

# Propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas delgadas de SnO<sub>2</sub> nanoestructuradas, depositadas a partir de acetilacetatos

R. Vázquez Arreguín<sup>a</sup>, M.A. Aguilar Frutis<sup>a</sup>, J. Guzmán Mendoza<sup>a</sup>, M. García Hipólito<sup>b</sup>,  
R. Fragoso-Soriano<sup>c</sup> y C. Falcony Guajardo<sup>c</sup>

<sup>a</sup>Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada del Instituto Politécnico Nacional,  
Legaria 694. Colonia Irrigación, México, D.F., 11500, México.

<sup>b</sup>Instituto de Investigación en Materiales, Universidad Nacional Autónoma de México,  
Apartado Postal 60-360, Coyoacán, México, D.F., 04510, México.

<sup>c</sup>Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional,  
Apartado Postal 14-740, México, D.F., 07000, México,  
e-mail: ksouze@prodigy.net.mx

Recibido el 18 de octubre de 2010; aceptado el 24 de enero de 2011

Películas delgadas de óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>). Fueron depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico. Las películas se depositaron sobre sustratos de vidrio empleando dicloruro de acetilacetato de estaño [(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>] como material fuente y N, N-DMF como solvente, a temperaturas de 400 a 550 °C. Se presentan las propiedades ópticas, eléctricas y estructurales de las películas obtenidas utilizando un precursor organometálico.

*Descriptores:* Películas delgadas; películas conductoras transparentes; procesos pirolíticos.

Tin oxide (SnO<sub>2</sub>) thin films, were deposited using ultrasonic spray pyrolysis technique. The films were deposited on glass substrates using tin acetylacetonate dichloride [(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>], as raw material, and N, N-DMF as solvent, at temperatures from 400 to 550 °C. The optical, electric and structural properties of thin films obtained using an organometallic precursor are presented.

*Keywords:* Thin films; transparent conductor layer.

PACS: 78.20.-e; 81.40.Tv

## 1. Introducción

Los materiales conductores transparentes en forma de película delgada han sido ampliamente estudiados [1,2]. Las aplicaciones que se le han dado a estos materiales son principalmente en los dispositivos electrónicos y optoelectrónicos, que van desde calentadores de ventanas de aviones hasta dispositivos de imagen de carga acoplada [3]. La creciente demanda y sofisticación de los dispositivos activos y pasivos basados en conductores transparentes, tiene como consecuencia la necesidad de buscar nuevos precursores y mejorar las propiedades eléctricas y ópticas de los materiales sintetizados. Estas propiedades dependen fundamentalmente de la microestructura de las películas, la cual presenta una gran diversidad de morfologías de acuerdo al método de depósito, del tipo de precursores y de las condiciones de depósito. Uno de los mejores exponentes de los conductores transparentes es el óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>); sobre este material se ha escrito una gran cantidad de literatura, no obstante sigue siendo tema de investigación [4-11]. El SnO<sub>2</sub> es un semiconductor degenerado, con una concentración de portadores de carga del orden de 10<sup>19</sup>-10<sup>20</sup> cm<sup>-3</sup>, una movilidad de entre 5-30 cm<sup>2</sup>V<sup>-1</sup>s<sup>-1</sup> y una resistividad de 10<sup>-3</sup> a 10<sup>-2</sup> Ω·cm. El SnO<sub>2</sub> en forma de película tiene un ancho de banda prohibida directo que va de 3.87 a 4.3 eV. Su transmitancia en el IR cercano y en el visible es cercana al 80 %, con un índice de refracción de entre 1.8 a 2.0; es un material altamente estable y resistente al ataque químico [12,13]. El SnO<sub>2</sub> en forma de película ha sido prepa-

rado por varias técnicas entre las que se incluyen depósito de vapores químicos, *sputtering* y evaporación, entre otras [14]. En este trabajo se reportan las propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas delgadas del SnO<sub>2</sub>, depositadas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, utilizando como precursor el dicloruro de acetilacetato de estaño [(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>]. Hasta donde sabemos, es la primera vez que se reporta la obtención de películas delgadas de SnO<sub>2</sub> a partir de un acetilacetato.

