



Instituto Politécnico Nacional



Escuela Superior de Ingeniería Química e Industrias Extractivas

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS
DELGADAS DE ÓXIDO DE ESTAÑO DOPADO CON
FLÚOR**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE MAESTRO EN
CIENCIAS EN INGENIERÍA METALURGICA**

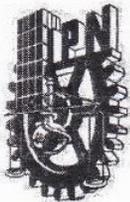
PRESENTA:

ING. GONZALO ALONSO VELÁZQUEZ NEVÁREZ

DIRECTOR DE TESIS:

DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA

MÉXICO, D.F., ENERO DEL 2015



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

SIP-14

ACTA DE REVISIÓN DE TESIS

En la Ciudad de México, D. F., siendo las 10:00 horas del día 2 del mes de Diciembre del 2014 se reunieron los miembros de la Comisión Revisora de Tesis designada por el Colegio de Profesores de Estudios de Posgrado e Investigación de ESIQUIE para examinar la tesis titulada:

"Síntesis y Caracterización de películas delgadas de óxido de estaño dopado con flúor"

Presentada por el alumno:

VELÁZQUEZ

NEVÁREZ

GONZALO ALONSO

Apellido paterno

Apellido materno

Nombre(s)

Con registro:

A	1	3	0	0	6	0
---	---	---	---	---	---	---

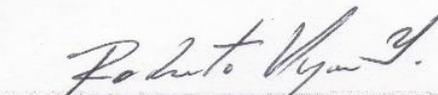
aspirante de:

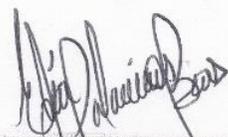
MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERÍA METALURGICA

Después de intercambiar opiniones los miembros de la Comisión manifestaron **SU APROBACIÓN DE LA TESIS**, en virtud de que satisface los requisitos señalados por las disposiciones reglamentarias vigentes.

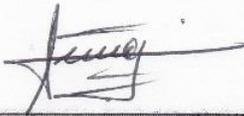
LA COMISIÓN REVISORA

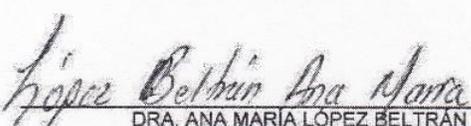
Director de tesis


 DR. JORGE ROBERTO VARGAS GARCÍA

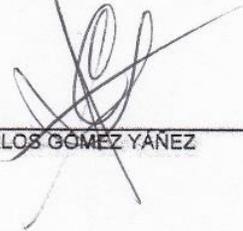

 DRA. ELIA GUADALUPE PALACIOS BEAS


 DRA. LUCIA TELLEZ JURADO


 DRA. MARIA DE LOS ANGELES HERNÁNDEZ PÉREZ


 DRA. ANA MARÍA LÓPEZ BELTRÁN




 DR. CARLOS GÓMEZ YÁÑEZ

EL PRESIDENTE DEL COLEGIO


 DR. ELÍAS RANGEL SALINAS



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
SECRETARÍA DE INVESTIGACIÓN Y POSGRADO

CARTA CESIÓN DE DERECHOS

En la Ciudad de México, D.F. el día 2 del mes de Diciembre del año 2014, el (la) que suscribe Gonzalo Alonso Velázquez Nevárez alumno(a) del Programa de Maestría en Ciencias en Ingeniería Metalúrgica, con número de registro A130060, adscrito(a) a ESIQIE, manifiesto(a) que es el (la) autor(a) intelectual del presente trabajo de Tesis bajo la dirección del (de la, de los) **Dr. Jorge Roberto Vargas García** y cede los derechos del trabajo titulado Síntesis y caracterización de películas delgadas de óxido de estaño dopado con flúor, al Instituto Politécnico Nacional para su difusión, con fines académicos y de investigación.

Los usuarios de la información no deben reproducir el contenido textual, gráficas o datos del trabajo sin el permiso expreso del (de la) autor(a) y/o director(es) del trabajo. Este puede ser obtenido escribiendo a las siguientes direcciones gvelazquezn1300@alumno.ipn.mx o rockzalo@hotmail.com. Si el permiso se otorga, el usuario deberá dar el agradecimiento correspondiente y citar la fuente del mismo.

Gonzalo Alonso Velázquez Nevárez
Nombre y firma del alumno(a)

Dedicatoria

Esta tesis la dedico con todo mi amor y cariño a mis padres, por darme la vida y apoyarme en mi camino hacia la superación profesional y personal. A mis hermanos Abdón Alejandro y Ana Ruth, por haber cambiado mi vida con su existencia.

Agradecimientos

A mis padres **Gonzalo** y **Susana** por su cariño, confianza y apoyo incondicional en los momentos más difíciles de mi vida, así como brindar su apoyo incondicional para poder concluir con todas mis metas e inculcarme toda mi vida a superarme.

A mis abuelos **Abdon** y **Ramona**, por darme tantos recuerdos inolvidables, cariño y estar siempre pendiente de mí.

A mi asesor el **Dr. Jorge Roberto Vargas García** por su ayuda en mi formación, sus enseñanzas, paciencia y por haberme dado la oportunidad de ser su estudiante.

A la **Dra. Ángeles Hernández** y **Dra. Elia Palacios**, por brindarme espacios adecuados para la realización de este trabajo y tutorías.

A la **ESIQIE-IPN**, por todo el apoyo que me brindó durante mi Maestría.

Al **Dr. Lartundo Rojas** por su apoyo en la parte experimental y de análisis de XPS, al **Dr. Oscar Vega** por su gran apoyo en las pruebas eléctricas efectuadas en este trabajo.

Al **grupo de técnicos** que laboran en la ESIQIE-IPN, por su ayuda en la obtención de los resultados obtenidos en este trabajo.

A mi novia **Jazmín** por brindarme su apoyo nuevamente en otra etapa más de mi vida profesional.

A mis **amigos**, por la amistad que me han dado a través de todos estos años. Por su interés así como por su gran disposición de estar siempre en todo momento.

A **CONACYT**, por la beca otorgada durante estos dos años, ya que sin su apoyo no habría podido realizar mis estudios de Maestría.

ÍNDICE GENERAL

	Página
ÍNDICE GENERAL.....	i
ÍNDICE DE FIGURAS.....	iii
ÍNDICE DE TABLAS.....	vii
RESUMEN	viii
ABSTRACT	ix
INTRODUCCIÓN	1
I. GENERALIDADES	4
1.1 Óxidos conductores transparentes (TCO's).....	4
1.2 Semiconductores.....	5
1.3 Óxido de estaño.....	8
1.4 Métodos para el depósito de películas de TCO's.....	9
1.5 Sol-gel.....	10
II. ESTADO DEL ARTE	12
2.1 Investigaciones recientes sobre TCO's.....	12
III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	16
3.1 Preparación de la solución precursora.....	16
3.2 Preparación de películas FTO.....	18
3.3 Sinterizado de películas FTO.....	21
3.4 Caracterización.....	22
3.4.1 Caracterización química de las soluciones precursoras (Sol-Gel).	22
3.4.2 Caracterización estructural, morfológica y composicional de películas FTO	23
3.4.3 Evaluación de propiedades ópticas y eléctricas de películas FTO.....	24

	Página
IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	27
4.1 Efecto del agente complejante en películas SnO ₂	27
4.1.1 Propiedades químicas de las soluciones precursoras SnO ₂	27
4.1.2 Estructura de las películas de SnO ₂	28
4.1.3 Propiedades ópticas de las películas SnO ₂	31
4.2 Preparación de películas FTO.....	35
4.2.1 Propiedades químicas de las soluciones precursoras FTO.....	35
4.2.2 Estructura y morfología de las películas FTO.....	37
4.2.3 Evaluación de propiedades ópticas y eléctricas de las películas FTO.....	43
4.3 Películas FTO preparadas sin acetilacetona.....	47
4.3.1 Estructura y morfología de las películas FTO sin acetilacetona.....	47
4.3.2 Propiedades ópticas y eléctricas de las películas FTO sin acetilacetona.....	51
4.3.3 Propiedades eléctricas de las películas FTO sin acetilacetona.....	53
4.3.4 Composición de las películas FTO con relación molar de acetilacetona/Sn = 0 y 6.....	55
V. CONCLUSIONES.....	64
REFERENCIAS.....	65

ÍNDICE DE FIGURAS

	Página
Figura 1.1. Esquema de los tipos de semiconductores que pueden ser los TCO's.	5
Figura 1.2. Representación de la banda de conducción y de valencia para materiales (a) conductores, (b) semiconductores y (c) aislantes	6
Figura 1.3. Representación esquemática de un (a) semiconductor del tipo n y un (b) semiconductor del tipo p.....	8
Figura 1.4. Estructura cristalina del óxido de estaño.....	9
Figura 1.5. Métodos físicos y químicos para el depósito de películas de TCO's.	9
Figura 1.6. Esquema de preparación de películas delgadas y polvos mediante el proceso de sol-gel.....	11
Figura 2.1. Publicaciones sobre diferentes TCO's entre el año 2005 y 2014.	13
Figura 3.1. Diagrama de bloques del procedimiento experimental.	16
Figura 3.2. Esquema de la preparación de la solución precursora SnO ₂ y FTO.....	17
Figura 3.3. Equipo spin-coater en donde se depositaron las películas FTO por spin-coating.....	18
Figura 3.4. Esquema del depósito de películas delgadas SnO ₂ y FTO por Spin-Coating. 20	
Figura 3.5. Esquema del procedimiento de sinterizado de las películas SnO ₂ y FTO.	21
Figura 3.6. Esquema del equipo del método de las 4 puntas.	25
Figura 4.1. Espectro de infrarrojo de las soluciones precursoras SnO ₂ con R _{acac} = 0, 2, 4, 6 y 8	28
Figura 4.2. Difractogramas de películas SnO ₂ en función de las relaciones molares R _{acac} = 0, 2, 4, 6 y 8.....	29

Figura 4.3. Tamaño de cristal de las películas SnO₂ en función de R_{acac}. 30

Figura. 4.4. Espectros UV-vis de las películas SnO₂ utilizando diferente R_{acac}. 31

Figura 4.5. Promedio del porcentaje de transmitancia en la región del espectro visible de las películas SnO₂ con diferentes R_{acac}. 32

Figura 4.6. Band gaps obtenidos de las películas SnO₂ con distinto R_{acac}. 34

Figura 4.7. Espectros de FTIR de las soluciones precursoras FTO a) usando de 2, 4, 6, 8 y 10 % at de flúor y b) usando de 10, 20 y 30 %at de flúor. 36

Figura 4.8. Difractogramas de las películas SnO₂ con concentraciones de flúor de a) 2-10 %at y b) de 10-30 %at. 38

Figura 4.9. Aumento en el difractograma de las películas SnO₂ con C_F = 10, 20 y 30 %at en la reflexión correspondiente al plano (110). 39

Figura 4.10. Tamaño de cristal de las películas FTO en función de C_F. 40

Figura 4.11. Imágenes de MEB de las películas de SnO₂: a) 0 %at y FTO con C_F: b) 2 %at, c) 6 %at, d) 10 %at, e) 20 %at y f) 30 %at. 42

Figura 4.12. Espectros UV-vis de las películas SnO₂ y FTO con C_F. 43

Figura 4.13. Promedio del porcentaje de transmitancia en la región del espectro visible de las películas SnO₂ y FTO con diferentes C_F. 44

Figura 4.14. Band gap de las películas SnO₂ y FTO con C_F = 2, 4, 6, 8, 10, 20 y 30 %at. 45

Figura 4.15. Resistividad eléctrica de las películas de SnO₂ y FTO en función de la C_F. . 46

Figura 4.16. Difractogramas de las películas de SnO₂ sin acetilacetona y con diferentes concentraciones de flúor. 47

Figura 4.17. Desplazamiento del pico asociado al plano (110) de las películas SnO₂ con R_{acac} = 0 y FTO con R_{acac} = 0 y CF = 10 y 20 %at. 48

Figura 4.18. Tamaño de cristal de las películas sin acetilacetona de SnO₂ y FTO en función de la concentración de flúor. 49

Figura 4.19. Imágenes de MEB de la morfología superficial de las películas FTO preparadas con (a) R_{acac} = 6, C_F = 10 %at y (b) R_{acac} = 6, C_F = 20 %at, (c) R_{acac} = 0, C_F = 10 %at y (d) R_{acac} = 0, C_F = 20 %at. 50

Figura 4.20. Espectros UV-vis de las películas sin acetilacetona de SnO₂ y FTO con C_F = 2, 4, 6, 8, 10, 20 y 30 %at. 51

Figura 4.21. Transmitancia promedio en la región del espectro visible para las películas sin acetilacetona SnO₂ y FTO con diferentes concentraciones de flúor. 52

Figura 4.22. Resistividad eléctrica de las películas sin acetilacetona SnO₂ y FTO en función de C_F. 54

Figura 4.23. Espectros XPS de los niveles 3d del Sn en las películas FTO preparadas con: (a) R_{acac} = 0 y C_F = 4, (b) R_{acac} = 0 y C_F = 20, (c) R_{acac} = 6 y C_F = 6 y (d) R_{acac} = 6 y C_F = 20. 55

Figura 4.24. Análisis del espectro XPS de la señal 3d del Sn de las películas FTO preparadas con R_{acac} = 6 y C_F = 4, R_{acac} = 6 y C_F = 20 R_{acac} = 0 y C_F = 4, y R_{acac} = 0 y C_F = 20. 57

Figura 4.25. Espectros XPS del nivel 1s del O en las películas FTO preparadas con: (a) R_{acac} = 0 y C_F = 4, (b) R_{acac} = 0 y C_F = 20, (c) R_{acac} = 6 y C_F = 6 y (d) R_{acac} = 6 y C_F = 20. 59

Figura 4.26. Espectros XPS en el nivel 1s de F en las películas FTO preparadas con: (a) R_{acac} = 0 y C_F = 4, (b) R_{acac} = 0 y C_F = 20, (c) R_{acac} = 6 y C_F = 6 y (d) R_{acac} = 6 y C_F = 20. 60

Figura 4.27. Espectro de la banda de valencia del estaño de las películas FTO preparadas con (a) R_{acac} = 6 y C_F = 0, (b) R_{acac} = 6 y C_F = 4%, (c) R_{acac} = 6 y C_F = 20%, (d) R_{acac} = 0 y C_F = 4% y (e) R_{acac} = 0 y C_F = 20%. 61

Figura 4.28. Obtención del valor E_v para la película SnO_2 con $R_{acac} = 6$ y $C_F = 0$ 62

ÍNDICE DE TABLAS

	Página
Tabla 3.1. Condiciones de trabajo para el depósito de capas FTO por spin-coating.	19
Tabla 4.1. Análisis composicional (porcentaje en peso) de los niveles 3d del Sn en películas FTO	58
Tabla 4.2. Valores del máximo de la banda de valencia en las películas FTO.	63

RESUMEN

Se sintetizó óxido de estaño (SnO_2) y óxido de estaño dopado con flúor (FTO), variando la concentración de flúor en el caso de las películas de FTO y variando la concentración de acetilacetona (agente complejante) en el caso de las películas SnO_2 y FTO, por el método Sol-Gel. Para la preparación de películas delgadas se utilizó la técnica de depósito Spin-Coating. Las películas fueron depositadas sobre sustrato de vidrio y sometidas a procesos de secado a 150°C durante 10 min y sinterizado a 600°C durante 2h. Se analizaron las propiedades químicas de las soluciones precursoras de SnO_2 y FTO, así como las propiedades ópticas, eléctricas, morfológicas, estructurales y naturaleza química de las películas de SnO_2 y FTO. Los estudios realizados a las soluciones precursoras, mostraron que la presencia de un complejo formado por el estaño con la acetilacetona. Todas las películas SnO_2 y FTO exhibieron únicamente la estructura cristalina casiterita. Además todas las películas SnO_2 y FTO estuvieron constituidas mayoritariamente con estaño con valencia +4. Las películas FTO con una concentración de 4% at de flúor y sin acetilacetona, exhibieron una transmitancia de 91% en la región del espectro visible y una resistividad de $1.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$

ABSTRACT

Tin oxide (SnO_2) and fluorine-doped tin oxide (FTO) were synthesized by varying the concentration of fluorine in FTO films case and varying the concentration of acetylacetonone (complexing agent) in SnO_2 and FTO films case, by the Sol-Gel method. The deposition technique Spin-Coating was used for preparation thin films. The films were deposited on glass substrate and subjected to drying process at $150\text{ }^\circ\text{C}$ for 10 min and then annealing at $600\text{ }^\circ\text{C}$ for 2 h. We analyzed chemical properties of SnO_2 and FTO precursor solutions, as well optical, electrical, morphological, structural properties and chemical nature of SnO_2 and FTO thin films. The studies in the precursor solutions, showed the presence of a complex formed by tin with acetylacetonone. All films exhibited only cassiterite crystal structure. In addition all SnO_2 and FTO films were formed mainly tin +4 valence. The FTO films with a concentration at 4 at% of fluorine and without acetylacetonone exhibited a transmittance of 91% in the visible spectral region and a resistivity of $1.9 \times 10^{-3}\ \Omega\cdot\text{cm}$.

INTRODUCCIÓN

Los óxidos conductores transparentes (TCO's, por sus siglas en inglés) son materiales que presentan una buena transparencia (~85 % de transmitancia) en la región del espectro visible, y una baja resistividad eléctrica ($\sim 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$). Dos propiedades que parecen tener caminos opuestos en la mayoría de los materiales. Comúnmente los materiales transparentes presentan una alta resistividad eléctrica, aproximadamente del orden de $10^6 \Omega \cdot \text{cm}$ [1]. Las propiedades que poseen los TCO's los hacen atractivos para la industria electrónica, ya que pueden ser utilizados en la fabricación de dispositivos como celdas solares, transistores, pantallas táctiles, etc [2-11].

Entre los TCO's más conocidos se encuentra el óxido de indio dopado con estaño (ITO) el cuál es un material muy estudiado y utilizado en la industria electrónica, óptica y de energías renovables. Las razones principales de la comercialización a gran escala del ITO es debido a que posee buena transmitancia en la región del espectro visible (~85 %T) y una baja resistividad eléctrica ($\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$) [3,4-11]. Sin embargo el ITO tiene la desventaja de ser un material caro, tóxico y con poca estabilidad térmica. Debido a ello, desde hace años se busca sustituir al ITO con algún otro TCO. Un buen candidato para sustituir al ITO es el óxido de estaño dopado con flúor (FTO), el cual exhibe baja resistividad eléctrica y una transparencia superior a la del ITO. Por otra parte, el FTO no ha sido tan estudiado como el ITO, sin embargo, se han encontrado buenos resultados que lo hacen competitivo [5,6]. Además presenta las ventajas de tener buena estabilidad térmica, ser un material de menor costo respecto al ITO y no es tóxico [4, 13-20].

Para integrar a los TCO's en dispositivos electrónicos es necesario procesarlos en forma de películas delgadas, ya que de esa forma es como ofrecen mayor utilidad en los dispositivos. Existen varios métodos para elaborar películas delgadas de TCO's, los cuales generalmente se clasifican en métodos físicos y métodos químicos. En particular el método Sol-Gel, un método químico, es más baratos que

los métodos físicos, para la elaboración de películas delgadas. El método Sol-Gel ofrece ventajas, como ser muy útil en el recubrimiento de grandes áreas, buen control en la estequiometría del material, control en la morfología, no necesita ambientes de vacío y se usan reactivos (sales inorgánicas) de fácil acceso [34-38].

Preparar películas FTO, que posean una alta transmitancia (>85 %) en la región del espectro visible y una baja resistividad eléctrica ($\sim 10^{-3}$) es todo un reto, debido a que en la naturaleza estas dos propiedades son mutuamente excluyentes [1-11]. Una gran concentración de portadores de carga (electrones o huecos) en los TCO's favorece la conducción eléctrica, sin embargo, estos mismos portadores de carga tienden a absorber fotones, disminuyendo la transmitancia, lo que dificulta mejorar una propiedad sin comprometer la otra [12].

A pesar del creciente interés en las películas FTO, de acuerdo a la literatura consultada, existen pocos trabajos en donde relacionen las características estructurales y composicionales con las propiedades ópticas y eléctricas de las películas FTO. La mayoría de los autores, atribuyen un dopaje exitoso tan sólo con el cambio de la transmitancia o la resistividad eléctrica [2-14, 23-34]. Un cambio en las propiedades eléctricas u ópticas puede ser originado por un dopaje exitoso pero no necesariamente es la única razón por la que se produce el cambio. Por otra parte, es escasa la información sobre los estados de oxidación de las especies químicas que conforman las películas FTO [7]. Se han preparado películas FTO por métodos como CVD [8], spray pirolisis [9] y sputtering [10], y los resultados han sido prometedores; en algunos casos se han alcanzado transmitancias mayores al 85% o en otros casos se han logrado resistividades menores a $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, sin embargo sigue siendo un reto obtener buenas propiedades ópticas y eléctricas en la misma película. El número de artículos sobre películas FTO preparadas por Sol-Gel aún es reducido, a pesar de las ventajas que presenta este método para su aplicación práctica-industrial.

De acuerdo a lo anterior los objetivos de este trabajo son los siguientes:

Objetivo general

- Preparar películas FTO que posean una estructura cristalina estable y una morfología superficial uniforme.

Objetivos específicos

- Preparar películas FTO que exhiban una transmitancia mayor al 85% y mantengan la resistividad eléctrica en un orden de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.
- Demostrar la incorporación de flúor en la red cristalina del SnO_2 (dopaje).
- Analizar los alcances y limitaciones de los métodos Sol-Gel y Spin-Coating en lo particular para preparar películas FTO.

I. GENERALIDADES

1.1 Óxidos conductores transparentes (TCO's)

Los óxidos metálicos son una clase de materiales que muestran buenas propiedades superconductoras, ferroeléctricas, ferromagnéticas, dieléctricas o conductoras. Son de gran interés los llamados TCO's debido a su amplio campo de aplicación dentro de la electrónica [1]. Los TCO's son muy utilizados en las pantallas planas, celdas fotovoltaicas, transistores transparentes de películas delgadas y dispositivos optoelectrónicos donde se requieren buena transmitancia y conductividad eléctrica [11]. Los dispositivos electrónicos anteriormente mencionados se fabrican a partir de películas delgadas. Que son recubrimientos con espesores en el rango de 10 nm – 1 µm. Para que las películas delgadas sean útiles deben tener las siguientes propiedades: ser químicamente estables en el entorno en el que se usarán, buena adhesión al sustrato utilizado y espesor uniforme [12].

Algunos de los TCO's más conocidos son el óxido de indio (In_2O_3), el óxido de zinc (ZnO), el óxido de estaño (SnO_2) e ITO, óxido de indio dopado con zinc (IZO), óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) y óxido de estaño (SnO_2) [13,14]. Siendo el ITO uno de los más utilizados por su alta transmitancia (~85 %) en el espectro visible y tener buen comportamiento como semiconductor [14].

Por la capacidad de conducir electricidad los TCO's son considerados semiconductores [1], estos se pueden dividir en semiconductores del tipo p y tipo n, según sea la mayor concentración de portadores de carga que posean, huecos o electrones, respectivamente. En la Figura 1.1 se muestra un esquema de los tipos de semiconductores que pueden ser los TCO's.

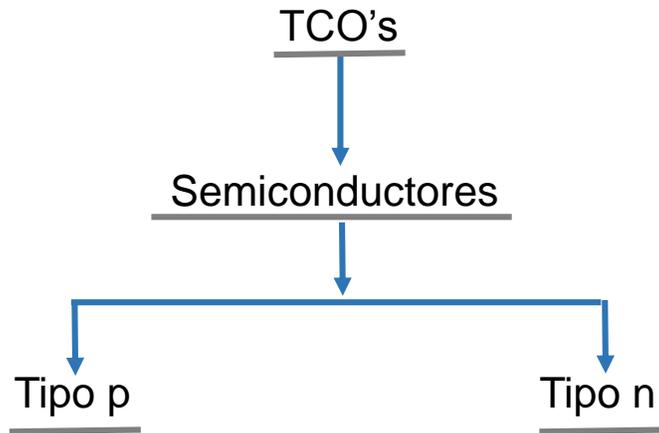


Figura 1.1. Esquema de los tipos de semiconductores que pueden ser los TCO's.

1.2 Semiconductores

Un semiconductor es un elemento o un compuesto químico, que se comporta como un conductor o un aislante dependiendo de diversos factores, como el campo eléctrico, el campo magnético, la presión, radiación incidente o la temperatura del ambiente en donde se encuentre.

