

## MANUFACTURING CHARACTERIZATION OF LARGE SIZE TRANSPARENT PHOTOELECTRODES WITH HIGH CONDUCTIVITY TO BE USED IN PHOTOVOLTAIC ENERGY PRODUCTION AND ENERGY STORAGE

López García, José María; Gómez Lopera, Salvador Ángel  
Universidad Politécnica de Cartagena

In this work relatively large size photoelectrodes ( $18.75\text{cm}^2$  of surface) and very low sheet resistance has been manufactured. The manufacturing method was the spray pyrolysis of a solution containing  $\text{Sn}^{2+}$  and  $\text{F}^-$  ions. It was grown a thin film of tin dioxide doped with fluorine ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) on thin glass substrates (1.2 mm thick). Different photoelectrodes using various mass doping element percentages (0%, 10%, 15%, 16%, 19% and 20%  $[\text{F}]/[\text{Sn}]$ ). The samples were characterized morphologically and studied their chemical composition and optical and electrical properties. The results show that the film grown on glass substrate is high purity tin dioxide with crystallization in the tetragonal rutile system and spatial group  $\text{D}_{144h}(\text{P}42/\text{mnm})$ . SEM pictures show a relatively smooth surface, little roughness and thickness about 500 nm. Moreover, the roughness decreases as the doping level. The photowindows are very transparent to visible light (400-800 nm), with optical transmittance about 85 % and absorbance about 0.25au. The best value of sheet resistance of the conductive layer, for a doping of 16%, is around  $3\ \Omega\ \text{cm}^{-2}$ , improving results reported by other authors, the resistivity  $(12\pm 6)\times 10^{-5}\ \Omega\text{m}$  and the density  $2.45\times 10^4\ \text{kgm}^{-3}$ .

**Keywords:** spray pyrolysis;  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ; surface resistance

## FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE FOTOELECTRODOS TRANSPARENTES ALTAMENTE CONDUCTORES Y DE GRAN TAMAÑO PARA PRODUCCIÓN DE ENERGÍA FOTOVOLTAICA Y ALMACENAMIENTO

Se han fabricado fotoelectrodos de  $18.75\text{cm}^2$  de superficie y muy baja resistencia superficial. El método de fabricación fue el de pirólisis del espray o pulverización de la disolución de partida, que contiene iones de  $\text{Sn}^{2+}$  y  $\text{F}^-$ . Se creció una película delgada de dióxido de estaño dopado con flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) sobre sustratos de vidrio delgados (1.2mm de espesor). Se obtuvieron fotoelectrodos empleando diferentes porcentajes en masa del elemento dopante (0%, 10%, 15%, 16%, 19% y 20%  $[\text{F}]/[\text{Sn}]$ ). Las muestras se han caracterizado morfológicamente, se ha estudiado su composición química y sus propiedades ópticas y eléctricas. La película crecida sobre el sustrato de vidrio es dióxido de estaño de gran pureza con cristalización tetragonal rutilo y grupo espacial  $\text{D}_{144h}\text{P}42/\text{mnm}$ . Las imágenes SEM muestran una superficie relativamente homogénea, poca rugosidad y espesor de 500nm. Además, la rugosidad disminuye conforme aumenta el nivel de dopado. Las fotoventanas son muy transparentes a la luz visible(400-800nm), con una transmitancia óptica del 85% y una absorbancia de 0.25au. El mejor valor de resistencia superficial de la capa conductora, correspondiente al 16% de dopado, es  $3\ \Omega\text{cm}^{-2}$ , resultado que mejora los obtenidos por otros autores, la resistividad  $(12\pm 6)\times 10^{-5}\ \Omega\text{m}$  y la densidad de  $2.45\times 10^4\ \text{kgm}^{-3}$ .

**Palabras clave:** pirólisis pulverización;  $\text{SnO}_2:\text{F}$ ; resistencia superficial;

Correspondencia: Salvador A. Gómez-Lopera - salvador.glopera@upct.es

Agradecimientos: Los autores agradecemos al Departamento de Física Aplicada y al grupo de I+D "Nanopartículas y Dispersiones" de la UPCT la financiación de este trabajo

## 1. Introducción

Para este artículo se han fabricado películas muy finas de dióxido de estaño dopado con flúor ( $\text{SnO}_2:\text{F}$ ) para ser utilizadas como ventanas de células solares sensibilizadas con colorante. Se desarrolló un dispositivo neumático que permitió pulverizar sobre sustratos de vidrio la mezcla de los componentes químicos necesarios para crear los electrodos. Se obtuvieron fotoelectrodos consistentes en fotoventanas muy transparentes a la radiación luminosa correspondiente a las frecuencias comprendidas en el espectro de luz visible y cuya resistencia superficial fue muy baja. En este trabajo se estudia el proceso de fabricación de la fotoventana, las características físicas y químicas y la morfología del material obtenido.

## 2. Fase Experimental

En todos los experimentos se ha usado como sustrato vidrios portaobjetos de microscopio (LÍNEA LAB, España), de  $75 \times 25 \text{ mm}^2$  y 1.2 mm de espesor. El agua empleada en los experimentos fue de tipo I procedente de un sistema de producción de agua ultrapura Milli-Q (Elix 20/Milli-Q Element, MERK MILLIPORE, BILLERICA, USA). Los reactivos químicos, de un 98% de pureza, fueron de la casa SIGMA-ALDRICH (St Louis, MO 63103, USA). Se utilizaron pequeñas cantidades de Metanol (MetOH) al 99.99 % de pureza y de ácido clorhídrico (HCl) al 37%. Los cálculos de las concentraciones  $[\text{F}]/[\text{Sn}]$  implicadas en la realización de los experimentos de laboratorio se realizaron con el programa Dopcalc (Gómez-Lopera 2013). Los valores de la resistencia de la lámina se han medido usando el método de Van der Paw (1958).