## 2. Detalles experimentales

Las películas de SnO<sub>2</sub> se depositaron mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico [15], usando dicloruro de acetilacetato de estaño [(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>] como precursor, disuelto en N,N-Dimetilformamida, (N,N-DMF) [16], con una molaridad de 0.025 M. Los depósitos se llevaron a cabo sobre sustratos de vidrio a temperaturas de 400, 450, 500 y 550 °C. Un segundo reactor fue utilizado en paralelo para llevar a cabo los depósitos con la adición de agua deionizada. Como gas de arrastre se utilizó aire seco con un flujo de 7.5 l/min, tanto en la solución de estaño como en el aerosol de agua. El tiempo de depósito fue de 5 minutos en todos los casos, con el fin de obtener espesores similares en todas las películas. El análisis estructural de las películas se llevó a cabo mediante la técnica de difracción de rayos X, utilizando un difractómetro Siemens D-5000 (Cu K<sub>α</sub>, λ = 1.5406 Å). En la caracterización de la microestructura y la composición química de

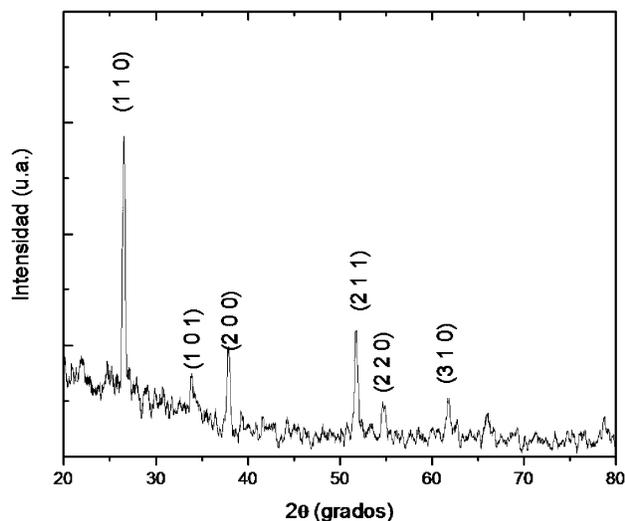


FIGURA 1. Difractograma de rayos x para la película de  $\text{SnO}_2$  depositada a  $550^\circ\text{C}$ .

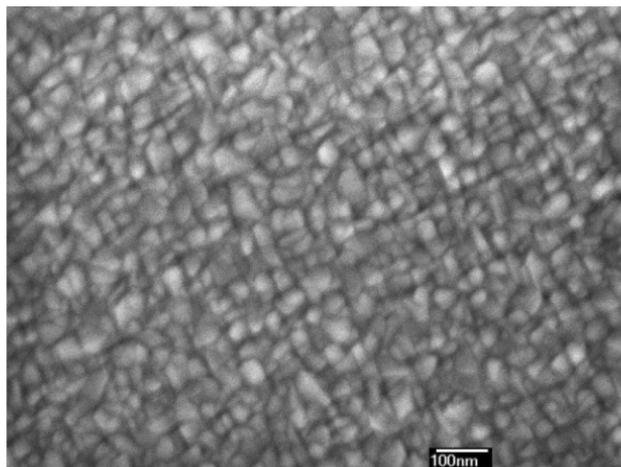


FIGURA 2. Micrografía de barrido de alta resolución para la película de  $\text{SnO}_2$  depositadas a  $550^\circ\text{C}$ .

las películas se utilizó un microscopio electrónico de barrido de alta resolución marca FEI modelo XL30, equipado con un detector de rayos X característicos marca Noran. También se utilizó la técnica de microscopia de fuerza atómica para determinar la morfología de la superficie en las películas. En este caso se utilizó un microscopio marca Veeco, modelo CP Research utilizando el modo de contacto. Una razón de barrido de 1 a 2 Hertz y una punta de 10 nm de radio de curvatura fueron utilizados para este fin. La medición de los espesores y del índice de refracción se llevó a cabo mediante la técnica de elipsometría de una sola longitud de onda en un equipo LSE Stokes Gaertner. Los espesores de las películas así obtenidos fueron de aproximadamente 200 nm. Las medidas de transmitancia se realizaron con un espectrómetro Perkin Elmer Precisely, modelo Lambda 25. Finalmente, para la medición de la resistencia superficial se utilizó un sistema SRM-232 Guardian Manufacturing.

