



Revista Mexicana de Física

ISSN: 0035-001X

rmf@ciencias.unam.mx

Sociedad Mexicana de Física A.C.

México

Acosta, D.R.; Ortega, J.M.
Propiedades estructurales, ópticas y eléctricas de películas delgadas de SnO₂:F depositadas por rocío pirolítico pulsado
Revista Mexicana de Física, vol. 53, núm. 5, septiembre, 2007, pp. 29-34
Sociedad Mexicana de Física A.C.
Distrito Federal, México

Disponible en: <http://www.redalyc.org/articulo.oa?id=57028299006>

- Cómo citar el artículo
- Número completo
- Más información del artículo
- Página de la revista en redalyc.org

redalyc.org

Sistema de Información Científica

Red de Revistas Científicas de América Latina, el Caribe, España y Portugal

Proyecto académico sin fines de lucro, desarrollado bajo la iniciativa de acceso abierto

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

D.R. Acosta y J.M. Ortega

Instituto de Física, UNAM; A.P: 20-364; 01000 México D.F.

e-mail: dacosta@fisica.unam.mx, chucho@fisica.unam.mx

Recibido el 7 de julio de 2006; aceptado el 7 de diciembre de 2006

Se depositaron por la técnica de rocío químico pulsado películas delgadas de FTO para ser usadas como sustrato de películas electrocrómicas de WO₃. Se varió en la solución de partida la relación SnCl₄/NH₄F para inducir cambios estequiométricos y estructurales que favorezcan la incorporación de iones Sn en el WO₃ durante el proceso electrocrómico. La diferentes películas mostraron una transmitancia óptica similar pero las depositadas con valor bajo en la relación SnCl₄/NH₄F, mostraron un aumento en la resistividad eléctrica superficial. Se investigaron las propiedades estructurales por difracción de rayos X, microscopía electrónica y de fuerza atómica y los resultados se correlacionaron cuando fue posible con las propiedades ópticas y eléctricas. La influencia de las condiciones de depósito del FTO en el comportamiento electrocrómico del sistema WO₃/FTO es presentada en forma limitada en este trabajo.

Descriptores: Películas delgadas; rocío pirolítico; óxido de estaño dopado con fluor.

SnO₂:F (FTO) thin films were deposited by the spray pyrolysis technique for different SnCl₄/NH₄F ratios in the starting solution and with two different amounts of the solution sprayed on a hot substrate in order to produce and induce stoichiometric changes in the material than in turn favors charge transport when it is used as a component in electrochromic devices. The films deposited on glass substrate, present polycrystalline and nanostructured characteristics and were characterized with X-ray diffractometry and from scanning and atomic force observations respectively. The band gap energy values of our FTO materials found using the Moss Burstein approximation present a change from 4.25 to 4.32 eV. The optical transmittance values are similar for the different deposited films but those synthesized from solution with a low SnCl₄/NH₄F ratio present an increase in surface electrical resistivity. The variations found in optical and electrical properties are correlated with the synthesis parameters and also with structural and morphological details observed in scanning and atomic force micrographs. The SnO₂:F films were used as substrate for the deposition of WO₃ thin films by spray pyrolysis and its influence in the WO₃/FTO system when used in electrochromic experiments is presented.

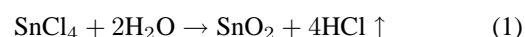
Keywords: Thin films; spray pyrolysis; fluorine doped tin oxide.

PACS: 81.15.-z; 78.66.-w; 72.80.Cw; 61.72.Vv

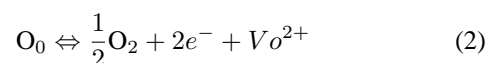
1. Introducción

La técnica de rocío pirolítico, también llamada en la literatura, rocío químico, es una opción interesante en la síntesis de materiales en configuración de películas delgadas, debido al bajo costo de los materiales de partida y también al bajo costo de la infraestructura experimental necesaria para depósitos en áreas relativamente grandes. En este trabajo, se ha usado para depositar películas de óxido de estaño dopado con flúor (FTO), así como películas de WO₃ sobre FTO.