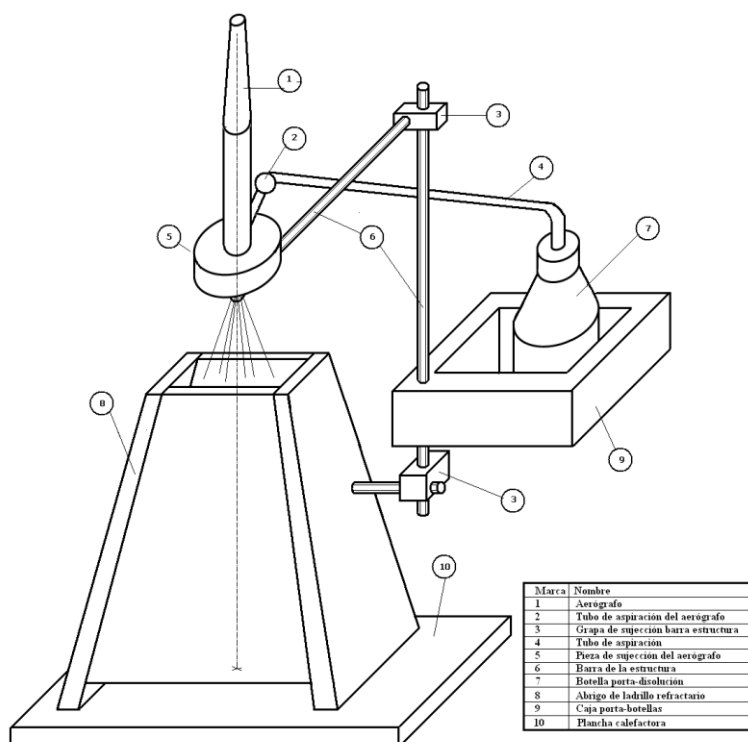
El estudio microquímico de las muestras se realizó usando un microscopio electrónico de barrido (S-3500 N, Hitachi, Japón) operándose en modo de bajo vacío (70 Pa) a 15 kV. Se utilizó un detector de electrones retrodispersados para visualizar el espécimen y un detector de energía dispersiva de rayos X para realizar el microanálisis (X flash 5010, Bruker A x S, Belín, Germany). La caracterización por energía dispersiva de rayos X (EDX) se ha realizado con el dispositivo Bruker Advance Instrumen  $\theta$ - $\theta$  de (Bruker corporation Billerica. MA. USA) con radiación  $\text{Cu}_{\text{K}\alpha}$ , 40 kV, 3 mA y un detector de ventana unidimensional. La óptica primaria consistió en una rendija Soller de  $2^\circ$ , una rendija de incidencia de 1 mm y una pantalla antidispersión de aire. La óptica secundaria incluyó una rendija antidispersión de 8 mm, un filtro de Níquel y una rendija Soller de  $2.5^\circ$ .

Las propiedades ópticas de las muestras se estudiaron con un espectrofotómetro UV-Vis UNICAM modelo 8620/25 (United Kingdom).

Para la realización del análisis de difracción de rayos X (DRX) las muestras se barrieron en pasos de  $0.02^\circ$  desde  $2\theta=10^\circ$  hasta  $2\theta=70^\circ$ , un segundo por etapa, a una velocidad de giro de 30 rpm. La muestra de la lámina se colocó sobre un portamuestras de arcilla (A 100- B 27 de Bruker AxS). Los diagramas de difracción se evaluaron con el programa DIFRACPLUS (en particular con EVA 12.0, un paquete comercial de la empresa SOCABIN año 2006) y los archivos de difracción PDF 2 (ICDD 2006).

Para obtener el dióxido de estaño se parte del dicloruro estannoso dihidratado ( $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ). Como esta sal no es soluble en agua, se utilizó una mezcla de metanol y agua ultra pura. Se completó un volumen de 10 ml de alcohol con agua hasta los 25 ml. Los iones de flúor que se han de aportar para conseguir el dopado se extraen de una disolución de fluoruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{F}$ ) y 25 ml de agua ultra pura. Ambas disoluciones se agitan en dos vasos de precipitado distintos y su temperatura se aumenta hasta  $60^\circ\text{C}$ . Una vez alcanzada esta temperatura, se mezclan las dos disoluciones en un solo vaso de precipitado y se sigue agitando. Cuando la mezcla se vuelve turbia, se le añade ácido clorhídrico (10 gotas) hasta que la disolución es totalmente transparente. La disolución así obtenida, se vierte en una pequeña botella que está provista de un tubo que se conecta con el dispositivo de efecto Venturi (figura 1).

**Figura 1: Dispositivo de pirólisis de pulverización**



Se ha realizado un estudio sobre las propiedades morfológicas (rugosidad y espesor), ópticas (color, transmitancia y absorbancia) y eléctricas (resistencia superficial y resistividad) del sistema y su variación en función del volumen de disolución de partida, para una capa conductora de SnO<sub>2</sub> dopado con flúor (SnO<sub>2</sub>:F) al 13 % [F]/[Sn]. Para ello se crearon películas de SnO<sub>2</sub>:F(dióxido de estaño dopado con flúor) utilizando soluciones precursoras con la misma concentración molar de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O y el mismo nivel de dopaje con flúor (SnO<sub>2</sub>:F) al 13% [F]/[Sn]. La composición de la disolución fue la siguiente: 50 ml dopada al 13% formada por 5 g de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O en 10 ml de MetOH + 15 ml de H<sub>2</sub>O + 0.75 g de NH<sub>4</sub>F en 25 ml H<sub>2</sub>O + 10 gotas de HCl concentrado al 37%.

