



# UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE QUERÉTARO

FACULTADES DE QUÍMICA E INGENIERÍA

DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA ENERGÍA

TESIS

DESARROLLO DE ÓXIDOS CONDUCTORES  
TRANSPARENTES PARA APLICACIÓN EN  
DISPOSITIVOS FOTOVOLTÁICOS

PRESENTA: M. en E. Bruno Renato Flores Hernández

Dirigido por: Dr. José Santos Cruz

CU. Santiago de Querétaro, Qro. 2022



Universidad Autónoma de Querétaro  
Facultad de Ciencias Químicas  
Doctorado en Ciencias de la Energía

Presenta:  
M. en E. Bruno Renato Flores Hernández

Dirigido por:  
Dr. José Santos Cruz

Título de trabajo:  
“Desarrollo de óxidos conductores transparentes para aplicación en dispositivos  
fotovoltaicos”

Dr. José Santos Cruz  
Presidente

\_\_\_\_\_  
Firma

Dr. Francisco de Moure Flores  
Secretario

\_\_\_\_\_  
Firma

Dra. Sandra Andrea Mayen Hernández  
Vocal

\_\_\_\_\_  
Firma

Dra. María Lucero Gómez Herrera  
Suplente

\_\_\_\_\_  
Firma

Dra. María Isabel Medina Montes  
Suplente

\_\_\_\_\_  
Firma

\_\_\_\_\_  
Dra. Silvia Lorena Amaya Llano  
Directora de la Facultad

\_\_\_\_\_  
Dra. Ma. Guadalupe Flavia Loarca Piña  
Directora de Investigación y Posgrado

Centro Universitario  
Santiago de Querétaro, Qro.  
2022

## **Dedicatoria**

A la familia: mi Chelito, mi Chavo y mi Fer

## **Agradecimientos**

Agradezco a mis padres y a mi hermana por su apoyo incondicional y a “Los enanitos” por su compañía y amistad en esta etapa de mi vida.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por la beca otorgada durante mi doctorado con la beca No. 631969.

Agradezco mis compañeros y amigos del grupo de trabajo Dra. Daniela Kristell, M. en C. Jorge Granados y M. en C. Demetrio Quiñones, por sus enseñanzas y apoyo.

Agradezco al Dr. José Santos Cruz, al Dr. Francisco de Moure Flores, la Dra. Sandra Andrea Mayén Hernández, la Dra. María Lucero Gómez Herrera y la Dra. María Isabel Medina Montes por su confianza y su apoyo para el desarrollo de esta tesis; al Dr. Michael Morales, la Dra. Marina Vega y la Dra. Claudia Pérez por su aportación a este trabajo.

# Índice

Índice de tablas y figuras.....	7
Resumen .....	10
Abstract .....	11
Introducción.....	12
Antecedentes .....	15
Tipos de semiconductores.....	15
Conceptos básicos de semiconductores .....	17
Uniones de semiconductores n y p.....	17
Celda solar .....	18
Óxidos conductores transparentes (TCO) .....	20
Óxido de estaño .....	23
Óxido de bismuto.....	23
Óxido de antimonio.....	26
Óxido de fósforo .....	27
Técnica sol-gel .....	28
Depósito físico de vapor .....	30
Figura de Mérito .....	31
Problemática .....	33
Justificación.....	33
Hipótesis.....	35
Objetivos .....	36
General.....	36
Particulares .....	36
Metodología.....	37
Materiales y reactivos.....	37
Equipos .....	38
Síntesis de Óxidos.....	39
Síntesis de óxido de bismuto.....	39

Síntesis física de óxido de bismuto .....	40
Síntesis física de óxido de antimonio .....	41
Síntesis química de óxido de antimonio .....	42
Síntesis de óxido estaño dopado con fósforo.....	43
Caracterización.....	44
Espectroscopia UV-Vis.....	44
Espectroscopía Raman .....	44
Caracterización Eléctrica.....	44
Microscopía electrónica de transmisión.....	45
Microscopía electrónica de barrido.....	45
Morfológica.....	45
Resultados y discusión de resultados .....	46
Óxido de Estaño Bismuto .....	46
Síntesis por Sol-Gel.....	46
Síntesis por depósito físico de vapor.....	52
Óxido de estaño-fósforo .....	55
Óxido de Estaño Antimonio .....	59
Síntesis por depósito físico de vapor.....	59
Síntesis por rocío pirolítico .....	63
Conclusiones.....	74
Referencias .....	75

## Índice de tablas y figuras

<b>Figura 1</b> Mapa de insolación mundial .....	13
<b>Figura 2</b> Mapa de insolación en México .....	14
<b>Figura 3</b> Diagrama de bandas para semiconductores intrínsecos y extrínsecos..	16
<b>Figura 4</b> Diagrama de voltaje contra corriente que representa los distintos comportamientos de las uniones de semiconductores .....	19
<b>Figura 5</b> Representación de las partes que conforman una celda solar .....	20
<b>Figura 6</b> Proceso por el que interactúan los fotones con la materia generando un par electrón hueco, determinando la eficiencia cuántica externa .....	21
<b>Figura 7</b> Gráfica que describe la eficiencia de las distintas generaciones de celdas solares a través del tiempo.....	25
<b>Figura 8</b> Representación de las estructuras cristalinas del óxido de bismuto.....	26
<b>Figura 9.</b> Representación de las estructuras cristalinas de óxido de antimonio. ..	27
<b>Tabla 1</b> Propiedades de películas de óxido de antimonio .....	27
<b>Figura 10</b> Representación de las estructuras químicas del óxido de fosforo (V) y (III) .....	28
<b>Figura 11.</b> Figura de Mérito para materiales transparentes conductores.....	32
<b>Figura 12.</b> Representación esquemática de la síntesis química de óxido de bismuto. ....	39
<b>Figura 13.</b> Representación esquemática de la síntesis física de óxido de bismuto. ....	40
<b>Figura 14.</b> Representación esquemática de la síntesis física de óxido de antimonio. ....	41
<b>Figura 15</b> Representación esquemática de la síntesis química de óxido de antimonio.....	42
<b>Figura 16</b> Representación esquemática de la síntesis de óxido de estaño dopado con fósforo.....	43

<b>Tabla 2</b> Variables para la síntesis de BTO mediante Dip Coating .....	46
<b>Tabla 3</b> Variables para la síntesis de BTO mediante Spin Coating.....	47
<b>Figura 17</b> Transmitancia de películas de BTO sintetizadas por dip coating a diferentes condiciones.....	48
<b>Figura 18</b> Transmitancia de películas de BTO sintetizadas por Spin Coating a diferentes condiciones.....	49
<b>Tabla 4.</b> Diferentes propiedades eléctricas, transmitancia y figura de merito para películas de BTO obtenidas por Dip Coating.....	50
<b>Tabla 5.</b> Diferentes propiedades eléctricas, transmitancia y figura de mérito de películas de BTO obtenidas por spin coating .....	51
<b>Figura 19.</b> Micrografía de partículas de BTO sintetizadas por sol-gel .....	52
<b>Tabla 6</b> Condiciones de depósito para películas de BTO sintetizadas por PVD ...	53
<b>Figura 20</b> Transmitancia de películas de BTO sintetizadas por PVD a diferentes condiciones .....	54
<b>Tabla 7.</b> Diferentes propiedades eléctricas, transmitancia y figura de mérito de películas de BTO obtenidas por PVD.....	55
<b>Tabla 8.</b> Parámetros para películas de PTO con diferentes espesores a 550°C y 10 bar .....	56
<b>Tabla 9</b> Parámetros para películas de PTO con diferentes espesores a 550°C con una concentración de dopaje variable a 4 bar .....	57
<b>Tabla 10</b> Condiciones de dopaje para películas delgadas de PTO a 550°C.....	57
<b>Figura 21</b> Difractogramas de rayos X para películas delgadas de PTO a 550°C .	58
<b>Tabla 11</b> Tamaño de cristal estimado para películas delgadas de PTO .....	59
<b>Tabla 12.</b> Condiciones de depósito para películas de ATO sintetizadas por PVD	59
<b>Figura 22.</b> Transmitancia de películas de ATO sintetizadas por PVD a diferentes condiciones. ....	60

<b>Tabla 13.</b> Diferentes propiedades eléctricas, transmitancia y figura de mérito de películas de ATO obtenidas por PVD.....	62
<b>Figura 23.</b> Espectro Raman de ATO sintetizadas por PVD de la muestra 23123 y polvo de $Sb_2O_3$ .....	63
<b>Figura 24</b> Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de óxido de antimonio y estaño crecidas mediante rocío pirolítico a diferentes condiciones....	66
<b>Tabla 14.</b> Tamaño de cristal, tensión y densidad de dislocaciones para películas delgadas de ATO .....	67
<b>Tabla 15.</b> Tamaño de cristal, tensión y densidad de dislocaciones en función de atmósferas recocidas a temperatura constante de 425°C para películas delgadas de ATO.....	68
<b>Figura 25.</b> Imágenes de microscopio electrónico de barrido de películas delgadas de óxido de estaño y antimonio.....	69
<b>Figura 26.</b> Variación de las propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas de ATO a diferentes temperaturas y atmósferas .....	71
<b>Figura 27</b> Transmitancia de películas delgadas de ATO en atmósfera de nitrógeno y Forming gas en diferentes temperaturas .....	72
<b>Figura 28</b> Espectros XPS de películas delgadas de ATO a diferentes condiciones .....	73