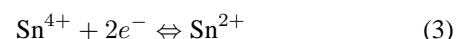
En los dispositivos electrocrómicos el material activo está en contacto directo con un material que funcione como surtidor de las cargas a ser insertadas en el mismo durante la ocurrencia del fenómeno electrocrómico. En estos dispositivos se requiere por lo general de la presencia de una película conductora como el FTO o el ITO, depositada sobre un sustrato comúnmente de vidrio y que se usa a su vez como sustrato para el depósito de la película electrocrómica activa, el óxido de tungsteno WO₃; en nuestro caso. La película conductora favorece y promueve la evolución del WO₃ a especies del mismo con mayor actividad electrocrómicas [1]. Las películas delgadas de FTO se sintetizaron al rociar una solución de SnCl₄ sobre un sustrato caliente. En principio, la reacción química que se espera que ocurra cuando la solución es rociada sobre un sustrato caliente, es la siguiente [2, 3].



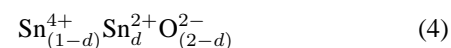
J.C. Manificier y colaboradores [4, 5] han propuesto que al no tenerse una oxidación completa, la presencia de las vacancias iónicas de oxígeno (Vo²⁺) está asociada con la conversión de Sn⁴⁺ a través de las relaciones:



y



Para formar



De esta manera, el número de las vacancias iónicas de oxígeno (Vo²⁺) es igual al número de las especies iónicas Sn⁴⁺ que son reducidas a Sn²⁺, formándose así una banda de estados donadores (**d**). Podemos sustituir **d** moles de iones de oxígeno por iones de cloro para obtener un semiconductor de valencia controlada del tipo Sn⁴⁺ e_d O_(2-d) Cl_d⁻. Ya que el cloro tiene un orbital 2p menos que el oxígeno para participar

en el enlace, entonces el átomo de estaño retiene un electrón extra 5s que proporciona niveles donadores poco profundos que dan una alta conductividad [6, 7]. Así que la conductividad eléctrica en el óxido de estaño, elaborado por el proceso de rocío pirolítico, puede ser atribuido a la presencia de iones de estaño multivalentes (vacancias de oxígeno) y/o a iones de cloro.

La desviación de la estequiometría (deficiencia de oxígeno) puede ser inducida por el agua y/o alcohol contenido en la solución, ya que las moléculas de agua proporcionan el oxígeno y el alcohol actúa como agente reductor, o también, por la absorción de oxígeno que se lleva a cabo durante el enfriado de la muestra después de elaborarse.

2. Detalles experimentales

2.1. Síntesis de las películas

El proceso de rociado se realizó usando una boquilla atomizadora de acero inoxidable y el esquema del dispositivo usado se detalla en la referencia [8]. La solución de partida fue rociada sobre sustratos de vidrio usando como gas de transporte aire comprimido y filtrado a 345 kPa. Se usó un flujo de 5 mL/min y conservando una distancia boquilla-sustrato de 30 cm. El depósito se realizó rociando la solución en ciclos de 1 s de rociado y 20 sin rociado, de manera que se evitó que el sustrato tuviera enfriamiento no deseados.

El óxido de estaño dopado con flúor se produjo al rociar cloruro estánico (SnCl_4) disuelto en etanol (0.2 M) y como fuente de flúor se usó fluoruro de amonio (NH_4F) disuelto en agua. Se realizó el depósito con una proporción F/Sn= 0.5 en la solución de partida y la temperatura del sustrato se mantuvo a 450°C. Se depositaron películas con baja (BR) y alta (AR) resistencias de cuadro: 7 y 10 Ω /cuadro respectivamente.

2.2. Caracterización

El espesor de las películas se obtuvo usando un Perfilómetro Alpha-Step. La resistividad superficial, la movilidad de Hall y la concentración de portadores se determinaron a temperatura ambiente usando la técnica de van der Pauw en un equipo de MMR Technologies. Los espectros de transmitancia óptica de nuestras películas, se obtuvieron en un equipo Agilent HP8453 UV-visible. En los espectros obtenidos no se restaron los efectos debidos a la absorción del sustrato de vidrio. La caracterización estructural, se realizó con un difractómetro de rayos X de la marca AXS D8 Advanced operado en condiciones de Bragg-Bentano y usando la radiación $\text{K}\alpha$. Asimismo se usó la técnica de difracción de área selecta de microscopía electrónica convencional en un microscopio JEOL 100 CX. Los estudios de morfología y topología de las películas delgadas se realizaron con un microscopio de barrido SEL-5900LV y un microscopio de Fuerza Atómica JSPM-4210 en el modo de operación intermitente -tapping en idioma inglés-. El estudio electroquímico del sistema FTO/ WO_3 se realizó en un equipo GILLAC AC y

consistió en aplicar la técnica de voltametría cíclica para determinar las cantidades de cargas inyectadas en la película de WO_3 .