Cada vez que se pulverizaron 10 ml de disolución, los vidrios, una vez secos, se pesaron, se fotografiaron y se midió la resistencia eléctrica de la capa conductora. El experimento se desarrolló según los parámetros indicados en la tabla 1.

**Tabla 1: Condiciones de trabajo del dispositivo**

Altura de pulverización	38 cm
Volumen final de disolución depositado	100 ml
Tiempo de pulverización	3s/30s
Temperatura de la plancha	400 ±10 °C
Presión gas propelente (O <sub>2</sub> ) en bar	2.5 bar

También se estudió la influencia de la variación de la concentración del dopante [F<sup>-</sup>] sobre las propiedades físico-químicas de las capas conductoras sintetizadas. Para ello se realizó un segundo experimento en el cual se mantuvo la concentración [SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O] y se varió la concentración de [NH<sub>4</sub>F]. Se comenzó con una disolución sin dopar [F]= 0 %, a continuación

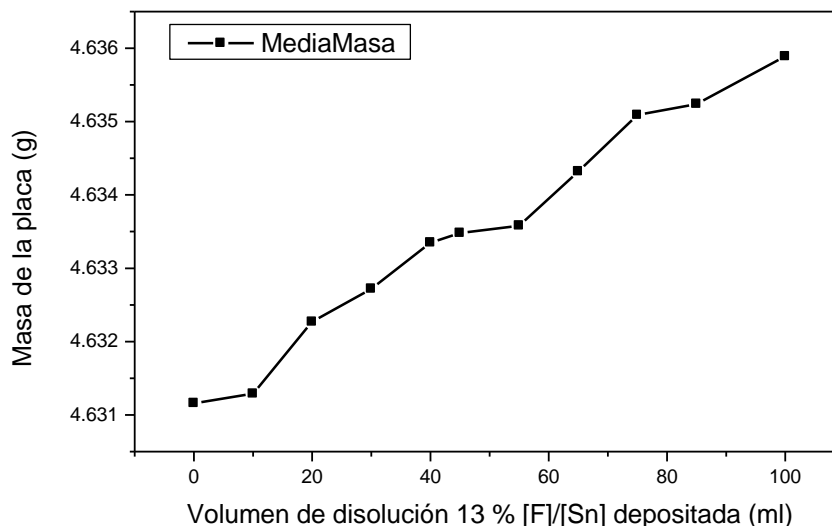
se fue aumentando la concentración de flúor [F] del 10 %, 15 %, 16 %, 19 % y 20 % [F]/[Sn] Los sustratos se mantuvieron a una temperatura de  $400 \pm 10$  °C. La deposición por pulverización intermitente, seguida en este estudio, es un procedimiento de dos pasos: pulverizaciones durante 3.5 segundos a intervalos de 30 s. Al igual que en el anterior experimento las condiciones de trabajo son las indicadas en la tabla 1 excepto que ahora, para obtener cada punto, se pulverizan 50 ml de disolución para cada una de las concentraciones indicadas anteriormente.

### 3. Resultados experimentales y discusión

#### 3.1. Morfología: Rugosidad y espesor

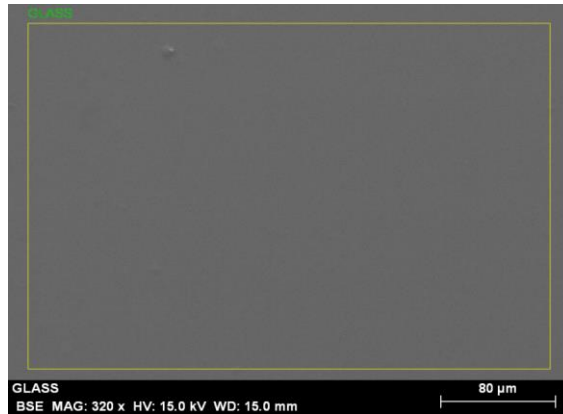
En el primer experimento, para una relación al 13 % [F]/[Sn], se determinó la masa de la película obtenida en función del volumen depositado de disolución. Cada vez que se aumentó el volumen de la disolución se realizó una pesada del vidrio en la balanza de precisión. En la gráfica de la figura 2 se aprecia el aumento de la masa del vidrio después de cada pulverización.

