

# Fabricación de fotoelectrodos transparentes de SnO<sub>2</sub> y caracterizaciones estructural y eléctrica

(Recibido: 04/05/2016; Aceptado: 01/10/2016)

López-García, J.M.; Gómez-Lopera, S.A.  
 Dep. de Física Aplicada, Universidad Politécnica de Cartagena (UPCT)  
 Campus Alfonso XIII, 30203 Cartagena (Spain)  
 Tel: +34 968 32 55 99 Fax: +34 968 32 53 37  
 E-mail: jmpicon2@gmail.com

**Resumen.** Se han fabricado fotoelectrodos transparentes de dióxido de estaño dopado con flúor (SnO<sub>2</sub>:F) sobre sustratos de vidrio de 18.75 cm<sup>2</sup> de superficie y 1.2 mm de espesor mediante el método de pirolisis de espray. Se crecieron películas de aproximadamente 500 nm de espesor para distintos valores de [F]/[Sn] (0%, 10%, 15%, 16%, 19%, 20%). Las capas conductoras tienen una elevada cristalinidad que coincide con el patrón para el dióxido de estaño (estructura tetragonal rutilo). La resistencia superficial y la resistividad son mínimas para la muestra dopada al 16%, con valores respectivos 3.05±0.12 Ω cm<sup>-2</sup> y (12±6)×10<sup>-5</sup> Ω m.

**Palabras clave.** Método de Van der Pauw; película fina de SnO<sub>2</sub>; pirolisis de espray; RDX; resistencia superficial.

**Abstract.** Fluorine doped tin dioxide (SnO<sub>2</sub>:F) transparent photoelectrodes were manufactured over glass substrates of 18.75 cm<sup>2</sup> surface and 1.2 mm thick by spray pyrolysis method. It was grown films of approximately 500 nm thick for different values of [F]/[Sn] (0%, 10%, 15%, 16%, 19%, 20%). Conductive films have a high crystallinity which coincides with tin dioxide pattern (rutile tetragonal structure). Surface resistance and resistivity are minimal for the 16% doped sample with respective values 3.05±0.12 Ω cm<sup>-2</sup> and (12±6)×10<sup>-5</sup> Ω m.

**Keywords.** RDX; sheet resistance; spray Pyrolysis; SnO<sub>2</sub> thin film; Van Der Pauw method.

## 1. Introducción

En este trabajo se han fabricado ventanas transparentes y conductoras mediante el método de pirolisis de pulverización sobre sustratos de vidrio de 1.2 mm de espesor. Para ello, sobre el sustrato se ha pulverizado una disolución de dicloruro de estaño y fluoruro de amonio y se ha calentado el sistema hasta obtener películas muy finas de dióxido de estaño dopado con flúor, de una alta transmitancia a la luz visible y una resistencia superficial muy baja. Estas dos propiedades, son fundamentalmente, las que tienen que cumplir los óxidos conductores transparentes para su empleo como fotoventanas en una célula DSSC (Montero Amenedo J, 2013). Chinnappa, Ravichandran, Saravanakumar, Jabenabegum y Sakthivel (2011), observaron que en la pirolisis de espray de películas de estaño dopado con flúor (FTO) algunos de los parámetros del proceso que afectan a las propiedades eléctricas son: la concentración del precursor de acogida en la disolución de partida, el nivel de flúor de dopaje, la temperatura del sustrato, el espesor de la película, el disolvente empleado y la tasa de crecimiento de los cristales. Entre estos parámetros de control, el nivel de dopaje y la concentración del precursor de acogida (HPC) en la disolución de partida son cruciales para determinar las características eléctricas de las películas FTO o SnO<sub>2</sub>:F. Son numerosos los estudios que exploran el desarrollo de películas de óxidos conductores transparentes. De este modo, Greg y Grätzel (1998) describieron una célula fotovoltaica, que estaba basada en una película de 10 micrómetros