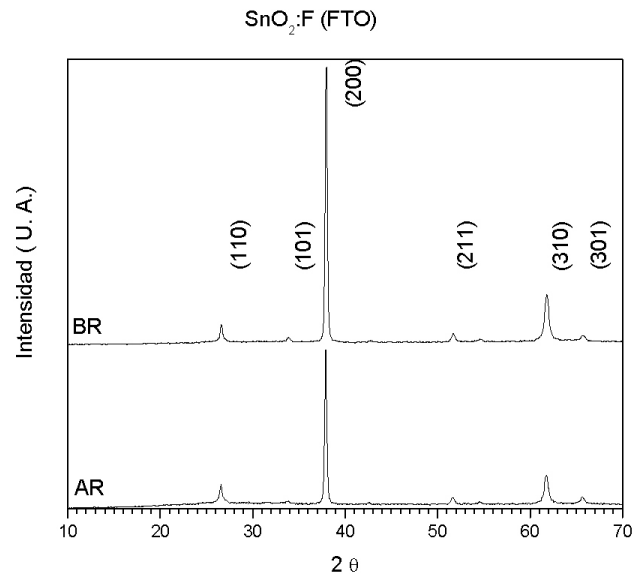


FIGURA 1. Difractogramas de rayos X de las películas de AR y BR.

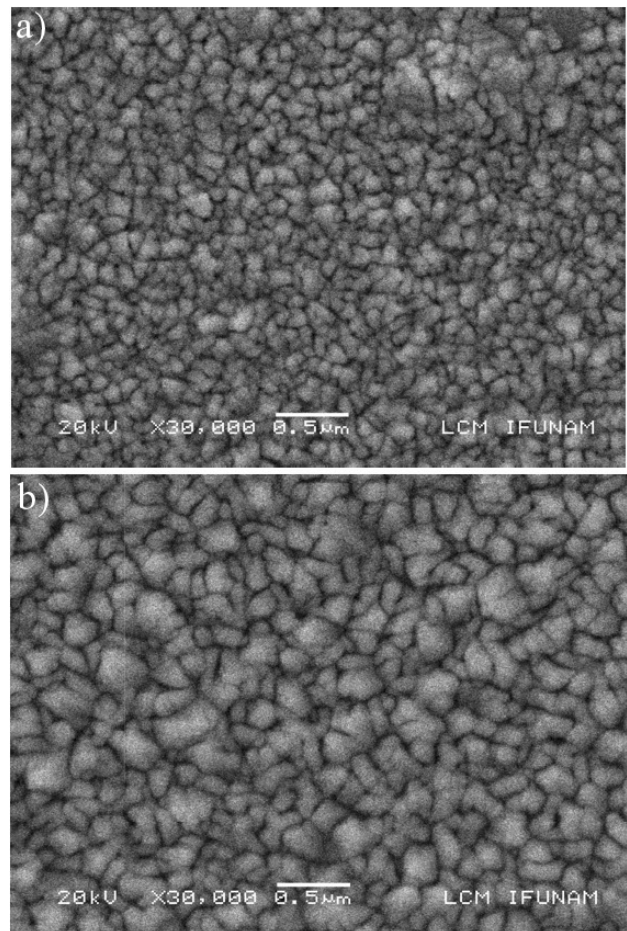


FIGURA 2. a) Micrografía de SEM de la muestra de AR. b) Micrografía de SEM de la muestra de BR