**Figura 2: Evolución de la masa en gramos de la película depositada en función del volumen de la disolución**

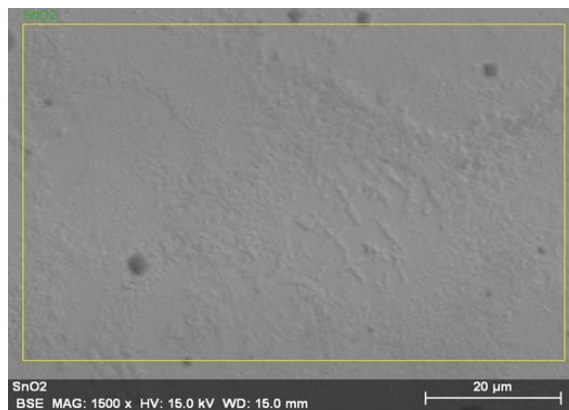


Para un volumen de 50 ml de disolución la masa media de la capa conductora es de  $2.3 \times 10^{-6}$  kg. Con el microscopio de electrónico de barrido se observó y se midió el espesor de la capa conductora siendo su valor medio de 500 nm (figuras 6 y 7). A partir de este dato se calculó el volumen medio de la capa conductora para una muestra donde se difundieron 50 ml de disolución, el valor de éste fue de  $9.375 \times 10^{-10}$  m<sup>3</sup> resultando, por tanto, una densidad media del material de la capa conductora de  $2.45 \times 10^4$  kg m<sup>-3</sup>. Las figuras que se muestran a continuación permiten observar la rugosidad y el espesor de la muestra. Las imágenes fueron obtenidas con un detector de electrones secundarios a alto vacío, previa metalización de la muestra con Pt. En la figura 3 se muestra una imagen electrónica de barrido de uno de los vidrios donde no se ha difundido capa alguna. En las figuras 4 y 5 se aprecia el aspecto de la superficie de la muestra sin dopar y de otra dopada al 19% [F]/[Sn]. Se aprecia una pequeña rugosidad de las capas, pareciendo menos rugosa la que está dopada. En las figuras 6 y 7 se pudo observar el canto de la muestra midiéndose un espesor de la película depositada de  $500 \pm 30$  nm.

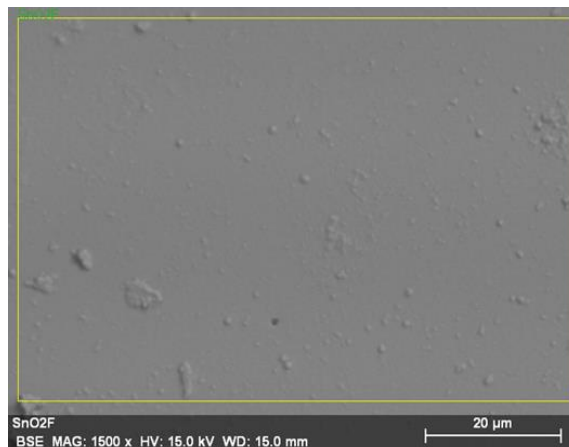
**Figura 3: Aspecto de la superficie de la muestra del vidrio empleado como sustrato para crear películas conductoras de SnO<sub>2</sub>:F, observada en microscopio electrónico de barrido**



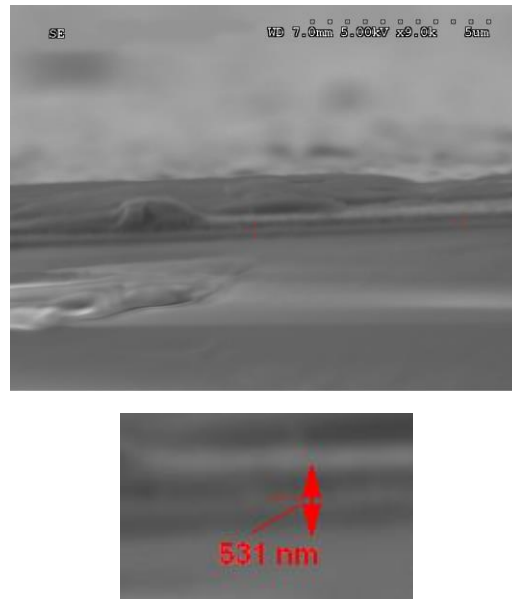
**Figura 4: Aspecto de la superficie de una muestra [F]=0% observada en microscopio electrónico de barrido**



**Figura 5: Aspecto de la superficie de una muestra [F]=19% observada en microscopio electrónico de barrido**



**Figura 6: Espesor de la película depositada sobre el vidrio observada en microscopio electrónico de barrido (531 nm). Escala de 5  $\mu$ m**



**Figura 7: Espesor de la película depositada sobre el vidrio observada en microscopio electrónico de barrido (485, 554 nm). Escala de 2  $\mu$ m**



### 3.2. Composición química: EDX y DRX

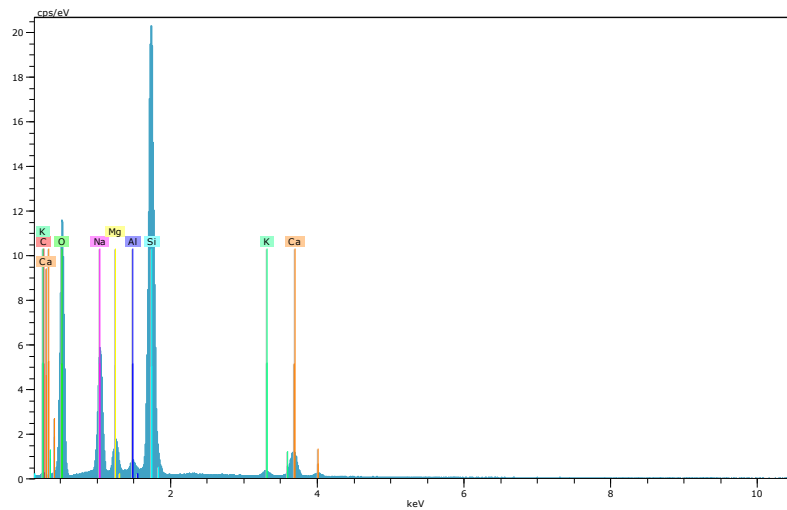
Se han realizado análisis EDX del vidrio utilizado como sustrato (Fig. 8), de la muestra sin dopar (Fig. 9) y de la muestra dopada 19 % [F]/[Sn] (Fig. 10). En la tabla 2 se indican los porcentajes de cada elemento detectado para cada una de las muestras analizadas.