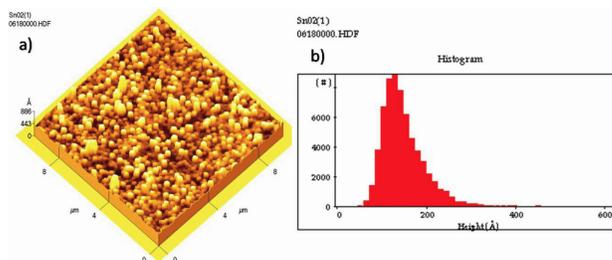


FIGURA 3. Microscopia de Fuerza atómica de la película de  $\text{SnO}_2$  depositada a  $550^\circ\text{C}$ . b) Histograma de frecuencias de tamaño de cristal.

### 3. Resultados y discusión

En la Fig. 1 se muestra el difractograma de rayos X para la película de  $\text{SnO}_2$  depositada a la temperatura de  $550^\circ\text{C}$ . El análisis estructural mostró que, en general, las películas depositadas a temperaturas menores a  $450^\circ\text{C}$ , tienden a ser amorfas, mientras que las depositadas a temperaturas mayores o iguales a  $500^\circ\text{C}$  presentan picos propios de la fase tetragonal con estructura tipo rutilo y grupo espacial  $P4_2/mnm$ . El tamaño de cristal estimado a partir del ancho de los picos de difracción, mediante el uso de la ecuación de Scherrer, indica que la muestra depositada a  $500^\circ\text{C}$  presenta zonas cristalinas del orden de 70 nm. En la Fig. 2 se muestra una micrografía obtenida en el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo de la película crecida a  $550^\circ\text{C}$ . En esta imagen se puede apreciar la morfología superficial de la película, la cual presenta un crecimiento granular con tamaños de grano menores a 100 nm. Este crecimiento de cristales de tamaño nanométrico en la película puede atribuirse en primera instancia a la baja tasa de depósito que presenta el óxido de estaño, lo cual favorece un crecimiento controlado en la estructura de la película. Además, el hecho de utilizar un acetilacetato como material precursor, permite que el depósito de la película se lleve a cabo en su fase vapor, ya que los depósitos se llevaron a cabo a temperaturas por arriba de su punto de evaporación. Estos dos factores podrían influir en la aparición de zonas cristalinas de tamaño nanométrico en las películas.

Este comportamiento ya ha sido reportado anteriormente en películas de óxido de aluminio obtenidas a partir de acetilacetatos [18]. El tamaño de los cristales medidos con el MEB concuerda con los tamaños de cristal calculados a partir de los difractogramas de rayos X. La imagen obtenida por microscopia de fuerza atómica para la película de  $\text{SnO}_2$  depositada a  $550^\circ\text{C}$  refuerza esta idea. La Fig. 3 muestra una imagen de fuerza atómica, donde se aprecia la estructura de granos en la película, además de un crecimiento de los cristales de  $\text{SnO}_2$  en forma de columnas. El análisis del índice de refracción en función de la temperatura de depósito para las películas de  $\text{SnO}_2$  se presenta en la Fig. 4. En esta figura se puede ver que, en general, el índice de refracción de las películas se incrementa con la temperatura de depósito, alcanzando un valor de máximo de aproximadamente 2.20, lo cual se puede explicar en términos del incremento de la

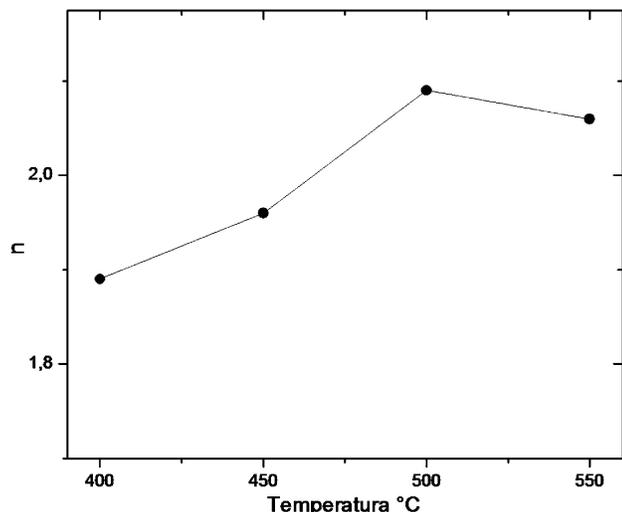


FIGURA 4. Índice de refracción de las películas de SnO<sub>2</sub> en función de la temperatura de depósito.