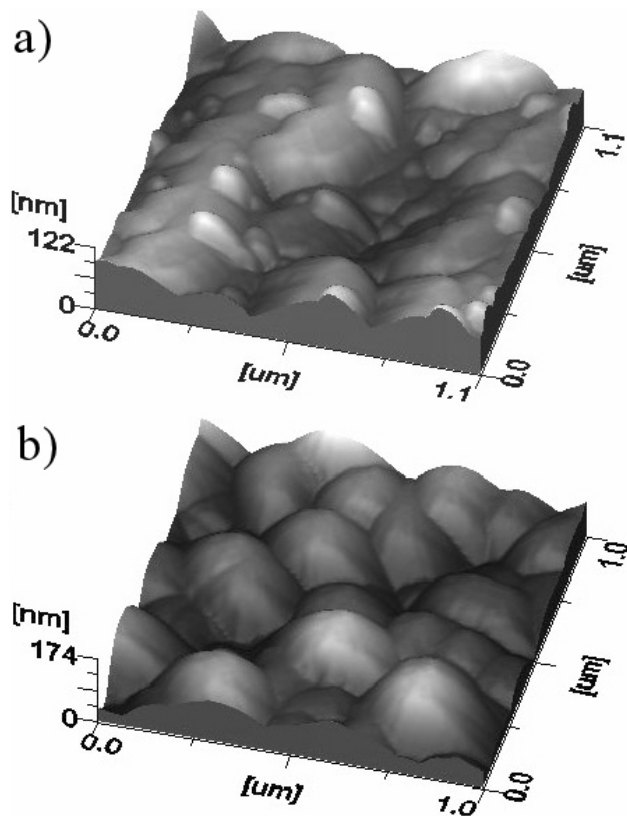


FIGURA 3. a) Micrografía de AFM 3-D de la muestra de AR. b) Micrografía de AFM 3-D de la muestra de BR

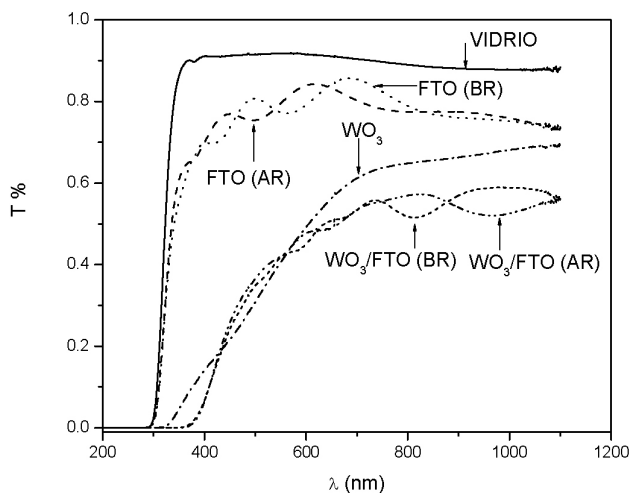


FIGURA 4. Espectros de transmitancia del Vidrio y de las películas de FTO (AR), FTO (BR), WO₃, WO₃/FTO (AR) y WO₃/FTO (BR).

3. Resultados y discusión

3.1. Propiedades Estructurales

En la Fig. 1 se presentan los difractogramas de rayos X de las películas depositadas a 20ml (Alta Resistividad AR) y 30 ml (Baja Resistividad BR) y los espectros corresponden totalmente a SnO₂:F notándose un ligero aumento en la cristalinidad en la muestra de BR así como crecimiento preferente en la dirección (200).

En la serie de Figs. 2a y 2b se presenta micrografía de microscopía electrónica de barrido. De las muestras depositadas con diferentes cantidades de solución En ambos casos la muestra luce una configuración regular, uniforme y compacto y con espacio intergranular prácticamente nulo, pero en la Fig. 2b se puede apreciar un crecimiento notable del tamaño de los granos de FTO con respecto a los mostrados en la Fig. 2a.

En las Figs. 3a y 3b se presentan micrografía de fuerza atómica y se muestran detalles superficiales de las muestras depositadas de FTO de AR y BR respectivamente. La rugosidad es ligeramente mayor en la muestra de AR y la superficie luce con un crecimiento de partículas o granos pequeños sobre los de tamaño mayor y en la muestra de BR el tamaño y la morfología de los granos lucen más regular y uniformes.