En un sólido cristalino, cuando los átomos se encuentran muy próximos, las capas atómicas se empiezan a traslapar, y la interacción entre ellas provoca que cada nivel energético se divida en subniveles con energía ligeramente diferente. Cada nivel se divide en un número muy grande de subniveles energéticos llamadas bandas de energía permitida [15]. Estas bandas están separadas unas de otras por una brecha, denominada banda prohibida. Una de las bandas que se pueden encontrar en un material es la banda correspondiente a la capa atómica más externa, denominada banda de valencia (BV), la cual está ocupada por electrones de valencia que se encuentran enlazados a sus átomos correspondientes y por lo general no participan en la conducción eléctrica en el material. La siguiente banda corresponde a la de mayor energía, llamada banda de conducción (BC), cuando se encuentran electrones en esta banda, estos pueden moverse libremente, por lo tanto pueden conducir la corriente eléctrica cuando se les aplica un campo eléctrico [16].

La energía de la banda prohibida (E_g) es la energía necesaria para que un electrón pase de la BV a la BC, el espacio que existe entre la BV y la BC es llamado banda prohibida, ya que no pueden encontrarse electrones en esta banda [17]. En la Figura 1.2 se muestra un esquema general para los materiales conductores, semiconductores y aislantes. En ella se observa que en los materiales conductores no existe una separación entre la BV y BC, ya que el máximo nivel de la banda de valencia se encuentra traslapado con el mínimo nivel de la BC, por lo que los electrones pueden pasar de una banda a la otra sin dificultad, provocando que haya electrones en la banda de conducción. Los semiconductores poseen una separación entre sus bandas (BV y BC), lo cual necesita de una E_g (< 4 eV) por lo que dependiendo del número de electrones localizados en la BC, será la conductividad eléctrica que posea [17]. Los aislantes tienen una E_g muy alta (> 4 eV), por lo que la energía que requiere un electrón en la BV para pasar a la BC será muy grande, provocando que los electrones permanezcan en la BV, por ello, los aislantes no conducen la corriente eléctrica.

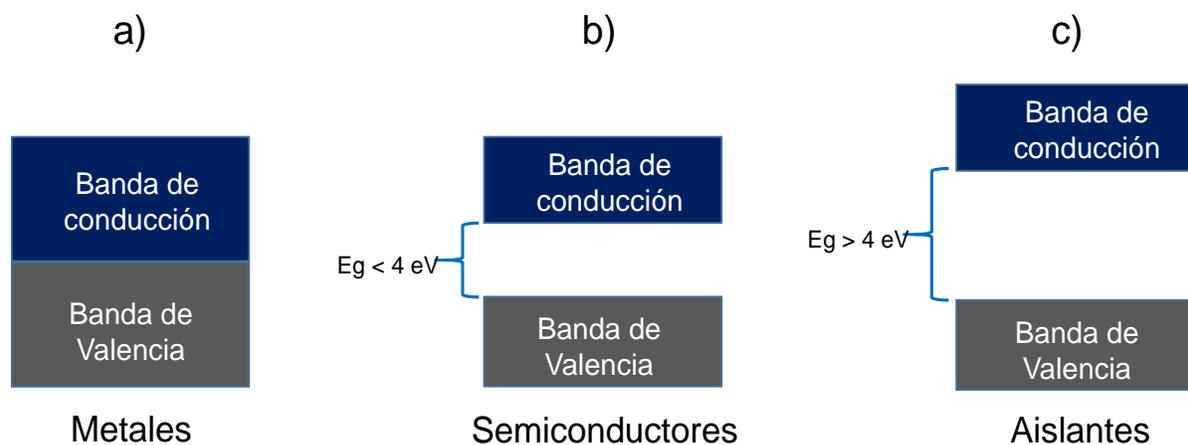


Figura 1.2. Representación de la banda de conducción y de valencia para materiales (a) conductores, (b) semiconductores y (c) aislantes

Los semiconductores se caracterizan por tener una conductividad que es directamente proporcional a la temperatura, al contrario de los metales, y se dividen en: semiconductores intrínsecos y extrínsecos [18].

Los semiconductores intrínsecos no contienen concentraciones apreciables de impurezas o dopantes. Mientras que los semiconductores extrínsecos contienen impurezas o dopantes [15]. Estos últimos se dividen a su vez en: semiconductores del tipo n y del tipo p .

Los semiconductores del tipo n contienen elementos que ceden electrones, cuando se agregan pequeñas concentraciones de un material dopante a la estructura cristalina de algún elemento o compuesto químico. Los dopantes ocupan lugares cristalográficos, es decir, ocupan lugar del elemento en su estructura cristalina. El átomo del elemento dopante por lo general contiene más electrones en la banda de valencia (BV), que el elemento que sustituirá. Estos electrones extras del dopante se separan de él cuando recibe energía, por ejemplo en el caso de incrementar su temperatura, quedando disponibles para irse a la BC [19].

Los semiconductores del tipo p contienen elementos que aceptan electrones. En este caso el material dopante tiene menos electrones en la BV que el elemento a sustituir, por lo que el material dopante crea uno o varios huecos al liberar los electrones más débilmente vinculados al átomo del semiconductor; estos huecos se encontrarán en condición de aceptar un electrón libre [19]. En la Figura 1.3 se muestra un ejemplo de cómo se pueden presentar los semiconductores extrínsecos, en (a) la forma en que los átomos del fósforo (P) tienen 5 electrones de valencia y al crear enlaces covalentes con el silicio (Si), que tiene 4 electrones de valencia, queda un electrón libre para ceder (semiconductores del tipo n). En (b) se muestra que el boro (B) tiene 3 electrones de valencia para formar enlaces, pero al crear enlaces con el Si le falta un electrón (hueco) para crear otro enlace con un átomo de Si, por lo que este hueco estará disponible para aceptar un electrón libre (semiconductores del tipo p).

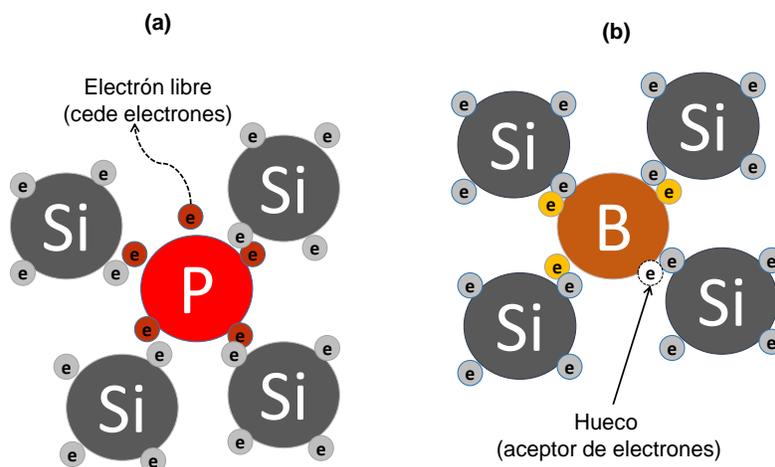


Figura 1.3. Representación esquemática de un (a) semiconductor del tipo n y un (b) semiconductor del tipo p.

El óxido de estaño (SnO_2) es un semiconductor del tipo n ampliamente utilizado en la industria de la electrónica, debido a que su síntesis es de bajo costo y es parte de la familia de los TCO's [1].

1.3 Óxido de estaño

El SnO_2 se encuentra en la naturaleza en forma mineral, llamada casiterita. Posee la estructura cristalina del rutilo con una celda unitaria tetragonal ($P4_2/mnm$) y sus parámetros de red son $a = b = 4.738 \text{ \AA}$ y $c = 3.188 \text{ \AA}$ [20]. En la Figura 1.4 se presenta la estructura cristalina del SnO_2 , en donde se observa como el átomo de estaño (de color blanco) se encuentra enlazado con 6 átomos de oxígeno (de color rojo).

La poca simetría de la estructura tetragonal del SnO_2 lo lleva a una anisotropía en las propiedades eléctricas y ópticas [21]. El SnO_2 posee una energía de banda prohibida (E_g) de 3.6 eV y posee una baja resistencia eléctrica, además de ser transparente en la región visible del espectro electromagnético. Se han realizado amplios estudios sobre este material en forma de películas delgadas debido a sus

posibles aplicaciones, como sensor de gas, celdas solares, catalizador y fotoconductor [22].

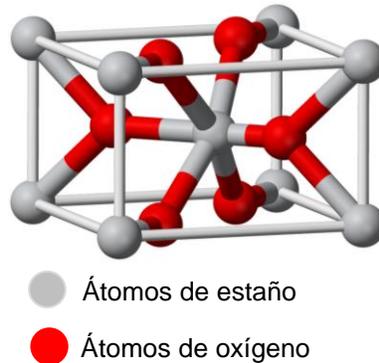


Figura 1.4. Estructura cristalina del óxido de estaño

1.4 Métodos para el depósito de películas de TCO's

Las películas delgadas de TCO's pueden ser fabricadas por una gran variedad de métodos, como depósito por láser pulsado, depósito de vapor químico, pirolisis pulverizada, sputtering y spin-coating [23]. En la Figura 1.5 se muestran algunos de los métodos de depósito de TCO's más utilizados y su clasificación en métodos físicos y métodos químicos.

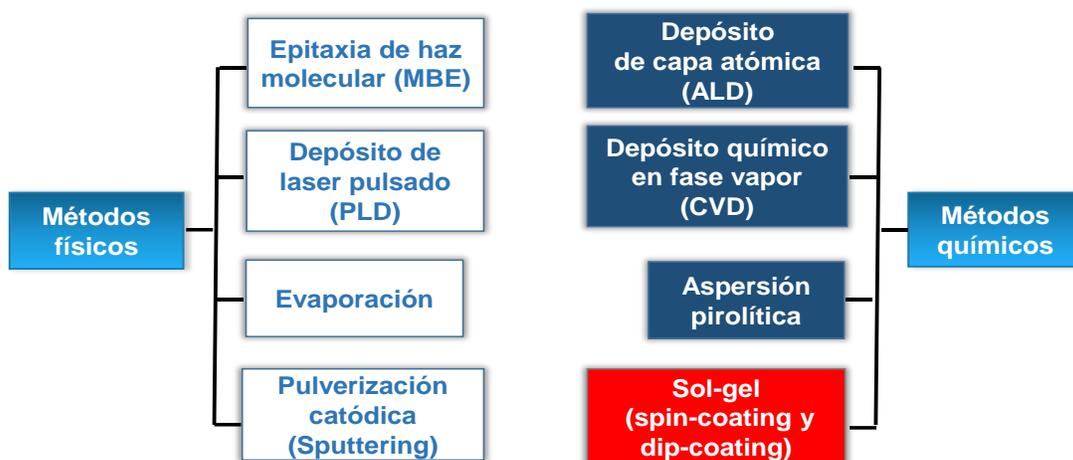


Figura 1.5. Métodos físicos y químicos para el depósito de películas de TCO's.

De los métodos de depósito de películas de TCO's el que resulta de mayor interés es el método de sol-gel y spin-coating, debido a que este método presenta varias ventajas, como no necesitar de equipos costosos, reactivos caros, ni condiciones de vacío, además de que se puede controlar la microestructura del material, su estequiometría y se pueden hacer recubrimientos en grandes áreas [24].

1.5 Sol-gel

El proceso de sol-gel es un método de preparación de materiales de varios tipos, como cerámicos, semiconductores, recubrimientos, etc. En donde se involucra la formación de un sol, seguida por la formación de un gel. En este proceso, se necesitan precursores, compuestos que contienen el elemento de interés a sintetizar, para la formación de los coloides o soles. Un coloide es una suspensión en la que la fase dispersa es tan pequeña (1-100 nm) que las fuerzas gravitacionales son insignificantes y las interacciones están dominadas por fuerzas de van der Waals relativamente débiles, y exhibe movimientos brownianos, o difusión browniana. Los precursores pueden ser sales inorgánicas o compuestos orgánicos, dependiendo de la ruta que se quiera seguir; como en la ruta alcóxida donde se utilizan compuestos organometálicos disueltos en agua o alcóxidos. En la ruta no alcóxida, se usan sales inorgánicas disueltas en alcohol. La ruta alcóxida suele ser la más utilizada en la preparación de la solución precursora, debido a que sus compuestos reaccionan fácilmente con el agua [25]. Las principales reacciones involucradas en el proceso sol-gel son: hidrólisis, condensación, polimerización y gelación [25].

En la Figura 1.6 se muestra el esquema de preparación de polvos y películas delgadas por el proceso de sol-gel. Para películas delgadas se tienen dos rutas para el depósito de estas; spin-coating y dip-coating. Para la preparación de la solución precursora se parte de sales metálicas, acetatos, nitratos o cloruros, de donde se obtendrá el material a sintetizar; estas sales se disuelven en un solvente, y se someten a un tiempo de envejecimiento, durante al que la solución seguirá

reaccionando. Ya que está lista la solución precursora se puede depositar por spin-coating, vertiendo la solución precursora en un sustrato y sometiénolo a una velocidad de rotación, o por dip-coating, programando la velocidad en la que entrará y saldrá el sustrato de la solución precursora. Posteriormente se le aplica un tratamiento térmico para densificar la película depositada; este tratamiento térmico también sirve para eliminar la materia orgánica presente, en la solución precursora y para que el material de interés cristalice [22,24,32].

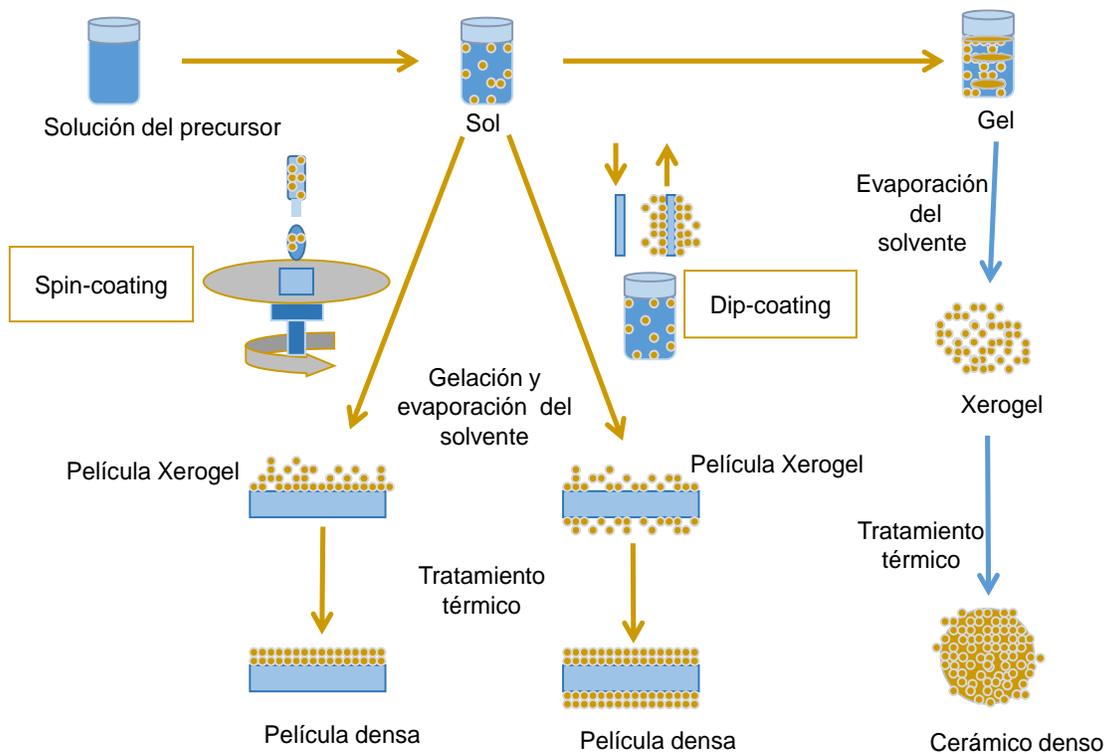


Figura 1.6. Esquema de preparación de películas delgadas y polvos mediante el proceso de sol-gel.

II. ESTADO DEL ARTE

2.1 Investigaciones recientes sobre TCO's

En los últimos años ha crecido el interés en el campo de los TCO's, debido a que ha crecido su campo de aplicación en dispositivos electrónicos, electrónica flexible, celdas solares y recientemente en transistores. El integrar TCO's en estos dispositivos ha llevado a la necesidad de mejorar los procesos de síntesis, así como algunas de sus características morfológicas [1]. Para que los TCO's sean integrados en los dispositivos electrónicos, deben ser procesados en forma de capas; a estas capas se le describen comúnmente como películas delgadas, las cuales exhiben una alta transparencia en el espectro visible y buena conductividad eléctrica.

La mayoría de los TCO's que se conocen son semiconductores del tipo n , donde los defectos tales como vacancias de oxígeno, impurezas sustitucionales e intersticiales donan electrones a la banda de conducción, lo que proporciona portadores de carga para la conducción eléctrica [14]. Existe información sobre TCO's que son semiconductores del tipo p , pero los más comunes son los semiconductores del tipo n , algunos de estos TCO's son el óxido de estaño dopado con flúor (FTO), óxido de estaño dopado con antimonio (ATO), óxido de indio dopado con estaño (ITO), óxido de indio dopado con zinc (IZO), óxido de zinc dopado con aluminio (AZO) y óxido de zinc dopado con Galio (GZO), por nombrar algunos [26].

Para las aplicaciones mencionadas anteriormente, es necesario que las películas delgadas de TCO's tengan como mínimo las siguientes propiedades: un ancho de banda prohibida > 3 eV, una densidad de portadores de carga $\geq 10^{20}$ cm⁻³ y una resistividad (ρ) $< 10^{-3}$ $\Omega \cdot \text{cm}$ [27]. Para que estas películas sean útiles para mejorar la eficiencia de las celdas solares deben tener una resistencia de hoja ≤ 10 Ω/\square y una transmisión en el espectro visible ≥ 80 % [28].

De los TCO's que se han investigado hasta el momento el ITO es el que más ha sido estudiado debido a sus buenas propiedades ópticas ($> 85\%$ en transmitancia en el espectro visible) y eléctricas ($\sim 10^{-4} \Omega\cdot\text{cm}$), sin embargo el ITO no puede ser usado para aplicaciones que necesiten estabilidad térmica a altas temperaturas y estabilidad química, ya que las películas delgadas de ITO no poseen estabilidad química ni térmica en condiciones diferentes a las ambientales [29]. Además de ser un compuesto tóxico y caro por la escasez del indio. En la Figura 2.1 se muestra la cantidad de artículos publicados desde el año 2005 a la fecha sobre el ITO y algunos otros TCO's utilizados como películas delgadas [30], en donde se observa la gran cantidad de información que existe sobre el ITO en comparación con algunos TCO's; los porcentajes obtenidos en esta figura fueron obtenidos de un total de 63,794 artículos, utilizando la herramienta de búsqueda del sitio de CONRYCIT [30].

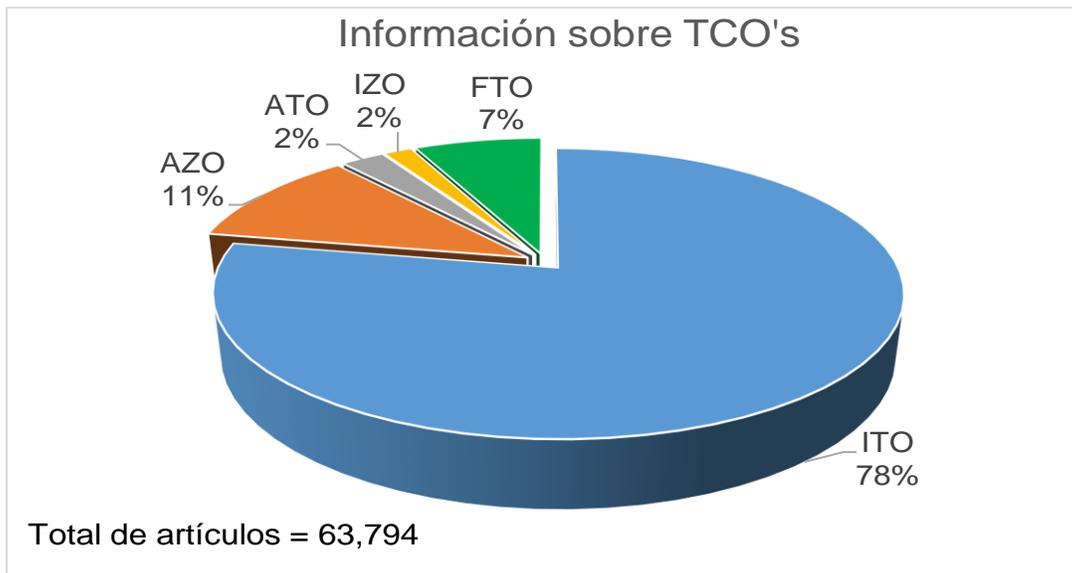


Figura 2.1. Publicaciones sobre diferentes TCO's entre el año 2005 y 2014.

Por lo expuesto anteriormente, se han buscado TCO's que puedan sustituir al ITO, para obtener un material con buena conductividad eléctrica, transparencia en el espectro visible y que no sea costoso ni tóxico.

De los TCO's que aparecen en la Figura 2.1, el IZO no es un buen candidato para sustituir al ITO ya que también se basa en el uso de óxido de indio. Por otra parte el AZO presenta una buena transparencia en el espectro visible ($> 80\%$) [31] y una resistividad baja ($\sim 10^{-2} - 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$) [32], pero estos resultados no son mejores que los del ITO a pesar de ser un TCO muy estudiado. El ATO a pesar de tener poca información presenta buenos resultados en transparencia en el espectro visible ($> 85\%$) y una resistencia aceptable para el uso en dispositivos electrónicos ($< 10 \Omega/\square$), pero nuevamente no son resultados que superen al ITO. Por otro lado el FTO es un material no tan estudiado y resulta ser prometedor para cumplir con las expectativas requeridas para sustituir al ITO, debido a que tiene buena transparencia en el espectro visible ($\sim 85\%$ de transmitancia) y se han obtenido valores bajos de resistividad ($\sim 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$), además de poseer buena estabilidad térmica y no ser costoso ni tóxico; así mismo al variar el dopaje con flúor y sus parámetros de procesamiento, se pueden mejorar sus propiedades eléctricas y ópticas [33,34].

Una de las razones por las que se dopa con flúor es debido a que su radio iónico (0.133 nm) es muy cercano al radio iónico del oxígeno (0.140 nm), que es el elemento al que sustituirá, por lo que no causará una gran deformación en la estructura cristalina del SnO_2 .

Varias técnicas han sido desarrolladas para depositar películas de FTO, como ablación por láser [35], depósito por vapor químico [36], pulverización catódica [37] y sol-gel [38]. Las propiedades de las películas obtenidas dependen fuertemente del método de preparación y del control de los parámetros del proceso [39]. De los métodos anteriores se eligió el proceso de sol-gel, debido a sus ventajas: control de la estequiometría, equipos de bajo costo, sin necesidad de atmósferas especiales para preparar las soluciones precursoras, control de la morfología y la capacidad de recubrir áreas grandes.

Para la síntesis del FTO se puede elegir entre cloruro de estaño (II) dihidratado ($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y cloruro de estaño (IV) pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) como reactivo

precursor del estaño, ya que se han obtenido buenos resultados al sintetizar el SnO_2 con estos reactivos; resaltando que los mejores resultados se han obtenido utilizando $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [34,40], tal vez debido a que en este compuesto el estaño esta con valencia +4. Como precursor de F se han usado el ácido fluorhídrico (HF) y el fluoruro de amonio (NH_4F) [33-40]; de estos dos reactivos se prefiere utilizar el NH_4F debido a que su manejo y transporte es menos riesgoso que de HF, y el equipo de protección personal necesario es más común. Por otro lado, la mayoría de los artículos utilizan NH_4F como precursor del flúor y han obtenido buenos resultados, transmitancia por encima del 85% y resistividades del orden de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. Como solvente se ha utilizado etanol en la mayoría de los artículos, esto debido a que es un solvente afín a los reactivos precursores del Sn y F. Se ha adicionado agua desionizada al etanol, por lo general en menor porcentaje que el etanol, que se agrega este para promover la hidrólisis en el proceso de sol-gel [25]. Para controlar la hidrólisis se usa acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$), la cual forma un complejo que limita el tamaño final de la partícula y reduce la porosidad de las películas [41].

Para preparar la solución precursora se usan temperaturas por debajo del punto de ebullición del solvente, para incrementar la solubilidad de los precursores de Sn y F [42]. Se deja envejecer la solución precursora durante 48 h a temperatura ambiente, para dar tiempo a que la reacción de hidrólisis se lleve a cabo y se estabilice la solución precursora [43]. Para el caso de depósito de capas múltiples, se realizan secados a 100°C entre cada depósito de capa durante un tiempo de 20 min [42]. Para la parte del sinterizado se han utilizado temperaturas de $400 - 600^\circ\text{C}$, para alcanzar a eliminar la materia orgánica presente en las películas de FTO, obtener la estructura tetragonal del SnO_2 y densificar la película [33-40,42].