## Resumen

El siguiente trabajo presenta los resultados y conclusiones del proceso de investigación en el desarrollo de un óxido conductor transparente en película delgada. Los materiales trabajados fueron el óxido de estaño dopado con bismuto, fósforo o antimonio, siendo este último el que presentó las propiedades de mayor interés. Se llevaron a cabo distintos tratamientos fisicoquímicos para la optimización de las películas, trabajando con las técnicas de rocío pirolítico, sol gel, inmersión remoción, spin coating y depósito físico de vapor. Dentro de los parámetros estudiados para mejorar las propiedades tanto ópticas como eléctricas se utilizaron: el tipo de depósito, la temperatura de tratamiento térmico, la duración de tratamiento térmico y la atmósfera en la que se realizó el postratamiento. El parámetro principal para definir las características de una película con potencial aplicación para cuestiones optoelectrónicas fue la figura de mérito, que relaciona las propiedades eléctricas, con la resistencia de cuadro, junto a las propiedades ópticas con la transmitancia. Las muestras fueron analizadas por las técnicas de espectroscopia Uv-Vis, espectroscopia Raman, método de 4 puntas, efecto Hall, difracción de rayos X y espectroscopia de rayos x fotoemitidos. De acuerdo con los resultados, la película de óxido de estaño dopado con antimonio con un tratamiento en atmósfera de nitrógeno mediante rocío pirolítico a 425°C en sistema con arrastre de nitrógeno y una distancia de 30 cm presentó una figura de mérito con el valor de  $9.83 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ , lo que la hace útil para aplicaciones como electrodo transparente. La incorporación de antimonio al óxido de estaño provoca una disminución de la resistividad de  $2 \times 10^{-1} \Omega\text{-cm}$  a  $1.23 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$  manteniendo una transmitancia del 73%.

## Abstract

The following work presents the results and conclusions of the research process in the development of a transparent conductive oxide in thin film. The materials worked were tin oxide doped with bismuth, phosphorus or antimony, the last one being the one that presented the most interesting properties. Different treatments were carried out to optimize the films, the synthesis technics used were spray pyrolysis, sol gel, dip coating, spin coating and physical vapor deposition. Within the parameters used to improve both optical and electrical properties, the type of deposit, the temperature of heat treatment, the duration of heat treatment and the atmosphere in which the post-treatment was carried out were used. The samples were analyzed by UV-Vis spectroscopy, Raman spectroscopy, 4-point method, Hall effect, X-ray diffraction and X-ray photoemitted spectroscopy techniques. The main parameter to define the characteristics of a film with potential application for optoelectronic issues was the figure of merit, this being the one that relates the electrical properties, with the square resistance, together with the optical ones with the transmittance. According to what was obtained, the film of tin oxide doped with antimony with a treatment in a nitrogen atmosphere and deposited by spray pyrolysis presented a figure of merit with the value of  $9.83 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ , for the thin film deposit the best performance was at 425 °C in a nitrogen atmosphere and a distance of 30 cm. The incorporation of antimony to tin oxide causes a decrease in resistivity to  $1.23 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$  with a transmittance of 73%.

# 1. Introducción

La energía siempre ha estado relacionada al progreso científico y tecnológico del ser humano, a través de la historia se concluye que ha sido pieza clave para el desarrollo de la civilización y mejora de sus condiciones de vida. Desde el inicio el ser humano ha usado la energía mecánica para producir herramientas de piedra, la energía calorífica (fuego) para cocer sus alimentos, la energía de los animales para mover objetos y la energía obtenida al quemar combustibles (leña, carbón, petróleo y sus derivados, etc.) para generar electricidad y dar forma a los materiales como armas para caza y defensa entre otros muchos usos más (Lincoln, 2005; Joanne and Lester C., 2009; Han et al., 2014).

En la actualidad, la subsistencia del ser humano es inmensamente dependiente de la tecnología para satisfacer sus necesidades y mejorar su nivel de vida; dicha tecnología requiere consumo de energía para su funcionamiento como para su manufactura. En el proceso de obtención de energía eléctrica (generalmente con la quema de combustibles fósiles), la producción de gases de efecto invernadero es inevitable, incrementando el calentamiento global. Debido a los excesos que ha tenido la especie humana, es extremadamente probable que la actividad humana sea la responsable de más de la mitad del calentamiento global en los últimos 60 años, además el cambio climático ha sido asociado al incremento e intensidad de los fenómenos naturales como huracanes, ciclones, temblores, y sequías extremas (Höök and Tang, 2013; Abas et al., 2015).

Para reducir las emisiones de gases de efecto invernadero es necesario incrementar la investigación en el desarrollo de fuentes de energía eléctrica que no contaminen y que sean versátiles. Entre los métodos de generación de energía están: biomasa, celdas de combustible, eólico, nuclear y celdas solares. Aunque por las condiciones geográficas en las que se encuentra México, la elección más lógica parecería ser el desarrollar mayor investigación en el área de las fotoceldas. En la Figura 1 se muestra un mapa de insolación mundial en donde puede apreciarse que México tiene uno de los índices de insolación más altos del mundo. La

radiación solar que recibe México está entre 4.4 y 6.3 kWh/m<sup>2</sup>, con esta cantidad de energía se requerirían alrededor de 100,000 hectáreas con paneles solares para satisfacer todas las demandas de energía en la república mexicana (Hernández-escobedo et al., 2015).

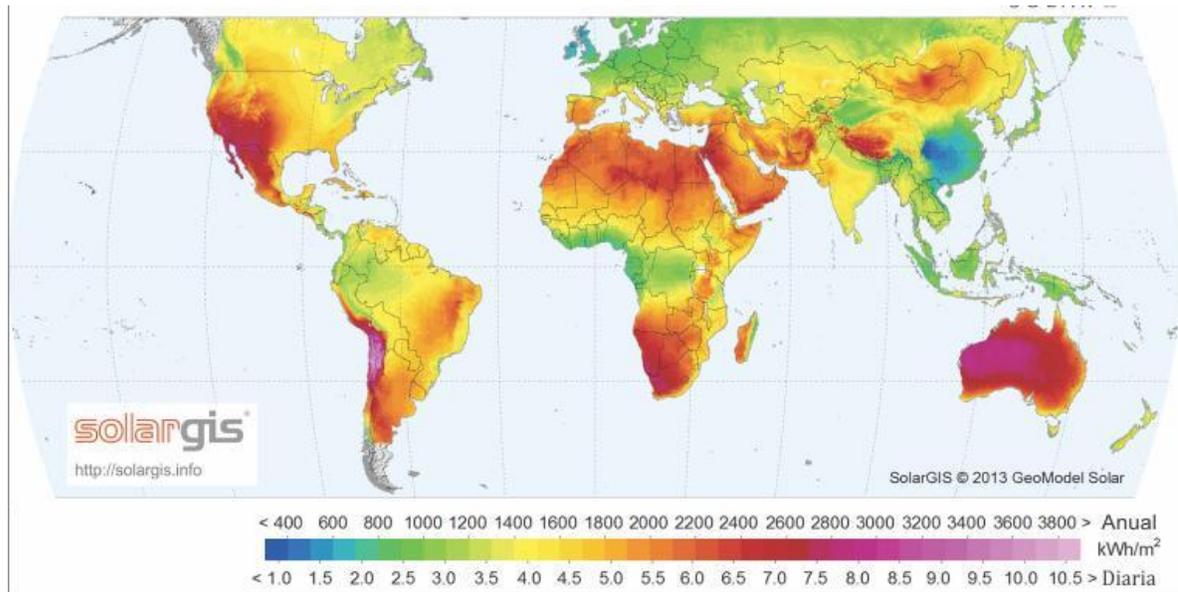


Figura 1. Mapa de insolación mundial (Godines et al., 2014).

En la Figura 2 se muestra un mapa de México donde se puede observar la insolación del país, el color rojo indica una mayor irradiación solar por metro cuadrado, el color amarillo una irradiación media y el color azul una irradiación baja, aunque no por ello menos significativa. Los estados de la república que se ven más beneficiados por la radiación solar, son los estados del norte de la república lo que comprende Baja California, Baja California Sur, Sonora, Chihuahua, Coahuila y Durango. Las zonas que le siguen son las que se encuentran en el centro sur del país, quitando los estados que se encuentran en el golfo de México. Esto puede deberse a que son una zona tropical muy propensa a huracanes, lo que la mayoría del tiempo hace que permanezca con lluvias, limitando el paso del sol y disminuyendo la eficiencia de celdas solares en la zona. En otros lugares

del país se aprovechan otro tipo de energía como lo es la eólica, aunque esto en la zona del istmo.

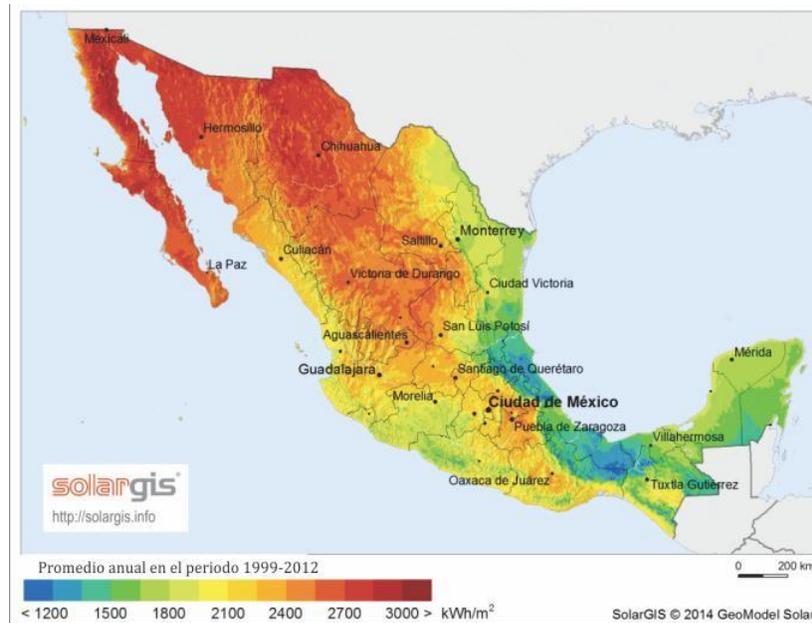


Figura 2. Mapa de insolución en México (Hernández-Escobedo et al., 2015).