de espesor, ópticamente transparente, de partículas de dióxido de titanio de unos pocos nanómetros tamaño y recubiertas de una monocapa de un colorante de transferencia de carga para sensibilizar la película para la recolección de luz. Elangovan y Ramamurthi (2003) estudian las propiedades optoelectrónicas de películas muy finas de SnO<sub>2</sub>:F sintetizadas por la técnica de pirolisis de espray. Shamala, Murthy y Narasimha (2004) estudian películas finas de óxido de estaño preparadas mediante el método de pirolisis de espray. Xiao, Gaoyang, Tao y Ying (2008) estudian las propiedades morfológicas, ópticas y eléctricas de películas finas de SnO<sub>2</sub>:F preparadas mediante pirolisis por espray. Miao, Zhao, Wu, Wang, Zhang y Zhao (2010) estudian el efecto de la temperatura sobre la orientación del crecimiento de los cristales de películas finas de SnO<sub>2</sub>:F depositadas por espray sobre sustratos de vidrio; Chinnappa, Ravichandran, Saravanakumar, Jabenabegum y Sakthivel (2011) han realizado un estudio sobre el análisis del nivel crítico de dopado de películas de SnO<sub>2</sub>:F; estudios más recientes, como el de Amenedo (2013), estudian los distintos óxidos conductores transparentes, sus propiedades ópticas y eléctricas y sus aplicaciones.

## 2. Método Experimental

### 2.1. Materiales y métodos

En todos los experimentos se ha usado como sustrato vidrios portaobjetos de microscopio (LÍNEA LAB, España), de 75 mm × 25 mm y de 1.2 mm de espesor.

Los reactivos químicos, de la casa SIGMA-ALDRICH (St Louis, MO 63103, USA) fueron SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O (98% pureza), NH<sub>4</sub>F (98% pureza). Metanol (MetOH, 99.99% pureza ) y ácido clorhídrico (HCl, 37% pureza). Toda el agua empleada en los experimentos fue de tipo 1 procedente de un sistema de producción de agua ultrapura Milli-Q (Elix 20/Milli-Q Element, MERK MILLIPORE, BILLERICA, USA).

El estudio microquímico de las muestras se realizó con un microscopio electrónico de barrido (S-3500 N, Hitachi, Japón) operándose en modo de bajo vacío (70 Pa) a 15 kV. Las muestras se barrieron en pasos de 0.02° desde 2θ = 10° hasta 2θ = 70°, un segundo por etapa, a una velocidad de giro de 30 rpm. La muestra de la lámina se colocó sobre un porta muestras de arcilla (A 100- B 27 de Bruker AxS). Los diagramas de difracción se evaluaron con el programa DIFRACPLUS (en particular con EVA 12.0, un paquete comercial de la empresa SOCABIN año 2006) y los archivos de difracción PDF 2 (ICDD 2006).

### 2.2. Fabricación de la fotoventana

El dióxido de estaño se obtuvo a partir de una disolución de dicloruro estannoso dihidratado (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O). Se completó con agua un volumen de 10 ml de metanol hasta conseguir 25 ml. Otra disolución de fluoruro de amonio (NH<sub>4</sub>F) en 25 ml de agua ultra pura aporta los iones de flúor. Ambas disoluciones se agitan en dos vasos de precipitado distintos a una temperatura de 60 °C. Se mezclan las dos disoluciones y se sigue agitando. Cuando la mezcla se vuelve turbia, se le añade ácido clorhídrico al 37%, gota a gota, hasta que la disolución es totalmente transparente. Se estudia la influencia de la variación de la concentración del dopante [F] sobre las propiedades de la capa conductora sintetizada. Se comenzó con una disolución sin dopar [F] = 0%, a continuación se fue aumentando la concentración de flúor [F] al 10%, 15%, 16%, 19% y 20% [F]/[Sn]. Los sustratos se mantuvieron a una temperatura de (400 ± 10) °C. La deposición por pulverización intermitente, seguida en este estudio, es un procedimiento de dos pasos: una pulverización durante 3.5 segundos y un intervalo de espera de 30 s empleando como gas propelente O<sub>2</sub>. Las condiciones de trabajo fueron las indicadas en la tabla 1

Tabla 1: Condiciones de trabajo del dispositivo

Altura de pulverización	38 cm
Volumen final de disolución depositado	50 ml
Tiempo de pulverización	3s/30s
Temperatura de la placa calefactora	400 ± 10 °C
Presión gas propelente (O <sub>2</sub> ) en bar	2.5 bar