III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo experimental que se siguió en este trabajo se muestra en el diagrama de bloques de la Figura 3.1.

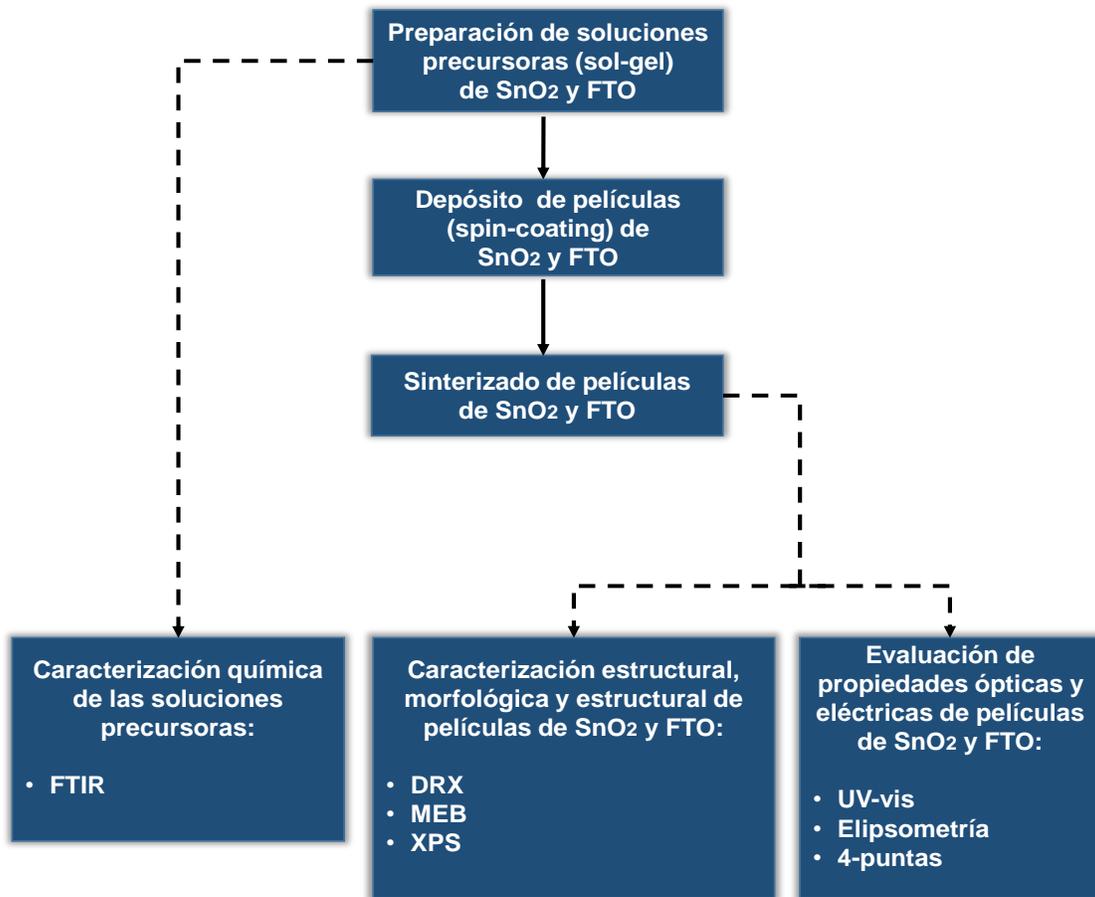


Figura 3.1. Diagrama de bloques del procedimiento experimental.

3.1 Preparación de la solución precursora

Para la preparación de la solución precursora de SnO₂ y FTO se utilizó etanol como solvente, cloruro de estaño pentahidratado (SnCl₄·5H₂O) como precursor del

estaño, fluoruro de amonio (NH_4F) como precursor del flúor y acetilacetona ($\text{C}_5\text{H}_8\text{O}_2$) como agente complejante. Para las películas de SnO_2 no se adicionó NH_4F .

En la Figura 3.2 se muestra el esquema de la preparación de las soluciones precursoras SnO_2 y FTO.

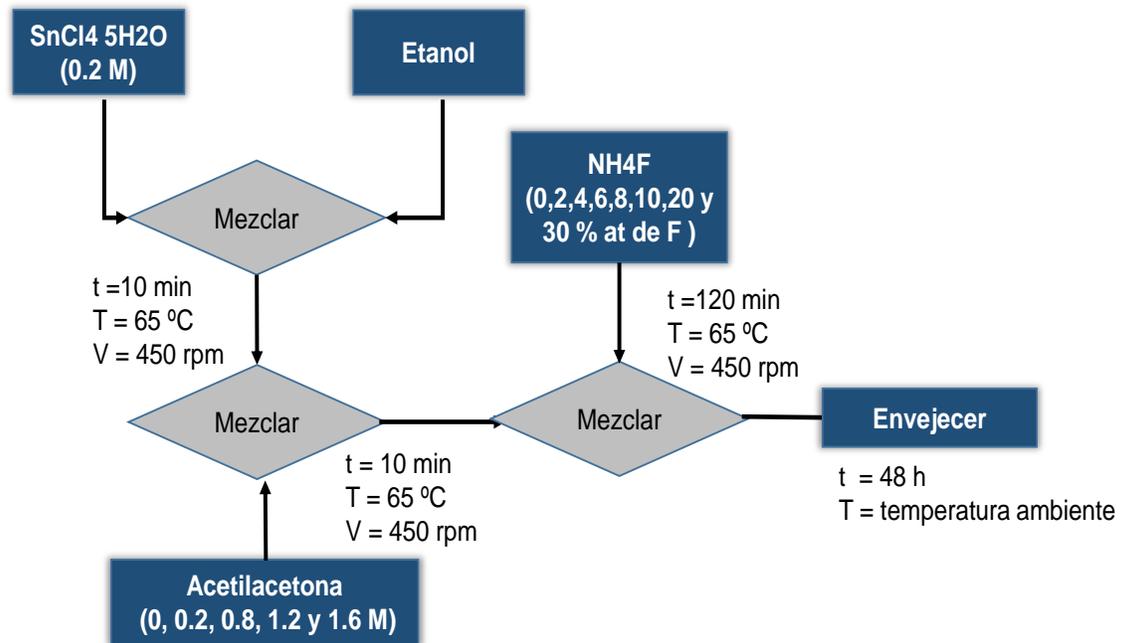


Figura 3.2. Esquema de la preparación de la solución precursora SnO_2 y FTO.

Primero se calentó etanol a 65 °C y se mantuvo a esta temperatura durante todo el proceso, luego se disolvió $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ en el etanol previamente calentado a 65 °C, para obtener una concentración de 0.2 M (mol/L) de Sn. Esta solución se dejó en agitación magnética durante 10 min a una velocidad de 450 rpm, con el fin de disolver todo el $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Posteriormente se agregó acetilacetona a la solución. Se usaron relaciones molares de acetilacetona/ $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, R_{acac} , de 2, 4, 6 y 8. La solución se dejó reaccionar durante 10 min. Luego se agregó NH_4F a la solución (variando la concentración de flúor de 0, 2, 4, 6, 8, 10, 20 y 30 %at), se esperó 15 min a que se disolviera el NH_4F y se dejó en agitación magnética durante 120 min. Finalmente, se retiró la solución de la agitación

magnética y del calentamiento, y se dejó envejecer la solución precursora durante 48 h a temperatura ambiente.

3.2 Preparación de películas FTO

Para el depósito de las películas delgadas de FTO se utilizaron sustratos de vidrio Fluka (portaobjetos). Estos sustratos fueron cortados para tener una dimensión de 2.5 cm x 2.5 cm. Los sustratos fueron limpiados, por inmersión sucesiva en acetona, etanol y agua desionizada. En cada etapa, se utilizó baño ultrasónico durante 10 min. Los sustratos se secaron y se almacenaron para su uso posterior.

Para el depósito de las películas de FTO por spin-coating se utilizó un equipo spin-coater marca Laurell modelo WS-650 MZ-23NPP, que se muestra en la Figura 3.3. Se programaron el número de etapas y la velocidad en cada etapa para el depósito de las películas de FTO, como se muestra en la Tabla 3.1.



Figura 3.3. Equipo spin-coater en donde se depositaron las películas FTO por spin-coating.

Tabla 3.1. Condiciones de trabajo para el depósito de capas FTO por spin-coating.

1º Etapa	Condiciones
Velocidad	300 rpm
Tiempo	5 segundos
2º Etapa	Condiciones
Velocidad	3000 rpm
Tiempo	30 segundos

Para el depósito de las películas de FTO se introdujo el sustrato de vidrio en el interior del spin-coater, después se agregó 1 ml de la solución precursora sobre el sustrato, para realizar un depósito estático. Y se le asignaron las velocidades y tiempos mostrados en la Tabla 3.1.

En la Figura 3.4 se muestra un esquema del proceso de depósito de las películas de SnO₂ y FTO.

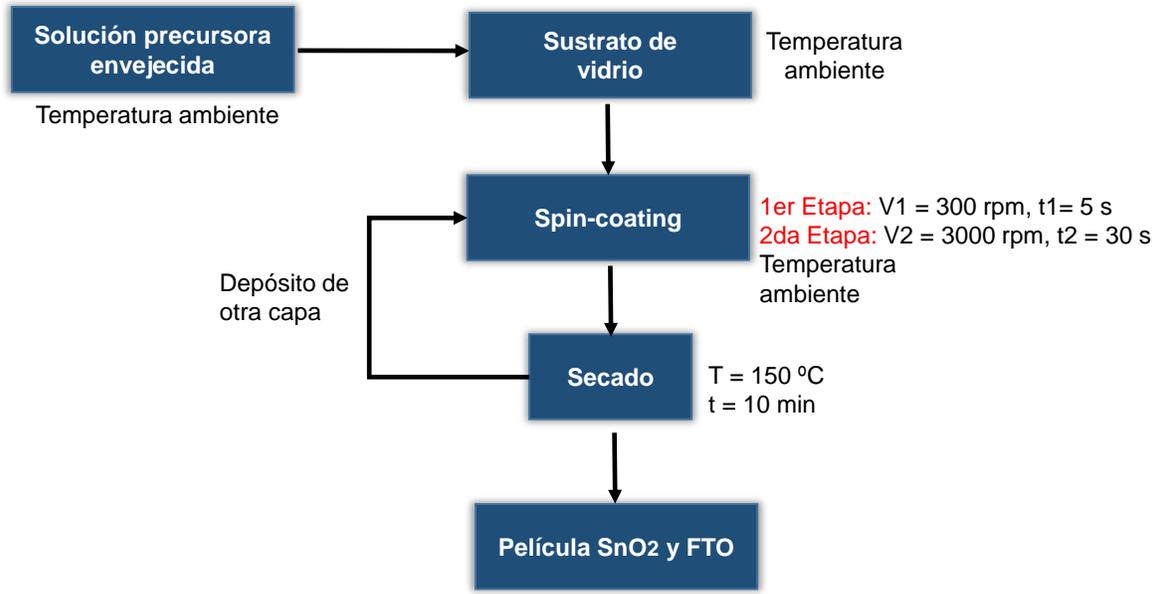


Figura 3.4. Esquema del depósito de películas delgadas SnO₂ y FTO por Spin-Coating.

En la primera etapa se utilizó una velocidad de 300 rpm durante 5 s para eliminar el exceso de la solución precursora de la superficie del sustrato. Al terminar la primera etapa, inmediatamente se incrementó la velocidad de 300 a 3000 rpm, (segunda etapa), y se mantuvo esta velocidad durante 30 s para homogenizar la capa depositada en el sustrato. Posteriormente se retiró el sustrato del spin-coater. Y se le dio un secado a 150 °C durante 10 min, con el fin de eliminar parte del solvente presente en esta capa.

Este procedimiento se siguió para depositar cada capa individual. Repitiendo 5 veces el procedimiento, desde la introducción del sustrato en el spin-coater hasta el secado a 150 °C durante 10 min, para el depósito de 5 capas. Finalmente, las películas se sometieron a un proceso de sinterizado. Todas las películas preparadas en este estudio estuvieron constituidas por 5 capas.

3.3 Sinterizado de películas FTO

En la Figura 3.5 se muestra el esquema del procedimiento de sinterizado de las películas SnO₂ y FTO.

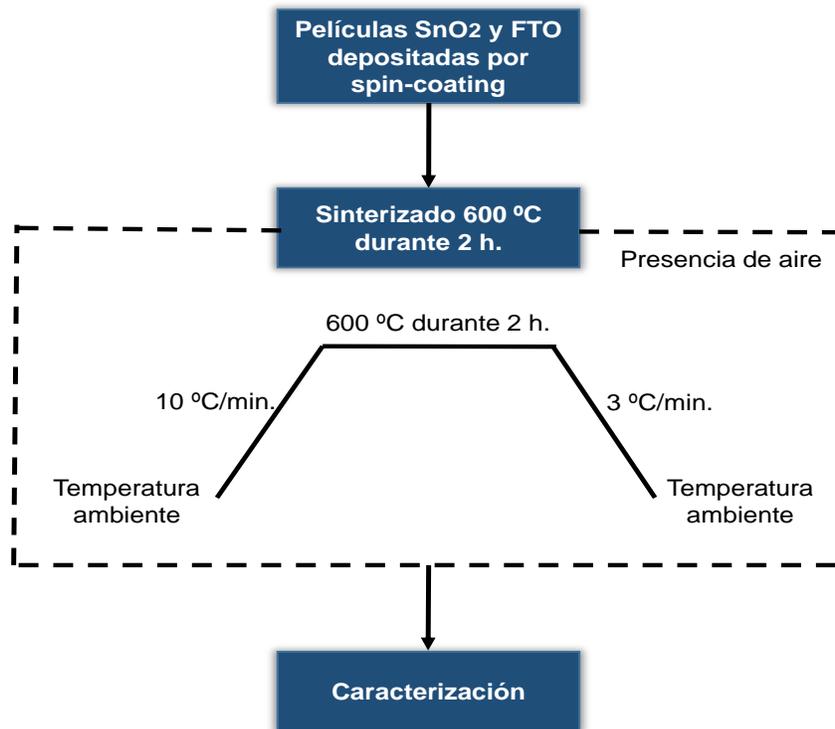


Figura 3.5. Esquema del procedimiento de sinterizado de las películas SnO₂ y FTO.

Para el sinterizado de las películas SnO₂ y FTO depositadas por spin-coating, se utilizó un horno tubular, con un tubo de cuarzo en su interior. Una vez introducidas las películas en el tubo de cuarzo, se inició el programa de calentamiento del horno. El tratamiento de sinterizado se realizó en presencia de aire. La temperatura se incrementó desde temperatura ambiente a un paso de 10 °C/min, hasta llegar a la temperatura de 600 °C, la cual se mantuvo durante 2h. Al término de este tiempo, la temperatura del horno se disminuyó a 3 °C/min. Sin embargo el horno tardó más tiempo en enfriarse que el tiempo programado (10 °C/min), debido a que no hay un sistema de enfriamiento. La temperatura de 600 °C que se utilizó para el sinterizado fue elegida de acuerdo a la literatura, para garantizar la formación de SnO₂ y

eliminar la presencia de compuestos orgánicos que pudieran estar presentes en las películas FTO [43].

Una vez que las películas sinterizadas alcanzaron la temperatura ambiente, se etiquetaron y se almacenaron, para continuar con la caracterización estructural y morfológica, así como la evaluación de las propiedades ópticas y eléctricas.

3.4 Caracterización

Se utilizaron diferentes técnicas de caracterización para investigar la estructura cristalina, morfología, tamaño de partícula, composición química superficial, comportamiento térmico, transparencia y resistividad eléctrica de los materiales preparados en este trabajo. Se caracterizaron tanto las soluciones precursoras envejecidas 48 h, como las películas de FTO que fueron sinterizadas a 600 °C durante 2 h en presencia de aire.

3.4.1 Caracterización química de las soluciones precursoras (Sol-Gel).

Espectroscopia infrarroja (FTIR)

Las soluciones precursoras con distintas concentraciones de acetilacetona y flúor se caracterizaron por espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR) utilizando el atenuador de reflectancia total (ATR) para conocer los grupos funcionales que presentes en las soluciones. El intervalo de medición fue de 4000 a 400 cm^{-1} . Estas mediciones se realizaron en un equipo Perkin Elmer serie 2000.

3.4.2 Caracterización estructural, morfológica y composicional de películas FTO

Difracción de rayos-X (DRX)

La estructura cristalina de las películas FTO se investigó por difracción de rayos X (DRX) utilizando la geometría de haz rasante. Se empleó un difractómetro marca Bruker modelo Advance D8 con radiación de Cu K α . El ángulo de incidencia de los rayos X se mantuvo fijo en 0.5°. El intervalo de medición fue de $2\theta = 20-80^\circ$, los pasos de las mediciones fueron de 0.02°.

Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

La morfología superficial de las películas FTO se observó utilizando un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo marca JEOL modelo JSM-6701F. Para mejorar la conductividad de las películas FTO, se optó por depositar un recubrimiento Au-Pd mediante sputtering durante 30 segundos.

Espectroscopia de Fotoelectrones inducidos por rayos X (XPS)

Esta técnica fue utilizada para obtener información sobre la naturaleza del flúor en las películas FTO. Debido a las bajas concentraciones utilizadas en la preparación de las películas, la técnica EDS resultó ser inapropiada para detectar la presencia de flúor. La técnica XPS también permitió conocer los estados de oxidación del estaño y del flúor presentes en las películas FTO. Estos análisis se realizaron en un equipo marca Thermo Scientific modelo K-Alpha, con ánodo de aluminio. El equipo cuenta con un monocromador de cuarzo, el cual permite el paso de la radiación K del aluminio (1487 eV) a 60 eV de energía de paso.

3.4.3 Evaluación de propiedades ópticas y eléctricas de películas FTO

Evaluación de la transmitancia: Espectroscopia Ultra Violeta-Visible (UV-vis)

Para conocer el nivel de transparencia de las películas SnO₂ y FTO se utilizó un espectrofotómetro UV-vis marca Perkin Elmer modelo Lambda 35. Las mediciones se realizaron de 200 a 750 nm. La región de interés fue de 400 – 700 nm (la cual es la región del espectro visible), es decir, la región del espectro de la luz en que los humanos podemos ver. Para poder caracterizar solo las propiedades ópticas de las películas depositadas las mediciones se hicieron en porcentaje de transmitancia y se utilizó como blanco un sustrato de vidrio limpio, es decir, sin película SnO₂ o FTO. De esta forma la transparencia del sustrato no fue tomada en cuenta, y los resultados que se reportan se refieren exclusivamente a la contribución de las películas SnO₂ y FTO.

Espesor de las películas: Elipsometría

Para conocer el espesor de las películas de FTO se utilizó un Elipsómetro Uvisel marca Horiba modelo LT M200AGMS. Las muestras fueron puestas sobre el portamuestras del equipo sin ninguna preparación previa de la muestra. Se utilizó una lámpara de xenón de alta presión a 75 W, un ángulo de incidencia del haz de 70°, un spot de 120 µm, rango espectral del equipo de 1.5 - 5 eV, incremento de 0.05 eV, número de puntos medidos: 81. Los datos se tomaron en modo de reflexión.

Resistividad eléctrica: Método de las 4 puntas

Para conocer la resistencia eléctrica de las películas FTO se utilizó el método de las 4 puntas. Un esquema del equipo utilizado para el método de las 4 puntas se muestra en la Figura 3.6.

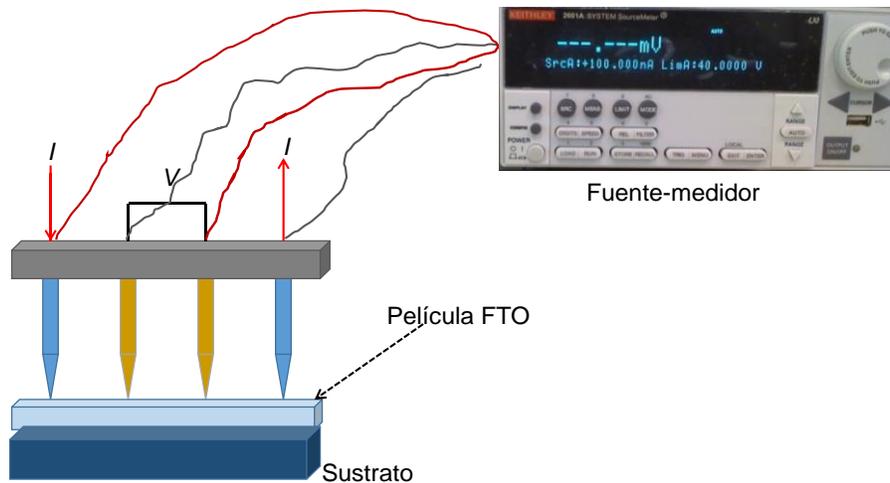


Figura 3.6. Esquema del equipo del método de las 4 puntas.

El método de las 4 puntas consiste poner en contacto con la película 4 puntas, de las cuales 2 puntas mantienen un voltaje (V) y en las otras 2 puntas se mide la corriente eléctrica (I) que pasa sobre la película. Se varía la corriente eléctrica hasta provocar una diferencia de voltaje. Con esta diferencia de voltaje y la corriente eléctrica utilizada para provocar la diferencia de voltaje se obtiene la resistencia eléctrica, utilizando la ley de ohm ($R = V/I$). La resistencia eléctrica obtenida se multiplica por un factor de 4.532 para obtener una medida de resistencia independiente de la geometría de la película, esta medida se conoce como resistencia de hoja [44]. Para obtener la resistividad de las películas FTO, la cual es una característica intrínseca del material, se multiplica la resistencia de hoja por el espesor de la película [44].

Estas mediciones se realizaron en un equipo marca KEITHLEY modelo 2601A, el cual funcionó como la fuente para aplicar el voltaje y la corriente eléctrica, también este equipo fue el que mide la diferencia de voltaje. El voltaje utilizado fue de 10 V.

IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Efecto del agente complejante en películas SnO₂

4.1.1 Propiedades químicas de las soluciones precursoras SnO₂

Para efectos prácticos la variable de la relación molar de acetilacetona/Sn se nombrará como R_{acac} . La Figura 4.1 muestra los espectros FTIR de las soluciones precursoras en función de las relaciones molares $R_{acac} = 0, 2, 4, 6$ y 8 , estas muestras no contienen flúor. En los espectros se observa una banda ubicada alrededor de 3338 cm^{-1} la cual puede ser relacionada con el grupo OH en la solución, resultado de la gran cantidad de etanol en las soluciones [45]. La banda que aparece alrededor de 1770 cm^{-1} es atribuida al grupo carbonilo [46] asociado al complejante, acetilacetona (acac). La banda que aparece en 1620 cm^{-1} puede ser atribuida a la formación de un complejo entre el estaño y el grupo carbonilo (C-O-Sn), presente en la acetilacetona [46]. La banda que aparece alrededor de 635 cm^{-1} se atribuye a la vibración Sn-O [47].

Como es de esperarse, al incrementar la concentración de acetilacetona se incrementan la intensidad del grupo cetona. Además los espectros muestran que existen grupos funcionales en la solución precursora, lo que significa que existe materia orgánica en la solución, como remanentes del alcohol y de la acetilacetona. Dicha materia orgánica se eliminará durante la etapa de secado y sinterizado de las películas.