## 2. Antecedentes

En el desarrollo y estudio de dispositivos fotovoltaicos basados en telururo de cadmio (CdTe), la mayoría de los grupos de trabajo han empleado por años películas de óxido de indio impurificadas con estaño (ITO) y el óxido de estaño dopado con fluór (FTO) como electrodos transparentes en celdas de tipo superestrato. Lo anterior debido a su baja resistividad, alta transparencia y la facilidad con la que pueden ser obtenidos ya comercialmente. Se sabe de la literatura que el uso de una película de sulfuro de cadmio (CdS) entre las películas de óxido conductor transparente (TCO) y CdTe ayuda a incrementar la eficiencia de la celda. Lo cual contribuye a mejorar el rendimiento de un dispositivo fotovoltaico (Bouchama and Saoucha, 2017).

### 2.1. Tipos de semiconductores

Es bien conocido que los materiales se pueden clasificar en tres categorías principales; los conductores, los semiconductores y los aislantes. Para su descripción lo más aceptado es mediante los diagramas de bandas que forman para explicar los fenómenos de conducción. Los aislantes tienen una banda completamente ocupada por electrones y una gran banda de energía prohibida. Dentro de esta banda se encuentra la energía del nivel de Fermi ( $E_F$ ). La siguiente banda de energía permitida está completamente vacía y por lo tanto no hay posibilidad de contribuir a un flujo de electrones, poseen valores de ancho de banda prohibida ( $E_g > 5 \text{ eV}$ ). Un semiconductor tiene una  $E_F$  ubicada dentro de una estrecha banda de energía prohibida. De acuerdo con la distribución de Fermi-Dirac a bajas temperaturas este no conducirá, sin embargo, a temperatura ambiente algunos estados de la banda que originalmente estaba completamente llena (banda de valencia) ahora estarán vacíos (huecos) y algunos de los estados de la siguiente banda permitida (banda de conducción) ahora estarán ocupados (por electrones). Los electrones en la banda de conducción podrán contribuir con un flujo de corriente. Habrá también una contribución de corriente debido a electrones

a través de los huecos en la banda de valencia. Un metal tiene traslapadas las bandas de valencia y de conducción, así los electrones podrán moverse libremente ( $4.5 < E_g > 0.1 \text{ eV}$ ).

Para un semiconductor impurificado (extrínseco), las impurezas pueden crear estados dentro de la banda prohibida, como se puede observar en la Figura 3. Cuando las impurezas introducen estados cerca de la banda de conducción estos son conocidos como impurezas donadoras y al semiconductor se le conoce como tipo  $n$  por tener exceso de portadores de carga negativos (más electrones que huecos). Similarmente cuando las impurezas introducen estados cerca de la banda de valencia, estas son conocidas como aceptores y al semiconductor se le conoce como tipo  $p$  por tener exceso de portadores de carga positivo (más huecos que electrones). En ambos casos los átomos impureza requieren una pequeña energía para ser ionizados. A temperatura ambiente, la energía térmica es suficiente para hacerlo (Deelen et al., 2013).

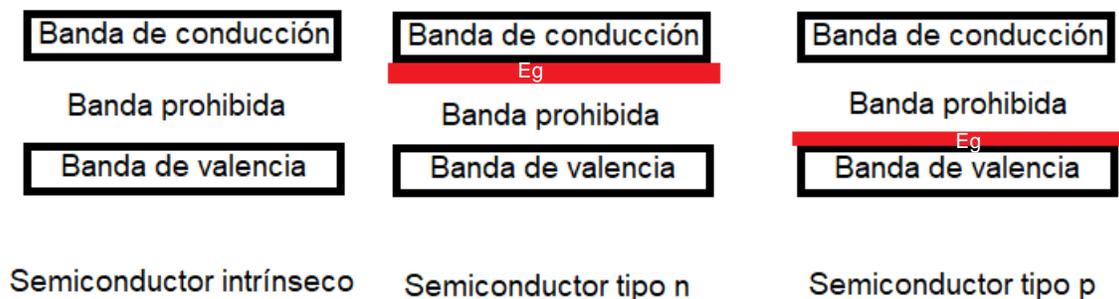


Figura 3. Diagrama de bandas para semiconductores intrínsecos y extrínsecos (Fistul, 2004).

## 2.2. Conceptos básicos de semiconductores

Para el diseño de un panel solar, por ejemplo, se deben de tomar en cuenta varios factores, desde climáticos hasta la naturaleza de los materiales a utilizar. Por eso es importante, entender las bases y los conceptos esenciales de los elementos. Por ejemplo, en un átomo aislado los electrones tienen un conjunto discreto de niveles de energía permitida. Sin embargo cuando los átomos están en un cristal los niveles originales se dividen en bandas de energía permitida, separadas por bandas de energía prohibida. Debido al principio de exclusión de Pauli, cada estado de energía permitida puede ser ocupado a lo más por dos electrones, cada uno con espín diferente (Deelen et al., 2013).

## 2.3. Uniones de semiconductores n y p

Al enlazar dos tipos de semiconductores uno tipo n y otro tipo p, se generará una difusión tanto de huecos de la zona p a la n, como una difusión de electrones de la zona n a la p. La difusión de electrones y huecos dejará atrás a las impurezas fijas ionizadas de las que proceden. Se formarán regiones en la unión *p-n* donde exista carga neta debido a las impurezas ionizadas que darán lugar a un campo eléctrico. Asociado a este campo hay un potencial eléctrico que actúa como una barrera que frenará a las cargas móviles. El equilibrio se alcanzará cuando la corriente de difusión (debido al gradiente en la concentración y tipo de carga) de las cargas móviles sea igual a la corriente de arrastre (corriente debida al campo eléctrico generado). Debido a que un sistema en equilibrio térmico solo puede tener un solo nivel de Fermi, habrá un doblamiento de bandas (Zayets, 2017).

En el caso de los metales, la distribución de los niveles energéticos es diferente a los semiconductores ya que se presenta de manera continua, originando un traslape de las bandas de conducción y de valencia, haciendo que el nivel de Fermi se encuentre en ellos. En el caso de los semiconductores el nivel de Fermi se encuentra en la banda prohibida. Para los semiconductores la energía de Fermi

dependerá del grado de dopaje que tenga, para la función del trabajo del metal y la afinidad electrónica del semiconductor solo dependerá del material. Al poner en contacto dos materiales, uno metálico y un semiconductor, se llevará a cabo una transferencia de electrones y siempre será del material con menor función de trabajo al otro. Es decir, que la transferencia de energía se dará del material con mayor energía de Fermi. La transferencia de energía se dará hasta que ambos materiales alcancen un equilibrio termodinámico. Gracias a la transferencia de electrones, ambos materiales quedan cargados uno positivamente y otro de manera negativa, lo que origina algo conocido como potencial de contacto. En el caso de los semiconductores, solo en ellos se puede producir una región vacía de portadores de carga de resistencia muy alta. En el caso de los metales la carga tiende a distribuirse por todo el material.

## **2.4 Celda solar**

Una celda solar, como se puede apreciar en la Figura 4, es básicamente una unión  $p-n$  (diodo). Cuando la unión permanece en oscuridad y aplicamos una diferencia de potencial, de manera que el lado  $p$  esté a un potencial negativo, la altura de la barrera se incrementa impidiendo circulación de electrones del lado  $n$  al  $p$ . Existirá, una corriente muy pequeña llamada corriente saturación en oscuridad debido a recombinación en la región cuasi-neutra y en la región de transición.

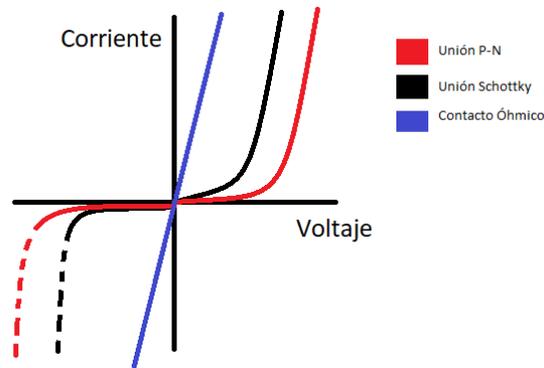


Figura 4. Diagrama de voltaje contra corriente que representa los distintos comportamientos de las uniones de semiconductores (Pierret, 2016).

Por otro lado si invertimos la polaridad, la altura de la barrera disminuirá y si el potencial aplicado es mayor, habrá una circulación de electrones del lado  $n$  al  $p$  y huecos del lado  $p$  al  $n$ . Cuando la unión está en iluminación, los fotones con energía mayor al ancho de banda prohibida, producirán pares electrón-hueco (véase representación en la Figura 5) y el campo eléctrico generado en la región de transición mandara a los electrones de la región  $n$  a la  $p$  y a los huecos de la  $p$  a la  $n$ , generando una corriente eléctrica.

Un parámetro muy importante de una celda solar que nos permite determinar los factores responsables de la disminución de la corriente en corto circuito ( $I_{sc}$ ) es la eficiencia cuántica externa (EQE por sus siglas en inglés), parámetro adimensional que se define como el número de portadores de carga que salen del dispositivo por fotón incidente a cada longitud de onda, para obtener la EQE es necesario además obtener la respuesta espectral  $I_{sc}(\lambda)$  que se define como la corriente en cortocircuito en función de la longitud de onda (Sun et al., 2016).