**Tabla 2. Resultados EDX de las muestras obtenidas experimentalmente**

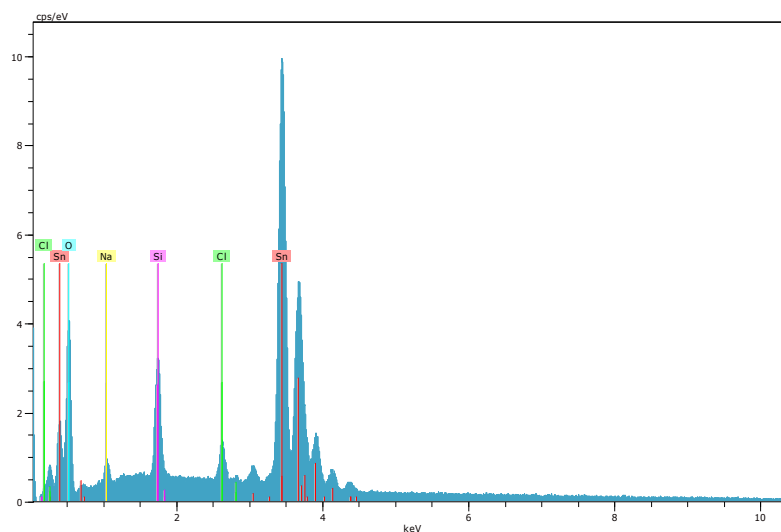
	%Sn	%O	%F	%Si	%Na	%Mg	%Al	%K	%Ca	%Cl	%C
<b>Sustrato</b>	-	46.69	-	32.78	11.04	2.81	1.11	0.78	4.75	-	-
<b>SnO<sub>2</sub> puro</b>	54.55	40.84	-	3.01	-	-	-	-	-	0.87	-
<b>SnO<sub>2</sub>:F 19 %</b>	55.48	31.57	3.63	7.29	0.98	-	-	-	-	-	1.05

En la tabla 2 se observa que para el sustrato de vidrio los elementos predominantes son el oxígeno (46.69 %) y el silicio (32.68 %). El resto, Na, Mg, Al, K y Ca, son elementos típicos que pueden encontrarse formando parte de los vidrios (Fig. 8). Con respecto a la muestra de SnO<sub>2</sub> los porcentajes en peso de los elementos predominantes son de 54.55 % para el estaño y 40.84 % para el oxígeno. El resto de los elementos minoritarios que aparecen son silicio, sodio y cloro (Fig. 9). En el caso del vidrio conductor al 19 % [F]/[Sn] (ver figura 10) se observa que los porcentajes en peso de los elementos predominantes en la muestra analizada son el estaño con un 55.48 % y el oxígeno con un 31.57 %, además, se detecta la presencia de flúor en concentración en peso de 3.63 % lo que demuestra su presencia como elemento dopante minoritario. En esta muestra también se aprecia la existencia de pequeñas cantidades de silicio, sodio y carbono. Este estudio confirma la presencia de los elementos Sn, O y F en las proporciones deseadas

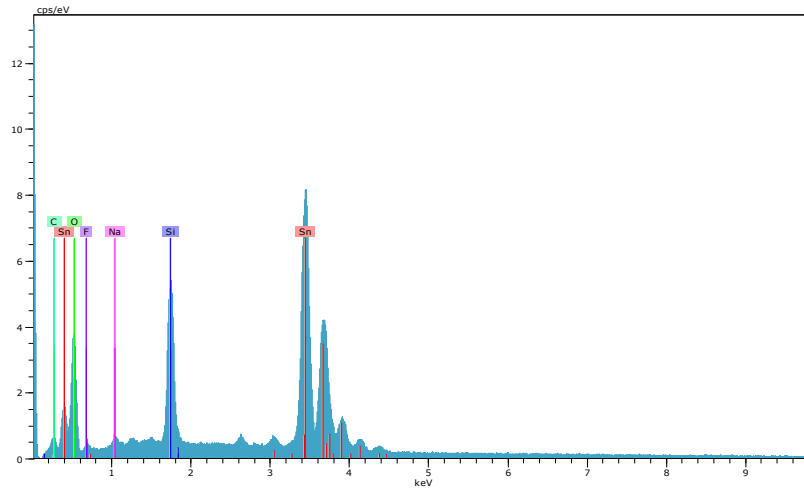
**Figura 8: EDX del vidrio empleado como sustrato**