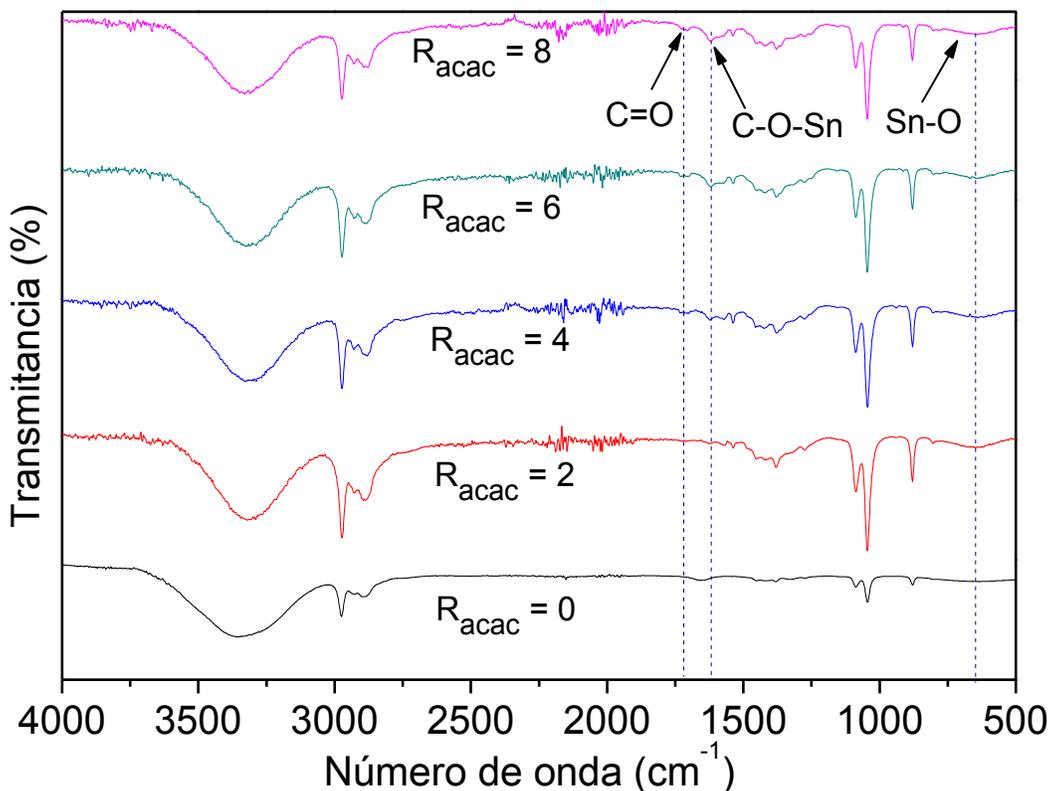


Figura 4.1. Espectro de infrarrojo de las soluciones precursoras SnO_2 con $R_{\text{acac}} = 0, 2, 4, 6$ y 8

4.1.2 Estructura de las películas de SnO_2

La Figura 4.2 muestra el efecto de la cantidad de acetilacetona (acac) en la estructura cristalina de las películas de SnO_2 con relaciones molares de $R_{\text{acac}} = 0, 2, 4, 6$ y 8 . Las cuales fueron sinterizadas a $600\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2 h en presencia de aire. Es importante señalar que la geometría utilizada para medir muestras en polvo, Bragg-Brentano, no se pudo utilizar para la medición de las películas delgadas, debido a que el espectro resultante contenía mayor información del sustrato de vidrio. Por lo que se optó por utilizar la geometría de haz rasante; los patrones DRX que se muestran a continuación son resultados de esta geometría.

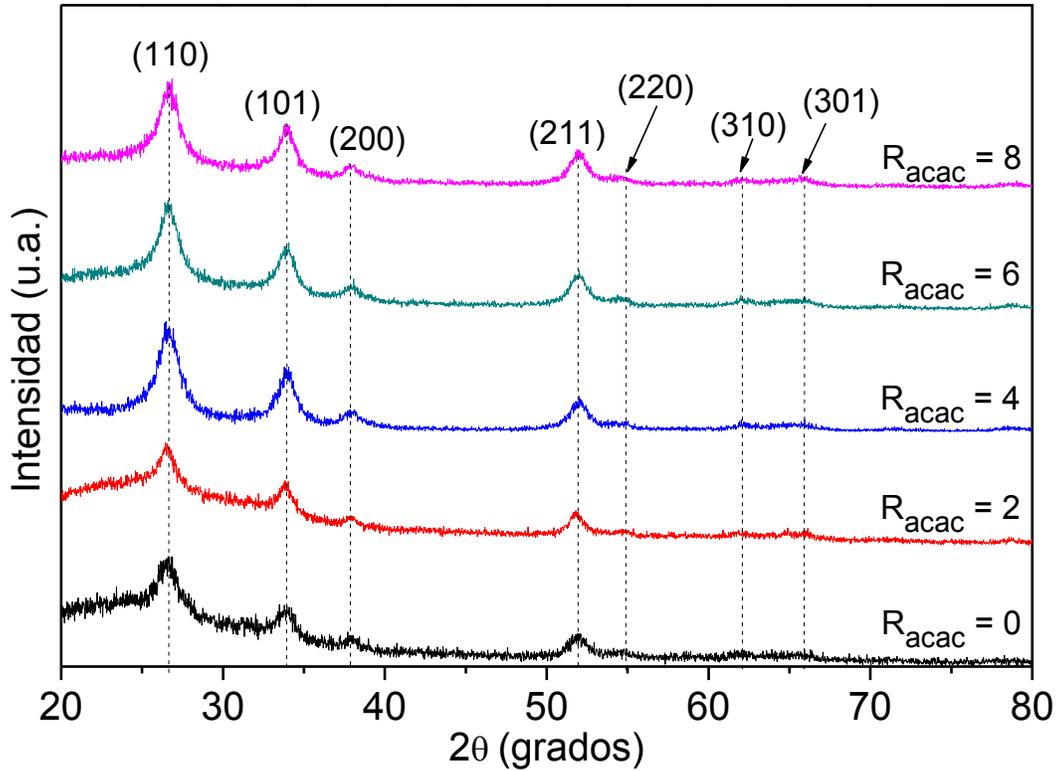


Figura 4.2. Difractogramas de películas SnO₂ en función de las relaciones molares $R_{acac} = 0, 2, 4, 6$ y 8 .

Todas las muestras presentan la estructura casiterita del SnO₂, según la carta JCPDS: 41-1445 [48]. En estos patrones DRX se puede observar que las reflexiones que aparecen son independientes de R_{acac} , esto es para todas las películas. Además comparando con la carta antes mencionada, se puede observar que las películas de SnO₂ no tienen una orientación preferencial, es decir su orientación es aleatoria, como la de una muestra en polvo.

Los resultados obtenidos indican que el contenido de acetilacetona, en las películas de SnO₂ sinterizadas a 600 °C durante 2 h, no influye en la orientación de las reflexiones de la estructura casiterita del SnO₂. Además se puede decir que la temperatura de sinterizado de 600 °C es suficiente para obtener SnO₂ en estado cristalino. Y la estructura cristalina que exhiben las películas es independientes de R_{acac} . Los análisis por DRX de las películas almacenadas durante varios meses,

indican que las películas mantienen la estructura casiterita, sugiriendo estabilidad química y estructural.

Para tener una idea del tamaño de cristal presente en las películas de SnO₂ se usó la reflexión (110), en la Ec. de Scherrer [49]:

$$D = \frac{0.9 \lambda}{\beta \cos \theta_B} \quad \text{Ec. (1)}$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X (1.5418 Å), θ_B es el ángulo de Bragg y β es el ancho del pico a la mitad de la intensidad máxima (FWHM, por sus siglas en inglés). La variación del valor de FWHM es inversamente proporcional al tamaño del cristal, es decir, el ensanchamiento del pico es mayor a medida que el tamaño de cristal es menor. En la Figura 4.3 se muestran los tamaños de cristal calculados usando el plano (110) en función del contenido de acetilacetona. Los resultados indican que el tamaño de cristal no varía significativamente con el contenido de acetilacetona (R_{acac}) en las películas SnO₂.

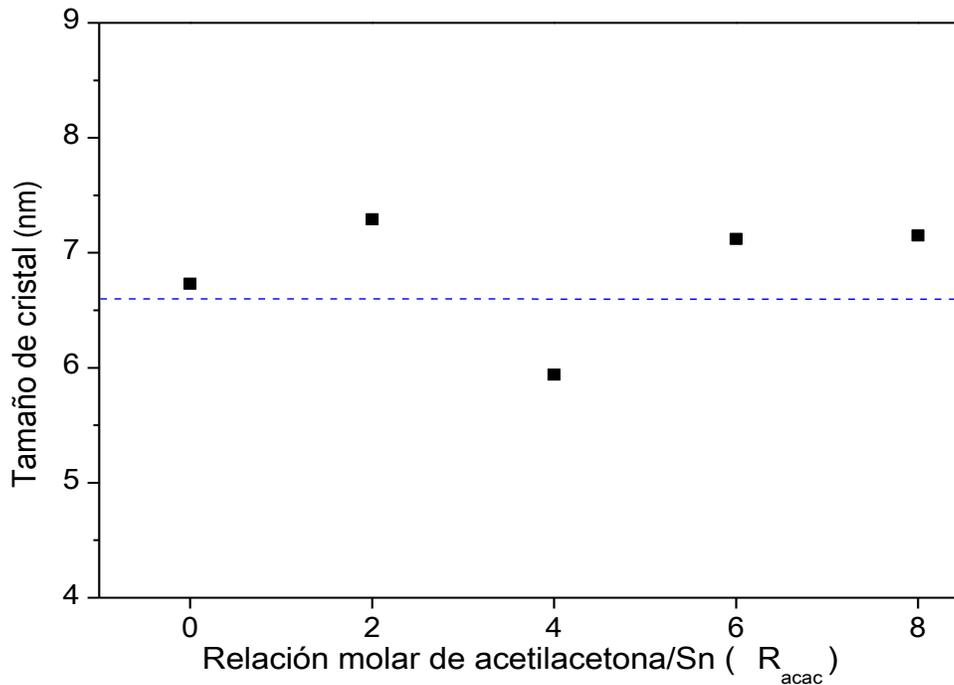


Figura 4.3. Tamaño de cristal de las películas SnO₂ en función de R_{acac} .

4.1.3 Propiedades ópticas de las películas SnO₂

En la Figura 4.4 se muestran el efecto de la concentración de acetilacetona en la transmitancia de las películas de SnO₂. Se observa que todas las películas poseen una transmitancia entre 85 y 90 % en la región del espectro visible (400 a 700 nm). El inserto de la Figura 4.4 muestra con mayor detalle los espectros de las películas con mayor transmitancia. A simple vista se puede apreciar que la película preparada con una relación molar de $R_{acac} = 6$, es la película que muestra un mayor porcentaje de transmitancia con respecto a las demás películas.

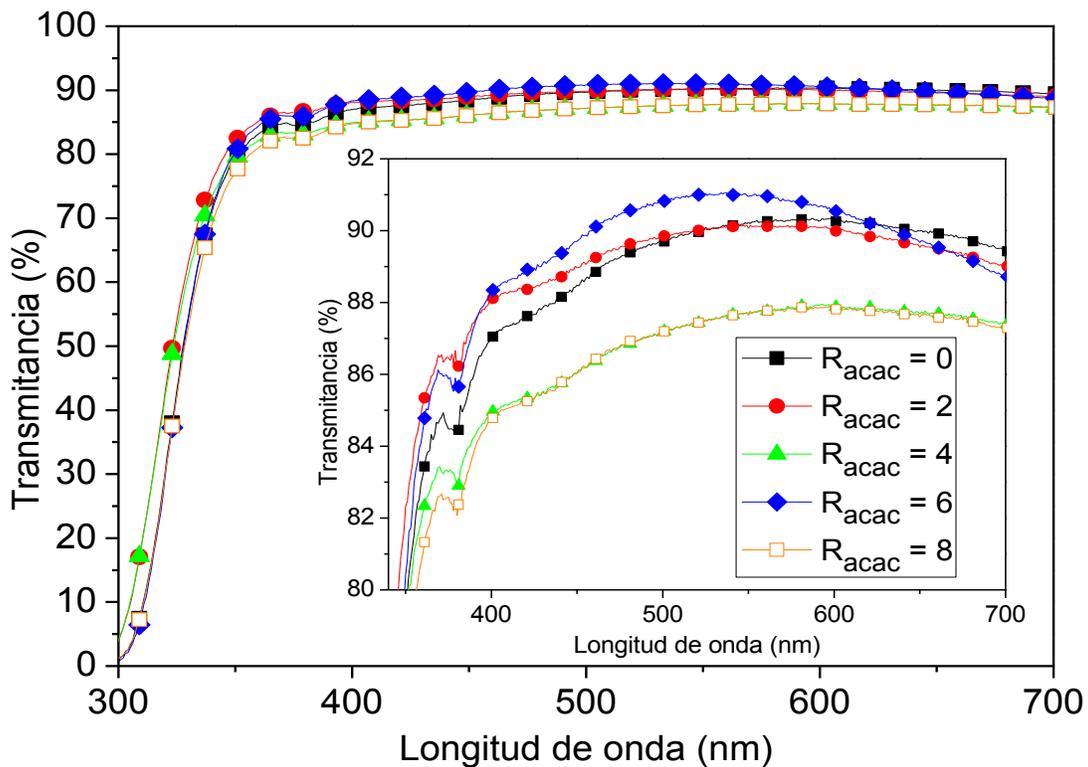


Figura. 4.4. Espectros UV-vis de las películas SnO₂ utilizando diferente R_{acac} .

Los tamaños de cristal que fueron calculados para las películas con diferente relación molar R_{acac} presentaron un tamaño de cristal similar, por lo que la variación en la transmitancia de las películas SnO₂ que se observa en la Figura 4.4

posiblemente no se deba a efectos estructurales, sino posiblemente a residuos carbonosos provenientes del complejante (acac), que pudieran actuar como dispersores de luz. Otra posibilidad es que la variación de la transmitancia se deba a algún efecto electrónico en las películas, el cual está asociado a una variación en la energía de banda prohibida.

En la Figura 4.5 se muestra la transmitancia promedio, en función del contenido de acetilacetona. Para estimar la transmitancia promedio se tomaron los valores de transmitancia en los valores de 400, 500, 600 y 700 nm, de cada muestra, se sumaron estos datos y se sacó un valor promedio, para obtener la transmitancia promedio [50]. La transmitancia promedio está por encima del 86 %, en todos los casos. Para las películas con $R_{acac} = 2$ y 6 se obtuvo una transmitancia superior al 89 %, de éstas películas la que tiene la mayor concentración de acetilacetona mostró una mejor transparencia en la región visible. Para la aplicación en celdas solares una transmitancia en la región del espectro visible superior a 85 % es deseable [51].

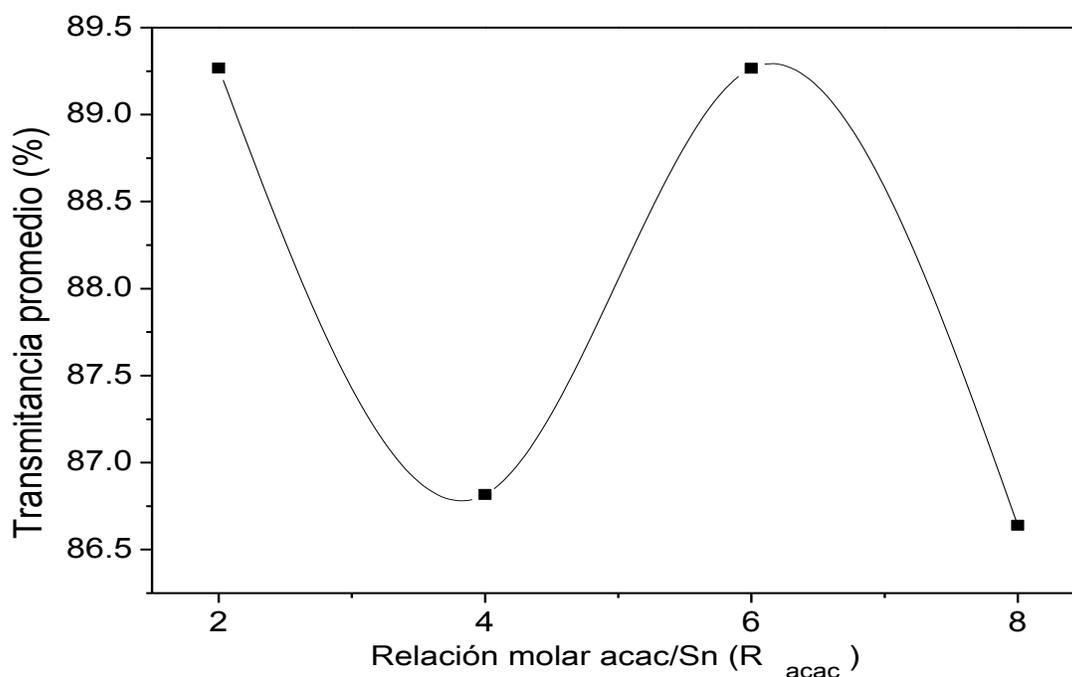


Figura 4.5. Promedio del porcentaje de transmitancia en la región del espectro visible de las películas SnO_2 con diferentes R_{acac} .

Debido a que el valor de la transmitancia promedio de las películas con relación molar de $R_{acac} = 2$ y 6 , es muy parecido, se necesita otra característica para seleccionar la mejor relación molar R_{acac} en las películas SnO_2 . Una característica deseable en estas películas es un valor lo más bajo posible de la energía de banda prohibida (diferencia energética entre la banda de valencia y la banda de conducción), debido a que esto contribuiría a una menor resistencia eléctrica en el material.

Para calcular la energía de banda prohibida (E_g) que exhiben las películas SnO_2 , se utilizó el modelo de Tauc (Tau gap) [52] en el cual se analiza el borde de absorción:

$$(\alpha hv) = (hv - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad \text{Ec. (2)}$$

donde α es el coeficiente de absorción y hv es la energía del fotón. El coeficiente de absorción se obtiene de la siguiente ecuación:

$$\alpha = \left(\frac{1}{t}\right) \ln\left(\frac{I_0}{I}\right) \quad \text{Ec. (3)}$$

donde t es el espesor de la película, I_0 es la intensidad del haz incidente e I es la intensidad del haz transmitido. El band gap óptico de las películas de SnO_2 fue determinado extrapolando la pendiente de las gráficas $(\alpha hv)^2$ contra (hv) [53]. En la Figura 4.6 se muestran el band gap óptico de las películas en función de la relación molar R_{acac} . Se observa que la película con menor band gap es la que posee una relación molar $R_{acac} = 4$. Esta misma película mostró la más baja transmitancia promedio. Mientras que la película de SnO_2 con $R_{acac} = 6$ presentó uno de los mejores valores en transmitancia promedio y un band gap un poco mayor a la película SnO_2 con $R_{acac} = 4$. Un valor bajo de band gap generalmente está asociado con una baja resistividad eléctrica, así como, un alto valor de transmitancia se asocia con una alta resistencia eléctrica. Desde el punto de vista de la teoría electromagnética, baja resistividad eléctrica y alta transparencia óptica son

propiedades mutuamente excluyentes, debido a que los fotones son altamente absorbidos por la elevada densidad de portadores de carga, causantes de baja resistividad eléctrica. Un material con alta resistividad poseerá pocos portadores de carga, en consecuencia tendrá poca absorción de fotones y será transparente [12]. En resumen, existe un compromiso entre alta transmitancia y baja resistividad eléctrica. En este estudio se eligieron las películas SnO₂ preparadas con $R_{acac} = 6$ para doparse con flúor debido a que poseen una buena transmitancia y a la vez un band gap con valor medio. Es posible que un dopante como el flúor disminuya la transparencia de las películas, debido a que se podrían incrementar los portadores de carga. Por lo que optar por la película más transparente con un band gap no tan alto es una buena opción para dopar.

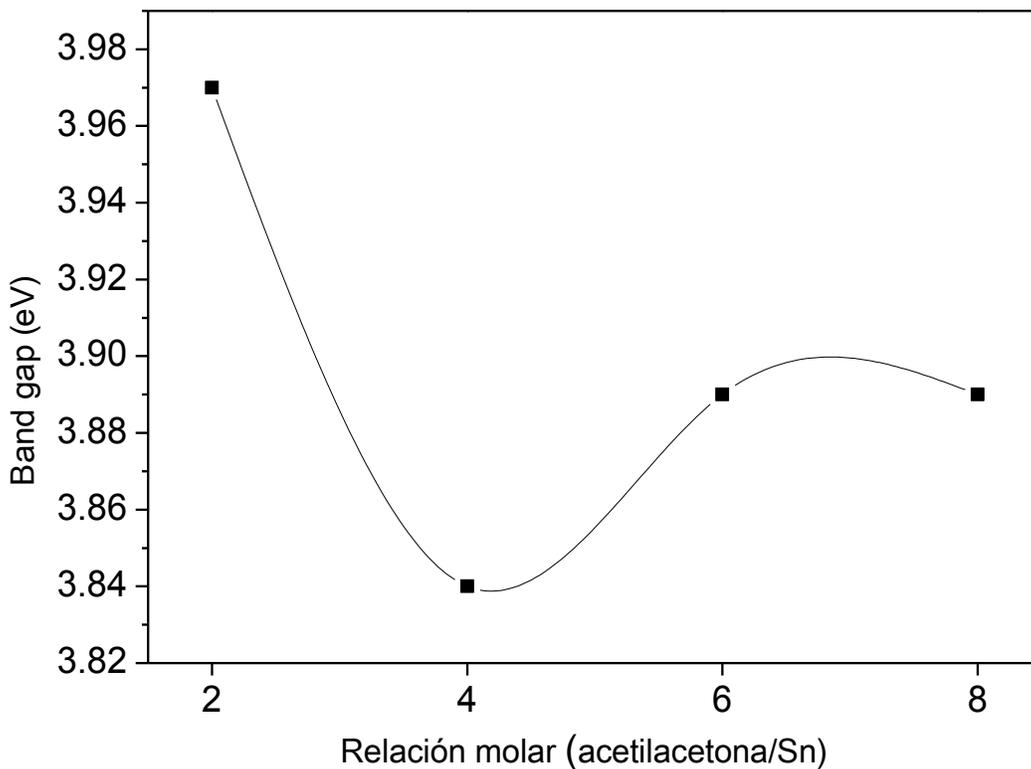


Figura 4.6. Band gaps obtenidos de las películas SnO₂ con distinto R_{acac} .

4.2 Preparación de películas FTO

4.2.1 Propiedades químicas de las soluciones precursoras FTO

En la Figura 4.7 se muestran los espectros de FTIR de las soluciones precursoras de FTO con $R_{\text{acac}} = 6$, en función de la concentración de flúor, C_F , ($C_F = 2, 4, 6, 8, 10, 20$ y 30 %at respecto a Sn en SnO_2). Se puede observar que el incremento en C_F no muestra un cambio notorio en los espectros. Las bandas atribuidas al enlace del estaño con acetilacetona (1620 cm^{-1}) y la correspondiente del grupo cetona (1770 cm^{-1}) [46], permanecen inalterables. Esto sugiere que la adición del NH_4F no afecta el acomplejamiento del estaño con la acetilacetona.

Una de las razones por las que no se observaron señales asociadas a NH_4F en la solución precursora, puede ser las bajas concentraciones de flúor empleadas en las soluciones y el límite de detección del equipo FTIR. Ya que la solución con la mayor concentración de flúor ($C_F = 30$ %at), presenta una concentración de flúor de 0.23% en peso. Y la técnica FTIR puede detectar a partir de 1% en peso de la especie a analizar. Es decir, la concentración de flúor es demasiado pequeña para ser detectada por el equipo.

La banda asociada a la vibración Sn-F se ubica en el intervalo en 484 cm^{-1} [54]. El intervalo de medición que se utilizó no es el adecuado para observar la vibración Sn-F en las muestras preparadas para este estudio.

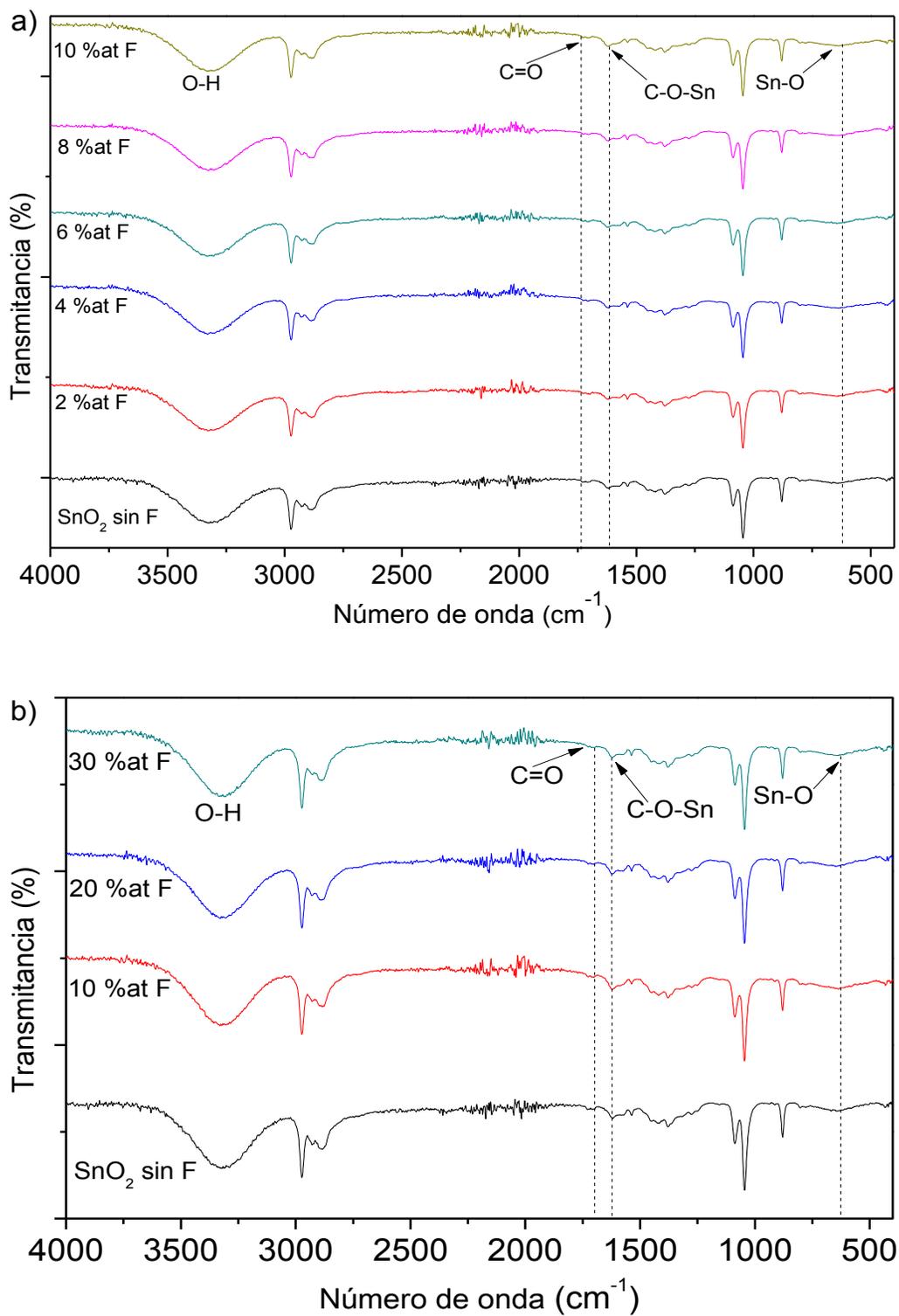


Figura 4.7. Espectros de FTIR de las soluciones precursoras FTO a) usando de 2, 4, 6, 8 y 10 %at de flúor y b) usando de 10, 20 y 30 %at de flúor.