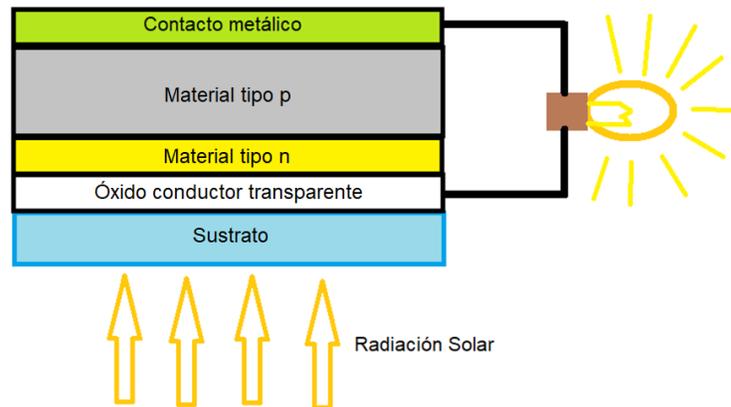


Figura 5. Representación de las partes que conforman una celda solar (Würfel and Würfel, 2016).

## 2.5. Óxidos conductores transparentes (TCO)

Los óxidos transparentes conductores son materiales semiconductores que tienen una banda prohibida ancha ( $\geq 3$  eV) y una transmisión óptica mayor al 80% en la región ultravioleta visible del espectro electromagnético; así los óxidos son excelentes ventanas ópticas en la región de mayor intensidad de emisión del sol. Por su naturaleza, los óxidos metálicos son materiales que deberían presentar, a temperatura ambiente, resistividades eléctricas muy altas (del orden de  $10^6$   $\Omega$ -cm), sin embargo cuando se preparan en forma de película delgada su resistividad puede encontrarse en un amplio intervalo de valores de  $10^4$  a  $10^{-5}$   $\Omega$ -cm debido principalmente a que las películas delgadas crecen con una alta concentración de vacancias de oxígeno. Como electrodo transparente, los óxidos metálicos pueden alcanzar valores de resistividad tan bajos como  $10^{-5}$   $\Omega$ -cm; esto es, tan solo entre un orden y medio a dos órdenes de magnitud mayor que la de los metales puros ( $10^{-6}$   $\Omega$ -cm) (Bright, 2007).

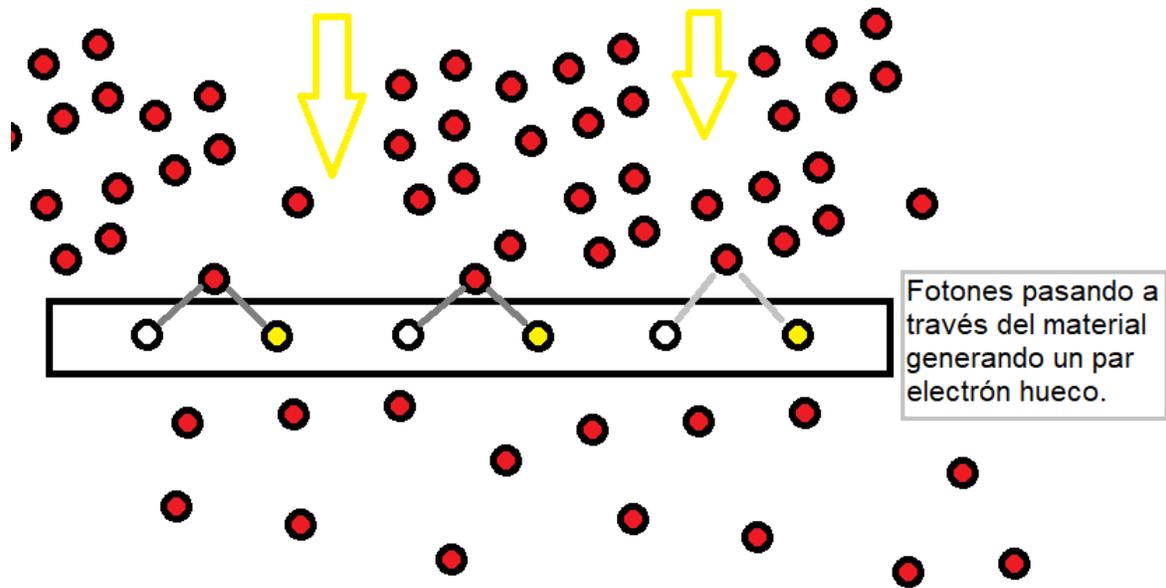


Figura 6. Proceso por el que interactúan los fotones con la materia generando un par electrón hueco, determinando la eficiencia cuántica externa (Kittel, 2005).

Con las características de ventana óptica y baja resistividad, los óxidos metálicos en película delgada; llamados TCOs se usan como contacto frontal de la celda de superestrato. Por otro lado, las celdas de silicio utilizan un contacto frontal metálico (de aluminio) que es opaco a la luz solar y que produce una pérdida de entre un 10 a un 15 % del área efectiva de captación y además por su naturaleza (índice de refracción de 4) el silicio refleja casi un 35 % de la luz incidente. La alta reflexión es disminuida depositando una capa delgada de un óxido, pero esto se refleja en un incremento de los costos de fabricación. En particular en las celdas de superestrato, la reflexión de la luz solar es de un 4% correspondiente a un índice de refracción del substrato de vidrio (Wang et al., 2017).

El primer óxido conductor transparente (TCO) reportado, fue el CdO hace más de 100 años, se obtuvo por la técnica de oxidación térmica en vacío de cadmio metálico. Actualmente este material no se usa tanto debido a su alta toxicidad y baja resistencia a ambientes ácidos, sin embargo, sirvió como sinergia para todos los demás, dentro de sus características más rescatables es su alta movilidad de electrones gracias a su baja masa efectiva de electrón. El método de oxidación térmica en vacío se ha utilizado para

otros materiales, como el estaño o el indio, el siguiente avance importante dentro de los TCOs fue el desarrollo de la técnica de deposición química que permitió el desarrollo de películas de TCO, como el  $\text{SnO}_2$  a partir de precursores como el  $\text{SnCl}_4$ . Dentro de las aplicaciones que tuvieron en la década de los 40 los TCOs se encuentra el uso de recubrimiento antiestática o como electrodo transparente en paneles luminiscentes, además de calentadores para las ventanas de vidrio de los aviones. Actualmente estos materiales son vistos con aplicaciones para la vida diaria del ser humano, se encuentra desde relojes, celulares, pantallas de televisión, ventanas de vehículos, antenas entre muchas (Bright, 2007).

El material por excelencia de los OTCs es el ITO, también conocido como óxido de estaño dopado con indio, debido a sus propiedades ópticas y eléctricas en aplicaciones como pantallas de todo tipo. El ITO representa más del 80% de todos los ingresos en el mercado de los TCOs. Sin embargo, a pesar de todas las ventajas que tiene, sus principales limitantes son lo limitado que se encuentra en la naturaleza en comparación con otros elementos y lo limitado de los tratamientos térmicos, ya que no soporta altas temperaturas con tiempos prolongados como otros materiales. Lo que ha llevado al desarrollo de nuevos materiales para nuevas aplicaciones (Bisht et al., 2018).

La demanda de nuevos TCOs obedece a la amplia variedad de nuevos usos en ambientes cada vez más extremos, los nuevos TCO no solo necesarios por sus propiedades electrónicas y ópticas sino también por su compatibilidad superficial y las propiedades que se generen gracias a ellos. Se contempla el desarrollo de materiales tipo p, con lo que se abriría una ventana totalmente nueva para la electrónica de estos óxidos (Wang et al., 2017).

Entre los óxidos conductores transparentes ms usados como electrodo frontal se encuentran los siguientes:  $\text{SnO}_2\text{:F}$ , ITO, CTO, FTO,  $\text{SnO}_2$ , ZnO,  $\text{In}_2\text{O}_3\text{:SnO}_2$ , SnO, ZnO:Al,  $\text{Zn}_2\text{SnO}_4$   $\text{Cd}_2\text{SnO}_4$ . Además, las técnicas de crecimiento más empleadas son, erosión catódica, rocío pirolítico y sol-gel. También, de reciente descubrimiento se piensa que el óxido de grafeno podría ser utilizado para aplicaciones como capa TCO en celdas solares (Linss, 2017).

Se ha observado en la literatura que el estudio de los óxidos conductores transparentes no se debe limitar solo a la combinación de las familias III A y IV A de la tabla periódica, algunos autores sugieren una búsqueda sistemática de combinaciones posibles, un estudio que propone este comportamiento es el resultado obtenido con el dopaje de óxido de níquel con niobio, mostrando que los materiales pueden presentar características para ser empleados en una celda fotovoltaica, otro de los materiales que presentan áreas de oportunidad, son los materiales grafénicos, debido a las propiedades eléctricas y ópticas reportadas en varios artículos (ver Figura 7).

## **2.6. Óxido de estaño**

Los óxidos en general tienen un rango amplio de propiedades eléctricas, pueden funcionar como aislantes, conducir la electricidad parecido a los metales e incluso llegar a ser superconductores. El óxido de estaño pertenece a la clase de materiales que combinan una alta conductividad eléctrica con transparencia óptica, lo que lo hace un componente importante para aplicaciones optoelectrónicas. Dentro de las principales aplicaciones del óxido de estaño lo tenemos como óxido conductor transparente. Dentro de las explicaciones para su conductividad está la deficiencia de oxígeno en su estructura, asociado a defectos intrínsecos. El mineral del cual podemos extraer a este óxido es la Casiterita, su estructura es tetragonal tipo rutilo. El ancho de banda prohibida reportada para este material es de 3.6 eV (Batzill and Diebold, 2005)

## **2.7. Óxido de bismuto**

El óxido de bismuto encuentra su principal uso industrial en la pirotecnia y es la forma más abundante en la que se encuentra el bismuto en la naturaleza, además de que es el principal precursor para muchas reacciones que lo involucren.