### 2.3. Medición de la resistencia superficial

La resistencia de la lámina conductora se ha medido usando la configuración Van der Pauw (1958). Las mediciones se realizaron con el montaje de la figura.1. El teorema de Van der Pauw se cumple si la muestra cumple las siguientes condiciones: el espesor es constante sea cual sea la forma de la misma; la superficie está libre de huecos; el área de contacto de un contacto individual debe ser al menos un orden de magnitud menor que el área total de la muestra; la muestra es homogénea e isotrópica y si los contactos están localizados en los extremos de la muestra.

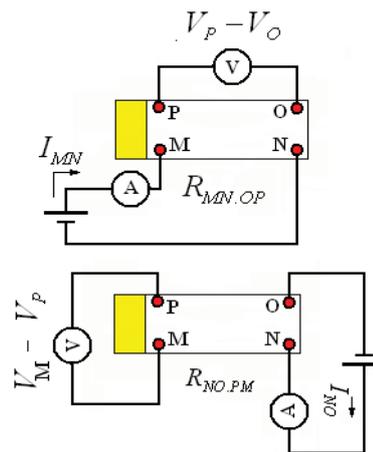


Fig. 1. Configuración Van der Pauw para la medición de la resistencia superficial.

Según indicó Van der Pauw (1958), dada una muestra de material semiconductor de espesor constante *d* con cualquier forma superficial y libre de huecos en su superficie se cumple:

$$e^{-\frac{\pi d R_{MN.OP}}{\rho}} + e^{-\frac{\pi d R_{NO.PM}}{\rho}} = 1 \tag{1}$$

donde,  $\rho$  es la resistividad eléctrica del material y  $R_{MN.OP}$ ,  $R_{NO.PM}$  se definen del siguiente modo:

$$R_{MN.OP} = \frac{V_P - V_O}{I_{MN}} \tag{2}$$

$$R_{NO.PM} = \frac{V_M - V_P}{I_{NO}} \tag{3}$$

La solución de la ecuación (1) viene dada por la ecuación (4) que permite calcular el valor de la resistividad de la muestra estudiada.

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_{MN.OP} + R_{NO.PM}}{2} f\left(\frac{R_{MN.OP}}{R_{NO.PM}}\right) \tag{4}$$

donde  $f\left(\frac{R_{MN.OP}}{R_{NO.PM}}\right)$  es un factor de forma directamente ligado a la posición de los contactos (M, N, O, P) y que se calcula mediante la expresión (5).

$$\cosh \left[ \frac{\left( \frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}} \right) - 1}{\left( \frac{R_{MN,OP}}{R_{NO,PM}} \right) + 1} \frac{\ln 2}{f} \right] = \frac{1}{2} e^{\frac{\ln 2}{f}} \quad (5)$$

La expresión (4) puede ser reescrita haciendo  $R_1 = R_{NO,PM}$  y  $R_2 = R_{MN,OP}$ . En este trabajo se ha empleado la expresión simplificada propuesta por Elangovan y Ramamurthi (2003) para el factor de forma

$$f = 1 - \left( \frac{\ln 2}{2} \right) \left( \frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} \right)^2 \quad (6)$$

y sustituyendo este valor en la expresión (4) se tiene

$$\rho = \frac{\pi d}{\ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} \left( 1 - \left( \frac{\ln 2}{2} \right) \left( \frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} \right)^2 \right) \quad (7)$$

Por otro lado según Catalá, Caravaca, Abad, Gómez-Lopera (2012), la relación entre la resistividad y la resistencia superficial viene dada por

$$\rho = S d R_s \quad (8)$$

e igualando las expresiones (7) y (8) la resistencia superficial tiene la forma

$$R_s = \frac{\pi}{S \ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} \left( 1 - \left( \frac{\ln 2}{2} \right) \left( \frac{R_1 - R_2}{R_1 + R_2} \right)^2 \right) \quad (9)$$