4.2.2 Estructura y morfología de las películas FTO

En la Figura 4.8 se muestran los patrones de DRX obtenidos con la geometría de haz rasante (ángulo de incidencia = 0.5°) de las películas SnO₂ preparadas con C_F = 2, 4, 6, 8, 10, 20 y 30 %at, R_{acac} = 6, sinterizadas a 600 °C durante 2h.

Se observa que en todas las películas se mantiene la fase casiterita (JCPDS: 41-1445) [48], aún en altas concentraciones de flúor. Además se observa que no hay presencia de alguna otra fase, como SnF₂ o SnO [6,54], las cuales podrían impactar las propiedades ópticas y eléctricas. Lo anterior sugiere que las condiciones con las que fueron preparadas las películas de SnO₂ son apropiadas.

Se analizaron los patrones de DRX de la Figura 4.8 para encontrar evidencia del efecto de la incorporación del flúor en la estructura del SnO₂. Se puso especial atención al plano (110), debido a que es el que presenta mayor intensidad. En la Figura 4.9 se muestran las posiciones angulares del plano (110) en función de la concentración de flúor (C_F).

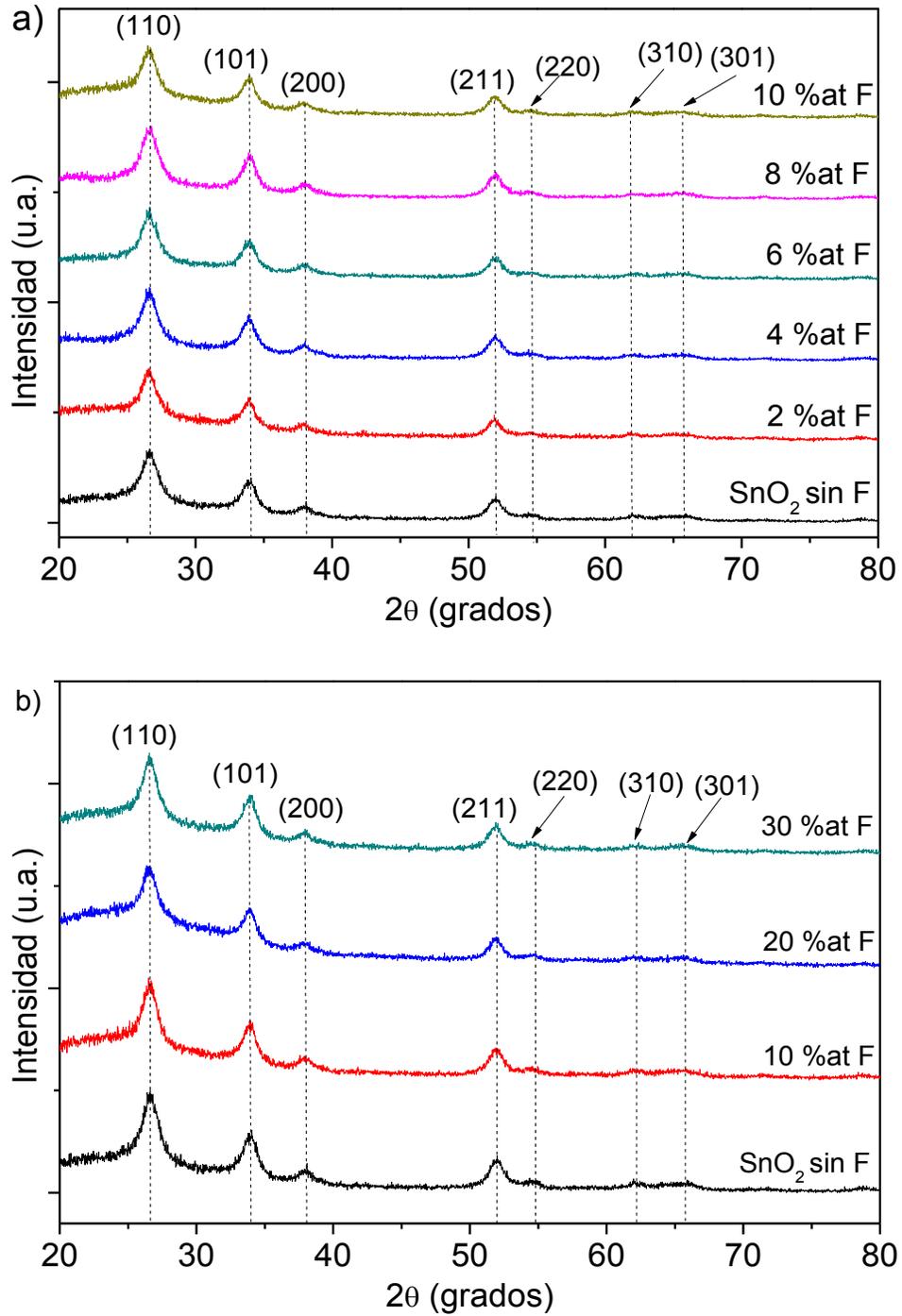


Figura 4.8. Difractogramas de las películas SnO₂ con concentraciones de flúor de a) 2-10 %at y b) de 10-30 %at.

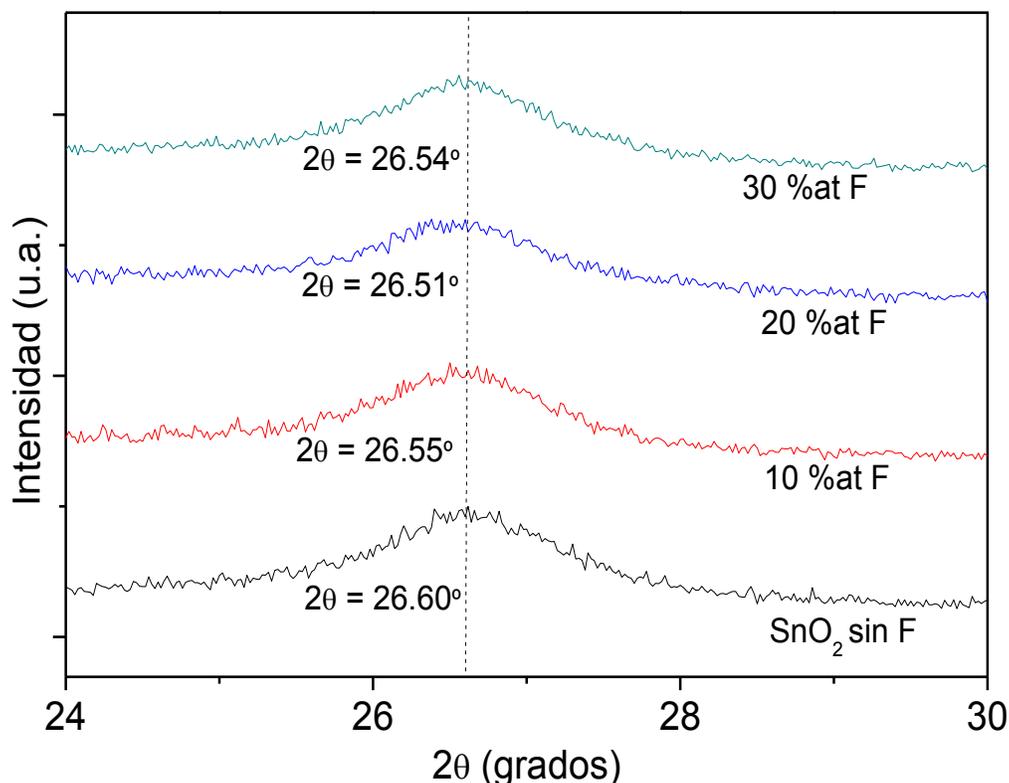


Figura 4.9. Aumento en el difractograma de las películas SnO₂ con C_F = 10, 20 y 30 %at en la reflexión correspondiente al plano (110).

En las películas SnO₂ preparadas con C_F = 2, 4, 6 y 8 %at no se observa una variación significativa (mayor a 0.02 °) en la posición angular del plano (110). Para encontrar el centro de la reflexión del plano (110) se utilizaron aproximaciones del tipo gaussiana y Pearson VII sobre esta reflexión, ya que estas aproximaciones fueron las que presentaron el mejor ajuste (>0.95). El error experimental entre mediciones es aproximadamente de 0.007 °, este error se determinó midiendo una sola muestra en diferentes ocasiones, repitiendo el proceso para varias muestras.

Las posiciones angulares del plano (110) que se muestra en la Figura 4.9 indican un ligero desplazamiento en función de la adición de flúor, el cual es mayor que el error que se genera entre mediciones. Este desplazamiento, aunque pequeño, sugiere la incorporación del flúor en la estructura cristalina del SnO₂. Lo cual es indicativo de que las películas SnO₂ están dopadas con flúor, es decir, se están

formando películas de FTO. Ya que el radio iónico del oxígeno ($R_{O^{2-}} = 1.32 \text{ \AA}$) es muy cercano al del flúor ($R_{F^-} = 1.33 \text{ \AA}$) [55], es muy probable que el flúor sustituya al oxígeno en la red cristalina, como se propone en la literatura [55,56]. El mayor desplazamiento para el plano (110) se observa en la película FTO preparada con $C_F = 20 \text{ \%at}$.

A partir de la reflexión del plano (110) se calculó el tamaño de cristal utilizando la ecuación de Scherrer [49]. La Figura 4.10 muestra el tamaño de cristal en función de la concentración de flúor (C_F) en las películas FTO.

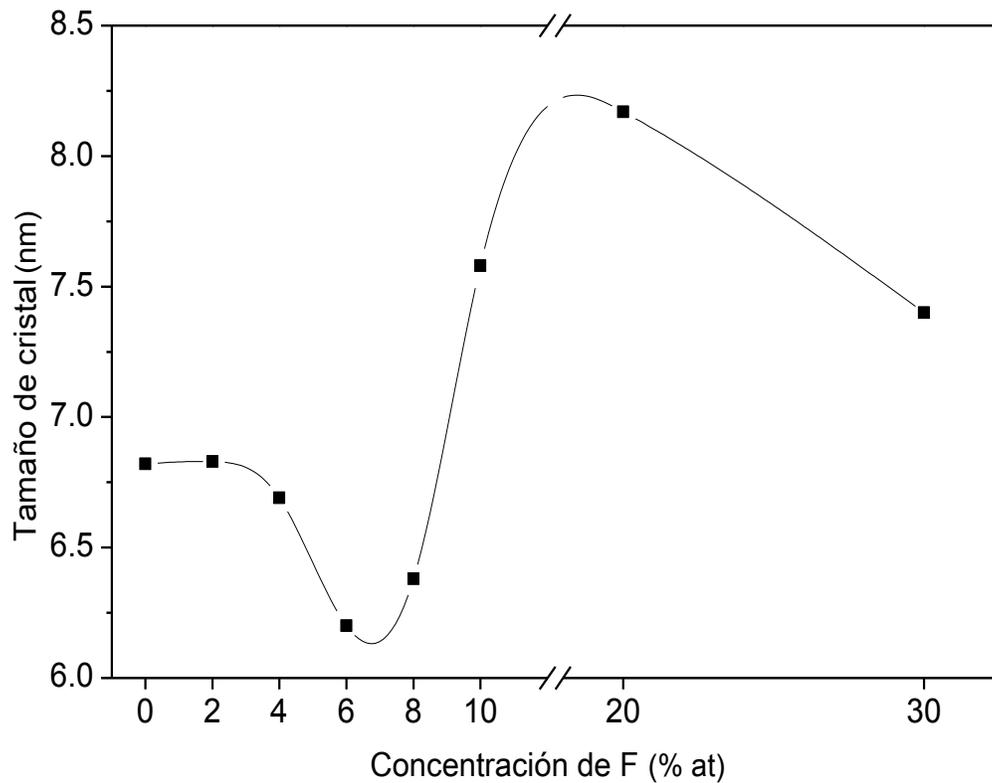


Figura 4.10. Tamaño de cristal de las películas FTO en función de C_F .

Se puede observar que la variación del tamaño de cristal en las películas FTO es muy pequeña (oscila entre los 2 nm). Esta pequeña variación sugiere que las

condiciones bajo las cuales las películas fueron preparadas garantizan la estabilidad estructural del SnO₂. Estos resultados muestran que se pueden obtener películas FTO con buena estabilidad estructural mediante el método Sol-Gel Spin-Coating.

La Figura 4.11 muestra las imágenes de MEB de las películas SnO₂ y FTO preparadas con CF = 2, 6, 10, 20 y 30 %at. Se puede observar una morfología superficial similar en todas las muestras, la cual consiste de aglomerados entre 20 y 25 nm. Las partículas primarias que forman estos aglomerados son menores a 10 nm, lo cual es consistente con el tamaño de cristal calculado por la Ec. de Scherrer. Las películas no presentan fracturas, ni algún otro defecto observable a las ampliaciones que se reportan, indicando que las películas son uniformes.

De acuerdo a lo anterior, el incremento de la concentración de flúor (C_F) en las películas FTO tampoco influye en el tipo de morfología que presentan estas películas, ni en el tamaño de los aglomerados.

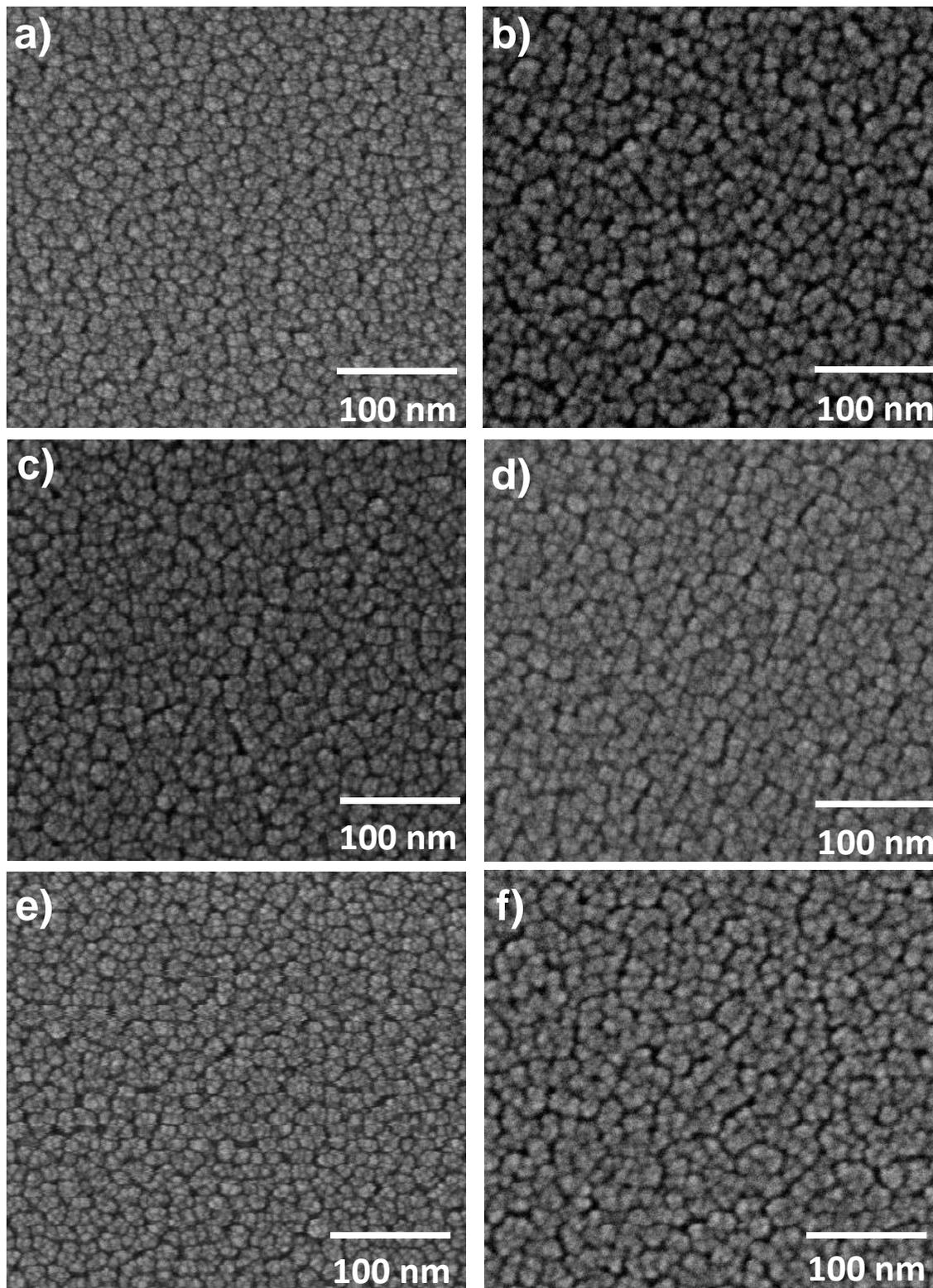


Figura 4.11. Imágenes de MEB de las películas de SnO₂: a) 0 %at y FTO con C_F: b) 2 %at, c) 6 %at, d) 10 %at, e) 20 %at y f) 30 %at.

4.2.3 Evaluación de propiedades ópticas y eléctricas de las películas FTO

La Figura 4.12 muestra los espectros de transmitancia de las películas FTO con diferentes C_F . Se observa que todas las películas FTO poseen una transmitancia en la región del espectro visible superior al 88 %. También se puede observar que las películas FTO con menor transmitancia son las que presentan $C_F = 20$ y 30 %at, esto se comprobará al obtener la transmitancia promedio.

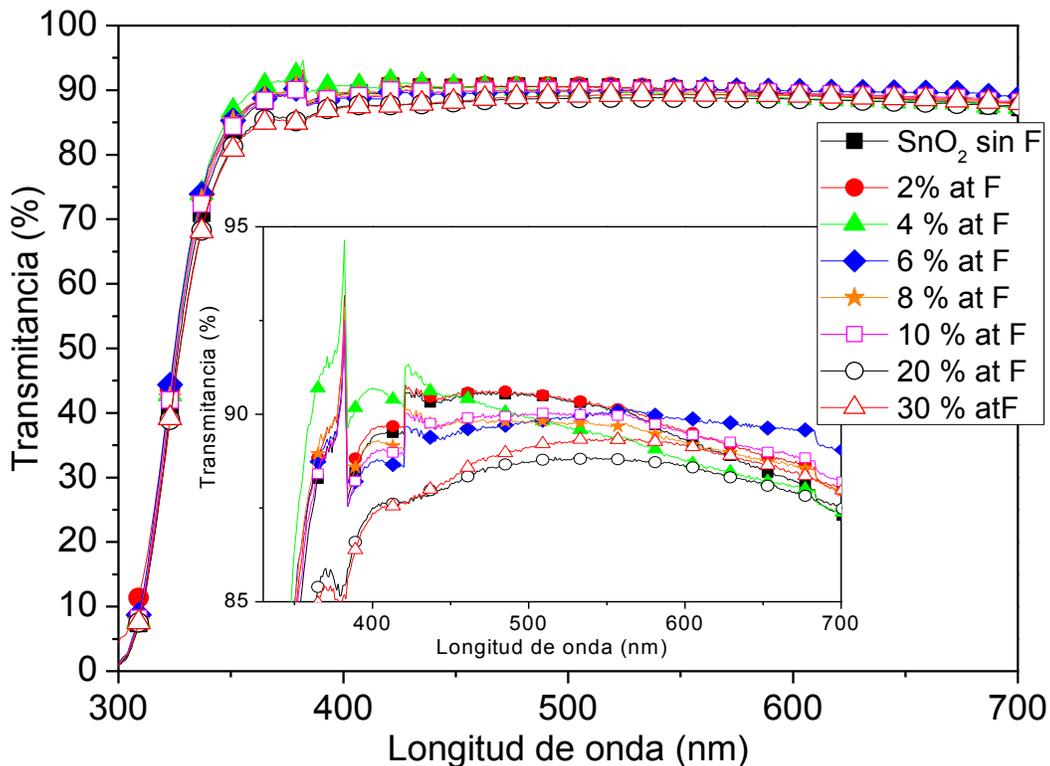


Figura 4.12. Espectros UV-vis de las películas SnO_2 y FTO con C_F .

La Figura 4.13 muestra la transmitancia promedio de las películas SnO_2 y FTO preparadas con $C_F = 2, 4, 6, 8, 10, 20$ y 30 %at. Las películas con $C_F = 20$ y 30 %at presentan la transmitancia promedio más baja (88 %). Tal vez esto se deba a un incremento en la concentración de portadores de carga en el material en con el cual

disminuyen las propiedades ópticas [12]. Las demás películas FTO con $C_F = 2, 4, 6, 8$ y 10 %at mostraron transmitancia superior al 89% .

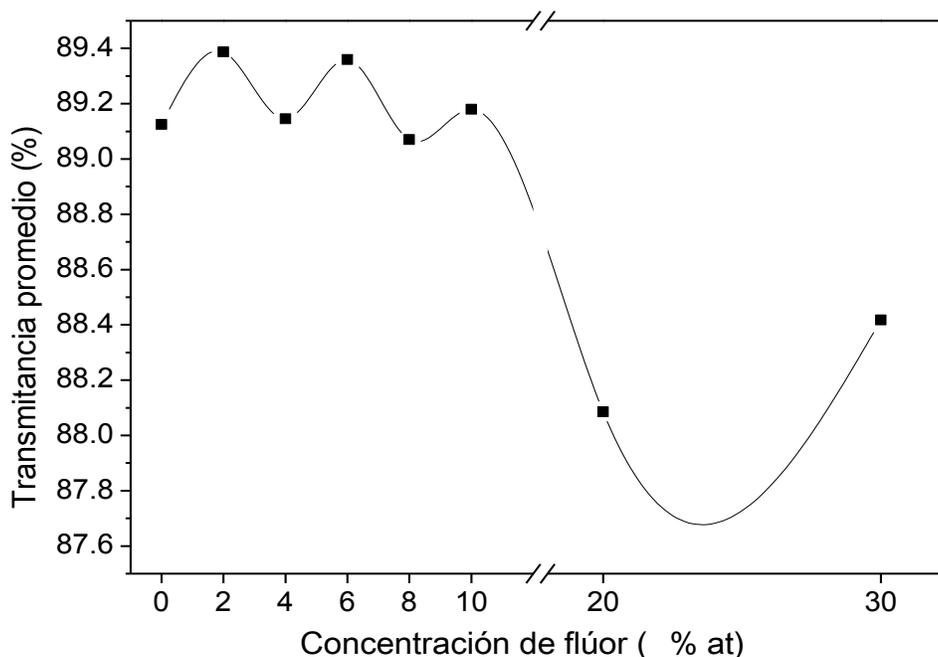


Figura 4.13. Promedio del porcentaje de transmitancia en la región del espectro visible de las películas SnO_2 y FTO con diferentes C_F .

Ya que la relación de acetilacetona/Sn (R_{acac}) se mantiene constante y no hay una variación significativa en el tamaño de cristal de las películas FTO, la variación de la transmitancia promedio se puede deber a algún efecto electrónico causado por la concentración de flúor (C_F) en las películas. Esto es coherente con los resultados obtenidos en DRX que sugiere la introducción del flúor en la red cristalina del SnO_2 .