3.2. Propiedades Ópticas

En la Fig. 4 se muestran las gráficas de los espectros de transmitancia (T); como referencia se utiliza la transmitancia del vidrio que sirve como soporte a las películas de FTO de AR y BR que a su vez sirven como soporte a la película de WO₃. En la misma grafica se muestran las transmitancias de las películas de WO₃ sobre FTO de AR y BR. Las películas de WO₃ se prepararon de una solución de 0.15 M del compuesto de WCl₆ en N-N Dimethylformamide.

Los espectros de transmitancia de la Fig. 4 presentan ondulaciones provenientes de fenómenos de interferencia [11] y con los picos en longitudes de onda diferentes y se observa que las películas de FTO presentan transmitancia cercana al 80 % en la región del visible e infrarrojo cercano (λ entre 400 a 1100 nm). En la Fig. 5, se muestran las gráficas de la variación del coeficiente de absorción α en función de la energía E (E_g es el ancho de banda de energías prohibidas). Los

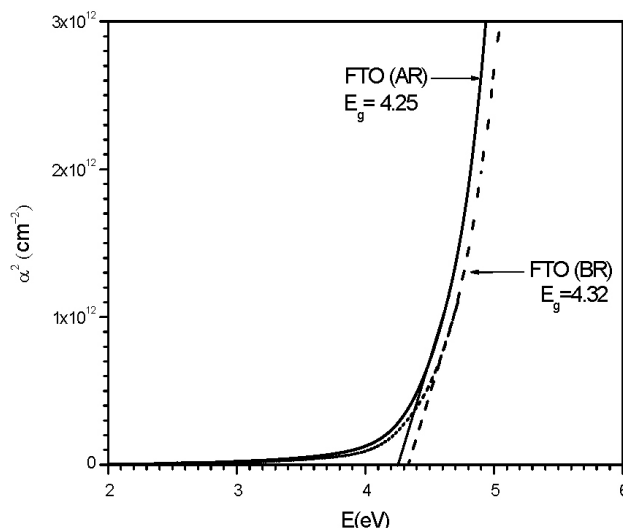


FIGURA 5. Determinación del ancho de banda a partir de la gráfica del coeficiente de absorción α óptico versus el ancho de la brecha de energía.

TABLA I. Películas de FTO, t espesor de la película, R resistencia por cuadro, T Transmitancia, ρ resistividad, n densidad de portadores, μ movilidad de portadores, ϕ_{TC} figura de mérito de nuestras muestras.

Películas	t nm	R □ Ω/\square	Transmit. promedio %	ρ $\times 10^{-4}$ (Ω cm)	n $\times 10^{20}$ (cm^{-3})	μ cm^2/Vs	ϕ_{TC} $\times 10^{-3}$ Ω^{-1}
(20 mL) AR	540	9.27	.79	5.07	5.88	21	10
(30 mL) BR	670	6.89	.79	4.63	5.97	22	14

TABLA II. Películas de FTO, t espesor de la película, T_s temperatura de sustrato, R resistencia por cuadro, T Transmitancia, ρ resistividad, ϕ_{TC} figura de mérito.

FTO	F:Sn	t nm	T_s $^{\circ}\text{C}$	T promedio	R □ Ω/\square	ρ $\times 10^{-4}\Omega$ cm	ϕ_{TC} $\times 10^{-3}$ Ω^{-1}	E_g (eV)
Este Trabajo (30 mL) BR		670	500	0.79	6.89	4.63	14	4.32
Este Trabajo (20 mL) AR	0.5	540	500	0.79	9.27	5.07	10	4.28
A. Martinez[4]	.3	380	500	0.8	8.3	3.16	12.9	4.47
M. Aceves[M. Aceves, [15]]	.2	400	470	0.8	7.5	3.0	14	4.45
Manifacier[8]	.13	530	500	0.85	10.6	5.6	18.5	4.12

TABLA III. Se presentan los valores de los voltaje anódicos, V_a y de corrientes anódicas I_a para los picos registrados en un voltamograma cíclico. AR y BR se refieren a películas de WO_3 depositadas sobre FTO de AR y BR alta y baja resistividad.