TABLA I. Valores en % peso y % atómico del Oxígeno y Estaño en la película depositada a 550°C

Elemento	% Peso	% Atómico
Oxígeno	25.64	71.89
Estaño	74.36	28.11

cristalinidad con la temperatura, lo que trae como consecuencia un incremento en la densidad de las películas y por lo tanto en su índice de refracción.

En la Fig. 5 se muestran los espectros de transmitancia para las películas depositadas a 450, 500 y 550°C. Las películas depositadas a 500 y 550°C muestran transmitancias mayores al 80% con un bandgap de 4.05 eV, (ver recuadro de la Fig. 5), donde se grafica densidad óptica al cuadrado, (D.O.E.)<sup>2</sup> contra la energía del fotón, (E). Este resultado concuerda con el valor de banda prohibida reportado para la fase rutilo del SnO<sub>2</sub>, que fue la fase determinada en los análisis realizados por difracción de rayos X para estas películas. Sin embargo, las películas depositadas a temperaturas de 400°C y 450°C presentan poca o nula transmitancia. La composición química de las películas se determinó mediante la espectroscopia por dispersión de energía (EDS). Los resultados se muestran en la Tabla I, en donde se puede ver que la razón oxígeno estaño (O/Sn) para la película depositada a 500°C, es del orden de 2.55, el cual está por arriba de la estequiometría ideal. Este incremento en el valor esperado para el oxígeno puede deberse a la contribución del sustrato de vidrio, ya que el valor obtenido para este cociente se mantiene prácticamente sin variación para todas las películas, independientemente de la temperatura de depósito. Un parámetro que es considerado como una medida práctica de la conductividad de un material es la resistencia de hoja Rh (Ω/). En la Fig. 6 se muestran los valores de resistividad de hoja en función de la temperatura de depósito. La gráfica nos muestra que la resistividad es prácticamente independiente de la tem-

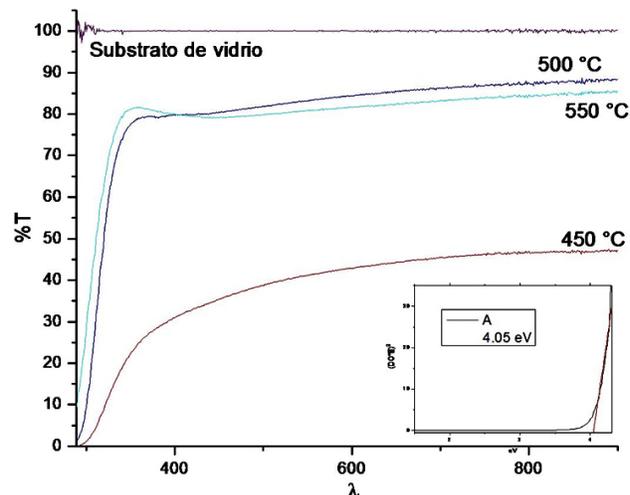


FIGURA 5. Espectros de transmitancia para las películas de SnO<sub>2</sub> depositadas a las temperaturas de 450, 500 y 550°C. En el recuadro curva de (D.O.E.)<sup>2</sup> vs E.

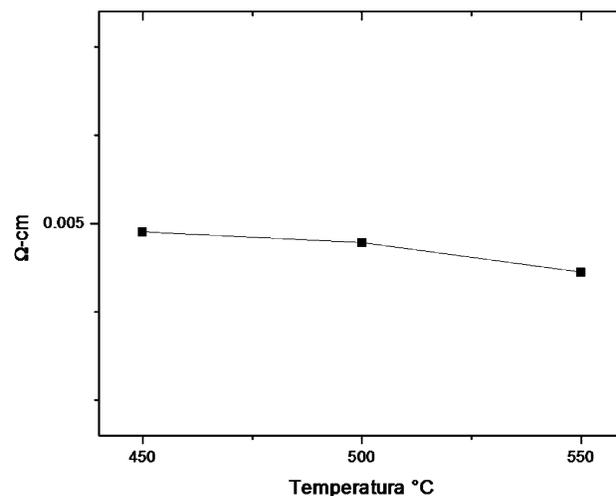


FIGURA 6. Resistividad de las películas de SnO<sub>2</sub> en función de la temperatura de depósito.

peratura de depósito, obteniéndose un valor promedio de  $4.54 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ . Este comportamiento lo podemos explicar pensando en que las moléculas de agua que provienen del reactor con agua deionizada, al estar presentes durante el depósito se pueden introducir en la estructura del SnO<sub>2</sub>, hidratándola y participando activamente en la conductividad [18-20].