La Figura 4.14 muestra los resultados del cálculo del band gap para las películas de SnO_2 y FTO con $C_F = 2, 4, 6, 8, 10, 20$ y 30 %at. Esta figura revela que hay una variación del band gap de acuerdo al cambio de concentración del flúor en las películas FTO. Las películas con $C_F = 10, 20$ y 30 %at, presentan una tendencia en la variación del band gap similar a la que presenta la variación de la transmitancia

promedio, que se muestra en la Figura 4.13. Esto soporta la idea de que la variación de la transmitancia promedio se debe al efecto electrónico que tiene la adición de flúor en las películas de FTO.

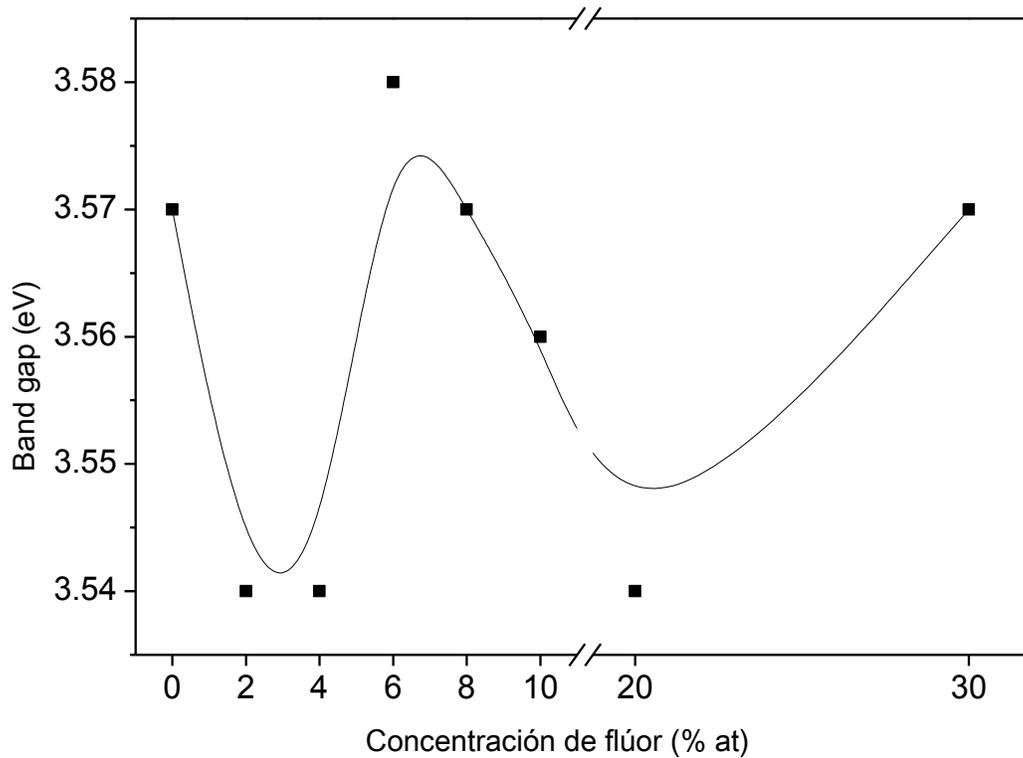


Figura 4.14. Band gap de las películas SnO₂ y FTO con C_F = 2, 4, 6, 8, 10, 20 y 30 %at.

Estos efectos pueden estar relacionados a un cambio de niveles en los estados electrónicos entre la banda de valencia y la banda de conducción, conocido como efecto Burstein-Moss [57], el cual es un cambio en el band gap por efecto de la variación de la concentración de los portadores de carga.

En la Figura 4.15 se muestra la resistividad eléctrica de las películas FTO en función de la C_F. Existe una tendencia a aumentar la resistividad conforme se incrementa la C_F de 6 a 10 %at, este incremento en la resistividad eléctrica es de tan solo un orden de magnitud. Al incrementar la C_F de 10 a 20 %at se ve una disminución en la resistividad eléctrica, obteniéndose un valor de $2.14 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, el valor más bajo

obtenido en esta serie de películas FTO. Esta misma película con $C_F = 20\%$ at fue la que presentó el mayor desplazamiento de la reflexión asociada al plano (110) que se mostró en la Figura 4.9.

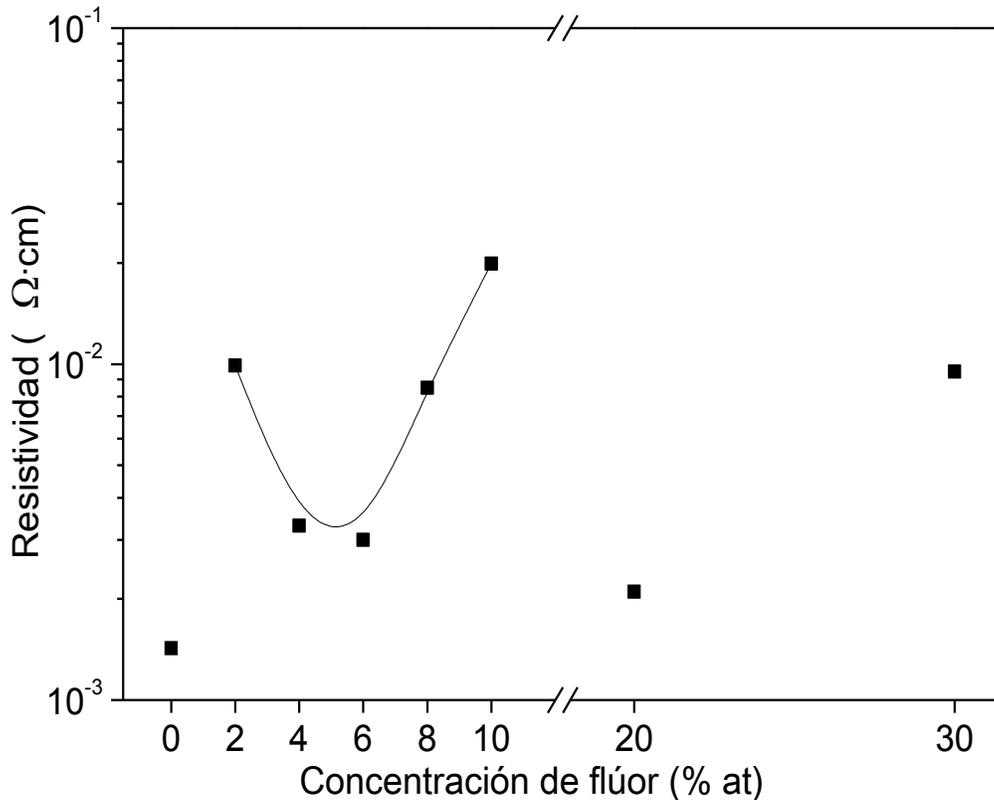


Figura 4.15. Resistividad eléctrica de las películas de SnO₂ y FTO en función de la C_F .

También esta misma película mostró tener uno de los menores valores en band gap (3.54 eV), el cual se mostró en la Figura 4.14. Estos resultados podrían ser evidencia de que la mayor concentración que se puede agregar de flúor al óxido de estaño sin sacrificar las propiedades eléctricas es de 20 %at. En estos valores se podría contar con la mayor cantidad de portadores de carga, lo que explicaría los valores bajos de resistividad y band gap [58].

4.3 Películas FTO preparadas sin acetilacetona

4.3.1 Estructura y morfología de las películas FTO sin acetilacetona

En la Figura 4.16 se muestran los patrones de DRX de las películas sin acetilacetona de SnO₂ y FTO con C_F = 2, 10 y 20 %at. Se observa que todas las películas mantienen la misma estructura cristalina, la cual se ha reportado desde el primer patrón de DRX (Figura 4.2) obtenido en este trabajo. Esto es, la única fase cristalina, que se obtiene bajo las condiciones de preparación de las películas es la fase casiterita independientemente de la adición del agente complejante o del dopante (C_F < 30 %at).

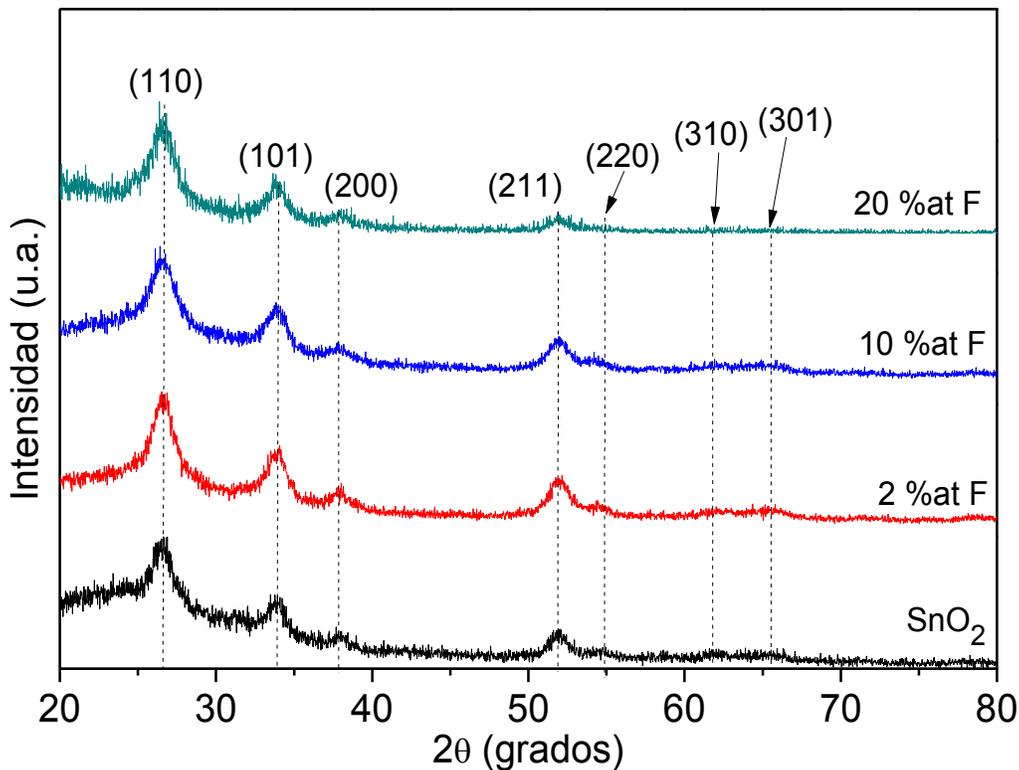


Figura 4.16. Difractogramas de las películas de SnO₂ sin acetilacetona y con diferentes concentraciones de flúor.

La Figura 4.17 muestra las posiciones angulares de las reflexiones asociadas al plano (110) de las películas de SnO₂ y FTO en función de C_F, preparadas sin acetilacetona (R_{acac} = 0). En esta serie de películas también se observa un ligero desplazamiento en las posiciones angulares del plano (110) en función de C_F. Las posiciones angulares presentan la misma tendencia que se observó en las películas FTO preparadas con R_{acac} = 6 y C_F = 10 y 20 %at (Figura 4.9); un ligero desplazamiento hacia ángulos menores. Lo que sustenta la formación de películas FTO, aún con R_{acac} = 0. Esto sugiere que podrían prepararse películas de FTO por Sol-Gel Spin-Coating sin la adición de acetilacetona y no sufrirían ningún cambio en su estructura cristalina.

La variación del tamaño de cristal en función de la concentración de flúor en las películas de FTO sin acetilacetona se muestra en la Figura 4.18.

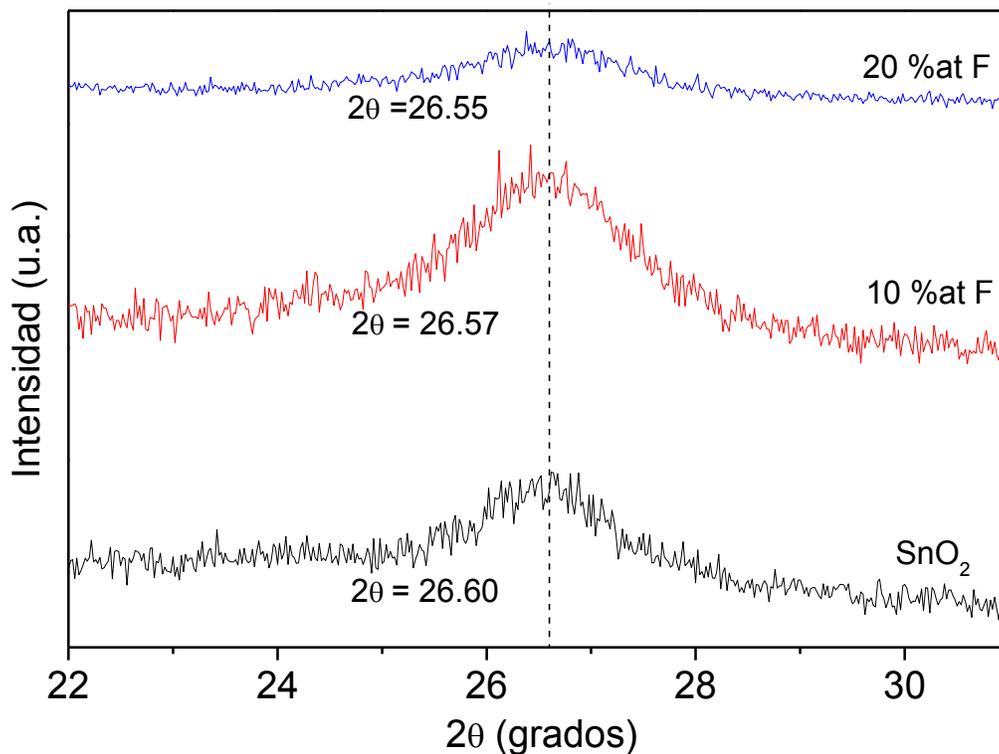


Figura 4.17. Desplazamiento del pico asociado al plano (110) de las películas SnO₂ con R_{acac} = 0 y FTO con R_{acac} = 0 y C_F = 10 y 20 %at.

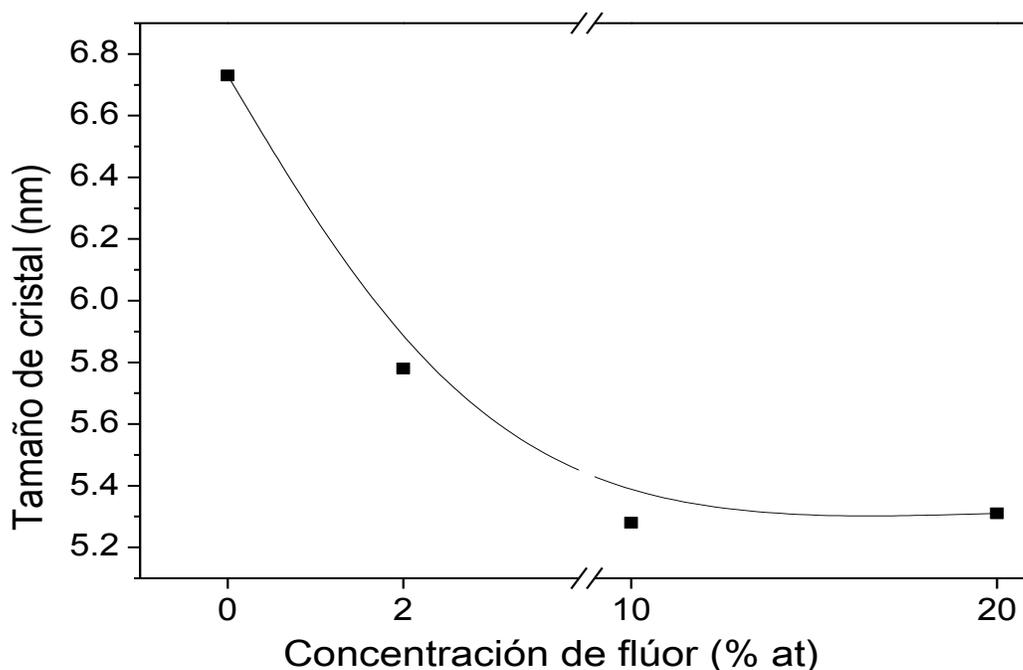


Figura 4.18. Tamaño de cristal de las películas sin acetilacetona de SnO₂ y FTO en función de la concentración de flúor.

A pesar que se observa una tendencia a la disminución, la variación del tamaño de cristal no supera los 2 nm. Estos datos no son suficientes para confirmar una relación entre la C_F y el tamaño de cristal en las películas FTO preparadas con $R_{acac} = 0$.

La Figura 4.19 muestra las imágenes de MEB de la morfología superficial de las películas FTO preparadas con (a) $R_{acac} = 6$, $C_F = 10$ %at y (b) $R_{acac} = 6$, $C_F = 20$ %at, (c) $R_{acac} = 0$, $C_F = 10$ %at y (d) $R_{acac} = 0$, $C_F = 20$ %at.

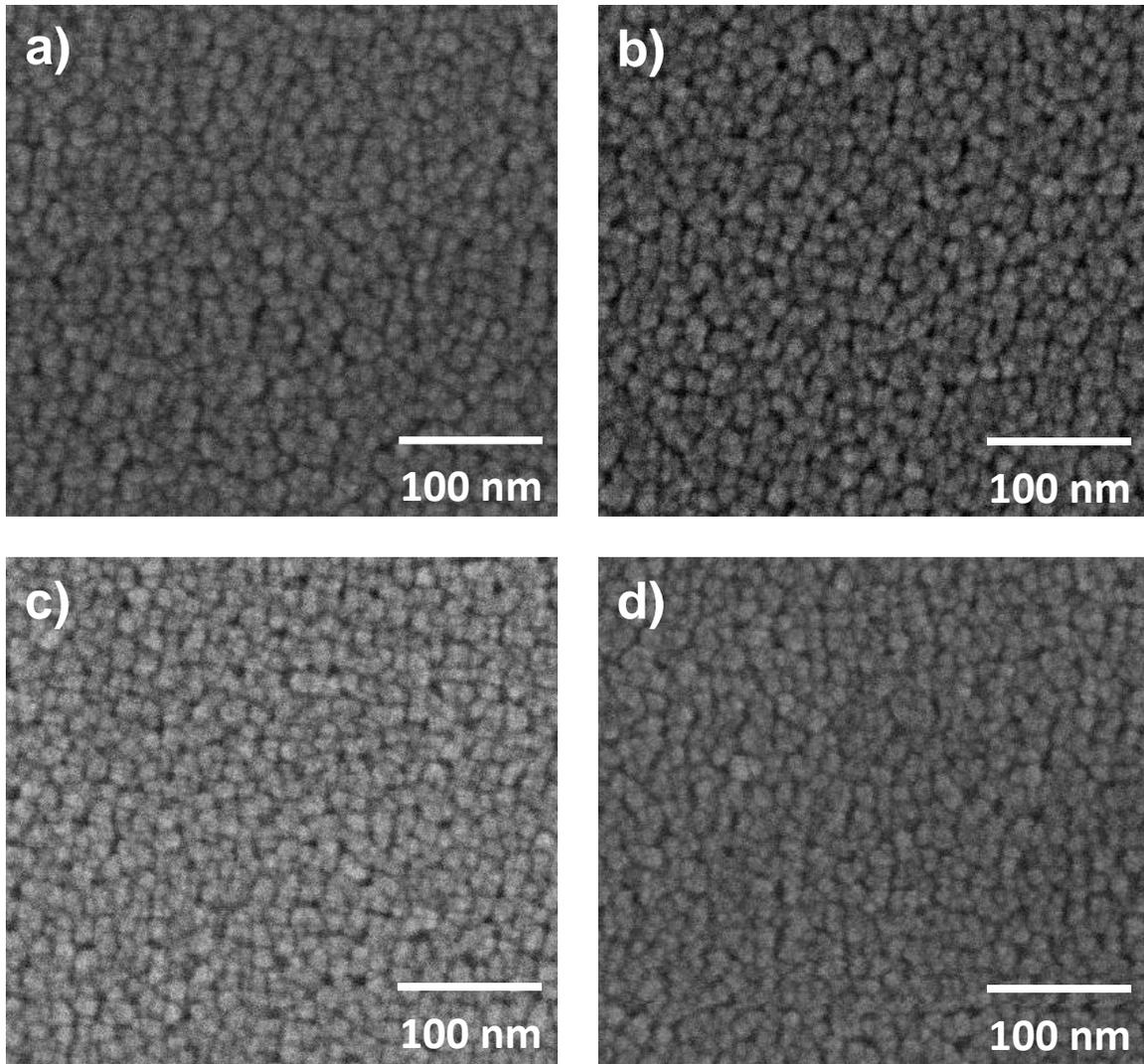


Figura 4.19. Imágenes de MEB de la morfología superficial de las películas FTO preparadas con (a) $R_{acac} = 6$, $C_F = 10\%at$ y (b) $R_{acac} = 6$, $C_F = 20\%at$, (c) $R_{acac} = 0$, $C_F = 10\%at$ y (d) $R_{acac} = 0$, $C_F = 20\%at$.

Como se observa en la Figura 4.19, adicionar o no acetilacetona en la preparación de las películas FTO no tiene impacto significativo en su morfología superficial. Estos resultados indican que pueden prepararse películas de FTO por Sol-Gel Spin-Coating con estabilidad morfológica y cristalina.

4.3.2 Propiedades ópticas y eléctricas de las películas FTO sin acetilacetona

La Figura 4.20 muestra los espectros UV-vis de las películas FTO preparadas con $R_{\text{acac}} = 0$ y $C_F = 2, 4, 6, 8, 10$ y 20 %at. Bajo estas condiciones de preparación se observa un incremento de la transmitancia. Particularmente, las películas FTO con $C_F = 2, 4, 6$ y 10 , muestran una transmitancia superior al 90 % en la región del espectro visible. Por otra parte se observa que las películas FTO con $C_F = 8$ y 20 %at presentan la menor transmitancia (menor al 88 %).

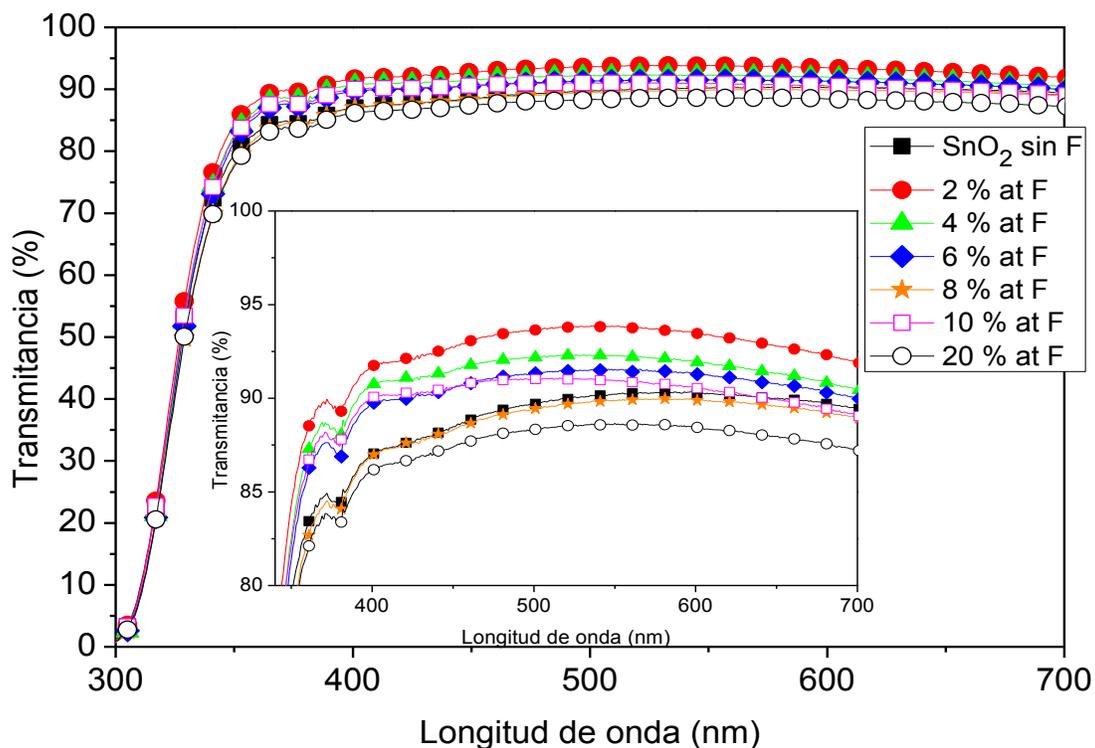


Figura 4.20. Espectros UV-vis de las películas sin acetilacetona de SnO₂ y FTO con $C_F = 2, 4, 6, 8, 10, 20$ y 30 %at.