Presenta cuatro formas cristalinas (ver Figura 8), en la naturaleza la más abundante es la monoclinica, es la que se encuentra a temperatura ambiente y hasta alrededor de los 350°C, también conocida como la fase alfa, la fase beta está presente de los

350°C hasta los 650°C aproximadamente. La fase gamma se genera en el enfriamiento y puede estar presente en el intervalo de temperatura de la fase beta, la de mayor interés en la fase delta por sus propiedades ópticas y eléctricas, se encuentra desde los 650°C hasta el punto de fusión del material, que es alrededor de los 800°C (Fruth et al., 2005).

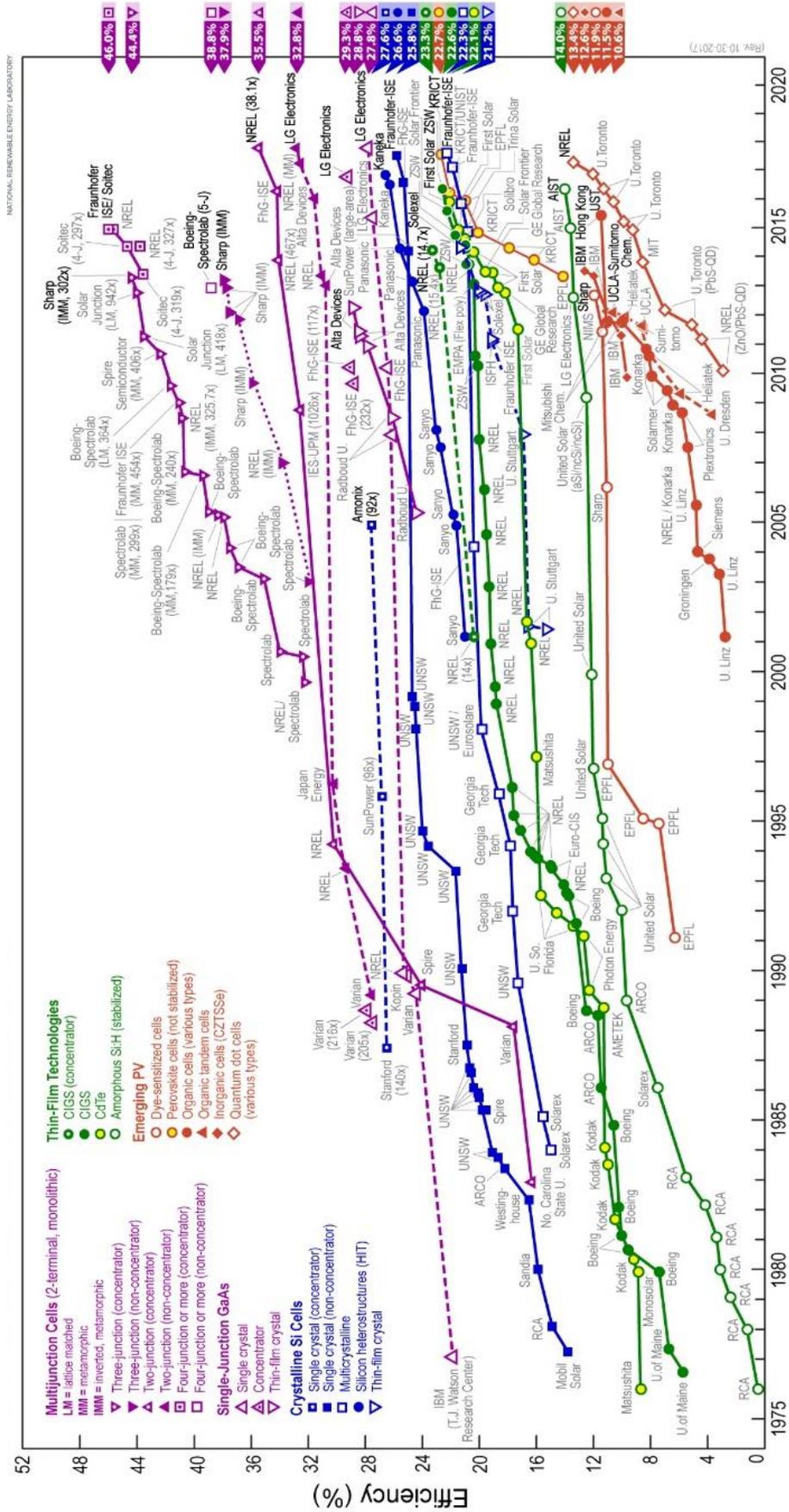


Figura 7. Gráfica que describe la eficiencia de las distintas generaciones de celdas solares a través del tiempo (Golden, 2022).

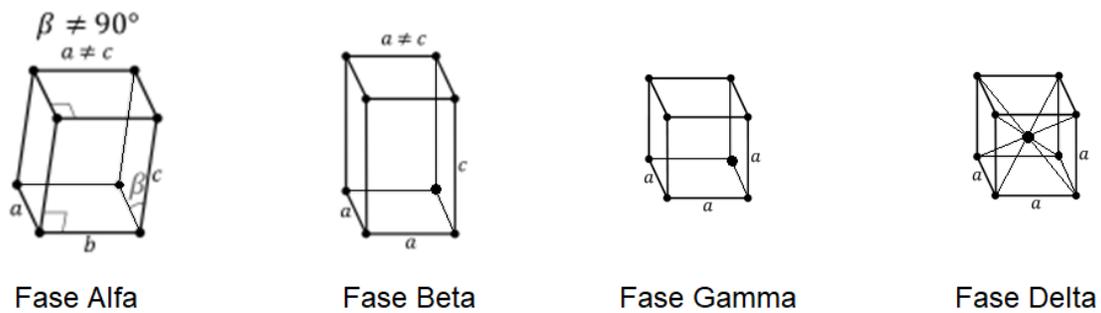


Figura 8. Representación de las estructuras cristalinas del óxido de bismuto. La fase alfa pertenece a un arreglo monoclinico, la fase beta tiene un arreglo tetragonal, la fase gamma tiene un arreglo cúbico simple y la fase delta cúbico centrado en el cuerpo (Condurache-Bota, 2014).

Se ha trabajado con la elaboración de películas de óxido de bismuto crecido por la técnica de electrodeposición epitaxial, se ha encontrado que la forma cúbica es la que presenta la mayor movilidad de iones, esta estructura se obtiene alrededor de los  $740^\circ\text{C}$  hasta el punto de fusión. A esta temperatura la estructura más estable es la cúbica centrada en el cuerpo, esta estructura es la que presenta las mejores propiedades ópticas y eléctricas para aplicaciones en fotoceldas. El ancho de banda prohibida reportado para este material oscila los 3 eV, con lo cual se evita la interacción con la capa P-N de la celda solar (Gomez et al., 2015).

## 2.8. Óxido de antimonio

El óxido de antimonio es un compuesto inorgánico que presenta dos estructuras cristalinas (ver Figura 9), en la naturaleza se encuentra presente en la valentinita y sermonita. Es el compuesto comercial más importante de antimonio. Su uso comercial principal es como retardante del fuego, también se utiliza como catalizador en la elaboración de PET y en el proceso de vulcanización del caucho (Guglielmi et al., 1999).

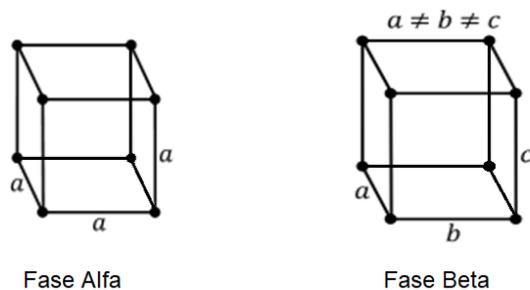


Figura 9. Representación de las estructuras cristalinas de óxido de antimonio. La fase alfa pertenece a un arreglo cúbico simple y la fase beta a uno ortorrómbico (Wardell, 2007).

A continuación se presentan las propiedades de películas de óxido de antimonio crecidas mediante evaporación térmica reportan una transmitancia del 80% en el visible en la Tabla 1 (Tigau et al., 2006).

Tabla 1. Propiedades de películas de óxido de antimonio (Pillep et al., 2018).

Muestra $Sb_2O_3$	d ( $\mu m$ )	$E_g$ (eV)	$E_a$ (eV)	$\sigma_c$ ( $\Omega^{-1}cm^{-1}$ )	$\sigma_T$ ( $\Omega^{-1}cm^{-1}$ )
SO.020	0.20	3.98	1.02	$1.21 \times 10^{-9}$	$1.52 \times 10^{-3}$
SO.060	0.60	3.87	0.97	$4.76 \times 10^{-9}$	$1.85 \times 10^{-3}$
SO.110	1.10	3.71	0.86	$2.23 \times 10^{-9}$	$2.83 \times 10^{-3}$

## 2.9. Óxido de fósforo

El óxido de fósforo es un material que puede estar presente en una de sus dos formas, con valencia 5 o valencia 3 esto por su posición en la tabla periódica. Ambas estructuras se basan en un orden tetraédrico, ambos óxidos son de color blanco, pero el óxido de fósforo 3 tiende a ser cristalino y el óxido de fósforo 5 un polvo blanco opaco.