**Figura 9: EDX de la película de SnO<sub>2</sub>. [F]/[Sn] = 0%**

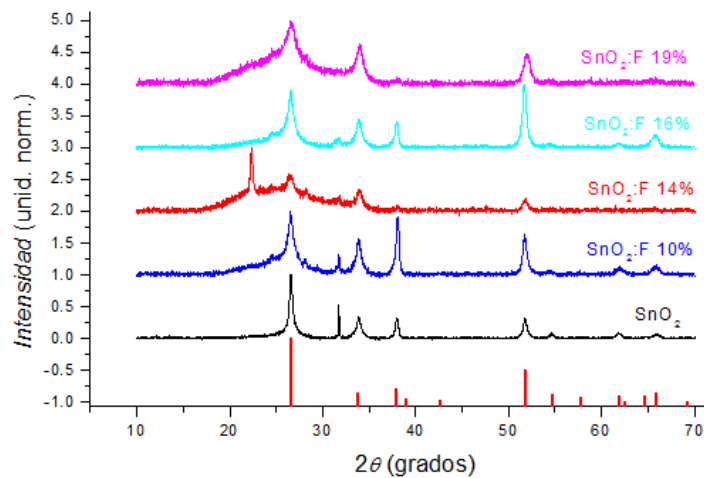


**Figura 10: EDX de la película de SnO<sub>2</sub>:F. [F]/[Sn] = 19%**



En la figura 11 se muestra una composición de las distintas curvas obtenidas por análisis de difracción de rayos X para cada una de las muestras indicadas en la leyenda de la misma. En ella se observa que todas las muestras tienen los mismos planos de cristalización predominantes excepto para la muestra dopada al 14 % [F]/[Sn]. Como puede verse, las capas conductoras sintetizadas tienen una elevada cristalinidad, que coincide con el patrón para el dióxido de estaño (estructura tetragonal rutilo). Existe una línea que no pertenece a dicho patrón, esto es, la línea para  $2\theta = 32^\circ$ . Si se observa, su altura se atenúa conforme aumenta la concentración de dopante, llegando a desaparecer para la concentración mayor estudiada. Los picos más grandes, centrados en  $2\theta = 26.54^\circ$ , son de orientación preferencial (110). El resto de picos, para  $2\theta = 33.84^\circ$ ,  $37.82^\circ$ ,  $51.70^\circ$ ,  $54.60^\circ$ ,  $61.70^\circ$ , se corresponden, respectivamente, con las orientaciones (101), (200), (211), (220) y (310). Estos resultados coinciden a la perfección con los reportados por otros autores, Chinnappa *et al.* (2011) y Shamala, Murthy y Narasimha (2004), incluida la línea desconocida para  $2\theta = 32^\circ$ . Esta línea también ha sido observada por Benam y Hajhashemi (2014) y por Amininezhad *et al.* (2015). Por otro lado, la cristalinidad del sistema disminuye conforme aumenta el nivel de dopaje.

**Figura 11: Comparativa de los difractogramas RX en unidades normalizadas**

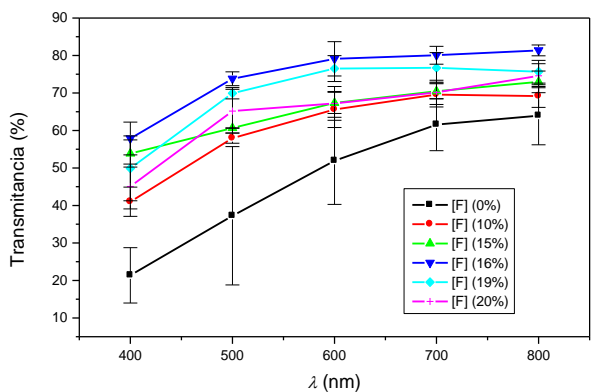




### 3.3. Propiedades ópticas: Transmitancia y Absorbancia

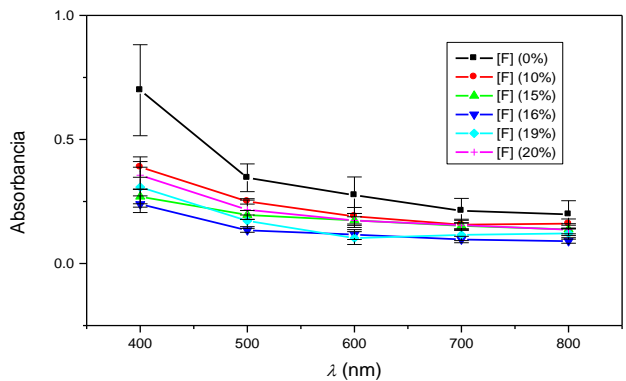
En la figura 12 se muestran las curvas de transmitancia de las muestras dopadas con flúor al 0 %, 10 %, 15 %, 16 %, 19 % y 20 % [F]/[Sn]. Se observa que la muestra dopada al 16 % es la que mejor transmite la luz visible (350 nm a 800 nm) llegándose a obtener valores de transmisión de la luz superiores al 80 % para una longitud de onda de valor  $\lambda = 600$  nm. Esta muestra es la correspondiente al nivel crítico de dopaje. A partir de este punto comienza a aumentar la resistencia superficial (véase la figura 14). Como se puede observar, la transmitancia aumenta conforme aumenta la longitud de onda de la luz incidente. Este fenómeno también fue observado por Xiao et al. (2008) y Dengkui et al. (2010).

**Figura 12: Espectro de transmitancia de películas delgadas de SnO<sub>2</sub>:F en función de la longitud de onda para diferentes concentraciones de dopaje en % [F]/[Sn]**



En la figura 13 se presentan las curvas de absorbancia de las distintas películas de SnO<sub>2</sub>:F fabricadas. Como puede observarse, la muestra dopada 16% es la que tiene una absorbancia menor a la luz visible (350 nm a 800 nm) llegándose a obtener valores comprendidos entre 0.3 y 0.9 a.u. para las distintas longitudes de onda estudiadas. Esta muestra es la del nivel crítico de dopaje 16 % [F]/[Sn]. El resto de muestras se comporta de la misma manera, es decir, son menos absorbentes cuanto mayor es la longitud de onda de la luz, y además, todas las curvas correspondientes a los materiales dopados se encuentran por debajo de la del material sin dopar.

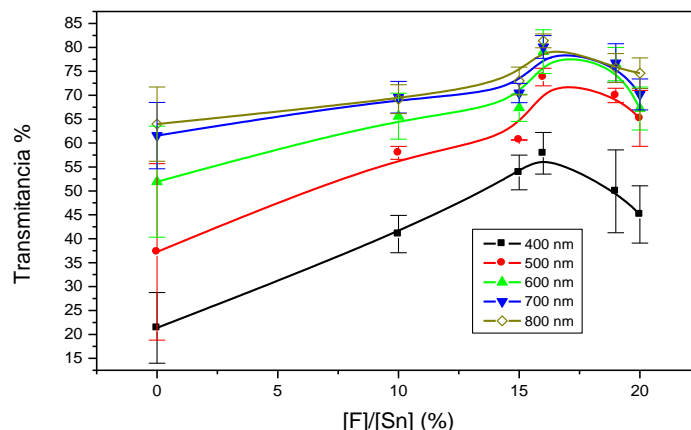
**Figura 13: Absorbancia de las películas delgadas de SnO<sub>2</sub>:F en función de la longitud de onda para diferentes concentraciones de dopaje en % [F]/[Sn]**



En la figura 14 se representa el valor de la transmitancia de las distintas muestras en función de [F]/[Sn] (% en peso). En dicha gráfica se observa que la transmitancia es máxima para la

muestra dopada al 16 % [F]/[Sn], con valores superiores al 80 % para una longitud de onda de 600 nm. Esta muestra es la correspondiente al nivel crítico de dopaje.