Se calculó la transmitancia promedio en la región del espectro visible como se describió para las películas SnO₂.

La Figura 4.21 muestra la transmitancia promedio en la región del espectro visible, para las películas SnO₂ y FTO preparadas sin acetilacetona y con C_F = 2, 4, 6, 8, 10 y 20 %at. En la mayoría de las películas la adición de flúor promueve el incremento de la transmitancia promedio sugiriendo la incorporación del flúor en la red cristalina del SnO₂. Se puede observar en esta gráfica que la película que mostró la mayor transmitancia (92.8 %) fue la película FTO con C_F = 2 %at. Mientras que la película FTO con C_F = 20 %at presenta la menor transmitancia promedio (~87.5 %). Aun el valor más bajo en transmitancia de las películas FTO preparadas en este trabajo es un valor competitivo comparado con la transmitancia de los TCO's comerciales, como el ITO, que presenta una transmitancia promedio de 85%.

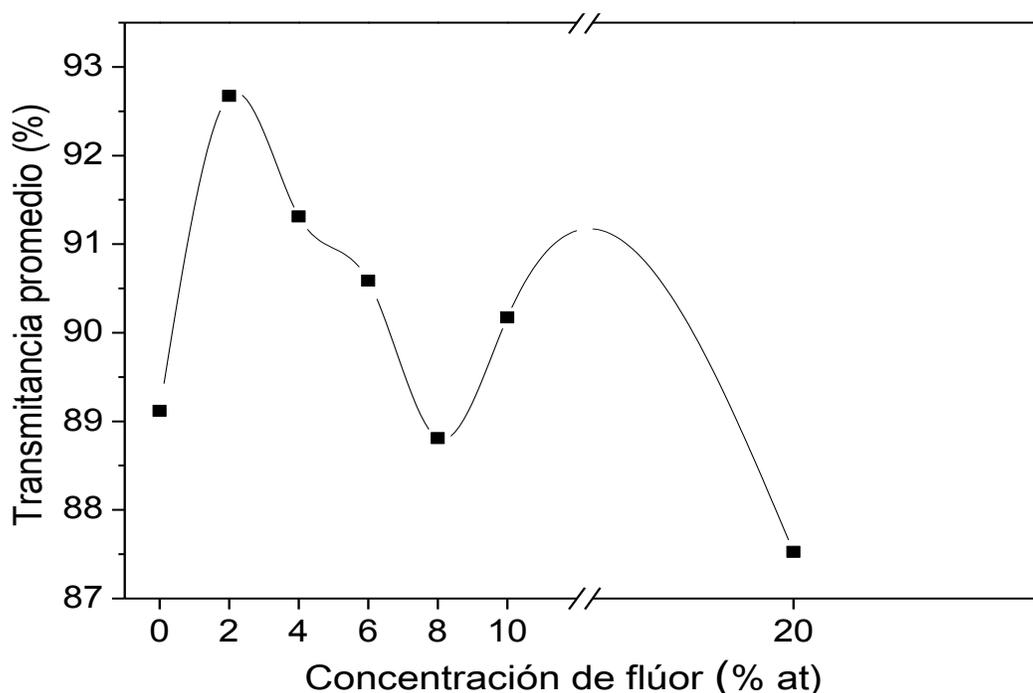


Figura 4.21. Transmitancia promedio en la región del espectro visible para las películas sin acetilacetona SnO₂ y FTO con diferentes concentraciones de flúor.

Se observa que al no agregar acetilacetona a las películas FTO, se pueden obtener valores mayores de transmitancia como en el caso de la película FTO con $R_{acac} = 6$ y $C_F = 2$ %at, la cual presenta un valor de 89.4 % (Figura 4.13). La película FTO con

$R_{acac} = 0$ y $C_F = 2$ %at muestra un valor de 92.6 %, lo que mejora la transparencia de la película, sin modificar su estructura, como se observa en las Figuras 4.8 y 4.16.

4.3.3 Propiedades eléctricas de las películas FTO sin acetilacetona

La Figura 4.22 muestra los valores de resistividad de las películas sin acetilacetona de SnO_2 y FTO con $C_F = 2, 4, 6, 8, 10, 20$ y 30 %at. Se puede observar que la resistividad disminuye al incrementar C_F de 0 a 4 %at. La película FTO preparada con $R_{acac} = 0$ y $C_F = 4$ %at exhibió el menor valor de resistividad eléctrica ($1.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$). Por lo que el no agregar acetilacetona a las películas de FTO no sólo mejora la transparencia de ellas, sino que también mejora sus propiedades eléctricas. En el caso de las películas FTO preparadas con $C_F = 8, 10$ y 20 %at se observa que la resistividad aumenta, por lo que no tiene caso incrementar C_F más de 8 %at en las películas FTO.

En el intervalo C_F de 2 a 6 %at se observó un mayor efecto de la concentración de flúor en la transmitancia de las películas FTO (Figura 4.21).

En cuanto al efecto de agregar o no acetilacetona a las películas FTO, se observa que al omitir la adición de acetilacetona la mayoría de las películas FTO presentan una menor resistividad eléctrica, esto se puede comprobar observando las Figuras 4.15 y 4.22.

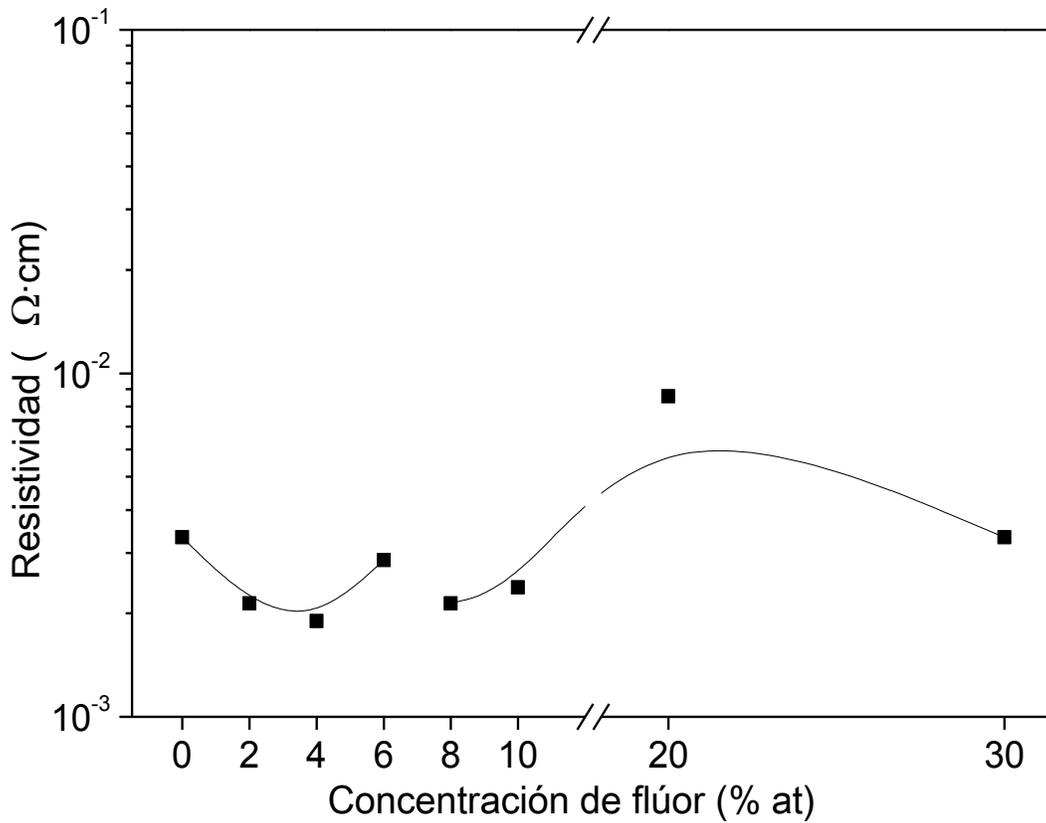


Figura 4.22. Resistividad eléctrica de las películas sin acetilacetona SnO₂ y FTO en función de C_F.

En resumen las películas FTO preparadas sin acetilacetona y con C_F = 4 %at presentan las mejores propiedades ópticas y eléctricas en este trabajo (transmitancia promedio mayor al 91% y una resistividad de $1.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$). Además se encontró que las películas FTO preparadas con R_{acac} = 6 y C_F = 20 %at aunque presentan una resistividad de $2.13 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$, exhiben una transmitancia promedio de 88 %. Por lo que la adición de R_{acac} = 6 en las películas FTO parece no favorecer sus propiedades ópticas y eléctricas.

4.3.4 Composición de las películas FTO con relación molar de acetilacetona/Sn = 0 y 6

La Figura 4.23 muestra el espectro XPS de los niveles 3d del Sn en las películas FTO preparadas con: (a) $R_{acac} = 0$ y $C_F = 4$, (b) $R_{acac} = 0$ y $C_F = 20$, (c) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 6$ y (d) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 20$. En esta figura se observan señales en 495 y 486.5 eV, las cuales corresponden a los orbitales Sn 3d_{3/2} y Sn 3d_{5/2}, respectivamente [59], sugiriendo que el estaño en las películas FTO existe en su estado de oxidación tetravalente (Sn⁺⁴) [60]. Las señales para el estado de oxidación divalente del estaño (Sn⁺²) se encuentra en 496.4 y 485.23 eV [61,62]. Ya que no encontré evidencia de la existencia de estaño divalente (Sn⁺²). Se puede decir que todo el estaño en las películas FTO se encuentran en estado de oxidación +4. Lo cual es consistente con los resultados obtenidos por DRX, ya que sólo se encontró presencia de la fase casiterita (SnO₂). Por otra parte, se puede observar que la variación de C_F y R_{acac} no afecta el estado de oxidación del estaño.

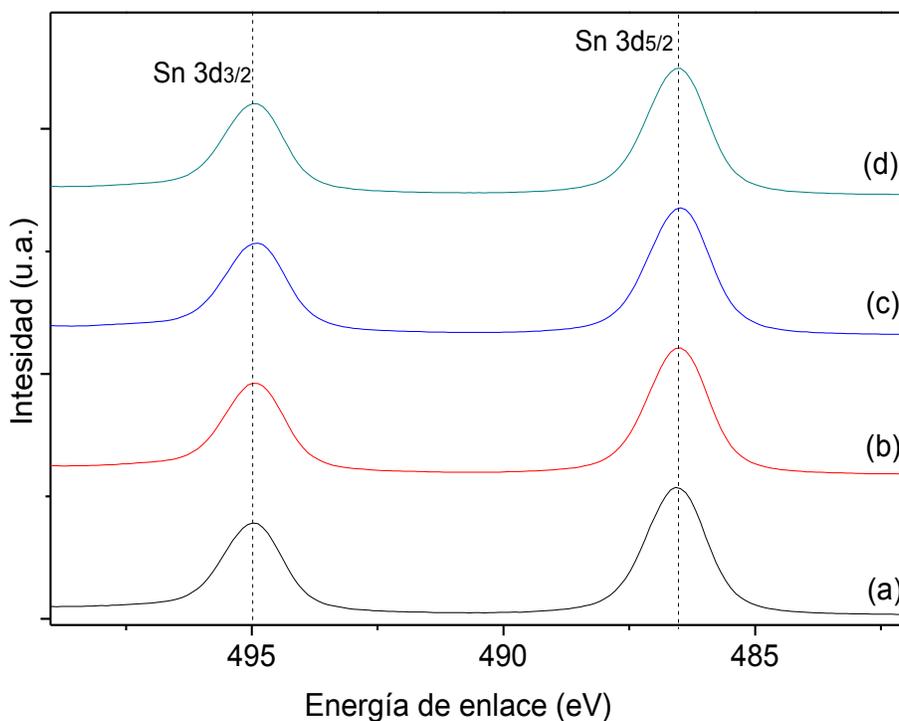


Figura 4.23. Espectros XPS de los niveles 3d del Sn en las películas FTO preparadas con: (a) $R_{acac} = 0$ y $C_F = 4$, (b) $R_{acac} = 0$ y $C_F = 20$, (c) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 6$ y (d) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 20$.

La Figura 4.24 muestra el análisis del espectro XPS de la señal 3d del Sn de las películas de las películas FTO preparadas con $R_{acac} = 6$ y $C_F = 4$, $R_{acac} = 6$ y $C_F = 20$, $R_{acac} = 0$ y $C_F = 4$, y $R_{acac} = 0$ y $C_F = 20$. Se observa que la mayor contribución de las señales del espectro XPS analizado son del Sn^{+4} . Este análisis reveló la existencia de Sn^0 (estaño metálico) y la incorporación del flúor con el estaño (SnF_2), como lo reporta la literatura [63]. Lo cual es evidencia de que existe flúor asociado al estaño, y no como un remanente.

La presencia de Sn^0 en las películas FTO posiblemente se deba al efecto que tiene el incorporar flúor a la estructura cristalina del SnO_2 , ya que el flúor al sustituir al oxígeno podría estar ocasionando un desequilibrio en la estructura del SnO_2 , por lo que la manera que tiene esta estructura de alcanzar el equilibrio es liberando Sn^0 . Esta explicación resulta atractiva, debido a que no existen condiciones para reducir el estaño en la preparación de las películas FTO.

Las variables R_{acac} y C_F impactan en la formación de SnF_2 , ya que las películas FTO con $R_{acac} = 6$ exhiben una mayor concentración de este compuesto. Mientras que las películas FTO con $R_{acac} = 0$ exhiben una menor concentración de SnF_2 . Las películas FTO con $C_F = 20\%$ muestran la mayor concentración de SnF_2 . Por lo que la adición de acetilacetona (agente complejante) ayuda a incorporar al flúor con el estaño.

La Tabla 4.1 resume los porcentajes de las especies de Sn de acuerdo al análisis anterior.

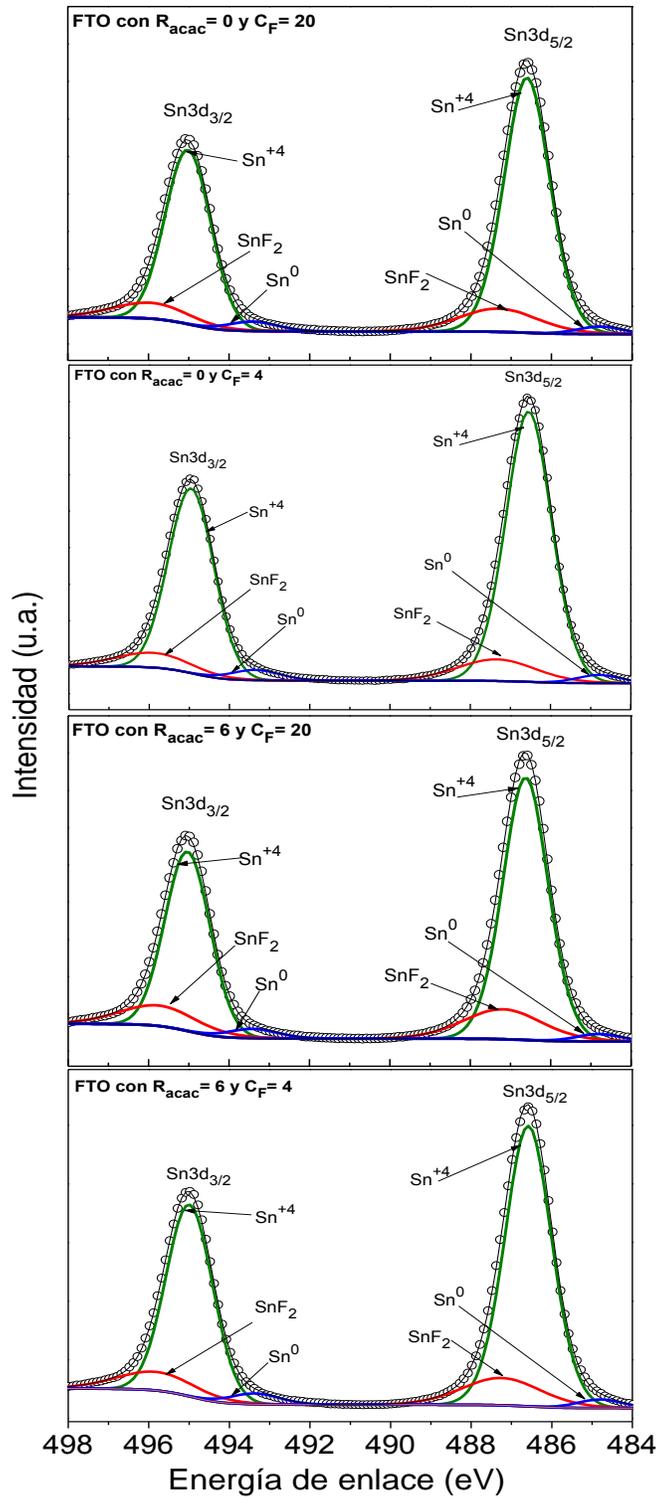


Figura 4.24. Análisis del espectro XPS de la señal 3d del Sn de las películas FTO preparadas con $R_{acac} = 6$ y $C_F = 4$, $R_{acac} = 6$ y $C_F = 20$, $R_{acac} = 0$ y $C_F = 4$, y $R_{acac} = 0$ y $C_F = 20$.

La Tabla 4.1 resumen los porcentajes de las especies de Sn de acuerdo al análisis anterior.

Tabla 4.1. Análisis composicional (porcentaje en peso) de los niveles 3d del Sn en películas FTO

Especie química	FTO con $R_{acac} = 0$ y $C_F = 4$	FTO con $R_{acac} = 0$ y $C_F = 20$	FTO con $R_{acac} = 6$ y $C_F = 4$	FTO con $R_{acac} = 6$ y $C_F = 20$
Sn (IV)	85.7	84.35	83.77	81.56
SnF₂	11.81	13.26	13.81	16.2
Sn⁰	2.49	2.39	2.42	2.24

La Figura 4.25 muestra el espectro obtenido XPS del nivel 1s del O en las películas FTO preparadas con: (a) $R_{acac} = 0$ y $C_F = 4$, (b) $R_{acac} = 0$ y $C_F = 20$, (c) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 6$ y (d) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 20$. La señal asociada al nivel O1s se encuentra en la posición 530.4 eV, lo cual es consistente con lo reportado en la literatura [59-64], para el oxígeno presente en la red cristalina del SnO₂ [60]. Al analizar la señal O1s no se encontró evidencia de algún desplazamiento, ensanchamiento u otra variación. Lo que podría sugerir que la variación de C_F y R_{acac} no promueve la formación de otro compuesto diferente al SnO₂ en las películas FTO.

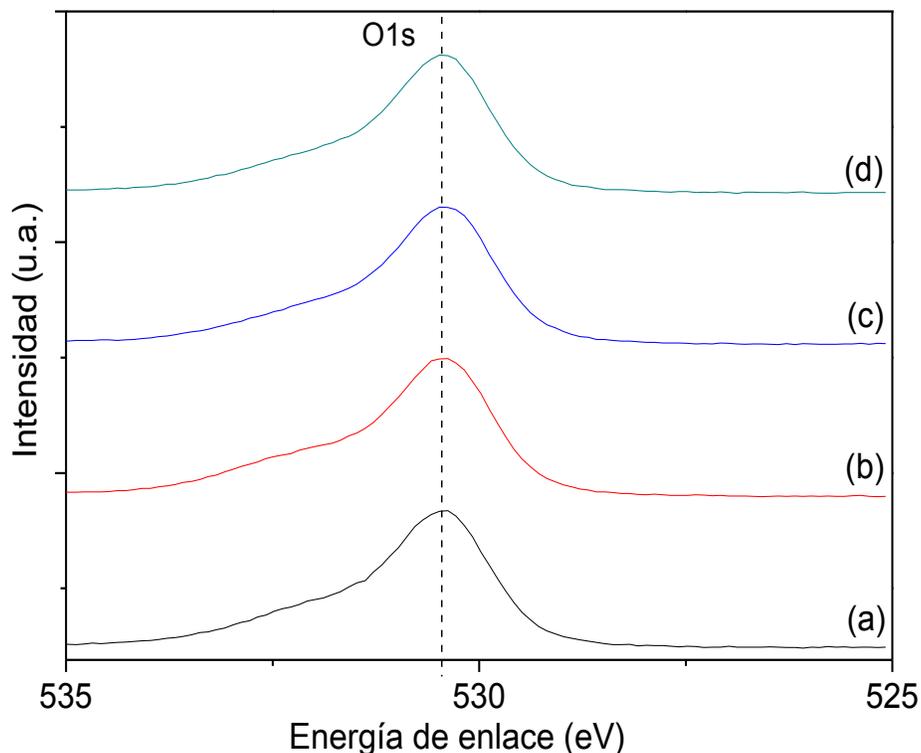


Figura 4.25. Espectros XPS del nivel 1s del O en las películas FTO preparadas con: (a) $R_{acac} = 0$ y $C_F = 4$, (b) $R_{acac} = 0$ y $C_F = 20$, (c) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 6$ y (d) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 20$.

La Figura 4.26 muestra los espectro XPS del nivel 1s de F en las películas FTO preparadas con: (a) $R_{acac} = 0$ y $C_F = 4$, (b) $R_{acac} = 0$ y $C_F = 20$, (c) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 6$ y (d) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 20$. Se analizó la región 695-680 eV, en donde se ha reportado que se encuentra la señal atribuida al orbital F1s (684.4 eV) [64]. Se puede observar que la señal es de muy baja intensidad. Este resultado puede estar influenciado por la naturaleza del análisis XPS, ya que es una técnica superficial y además por el límite de detección del equipo, el cual es por arriba del 0.1% en peso. El análisis semicuantitativo de los espectros XPS reveló un contenido de flúor de 0.13 % en peso. Por otro lado, los resultados DRX sugieren la presencia de flúor en la estructura cristalina de SnO_2 , y aún en contenidos tan bajos, el flúor origina el pequeño desplazamiento de las reflexiones observado en las Figuras 4.9 y 4.17.

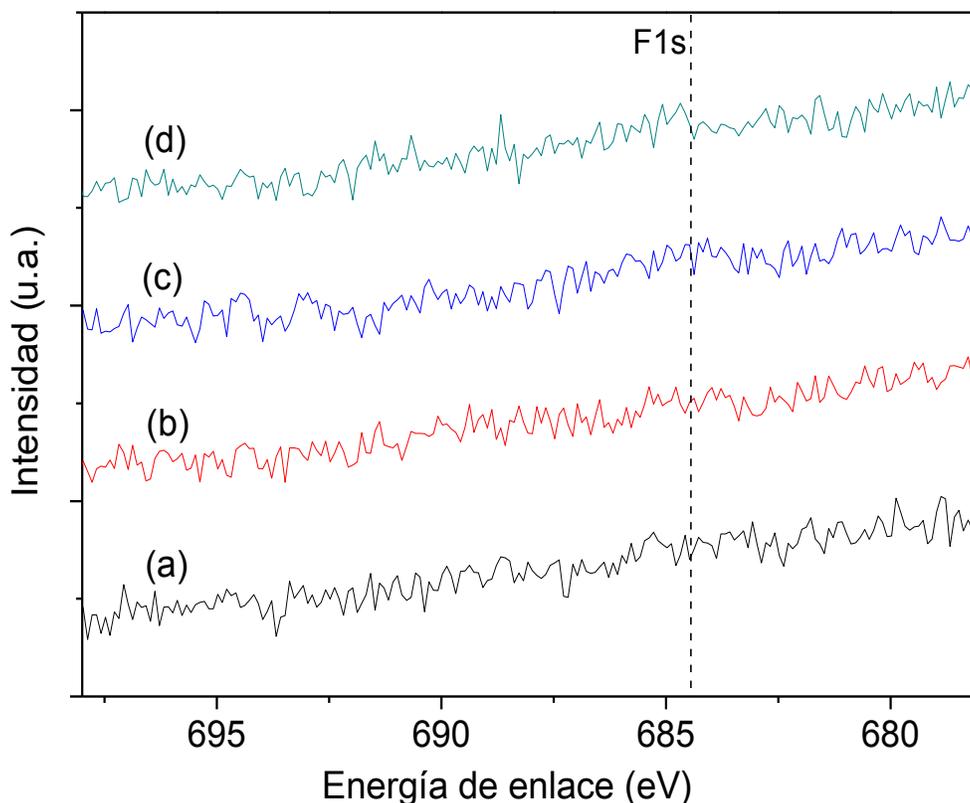


Figura 4.26. Espectros XPS en el nivel 1s de F en las películas FTO preparadas con: (a) $R_{acac} = 0$ y $C_F = 4$, (b) $R_{acac} = 0$ y $C_F = 20$, (c) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 6$ y (d) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 20$.