### 3. Resultados experimentales y discusión

#### 3.1. Análisis de difracción de rayos X (RDX)

En la figura 2 se muestran los difractogramas XRD de las muestras, para las concentraciones 0% y 16% [F]/[Sn]. Como puede observarse, la capa conductora sintetizada tiene una elevada cristalinidad, que coincide con el patrón para el dióxido de estaño (estructura tetragonal rutilo). El pico más grande, centrado en  $2\theta = 26.54^\circ$ , es de orientación preferencial (110). El resto de picos, para  $2\theta = 33.84^\circ$ ,  $2\theta = 37.82^\circ$ ,  $2\theta = 51.70^\circ$ ,  $2\theta = 54.60^\circ$ ,  $2\theta = 54.60^\circ$ ,  $2\theta = 61.70^\circ$ , se corresponden, con las orientaciones (101), (200), (211), (220) y (310) respectivamente. Este resultado está en buen acuerdo con los resultados aportados por Benam y Hajhashemi (2014), Amininezhad, Rezvani, Amouheidari, Amininejad, y Rakhshani (2015). Además, la cristalinidad de la muestra dopada al 16% es ligeramente menor que la de la no dopada.

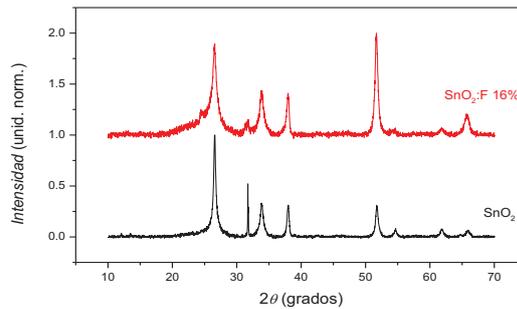


Fig. 2. Análisis XRD de las muestras al 0% [F]/[Sn] y al 16% [F]/[Sn].

#### 3.2. Propiedades eléctricas: resistencia superficial y resistividad

Cuando aumenta la concentración de flúor, la resistencia por unidad de superficie de la lámina,  $R_s$ , disminuye ya que se produce la sustitución de iones  $O^{2-}$  de la red cristalina del  $SnO_2$  por iones  $F^-$  que aportan electrones libres a la red de dióxido de estaño (Elangovan y Ramamurthi, 2003). A partir del nivel crítico de dopaje, la resistencia por unidad de superficie aumenta ya que se supera el límite de solubilidad del flúor en la red cristalina del dióxido de estaño.

Con respecto al espesor de la película semiconductor, en la figura 3 se muestra una imagen SEM en la que se aprecia que tiene un valor aproximado de 500 nm, valor que se ha empleado para el cálculo de la resistividad.



Fig. 3. Imagen SEM del espesor de la película.

Empleando la ecuación (9) se han calculado las resistencias superficiales de las láminas y el resultado se muestra en la figura 4. Se puede ver que  $R_s$  disminuye conforme aumenta el nivel de dopado hasta alcanzar el valor crítico o mínimo para  $[F]/[Sn] = 16\%$ , a partir del cual aumenta. Para este nivel de dopado la resistencia superficial vale  $(3.00 \pm 0.12) \Omega \cdot \text{cm}^{-2}$  y la resistividad, considerando un espesor medio de 500 nm en la ecuación (8),  $(12 \pm 6) \times 10^{-5}$

$\Omega \cdot m$ , valor que está en buen acuerdo con los de la literatura, que para este material considera comprendidos dentro del intervalo  $[10^{-4}, 4.5 \times 10^{-4}] \Omega \cdot m$  (Handbook of Chemistry and Physics, 2009).

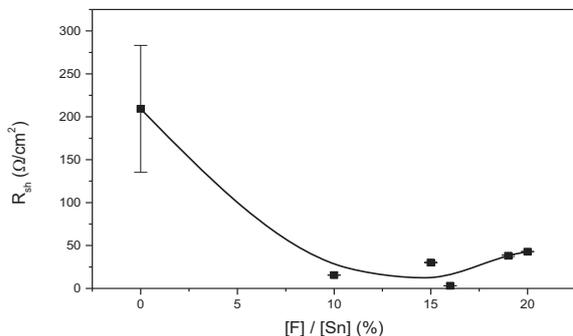


Fig. 4. Variación de la resistencia por unidad de área en función de  $[F]/[Sn]$  expresada en %.