Dentro de las propiedades de interés para este material tenemos su ancho de banda prohibida, entre 1.5 y 2 eV. También en cuanto a sus propiedades eléctricas, encontramos que se presenta como un aislante, esto es debido a que en su estructura no posee iones o electrones libres. Sin embargo es un material que combinado con el óxido de estaño nos puede ayudar a que se den propiedades interesantes para su aplicación como TCO. Se reporta que al utilizar el fósforo como dopante en su aplicación en película de óxido de estaño, esta última presenta una mejora en sus propiedades eléctricas sin afectar la transmitancia, se ha utilizado la técnica CVD principalmente para probar con esta incorporación (Hsu and Gandhi, 1980).

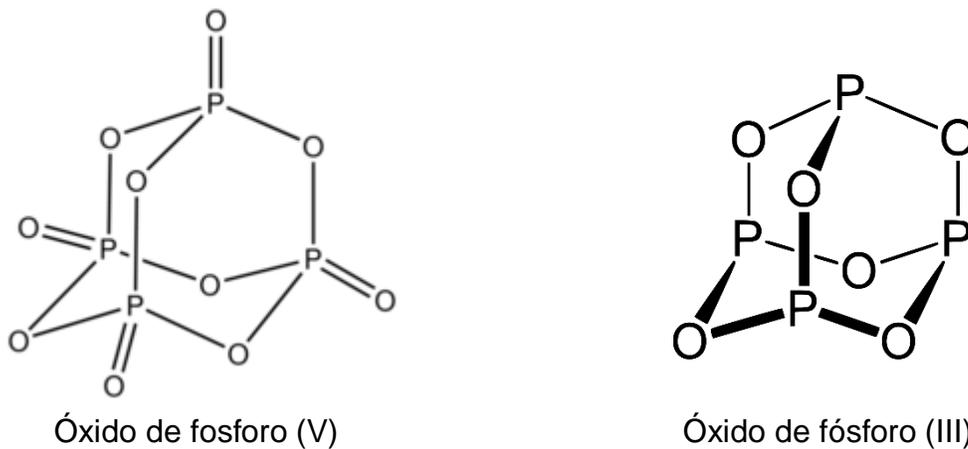


Figura 10. Representación de las estructuras químicas del óxido de fosforo (V) y (III) (Jansen et al., 2010).

## 2.10. Técnica sol-gel

Las estructuras cristalinas producidas por el derretimiento consisten en una red amorfa de poliedros conectados. Una alternativa para obtener dichas redes es el utilizar una síntesis de crecimiento, esta consiste en la conexión molecular de bloques, como por ejemplo la acumulación de bloques de óxido de silicio o el dióxido de titanio en una manera ordenada y paso a paso (Luisa et al., 2014).

Contrario a la formación de cristales por el derretimiento, donde la termodinámica favorece las estructuras amorfas debido a un enfriamiento rápido, el método de sol-gel consiste en la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades similares a los que se utilizan para su aplicación en la industria electrónica. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales de fabricación de cristales por fusión (Santos-Cruz et al., 2005).

El método tradicional para obtener alguna fase cristalina en particular de un material, es mediante un rápido enfriamiento. Para los materiales sintetizados por la técnica de sol-gel la velocidad e irreversibilidad de la reacción es lo que puede generar redes amorfas en la estructura del material (Sarantopoulou et al., 2013). Los materiales sol-gel son sólidos metaestables formados por reacción cinéticamente controlada de precursores moleculares, que vendrían a ser los bloques para construir el material que se desea. Un hecho que sucede es que todos los parámetros de la reacción, incluidas las propiedades del precursor, tienen una influencia en la estructura y por lo tanto en las propiedades del material sol-gel (Schubert, 2003).

Un sol es una suspensión coloidal de partículas establecen un líquido. Las partículas pueden ser amorfas o cristalinas y pueden tener una estructura densa, porosa o polimérica. Un gel consiste en una porosa red sólida continua tridimensional en una fase líquida continua. En muchos sistemas sol-gel para la síntesis de óxidos de materiales, la gelación es debida a la formación de enlaces covalentes entre las partículas de sol. La formación de un gel puede ser reversible cuando otros enlaces están involucrados, como las fuerzas de Van Der Waals o los puentes de hidrógeno (Brinker, 1990). La estructura de la red de un gel depende de la extensión y la forma de las partículas del sol. La fácil integración o aglomeración de las partículas de sol es causada por las fuerzas de Van Der Waals y la minimización del área total del sistema. Para contrarrestar las fuerzas de atracción se genera una fuerza de repulsión electrostática entre las partículas (Schubert and Schubert, 2005).

La gelación también puede ser inducida por una rápida evaporación del solvente, lo que es especialmente importante para la preparación de películas o fibras. El solvente es extraído al gel formado, esto se logra al dejarlo en reposo a condiciones ambientales durante un determinado tiempo al cual se conoce como envejecimiento. Al término de este proceso generalmente aún hay residuos de solvente y agua en el material, además de contar con un tamaño de poro significativo. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final del cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada (Natsume and Sakata, 2000; Farooq et al., 2015). Debido al estrés generado por el secado del gel en lugar de obtener una estructura uniforme, se pueden generar polvos. Cuando un gel humedecido es secado de una manera en que le estructura de la red es retenida, el resultado del gel seco es conocido como aerogel (Hoebbel et al., 1997).

### **2.11 Depósito físico de vapor**

El depósito físico de vapor o PVD por sus siglas en inglés, es la producción de un vapor condensable por medios físicos y el posterior depósito de una película delgada de este vapor. El término físico se le da porque el vapor se genera por una fuente de calor típicamente una fuente eléctrica. Dentro de algunas técnicas de PVD tenemos a la ablación láser, el sputtering o la evaporación física. Regularmente es necesario algún tipo de vacío que puede ir desde bajos vacíos  $10^{-1}$  torr hasta ultra altos vacíos  $10^{-9}$  torr (K. Harsha, 2006).

Existen muchas variables a considerar para el depósito de muestras como lo pueden ser: la altura del sustrato a la fuente, la cantidad de material a depositar, el tiempo de depósito, la temperatura de depósito, entre otras. Dentro de las principales ventajas de este tipo de técnicas es que se conserva en su mayoría la estructura de la que parte, es más sencillo controlar la velocidad de crecimiento y que se puede controlar la uniformidad de la película y espesor con mayor facilidad. Sin embargo, dentro de sus principales desventajas se encuentra la escalabilidad, es decir que para construir películas muy grandes se requiere de equipos de mayor

tamaño, esto debido a que trabajan con vacío, a diferencia de técnicas químicas que se pueden depositar en superficies sin ese problema, además que se ve limitado a una geometría específica (J. Mahan, 2000).

## **2.12 Figura de Mérito**

Básicamente la figura de mérito es una cantidad que nos sirve para caracterizar el desempeño de un dispositivo, un sistema o un método, es decir que existen distintas figuras de mérito, por ejemplo en los termoeléctricos existe una figura de mérito que toma otros parámetros, para este caso se va a tomar la figura de mérito propuesta por Haacke en 1976 y que aún sigue vigente para materiales conductores transparentes, la figura de mérito que se maneja relaciona la transmisión con la resistencia de cuadro en una división, y lo hace de esa manera para evaluar la cantidad de radiación que pasa a través del dispositivo y el comportamiento de los electrones con el espesor de la película, sin embargo existe un inconveniente y es que el peso que se le da a la transmisión es bajo, debido a que considera que la figura de mérito con mayor valor a una espesor de película reduce la transmisión óptica al 37%, este valor es muy pequeño para muchas de las aplicaciones de los materiales que se quieren utilizar, por lo cual para este propósito es necesario reevaluar la ecuación. Un mejor balance entre la transmisión y la resistencia de cuadro se puede dar si se hace un ajuste sobre la transmisión, se propone un exponente que sea superior a uno para este valor, esto con la intención de dar un equilibrio, para fines prácticos se probó con exponentes de 10, 20 y 100, lo que hizo que se llegara a valores del 90, 95 y 99 %, respectivamente. Se utiliza el exponente 10 porque es la opción más favorable para simplificar los cálculos, además de que son pocas las aplicaciones que requieren transmisiones superiores al 90%, la diferencia entre la figura de mérito anterior y la nueva parte desde la estipulación de que la máxima figura de mérito se va a llevar a cabo al 90 % de transmisión y no al 37 como se usaba antes, por lo que la ecuación queda así (Haacke, 1976).

$$\phi_{TC} = \frac{T^{10}}{R_s}$$

Figura 11. Figura de Mérito para materiales transparentes conductores propuesta por Haacke en 1976

Con esto podemos evaluar de manera objetiva el desempeño de cualquier película tomando en cuenta las propiedades ópticas de la transmisión junto con las propiedades eléctricas representadas por la resistencia de cuadro.

### **3. Problemática**

El desarrollo de tecnología comercial para la producción de óxidos conductores transparentes en México se encuentra en etapas muy tempranas. El material base para estos materiales es el óxido de estaño generalmente dopado o incorporado con otros metales, dentro de los materiales potenciales para esta sinergia tenemos al antimonio y al bismuto, productos en los que México es segundo productor a nivel mundial y con los cuales se puede llevar a cabo un desarrollo tecnológico en esta área en particular. La adquisición de estos materiales por lo regular es a través de su compra en los Estados Unidos de América debido al refinamiento de las tierras en las que se puede obtener o sintetizándolos a partir de reactivos, pero sólo para uso en un laboratorio como objeto de estudio. Los materiales más usados para estos fines son el óxido de estaño dopado con indio también conocido como ITO y el óxido de estaño dopado con flúor igualmente conocido como FTO. Sin embargo, en el caso del ITO se cuenta con la desventaja de que el Indio no es un material muy abundante en la corteza terrestre, además el FTO no se puede utilizar en todas las aplicaciones que se requieren. Debido a ello es necesario buscar nuevos materiales que sean económicos pero sin sacrificar las propiedades ópticas y eléctricas que se requieren para dispositivos optoelectrónicos.