Una forma clara de ver el efecto que tiene el flúor en las películas FTO es obteniendo la banda de valencia por XPS. Debido a que la banda de valencia es más sensible a la incorporación de dopantes. La Figura 4.27 muestra el espectro de la banda de valencia del estaño de las películas FTO preparadas con (a) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 0$, (b) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 4\%$, (c) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 20\%$, (d) $R_{acac} = 0$ y $C_F = 4\%$ y (e) $R_{acac} = 0$ y $C_F = 20\%$. En esta figura se observa que la película SnO_2 preparada con $R_{acac} = 6$ y $C_F = 0$ posee una menor pendiente con respecto a las películas FTO preparadas con $C_F = 4$ y 20% , y con $R_{acac} = 0$ y 6 . Este cambio de la pendiente es atribuido a la incorporación de dopantes, en nuestro caso, flúor [65].

El espectro de la banda de valencia del estaño es similar en forma, en todas las películas FTO. Indicando nuevamente que el estado de oxidación predominante del estaño es +4.

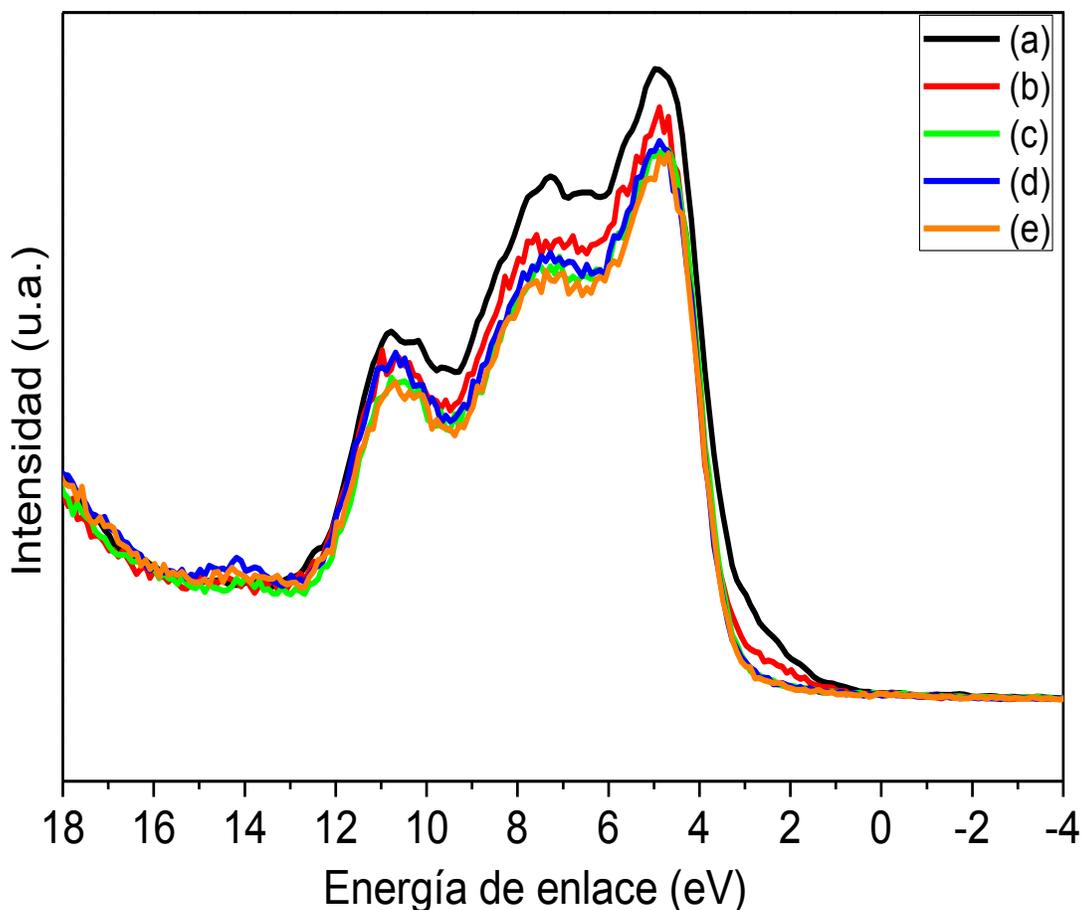


Figura 4.27. Espectro de la banda de valencia del estaño de las películas FTO preparadas con (a) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 0$, (b) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 4\%$, (c) $R_{acac} = 6$ y $C_F = 20\%$, (d) $R_{acac} = 0$ y $C_F = 4\%$ y (e) $R_{acac} = 0$ y $C_F = 20\%$.

El valor de la pendiente del espectro de banda de valencia se le conoce como la máxima banda de valencia (E_v). Este valor indica los cambios que ha tenido la banda de valencia por incorporar dopantes.

En la Figura 4.28 se muestra la obtención del valor E_v para la película SnO_2 con $R_{acac} = 6$ y $C_F = 0$. En donde se gráficán dos líneas, una siguiendo la pendiente y otra con respecto el eje de las x, hasta llegar a una intercepción, el valor que tenga esta intercepción (con respecto x), será el valor de la E_v [65,66]. De esta forma se calcularon los valores E_v para el resto de las películas FTO.

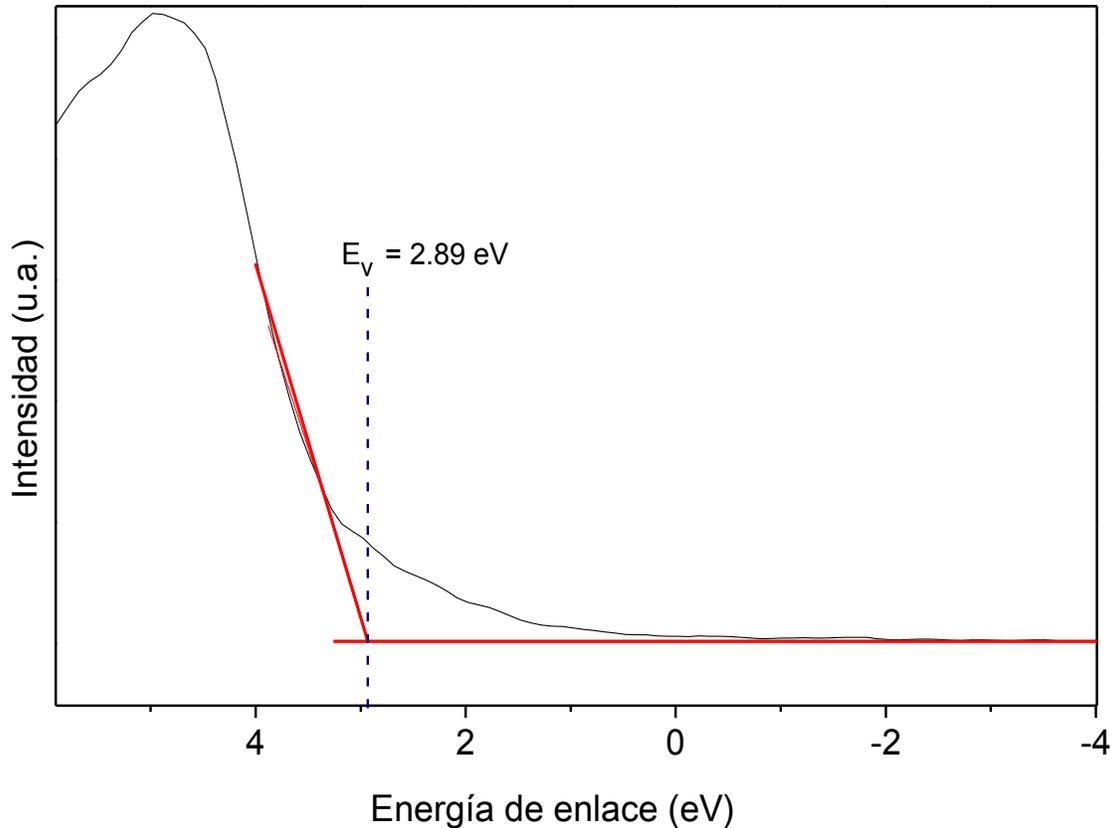


Figura 4.28. Obtención del valor E_v para la película SnO_2 con $R_{\text{acac}} = 6$ y $C_F = 0$.

La Tabla 4.2 muestra los valores del máximo de la banda de valencia (E_v) en las películas FTO. La película SnO_2 preparada con $R_{\text{acac}} = 6$ y $C_F = 0$, óxido de estaño sin dopar, presenta un valor de $E_v = 2.89$ eV. Por lo que este valor es intrínseco del SnO_2 . Se puede observar que en las películas FTO preparadas con $C_F = 4\%$ exhiben un mayor valor de E_v , lo que sugiere que hay un efecto en la banda de valencia al incorporar el flúor. Las películas FTO preparadas con $C_F = 20\%$ exhibieron el mayor valor de E_v , con respecto las películas preparadas con $C_F = 4\%$. Por lo que se puede asegurar que existe la presencia del flúor en las películas FTO, su concentración es tan baja que no se puede cuantificar sólo el contenido del flúor, sólo se puede cuantificar la presencia del flúor asociado al estaño o el efecto que causa la incorporación del flúor en la banda de valencia del SnO_2 .

Tabla 4.2. Valores del máximo de la banda de valencia en las películas FTO.

Muestra	E_v (eV)
SnO₂ con $R_{acac} = 6$ y $C_F = 0$	2.89
FTO con $R_{acac} = 6$ y $C_F = 4\%$	2.93
FTO con $R_{acac} = 6$ y $C_F = 20\%$	3.18
FTO con $R_{acac} = 0$ y $C_F = 4\%$	3.32
FTO con $R_{acac} = 0$ y $C_F = 20\%$	3.21

V. CONCLUSIONES

- ✓ Por el método Sol-Gel Spin-Coating es posible preparar películas uniformes y estables de óxido de estaño y FTO, constituidas exclusivamente por una sola fase (casiterita).
- ✓ En este estudio se obtuvieron películas FTO que exhiben transmitancia superior al 89 % manteniendo la resistividad en el orden de $10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$. En particular:
 - las películas FTO preparadas con $C_F = 2\% \text{at}$, y $R_{\text{acac}} = 0$, exhiben una transmitancia promedio en la región del espectro visible 92.6 % y mantuvieron una resistividad de $2.14 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$.
 - las películas FTO preparadas con $C_F = 4\% \text{at}$, y $R_{\text{acac}} = 0$, exhiben una resistividad eléctrica de $1.9 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ y mantienen una buena transmitancia promedio (91.31%).
- ✓ En estudio se demostró la incorporación de flúor en la red cristalina del SnO_2 por medio de las técnicas DRX y XPS.

REFERENCIAS

1. D. V. Ginley, H. Hosono y D.C. Paine. Handbook of Transparent Conductors. Springer (2010) 3-10, 171-173
2. W. Beyer, J. Hüpkes y H. Stiebig, "Transparent conducting oxide films for thin film silicon photovoltaics", *Thin Solid Film*, 516, 147-154 (2007).
3. C.C. Plá Cid, E.R. Spada y M.L. Sartorelli, "Effect of the cathodic polarization on structural and morphological proprieties of FTO and ITO thin films", *Applied Surface Science*, 773, 603-606 (2013).
4. T.S. Sathiaraj, "Effect of annealing on the structural, optical and electrical properties of ITO films by RF sputtering under low vacuum level", *Microelectronics Journal*, 39, 1444-1451 (2008).
5. S. Wu, S. Yuan, L. Shi, Y. Zhao y J. Fang, "Preparation, characterization and electrical properties of fluorine-doped tin dioxide nanocrystals", *Journal of Colloid and Interface Science* 36, 12-16 (2010).
6. K. Subba Ramaiah y V. Sundara Raja, "Structural and Electrical properties of fluorine doped tin oxide films prepared by spray-pyrolysis technique", *Applied Surface Science* 253, 1451-1458 (2006).
7. A.I. Martínez, L. Huerta, J.M.O-Rueda de León, D. Acosta, O. Malik y M. Aguilar, "Physicochemical characteristics of fluorine doped tin oxide films", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, 5091-5096 (2006).
8. Z. Remes, M. Vanecek, H.M. Yates, P. Evans y D.W. Sheel, "Optical properties of SnO₂:F films deposited by atmospheric pressure CVD", *Thin Solid Films* , 517, 6287-6289 (2009).

-
9. B. Zhang, T. Tian, J.X. Zhang y W. Cai, "Structural, optical, electrical properties and FTIR studies of fluorine doped SnO₂ films deposited by spray pyrolysis", *Journal of Materials Science*, 46, 1884-1889 (2011).
 10. B.H. Lia, S.H. Chan, C.C. Lee, C.C. Kuo, S.H. Chen y D.Y. Chiang, "FTO films deposited in transition and oxide modes by magnetron sputtering using tin target", *Applied Optics*, 53, 148-153 (2014).
 11. M. J. Lee, J. Lim, J. Bang, W. Lee y J. M. Myoung, "Effect of the thickness and hydrogen treatment on the properties of Ga-doped ZnO transparent conductive films", *Applied Surface Science*, 225, 195-3200 (2008).
 12. M. Ohring. *The Materials Science of Thin Films*. Academic Press (1992) 1-10, 516-518.
 13. K. Lin and P.Tsai, "Parametric study on preparation and characterization of ZnO:Al films by sol-gel method for solar cells", *Materials Science and Engineering B*, 139, 81-87 (2007).
 14. S. Calnan and A. N.Tiwari, "High mobility transparent conducting oxides for thin film solar cells". *Thin Solid Films*, 518, 1839- 1849 (2010).
 15. J. Pinochet. *Semiconductores y sus aplicaciones*. Pontificia Universidad Católica de Chile. (2001) 1-6.
 16. C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley and Sons, Inc. (1996) 173-190.
 17. P. Cox. *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*. Oxford University Press. (1987) 16-20.
 18. G. Remski. *Semiconductores*. Instituto Venezolano de Investigaciones Científicas. (1970) 1-6.

-
19. D. R. Askeland. Ciencia e ingeniería de los materiales. Ed. Thomson. (2004) 815-818.
 20. W.H. Baur, and A.A. Khan, "Rutile-type compounds. IV. SiO₂, GeO₂ and a comparison with other rutile-type structures" *Acta Crystallogr. B* 27, 2133 (1971).
 21. O. Byl and J. T. Yates, "Anisotropy in the electrical conductivity of rutile TiO₂ in the plane (110)", *Journal of Physical Chemistry B*. 110, 22966-22967 (2006).
 22. Q. H. Wu, J. Song, J. Kang, Q.F. Dong, S. T. Wu y S. G. Sun, "Nano-particle thin films of tin oxides", *Materials Letters*, 61, 3679-3684 (2007).
 23. K. V. Murali, A. J. Ragina, K. C. Preetha, K. Deepa y T. L. Remadevi, "Wet chemical synthesis of quantum confined nanostructured tin oxide thin films by successive ionic layer adsorption and reaction technique", *Materials Research Bulletin*, 48, 3009-3016 (2013).
 24. M. Sahal, B. Hartiti, A. Ridah, M. Mollar and B. Marí, "Structural, electrical and optical properties of ZnO thin films deposited by sol-gel method", *Microelectronics Journal*, 39, 1425-1428 (2008).
 25. C. J. Brinker, G.W. Scherer. Sol-gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. Academic Press, San Diego, CA. (1990) 2-30, 40-58, 115-140.
 26. H.L. Hartnagel, A. L. Das, A. K. Jain and C. Jagadish. "Semiconducting Transparent Thin Films". *Institute of Physics Publishing*, Bristol, (2005).
 27. S. Calnan, H. M. Uphadhyaya, S. Buecheler, G. Khrypunov, A. Chirila, A. Romoe, R. Hashimoto, T. Nakada, A. N. Tiwari, "Application of high mobility transparent conductors to enhance long wavelength transparency of the intermediate solar cell in multi-junction solar cells", *Thin Solid Films*, 517, 2340-2343 (2009).

-
28. S. Nishiwaki, A. Ennaoui, S. Schuler, S. Siebentritt, M.C. Lux-Streiner, "Surface treatments and properties of CuGaSe₂ thin films for solar cell applications", *Thin Solid Films*, 296, 431-432 (2003).
29. C. Y. Kim and D. H. Riu, "Texture control of fluorine-doped tin oxide thin film", *Thin Solid Films*, 519, 3081-3085 (2011).
30. Consorcio Nacional de Recursos de Información Científica y Tecnológica. [http://conricyt1.summon.serialssolutions.com.etchconricyt.idm.oclc.org/search?s.light=t&s.q=FTO+thin+films&s.cmd=setRangeFilter\(PublicationDate,2005-01-01:2013-10-10\)](http://conricyt1.summon.serialssolutions.com.etchconricyt.idm.oclc.org/search?s.light=t&s.q=FTO+thin+films&s.cmd=setRangeFilter(PublicationDate,2005-01-01:2013-10-10)). Consultado el 5 de Mayo del 2014.
31. Z. Q. Xu, H. Deng, Y. Li, Q. H. Guo and Y. R. Li, "Characteristics of Al-doped c-axis orientation ZnO thin films prepared by the sol-gel method", *Materials Research Bulletin*, 41, 354-358 (2006).
32. J. H. Lee and B. O. Park, "Transparent conducting ZnO:Al, In and Sn thin films deposited by sol-gel method", *Thin Solid Films*, 426, 94-99 (2003).
33. V. Bilgin, I. Akyuz, E. Ketenci, S. Kose y F. Atay, "Electrical, structural and surface properties of fluorine doped tin oxide films", *Applied Surface Science*, 256, 6586-6591 (2010).
34. T. Kawashima, H. Matsui and N. Tanabe, "New transparent conductive films: FTO coated ITO", *Thin Solid Films*, 445, 241-244 (2003).
35. H.J. Kimm, M.S. Lee, D.G. Lee, M.K. Son y K.J. Lee, "Optimal ablation of fluorine-doped tin oxide (FTO) thin film layers adapting a simple pulsed Nd:YAG laser with TEM₀₀ mode", *Optics and Lasers in Engineering*, 47, 558-562 (2009).
36. J. Proscia y R.G. Gordon, "Properties of fluorine-doped tin oxide films produced by atmospheric pressure chemical vapor deposition from tetramethyltin, bromotrifluoromethane and oxygen", *Thin Solid Films*, 214, 175-187 (1992).

-
37. T. Jäger, B. Bissig, M. Döbeli, A.N. Tiwari y Y.E. Romanyuk, "Thin films of SnO₂:F by reactive magnetron sputtering with rapid thermal post-annealing", *Thin Solid Films*, 553, 21-25 (2014).
38. S. Basu, Y.H. Wang, C. Ghanshyam y P. Kapur, "Fast response time alcohol gas sensor using nanocrystalline F-doped SnO₂ films derived via sol-gel method", *Bulletin of Materials Science*, 36 No. 4, 521-533 (2013).
39. M. Abd-Ledfill, R. Diaz, H. Bihri, M. Ait-Aouaj and F. Rueda, "Preparation and characterization of sprayed FTO thin films", *The European Physical Journal Applied Physics*, 38, 217-219 (2007).
40. A. N. Benerjee, S. Kundoo, P. Saha and K. K. Chattopadhyay, "Synthesis and Characterization of Nano-Crystalline Fluorine-Doped Tin Oxide Thin Films by Sol-Gel Method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 28, 105-110 (2003).
41. Y. Li and R. M. Almeida. "Elimination of porosity in heavily rare-earth doped sol-gel derived silicate glass films". *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 61, 332-339 (2012).
42. P. G. L. Baker, R. D. Sanderson and A. M. Crouch. "Sol-gel preparation and characterisation of mixed metal tin oxide thin films". *Thin Solid Films*, 515, 6691-6697 (2007).
43. S. Basu, Y. H. Wang, C. Ghanshyam and P. Kapur, "Fast response time alcohol gas sensor using nanocrystalline F-doped SnO₂ films derived via sol-gel method", *Bulletin of Materials Science*, 36, 521-533 (2013).
44. D.K. Schroder. Semiconductor material and device characterization. John Wiley & Sons. New Jersey, US. (2006) 2-12, 13-22.
45. J. Zhang and L. Gao, "Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method", *Journal of Solid State Chemistry*, 177, 1425-1430, (2004).

-
46. J.R. Sohn y S.I. Lee, "Adsorption study of acetylacetone on catión-exchanged montmorillonite by infrared spectroscopy", *Langmuir*, 16, 5024-5028, **(2000)**.
 47. A.N. Benerjee, S. Kundoo, P. Saha and K.K. Chattopadhyay, "Synthesis and characterization of nano-crystalline fluorine-doped tin oxide thin films by sol-gel method", *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, 28, 105-110, **(2003)**.
 48. P.G.L. Baker, R.D. Sanderson and A.M. Crouch, "Sol-gel preparation and characterisation of mixed metal tin oxide thin films", *Thin Solid Films*, 515, 6691-6697, **(2007)**.
 49. A.L. Patterson, "The Scherrer formula for X-ray particle size determination", *Physical Review*, 56, 978-982, **(1939)**.
 50. K. Kolentsov, L. Yourukova, A. Zheliaskova and A. Rachkova, "Some properties of doped SnO₂ thin films used in EL and LC displays structures", *Bulgarian Journal Physics*, 31, 87-91, **(2004)**.
 51. S.C. Lee, J.H. Lee, T.S. Oh and Y.H. Kim, "Fabrication of tin oxide film by sol-gel method for photovoltaic solar cell system", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 75, 481-487, **(2003)**.
 52. M.M. Bagheri-Mohagheghi and M. Shokooh-Saremi, "The electrical, optical, structural and thermoelectrical characterization of n- and p-type cobalt-doped SnO₂ transparents semiconducting films prepared by spray pyrolysis technique", *Physical B: Condensed Matter*, 405, 4205-4210, **(2010)**.
 53. S.S. Park and J.D. Mackenzie, "Sol-gel derived tin oxide thin films", *Thin Solid Films*, 258, 268-273, **(1995)**.
 54. B. Zhang, Y. Tian, J.X. Zhang y W. Cai, "The role of oxygen vacancy in fluorine-doped SnO₂ films", *Physica B*, 406, **(2011)** 1822-1826.

-
55. B. Russo and G.Z. Cao, "Fabrication and characterization of fluorine-doped tin oxide thin films and nanorod arrays via spray pyrolysis", *Applied Physics A*, 90, 311-315, (2008).
 56. V. Bilgin, I. Akyuz, E. Ketenci, S. Kose and F. Atay, "Electrical, structural and surface properties of fluorine doped tin oxide films", *Applied Surface Science*, 256, 6586-6591, (2010).
 57. F.K. Shan and Y.S. Yu, "Band gap energy of pure and Al-doped ZnO thin films", *Journal European Ceramic Society*, 24, 1869-1872, (2004).
 58. F. Ozutok, K. Erturk and V. Bilgin, "Growth, electrical, and optical study of ZnS:Mn thin films", *Acta Physica Polonica A*, 121, 221-223, (2012).
 59. Y. Kim, Y. Yoon y D. Shin, "Electrochemical characteristics of tin oxide and tin/tin oxide composite poder synthesized by aerosol flame deposition", *Journal of Ceramic Processing Research*, 11, (2010) 673-677.
 60. S. Wu, S. Yuan, L. Shi, Y. Zhao y J. Fang, "Preparation, characterization and electrical properties of fluorine-doped tin dioxide nanocrystals", *Journal of Colloid and Interface Science*, 346, 12-16 (2010).
 61. E. Barrera, L. Huerta, S. Muhl y A. Avila, "Synthesis of black cobalt and tin oxide films by the sol-gel process: surface and optical properties", *Solar Energy Materials & Solar Cells*, 88, 179-186 (2005).
 62. X. Wang, H. Fan y P. Ren, "UV light-assited synthesis of coral SnO₂: Characterization and its enhanced photocatalytic properties", *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 402, 53-59 (2012).
 63. J.H. Park, S. Jang, D. Byun y J.K. Lee, "Fluorine doped gallium tin oxide composite films as transparent conductive oxides on polyethylene terephthalate film prepared by electron cyclotron resonance metal organic chemical vapor depostion", *Thin Solid Films*, 519, 6863-6867 (2011).

-
64. A.I. Martínez, L. Huerta, J.M. O-Rueda de Leon, D. Acosta, O. Maik y M. Aguilar, "Physicochemical characteristics of fluorine doped tin oxide films", *Journal of Physics D: Applied Physics*, 39, 5091-5096 (**2006**).
65. K. Cui, S. Fathololoumi, M.G. Kibria, G.A. Botton y Z. Mi, "Molecular beam epitaxial growth and characterization of catalyst-free InN/In_xGa_{1-x} core/shell nanowire heterostructures on Si (111) substrates", *Nanotechnology*, 23, 1-7 (**2012**).
66. L. Larina, D. Shin, J.H. Kim y B.T. Ahn, "Aligment of energy levels at the ZnS/Cu(In,Ga)Se₂ interface", *Energy & Enviromental Science*, 4, 3487-3493 (**2011**).