## 4. Conclusiones

Se ha diseñado y construido un dispositivo experimental para la fabricación de películas muy finas de material semiconductor sobre un sustrato de vidrio utilizando la técnica de pirólisis de spray. Se han fabricado láminas semiconductoras con distintos porcentajes de dopado (0, 10, 15, 16, 19 y 20  $[F]/[Sn]$  %). Los análisis de difracción de rayos X indican que la capa conductora sintetizada tiene una elevada cristalinidad, que coincide con el patrón para el dióxido de estaño (estructura tetragonal rutilo), y la cristalinidad de la muestra dopada al 16% es ligeramente menor que la de la no dopada. El espesor de las capas es de aproximadamente 500 nm. Empleando el método de Van der Pauw se ha calculado la resistencia superficial,  $R_s$ , de los distintos sistemas sintetizados. Se ha comprobado que  $R_s$  disminuye conforme aumenta el nivel de dopado hasta alcanzar el valor crítico o mínimo para  $[F]/[Sn] = 16$  %, a partir del cual aumenta. Para este dopado la resistencia superficial vale  $(3.00 \pm 0.12) \Omega \text{ cm}^{-2}$  y la resistividad, considerando un espesor medio de 500 nm,  $(12 \pm 6) \times 10^{-5} \Omega \text{ m}$ .

## Referencias

- [1] Amininezhad Seyedeh Matin, Rezvani Alireza, Amouheidari Mehdi, Amininejad Sayed Mohamad, & Rakhshani Sajjad (2015) "The Antibacterial Activity of SnO2 Nanoparticles against Escherichia coli and Staphylococcus aureus". Zahedan J Res Med Sci. September; 17(9):e1053
- [2] Benam M R & Hajihashemi R (2014) "Effect of substrate temperature on structural, optical and porosity properties of SnO2 thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition" Department of Physics, Payame

- Noor University, P. O. BOX 19395-3697, Teheran, Iran. Indian J Phys 88(7):671-675.
- [3] Catalá J.D., Caravaca M., Abad J. & Gómez-Lopera S. (2012) "Electromagnetismo: Técnicas experimentales". Edit. Áglaya. UPCT. Dep. de Física Aplicada ISBN: 978-84-92512-09-6.
- [4] Chinnappa L., Ravichandran K., Saravanakumar K., Jabenabegum N. & Sakthivel B., (2011) "Analysis of critical doping level of sprayed SnO2:F films", Surface Engineering, 27 N° (10), (770-774).
- [5] Elangovan E. & Ramamurthi K. (2003) "Optoelectronic Properties of spray deposited SnO2:F thin films for window materials in solar cells" Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. 5, No. 1, (pag. 45 - 54).
- [6] Lide David R. Editor-in-Chief (2009) "Handbook of Chemistry and Physics" 89 th ed.. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- [7] Miao Dengkui, Zhao Qingnan, Wu Shuo, Wang Zhendong, Zhang Xingliang & Zhao Xiujian (2010) "Effect of substrate temperature on the crystal growth orientation of SnO2:F thin films spray-deposited on glass substrates". Journal of Non-Crystalline Solids, 356 (2558 - 2561).
- [8] Montero Amenedo J. (2013). Tesis doctoral UCM, CIEMAT (2013).
- [9] Shamala K.S., Murthy L.C.S. & Narasimha Rao K. (2004) "Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis methods", Indian Academy of Sciences Vol. 27, N° 3, (295 - 301).
- [10] Smestad Greg P. & Grätzel Michael (1998) "Demonstrating Electron Transfer and Nanotechnology: A Natural Dye-Sensitized Nanocrystalline Energy Converter". Journal of Chemical Education, 75 (pag. 752 -756).
- [11] VAN DER PAUW, L.J. (1958) "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of disc of arbitrary shape". Philips Technical Review, 20 ( 220 - 224).
- [12] Xiao Zhi, Gaoyang Zhao, Tao Zhua & Ying Lic (2008) "The morphological, optical and electrical properties of SnO2:F thin films prepared by spray pyrolysis". Surf. Interface, 40 (67 -70).