#### **3.1. Justificación**

El desarrollo de nuevos óxidos conductores transparentes con buenas propiedades eléctricas, ópticas y estructurales disminuirían los costos de producción de dispositivos. Aunque hay estudios que respaldan mediante simulaciones que el ITO y el FTO son los mejores óxidos conductores transparentes, los expertos recomiendan hacer un estudio sistemático experimental de toda la tabla periódica, debido a que en la simulación no se ha podido incluir todas las variables de todos los elementos y se ha descubierto que combinaciones de otros óxidos han dado resultados prometedores para respaldar esta investigación (Oh et al., 2017; Kim et al., 2020).

México es uno de los principales productores de Bismuto en el mundo, sólo después de China, además que se encuentra entre los 20 principales productores de antimonio en el mundo y gracias a la explotación minera recién hecha en los estados de San Luis Potosí y Querétaro se podría llegar a estar entre los primeros 5. Tanto los óxidos de bismuto como de antimonio podrían llegar a tener propiedades que fueran competitivas con los TCOs comerciales, esto abriría un área de oportunidad para la minería mexicana. Dentro de las propiedades que respaldan esto tenemos el ancho de banda prohibida para estos materiales de 3.1 y 3.7 respectivamente, una transmitancia superior al 80 por ciento para ambos materiales en película delgada también ha sido reportada. El reto consiste en la disminución de su resistividad para poder ser usado en una celda solar. Actualmente estos materiales son usados en la industria armamentista de Estados Unidos de América y también en la industria de los cerillos como retardante de flama (Condurache-bota et al., 2016; Fang and Shangguan, 2019).

## 4. Hipótesis

El dopaje de óxido de estaño con bismuto, antimonio o fósforo, mediante la incorporación de los iones  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  o  $\text{P}^{3+}$  respectivamente, permitirá que la banda de conducción incremente el nivel de portadores lo cuál mejorará los valores de las propiedades eléctricas, en la figura de mérito.

## 5. Objetivos

### 5.1. General

Desarrollar un óxido conductor transparente de SnO<sub>2</sub> dopado con P, Bi o Sb en película delgada mediante síntesis fisicoquímica para aplicación en dispositivos fotovoltaicos.

### 5.2. Particulares

- ▶ Sintetizar películas delgadas de óxido de estaño dopado con bismuto por la técnica de sol-gel depositadas por inmersión remoción y spin coating, además de caracterizarlo óptica, eléctrica, morfológica y estructuralmente.
- ▶ Sintetizar películas delgadas de óxido de estaño dopado con bismuto por la técnica de depósito físico de vapor y caracterizarlo óptica, eléctrica, morfológica y estructural.
- ▶ Realizar tratamientos térmicos en atmósfera oxidante e inerte para disminuir la resistividad del material dopado con bismuto
- ▶ Sintetizar películas delgadas de óxido de estaño dopado con antimonio por la técnica de sol-gel depositadas por rocío pirolítico además de caracterizarlo óptica, eléctrica, morfológica y estructural.
- ▶ Sintetizar películas delgadas de óxido de estaño dopado con antimonio por la técnica de depósito físico de vapor y caracterizarlo óptica, eléctrica, morfológica y estructural.
- ▶ Realizar tratamientos térmicos en atmósfera oxidante e inerte para disminuir la resistividad del material dopado con antimonio
- ▶ Sintetizar películas delgadas de óxido de estaño dopado con fósforo por la técnica de rocío pirolítico y caracterizarlo óptica, eléctrica, morfológica y estructural.

## 6. Metodología

### 6.1. Materiales y reactivos

- Agua desionizada
- Agua destilada
- Alcohol etílico (grado reactivo)
- Antimonio metálico
- Azul de metileno
- Buffer de pH 4, 7, 10
- Bismuto metálico
- Caja Petri de vidrio
- Celdas de cuarzo
- Cloruro de antimonio
- Detergente neutro concentrado
- Espátula
- Estaño metálico
- Gas nitrógeno
- Hidróxido de sodio (NaOH)
- Matraz volumétrico
- Mezcla crómica
- Mortero
- Nitrato de Bismuto
- Papel aluminio
- Pinzas de tres dedos
- Polvo de grafito
- Probeta
- Puntas para micropipeta
- Recipientes de plástico con taparrosca
- Recipientes de plástico de polietileno de alta densidad de 250mL y 500mL
- Soporte universal

- Toallas absorbentes
- Trietil fosfato
- Tubos de ensayo
- Vasos de precipitados de 10 mL, 100 mL, 250 mL y 600 mL

## **6.2. Equipos**

Las propiedades estructurales se analizaron por medio de difracción de rayos X, utilizando el difractómetro de rayos X Rigaku Miniflex. Las medidas de las propiedades eléctricas de las películas delgadas se realizaron con el equipo Mitsubishi Loresta-GP de cuatro sondas y con el dispositivo de efecto Hall ECOPIA 3000. Las mediciones SEM y EDS se realizaron con el equipo Hitachi TM-1000. Finalmente, las propiedades ópticas se evaluaron con el UV-Vis, ThermoScientific S10. Los espectros Raman fueron obtenidos con el Espectrómetro Raman marca DRX2 ThermoScientific. La composición elemental de la superficie de las películas delgadas se analizó mediante espectroscopía de fotoelectrones de rayos X con el espectrómetro Thermo Fisher Scientific K-Alpha. La resolución del espectrómetro es de alrededor de  $\pm 0.2$  eV. Además, se utilizó una fuente de rayos X Al K $\alpha$  con una longitud de onda de excitación de 1487 eV. Los parámetros que se utilizaron en la medición fueron la energía de 50 eV, un tamaño de paso de 0.10 eV y un tamaño de punto de 400  $\mu\text{m}$ . Las mediciones se repitieron tres veces en las mismas condiciones para que se pueda confirmar su reproducibilidad y que la desviación estándar presente valores límite aceptables.

### 6.3. Síntesis de Óxidos

#### Síntesis química de óxido bismuto

La solución precursora de óxido de bismuto se preparó por la siguiente ruta: se pesaron 5g de nitrato de bismuto pentahidratado y luego se disolvieron en 24.2 mL de una solución de ácido nítrico (1:8  $\text{HNO}_3$  (67.5% de pureza):  $\text{H}_2\text{O}$ ). Posteriormente, 2mL de polietilenglicol  $\text{HO}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_{200}\text{H}$  (grado reactivo) y 2g de ácido cítrico fueron agregados en la solución generada, 4 mL de tritón X-100 (t-Oct- $\text{C}_6\text{H}_4-(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_x\text{OH}$  ( $x=9-10$ )) se agregaron como surfactante. La solución permaneció en agitación durante 3 horas, tiempo para que se formara el sol. Después, la solución se calentó a  $60^\circ\text{C}$  y fue mantenida a esa temperatura por una hora, hasta que se formó un gel amarillo. La solución se depositó sobre un sustrato por medio de inmersión remoción y se dejó secar hasta que se obtuvo una película uniforme (ver Figura 12).

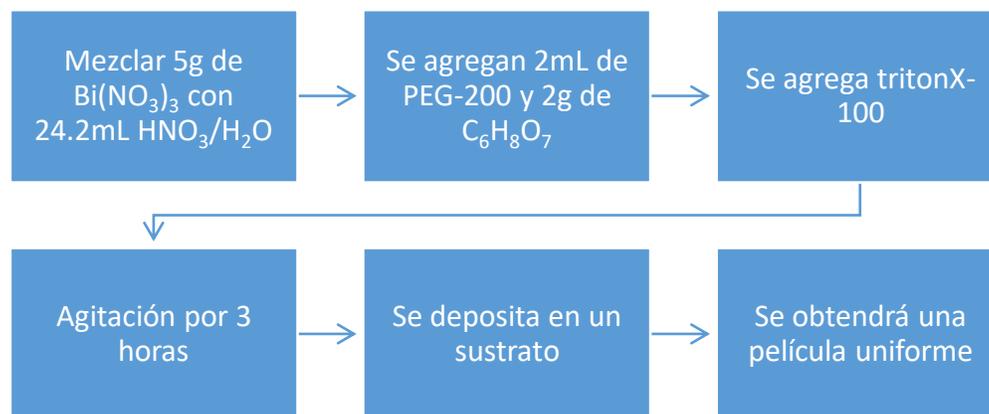


Figura 12. Representación esquemática de la síntesis química de óxido de bismuto.

## Síntesis física de óxido de bismuto

Para la síntesis física de óxido de bismuto se utilizó un equipo de evaporación con vacío de  $10^{-5}$  torr, por el cual se evaluaron valores de corriente de entre 80 y 120 ampers, se partió de bismuto metálico en polvo, el cual fue depositado en un sustrato que se encontraba a una distancia entre 5 cm y 25 cm de la fuente, y con tiempos entre 2 minutos y 5 minutos. Una vez realizado el depósito sobre el sustrato se procedió a oxidarlo en una mufla a temperaturas entre  $350^{\circ}\text{C}$  y  $550^{\circ}\text{C}$ . Posterior al tratamiento se dejaba enfriar y se realizaban mediciones eléctricas y ópticas (ver Figura 13).