**Figura 14: Espectro de transmitancia de las distintas muestras en función de la concentración de dopaje en % [F]/[Sn] para diferentes longitudes de onda**



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

A partir de los resultados del estudio de la influencia del volumen de disolución sobre la resistencia superficial para la muestra al 13% [F]/[Sn], se ha calculado la resistividad de esta muestra tomando como valor del espesor de la capa conductora ( $500 \pm 30$  nm), (véanse las figuras 6 y 7) resultando el valor  $0.12 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}$ . La resistividad de la casiterita ( $\text{SnO}_2$ ), según los valores dados en "Handbook of Chemistry and Physics" (2009), está comprendida dentro del intervalo  $[10^{-4}, 4.5 \times 10^{-4} \Omega \text{ m}]$  por lo que dicha muestra mejora los valores de resistividad correspondientes al mineral puro.

Los valores de la resistencia superficial de las láminas se midieron usando la configuración Van der Pauw (1958). Este método permite medir la resistencia superficial de muestras con forma arbitraria y espesor uniforme, y que tengan una superficie  $S$ . La ecuación (1) es la ecuación de Van der Pauw, con ella se calcula la resistencia superficial de la muestra:

$$R_s = f \frac{\pi}{S \ln 2} \frac{R_1 + R_2}{2} \quad (1)$$

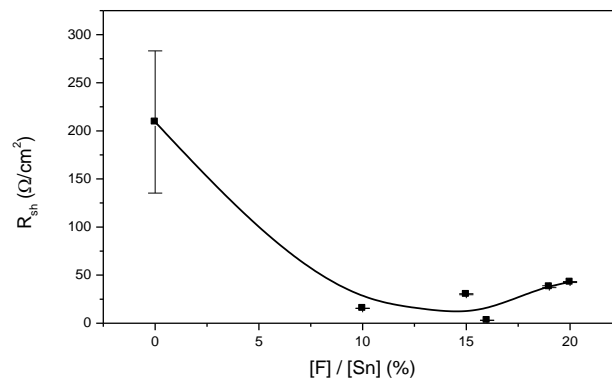
donde  $S$  es la superficie de la muestra y  $f$  es el factor de forma de la lámina cuyo valor se calcula midiendo las resistencias  $R_1$  y  $R_2$  mediante la configuración de Van der Pauw. Elangovan y Ramamurti (2003) obtuvieron una expresión aproximada para el factor de forma  $f$  dada por

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

En la figura 15 se observa que la resistencia por unidad de superficie disminuye conforme aumenta el nivel de dopado (la concentración de flúor) hasta alcanzar el valor  $(3 \pm 0.12)$

$\Omega/\text{cm}^2$  para el nivel crítico de dopado, correspondiente al 16% [F]/[Sn]. A partir de este valor  $R_s$  aumenta conforme aumenta la cantidad de dopante lo cual es acorde con la observación de Elangovan y Ramamurti (2003). Esto es debido, según explican estos autores, a que cuando el  $\text{SnO}_2$  se dopa con flúor para obtener  $\text{SnO}_2:\text{F}$  se produce la sustitución de iones  $\text{O}^{2-}$  en la red cristalina del dióxido de estaño debido a la incorporación de iones  $\text{F}^-$  que aportan electrones libres a la red. A partir del nivel denominado nivel crítico de dopaje,  $R_s$  aumenta conforme aumenta la concentración de dopante ya que se supera el límite de solubilidad del flúor en la red cristalina del dióxido de estaño y los átomos de flúor en exceso no ocupan las posiciones adecuadas en dicha red aumentando el desorden de la misma.

**Figura 15: Variación de la resistencia por unidad de área en función del % [F]/[Sn ]**

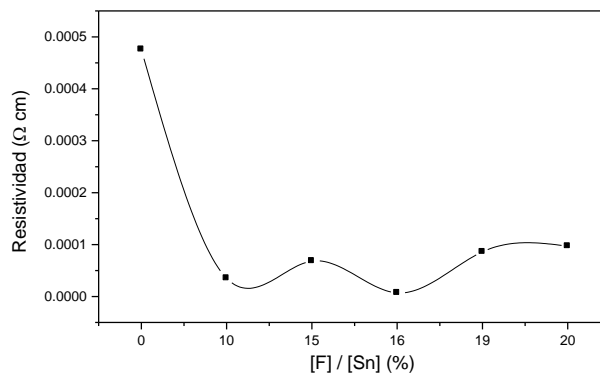


Según Catalá et al. (2012), la resistividad de cada muestra se puede calcular mediante la expresión (3).

$$\rho = S d R_s \quad (3)$$

En la gráfica de la figura 16 se representa la resistividad de las distintas muestras en función del % [F]/[S], calculadas considerando un espesor medio de las mismas de  $(500 \pm 30)$  nm. La resistividad de las muestras, al igual que ocurre con la resistencia superficial, disminuye conforme aumenta la concentración del elemento dopante, con lo que se ve aumentada su conductividad.