#### 4. Conclusiones

Mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico se pudieron obtener películas nanoestructuradas de SnO<sub>2</sub> en su fase tetragonal con estructura tipo rutilo, a partir de dicloruro de acetilacetato de estaño [(C<sub>5</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>]. Estas películas presentan un crecimiento uniforme del grano, con un tamaño promedio del orden de 70 nm. Las películas obtenidas a temperaturas superiores a 500°C son transparentes en la región

del visible con un *band gap* de 4.05 eV y con una resistividad de  $4.54 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ , la cual es prácticamente independiente de la temperatura de depósito. Hasta donde sabemos, ésta es la primera vez que se reporta la obtención de películas delgadas de  $\text{SnO}_2$  nanoestructuradas a partir de acetilacetatos.

## Agradecimientos

Los autores desean agradecer al Conacyt por financiamiento de proyecto # 129227, a la SIP-IPN por proyecto 20101556 y a la Q. Marcela Guerrero su ayuda en la obtención de los patrones de difracción de rayos X.

- 
1. T. Kawashima, H. Matsui y N. Tanabe, *Thin Solid Films* **445** (2003) 241.
  2. T. Fukano, T. Motohiro, T. Ida y H. Hashizume, *Journal of applied physics* **97** (2005) 084314.
  3. A.A. Yadav, E.U. Masumdar, A.V. Moholkar, K.Y. Rajpure y C.H. Bhosale, *Physica B* **404** (2009) 1874.
  4. H. Usami *et al.*, *Thin Solid Films* **515** (2006) 2310.
  5. S. Aukkaravittayapun *et al.*, *Thin Solid Films* **496** (2006) 117.
  6. M. Girtan, A. Bouteville, G.G. Rusu y M. Rusu, *Journal of optoelectronics & advanced materials* **8** (2006) 27.
  7. T. Serin *et al.*, *Journal of non crystalline solids* **352** (2006) 209.
  8. Seung-Yup Lee y Byung-Ok Park, *Thin Solid Films* **510** (2006) 154.
  9. J.H. Ko *et al.* *Thin Solid Films* **494** (2006) 42.
  10. M. Adnane, H. Cachet, G. Folcher y S. Hamzaoui, *Thin Solid Films* **492** (2005) 240.
  11. P.S. Patil, *Mat. Chem. & Phys.* **59** (1999) 185.
  12. K.L. Chopra, S. Major y D.K. Pandya, *Thin Solid Films* **102** (1983) 1.
  13. H.L. Hartnagel, A.L. Dawar, A.K. Jain y C. Jagadish, *Semiconducting transparent thin films Institute of Physics Pub.* (Bristol, U.K.; Philadelphia, Pa. 1995).
  14. B. Stjerna, E. Olsson y C.G. Granqvist, *J. Appl. Phys* **763** (1994) 3797.
  15. M. Aguilar-Frutis, M. García, C. Falcony, G. Plesch y S. Jiménez-Sandoval, *Thin Solid Films* **389** (2001) 200.
  16. M. Aguilar-Frutis, J. Guzmán-Mendoza, T. Alejos, M. García-Hipólito y C. Falcony, *Phys Stat Sol* **199** (2003) 227.
  17. M.N. Islam y M.O. Hakim, *J. Of Materials Science Letters* **4** (1985) 1125.
  18. J. Guzmán-Mendoza, M. García -Hipólito, M. Aguilar-Frutis y C. Falcony-Guajardo, *Journal of Physics: Condensed Matter* **13** (2001) L955.
  19. B. Mecheri, A. D'Epifanio, E. Traversa y S. Licoccia, *Journal of Power Sources* **178** (2008) 554.
  20. Yu. Dobrovolsky, L. Leonova, S. Nadkhinay y N. Panina, *Solid State Ionics* **119** (1999) 275.