	V_a 3er.	V_a 2do.	V_a 1er.	I_a 3er.	I_a 2do.	I_a 1er.
(20mL) AR	Mínimo	Mínimo	Mínimo	Mínimo	Mínimo	Mínimo
1 Ciclos	-1099.9	-855.5	—	0.09384	-0.0611	—
50 ciclos	-1096.8	-681.6	51.6	-0.1877	-0.1048	-0.0115
(30mL) BR						
1 Ciclos	-1170.2	-859.0	-255.6	-0.1112	-0.0606	-0.0027
50 ciclos	-1169.6	-726.5	81.2	-0.2113	-0.1050	-0.0085

valores de 4.25 y 4.32 eV derivados usando la aproximación de Moss-Burstein [9, 10] difieren en forma notable del valor reportado para SnO_2 sin impurificar (4.15 eV). Este comportamiento se presenta en otros óxidos metálicos en configuración de películas delgadas y es atribuido a efectos de confinamiento cuántico que a su vez depende del tamaño del grano de las partículas [11–13]. En la aproximación antes mencionada el aumento de la población en el nivel s de la banda de conducción, induce o facilita el desplazamiento de los niveles de energía.

4. Propiedades eléctricas.

4.1. Parámetros de transporte y movilidad de cargas

En la Tabla I se presentan valores medidos, espesor (t) y Transmitancia Promedio (T) a partir de las cuales se calcularon la resistividad (ρ), la figura de mérito (ϕ_{TC}), la movilidad (μ) y la densidad de portadores (n), siendo éstas las pro-

piedades eléctricas que utilizamos para caracterizar a nuestras películas conductoras de FTO depositadas por la técnica de rocío pirólítico.

La figura de mérito, es un parámetro que se usa para determinar el buen comportamiento electro-óptico de una película delgada y se calculó siguiendo el criterio de Haacke [14], obteniéndose los valores entre 10 y $14 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$, los cuales se incrementan con el espesor y con la cantidad de solución en este trabajo. Las películas depositadas con 20 mL son más resistivas y esto podría deberse de que al tener granos más pequeños y más numerosos, tenga, tanto más elementos dispersores, como centros de recombinación de cargas en las también, más numerosas, fronteras de grano, como se puede observar de las imágenes de SEM y AFM.

En la Tabla II se muestran los resultados de la figura de mérito y otros parámetros de nuestras películas y los comparamos con los reportados por otros autores que usaron también la técnica de rocío pirólítico (RP) en la síntesis de FTO.

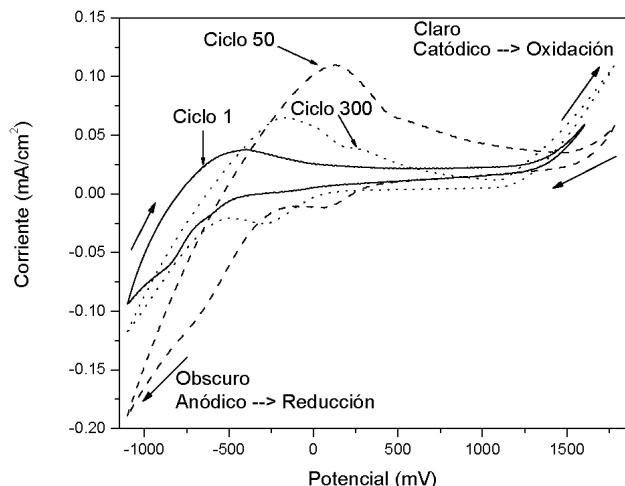


FIGURA 6. Voltamogramas cíclicos de una muestra de FTO/WO₃ de baja resistividad (BR) donde se puede seguir las variaciones de las cantidades de carga extraída o insertada con el número de ciclos.

En la literatura sobre películas de ITO y FTO depositadas por distintos métodos, reportan valores de la figura de mérito que varían entre 8.7 y $69.7 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$. Comparándolos con nuestros resultados (10 y $14 \times 10^{-3} \Omega^{-1}$), confirma que las figuras de mérito obtenida por nuestro método, están dentro de los estándares conocidos para películas conductoras de FTO.