**Figura 16: Variación de la resistividad de la lámina en función del % [F]/[Sn ]**



## 4. Conclusiones

Se ha diseñado y construido un dispositivo experimental para la fabricación de fotoelectrodos conductores transparentes mediante la técnica de pirolisis de una pulverización sobre vidrio. El aparato es capaz de operar sobre láminas muy finas de vidrio, creciendo sobre las mismas una fina capa conductora de dióxido de estaño dopado con flúor. Se ha controlado el pulverizado de las disoluciones manteniendo constante la altura del dispositivo, la presión del gas propelente, el tiempo de pulverización y el tiempo de espera entre pulverización y pulverización.

Se han obtenido los siguientes valores para la capa conductora:

Masa media de la capa:  $2.3 \times 10^{-6}$  kg

Densidad media del material de la capa:  $2.45 \times 10^4$  kg m<sup>-3</sup>

Volumen medio de la capa:  $9.375 \times 10^{-10}$  m<sup>3</sup>

Espesor medio de la capa:  $500 \pm 30$  nm

Las capas son poco rugosas y las dopadas con flúor parecen menos rugosas. El análisis EDX confirma la presencia de los elementos Sn, O y F en las proporciones deseadas, y el de difracción de rayos X indica que las capas tienen los mismos planos de cristalización predominantes excepto para la muestra al 14% [F]/[Sn]. Tienen una elevada cristalinidad, que coincide con el patrón para el dióxido de estaño (estructura tetragonal rutilo) y la cristalinidad disminuye conforme aumenta el nivel de dopaje.

Con respecto a las propiedades ópticas, se ha comprobado que la transmitancia de las muestras aumenta conforme aumenta la longitud de onda de la luz incidente y que la muestra dopada al 16 % es la que mejor transmite la luz visible, con valores superiores al 80 % para una longitud de onda de 600 nm. Esta muestra es la correspondiente al nivel crítico de dopaje. Además, la muestra dopada 16% tiene una absorbancia menor que el resto de muestras y todas las muestras son menos absorbentes cuanto mayor es la longitud de onda de la luz, y además, todas las curvas correspondientes a los materiales dopados se encuentran por debajo de la del material sin dopar.

Sobre las propiedades eléctricas, se ha obtenido que la resistividad de la muestra al 13% [F]/[Sn] tiene un valor de  $0.12 \times 10^{-4}$   $\Omega$  m el cual mejora los correspondientes al mineral puro. La resistencia por unidad de superficie disminuye conforme aumenta el nivel de dopado hasta alcanzar el valor ( $3 \pm 0.12$ )  $\Omega/\text{cm}^2$  para el nivel crítico de dopado, correspondiente al 16% [F]/[Sn]. A partir de este valor  $R_s$  aumenta conforme aumenta la cantidad de dopante. La resistividad, al igual que ocurre con la resistencia superficial, disminuye conforme aumenta la concentración del elemento dopante, con lo que se ve aumentada su conductividad.

## 5. Bibliografía

Benam M.R. and Hajihashemi R. (2014) "Effect of substrate temperature on structural, optical and porosity properties of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by atmospheric pressure chemical vapor deposition" Department of Physics, Payame Noor University, P. O. BOX 19395-3697, Tehran, Iran. *Indian J Phys* 88(7):671–675.

Catalá J.D., Caravaca M., Abad J. & Gómez-Lopera S.A. (2012) "Electromagnetismo: Técnicas experimentales". *Edit. Áglaya*. UPCT. Dep. de Física Aplicada ISBN: 978-84-92512-09-6.

- Chinnappa L., Ravichandran K., Saravanakumar K., Jabenabegum N., Sakthivel B., (2011) "Analysis of critical doping level of sprayed SnO<sub>2</sub>:F films", *Surface Engineering*, **27** N° (10), (770-774).
- David R. Lide, Editor-in-Chief (2009), "Handbook of Chemistry and Physics" 89 th ed.. CRC Press, Boca Raton, Florida.
- Dengkui Miao, Quingnan Zhao, Shuo Wu, Zhendong wang, Xingliang Zhang, Xiujian Zhao, (2010) "Effect of substrate temperatura on the crystal growth orintation of SnO<sub>2</sub>:F thin films spray-deposited on glass substrates". *Journal of Non-Crystalline Solids*, **356** (2558 - 2561).
- Elangovan, K. Ramamurthi. (2003) "Optoelectronic Properties of spray deposited SnO<sub>2</sub>:F thin films for window materials in solar cells". *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. Vol. 5, N°. 1, (p. 45 - 54).
- Gómez-Lopera, S. A., Dopcalc, Copyright 2012-2016, Salvador A. Gómez Lopera-UPCT.
- Seyedeh Matin Amininezhad, Alireza Rezvani, Mehdi Amouheidari, Sayed Mohamad Amininejad, and Sajjad Rakhshani (2015) "The Antibacterial Activity of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles against *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*". *Zahedan J Res Med Sci*. 17(9):e1053
- Shamala K.S., L.C.S. Murthy L.C.S. and Narasimha Rao K. (2004) "Studies on tin oxide films prepared by electron beam evaporation and spray pyrolysis methods", *Indian Academy of Sciences* Vol. **27**, N°. 3, (295 - 301).
- Van der Pauw, L.J. (1958) "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of disc of arbitrary shape". *Philips Thechnical Review*, 20 ( 220 - 224).
- Xiao Zhi, Gaoyang Zhao, Tao Zhua and Ying Lic. (2008) "The morphological, optical and electrical properties of SnO<sub>2</sub>:F thin films prepared by spray pyrolysis". *Surf. Interface*, **40** (67 -70).