M. Murphy, (Research Signpost Kerala, India 2001).
- [29]. S. Shanthi, Subramanian, P. Pamasamy, Cryst. Res. Technol. **8**, 1037 (1999).
- [30]. E. Burstein, Phys. Rev. **93**, 632 (1954).
- [31]. G. Frank, E. Kauer, H. Kostlin, Thin Solid Films **77**, 107 (1981).
- [32]. E. Shanthi, A. Banrejee, V. Dutta, K. L. Chopra, J. Appl. Phys **53**, 1615 (1982).
- [33]. B. Thangaraju, Thin Solid Films, **402**, 71 (2002).
- [34]. Agashe Citra, M. G. Takwale, Journal of Materials Science **24**, 2628 (1989).

- [35]. E. Elangovan, Ramamurthi, *Journal Optoelectronics and Advanced Materials* **5**, 45 (2003).
- [36]. M. Fantini, I. Torriani, *Thin Solid Films* **138**, 255 (1986).
- [37]. F. Arefi-Khoari, N. Nauduim, F. Donsanti, *Thin Solid Films* **427**, 208 (2003).
- [38]. G. Haacke, *J. Appl. Phys.* **47**, 4086 (1976).
- [39]. J. C. Manificier, L. Szepessy, J. F. Bresse, M. Perotin, R. Stuck, *Mater. Res. Bull.* **14**, 163 (1979).
- [40] T. Karlsson, A. Roos, C. G. Ribbing, *Sol. Energ. Mater.* **11**, 469 (1985).