4.2. Voltametría cíclica

Los efectos de la naturaleza del sustrato de FTO de AR y BR, sobre el comportamiento electrocrómico del sistema WO₃/FTO han sido reportados [16, 17] y un extracto de los mismos se muestran en la Tabla III. Se presentan valores del voltaje y corrientes anódicas. Se puede apreciar que para el mismo número de ciclos de voltametría, las posiciones y alturas de los picos anódicos son diferentes esto a su vez está asociado con la cantidad de cargas provenientes del sustrato (FTO) que se están introduciendo en el óxido de tungsteno durante la inducción del fenómeno electrocrómico.

En la gráfica de la Fig. 6 se presenta una serie curvas de voltametría cíclica de una película de FTO/WO₃ y en la cual se pueden observar las variaciones en las posiciones de los picos catódicos y anódicos que provienen de la inserción y extracción de carga en el WO₃ desde el soporte, FTO en nuestro caso y del electrolito que es el mismo durante todo el experimento. Se observa además como cambia la cantidad de carga transportada según el aumento del número de ciclos.

5. Conclusiones

- Las diferentes cantidades de solución rociada inducen cambios notables en los parámetros eléctricos y ópticos en las películas de FTO.
- Las películas depositadas a una baja cantidad de solución son más resistivas.
- El ancho de banda del FTO aumenta con respecto al reportado para de SnO₂ no dopado. Asimismo aumenta de un tipo de película al otro y esto además del efecto Moss Burstein puede estar relacionado con los cambios en los tamaños de grano correspondientes a las muestras depositadas con 20 y 30 mL de la solución de partida.
- Las diferencias observadas en el comportamiento electrocrómico del sistema WO₃/FTO, sugieren que los potenciales de contacto entre el tungsteno y el FTO están influenciadas por las características superficiales y eléctricas diferentes de cada una de las películas obtenidas en este trabajo.

Agradecimientos

Agradecemos a Carlos Magaña Z., Manuel Aguilar Franco, Juan G. Morales y Jesús Armando Lara V. por su invaluable asistencia técnica así como a Marcela Romero Jácome por su ayuda en la búsqueda bibliográfica y al proyecto DGAPA UNAM IN -103705 por la asistencia financiera.

1. O. Bohnke y M. Rezaei, *Solar Energy Materials & Solar Cell* **25** (1992) 361.
2. G. Gordillo, L.C. Moreno, W. de la Cruz y P. Teheran, *Thin Solid Film* **252** (1994) 61.
3. K.L. Chopra, R.C. Kainthla y D.K. Pandya, *Phys. of Thin Films* **12** (1982) 167.
4. C. Manificier, L. Szepessy, J.F. Bresse y M. Perotin, *Mat. Res. Bull.* **14** (1979) 109.
5. C. Manificier, L. Szepessy, J.F. Bresse y M. Perotin, *Mat. Res. Bull.* **14** (1979) 163.
6. H. Kawazoe, H. Yanagi, K. Ueda y H. Hosono, *MRS Bulletin* (2000) 28.
7. S. Otkik, *Prog. Crystal Growth and Charact.* **17** (1986) 171.
8. A.I. Martínez y D.R. Acosta, *Thin Solid Films* **483** (2005) 107.
9. T.S. Moss, *Procc. Phys. Soc. London, Ser. B* **67** (1964) 775.
10. E. Burstein, *Phys. Rev.* **93** (1954) 632.
11. G.D. Bagde, S.D. Sartale y C.D. LokHande, *Applied Surface Science* **214** (2003) 27.
12. R.E. Marroti, D.N. Guerra, C. Bello, G. Machado y E.A. Dalchiele, *Solar Energy Materials & Solar Cell* **82** (2004) 85.
13. R.E. Marroti, D.P. Giorgi, G. Machado y E.A. Dalchiele, *Solar Energy Materials & Solar Cell* **90** (2006) 2356.

14. G. Haacke, *J. Appl. Phys.* **47** (1976) 4086.
15. A. Malik y R. Murphy, "The FTO/SRO/Si Structure as a Radiation Sensor" INAOE (2001).
16. O. Bohnke y M. Rezrazi, *Solar Energy Materials & Solar Cell* **25** (1992) 361.
17. B. Vuillemin y O. Bohnke, *Solid State Ionics* **68** (1994) 257.