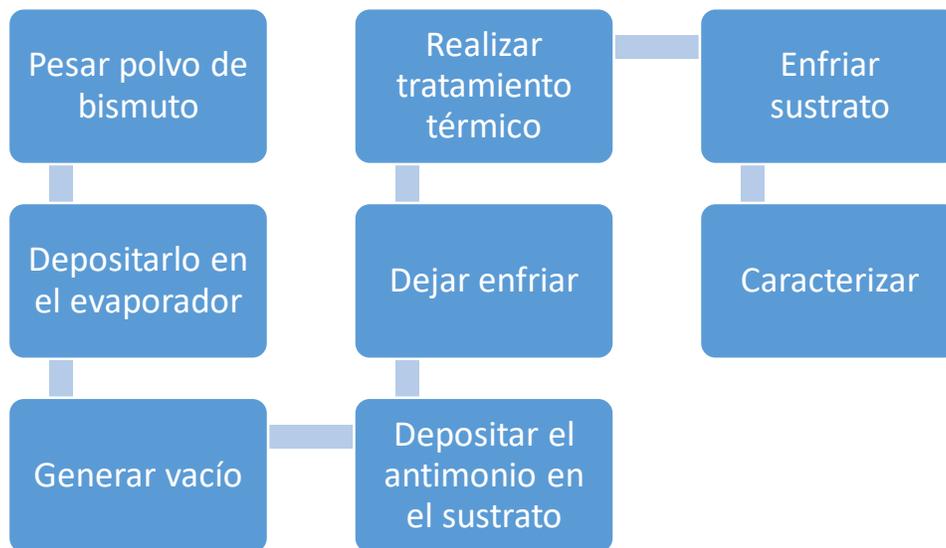


Figura 13. Representación esquemática de la síntesis física de óxido de bismuto.

## Síntesis física de óxido de antimonio

Para la síntesis física de óxido de antimonio se utilizó un equipo de evaporación con vacío de  $10^{-5}$  torr, por el cual se evaluaron valores de corriente de entre 80 y 140 ampers, se partió de antimonio metálico en polvo, el cual fue depositado en un sustrato que se encontraba a una distancia entre 10 cm y 25 cm de la fuente, y con tiempos entre 1 minutos y 5 minutos. Una vez realizado el depósito sobre el sustrato se procedió a oxidarlo en una mufla a temperaturas entre  $350^{\circ}\text{C}$  y  $550^{\circ}\text{C}$ . Posterior al tratamiento se dejaba enfriar y se realizaban mediciones eléctricas y ópticas (ver Figura 14).

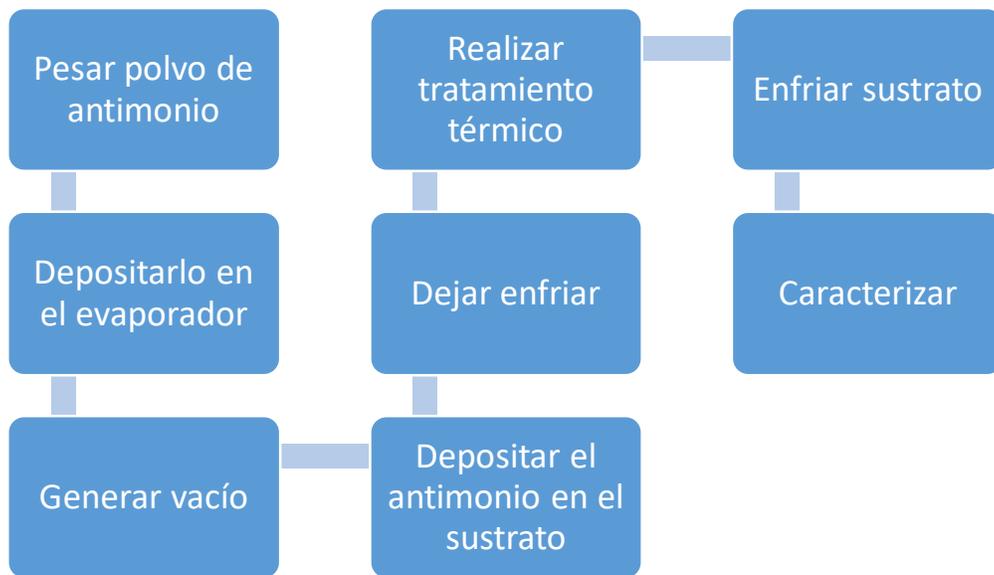


Figura 14. Representación esquemática de la síntesis física de óxido de antimonio.

## Síntesis química de óxido de antimonio

El procedimiento para la síntesis de óxido de antimonio se hizo de la siguiente manera: 228 mg de  $\text{SbCl}_3$  fueron disueltos en 100 mL de una solución acuosa de ácido clorhídrico con una concentración de 1 molar. Posteriormente, 3 g de polivinilalcohol fueron añadidos como agente estabilizador o coloide protector. La mezcla se puso en baño ultrasónico por 15 minutos, finalmente 12 mL de una solución de 10 moles por litro de hidróxido de sodio se agregó gota a gota hasta obtener un color amarillento transparente en la mezcla. La solución se puso a reflujo durante una hora, hasta que se intensificó el color de la sustancia. El solvente fue evaporado a  $80^\circ\text{C}$  bajo una atmósfera reducida. Para generar la película se utilizó la solución y fue depositado mediante rocío pirolítico o spin coating según fuera el caso. Posteriormente se calentó el material depositado sobre el sustrato durante una hora a  $350^\circ\text{C}$  para que las películas fueran obtenidas (ver Figura 15).

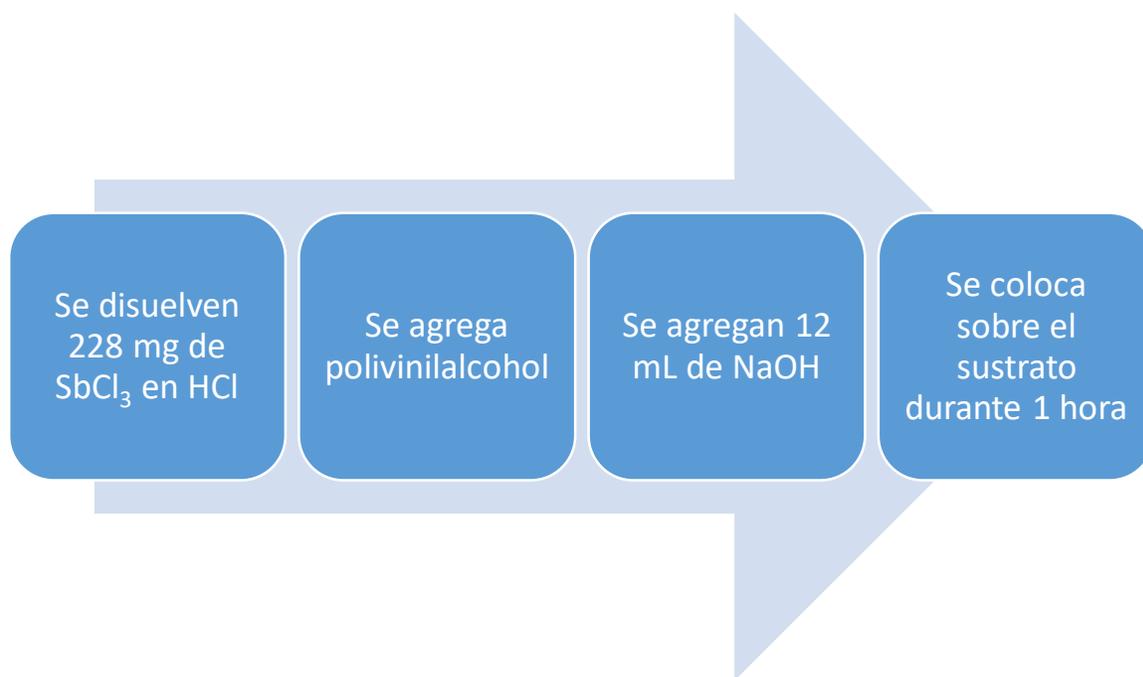


Figura 15. Representación esquemática de la síntesis química de óxido de antimonio.

## Síntesis de óxido estaño dopado con fósforo

Para la síntesis del PTO u óxido de estaño dopado con fósforo lo primero que se llevó a cabo fue hacer una dilución del trietil fosfato en metanol. Una vez disuelto se incorporó la fuente de estaño que es el butil cloro estaño, todo este proceso se llevó a agitación media constante y a un proceso de una temperatura de 60°C. Una vez disuelto y pasado el tiempo necesario para la homogenización de la mezcla, se procedió al depósito por rocío pirolítico, para luego realizar la caracterización adecuada (ver Figura 16).

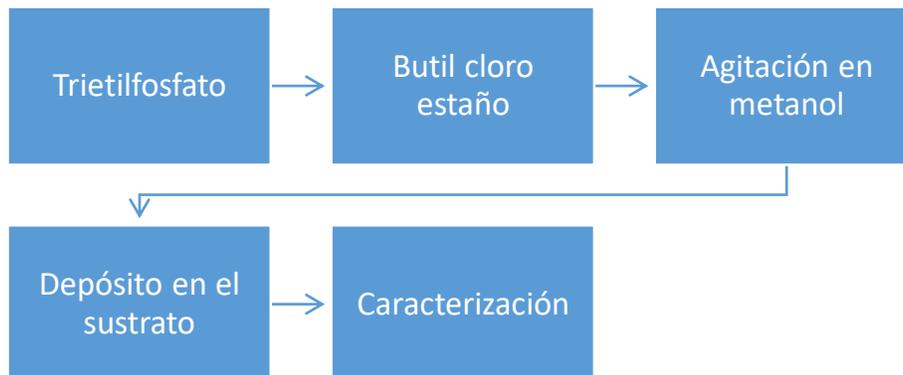


Figura 16. Representación esquemática de la síntesis de óxido de estaño dopado con fósforo.

## **6.6. Caracterización**

### **6.6.1. Espectroscopia UV-Vis**

En este caso se utilizó un espectrófotometro UV-Vis para obtener espectros de transmisión, y absorción se evaluó de 300 a 1100 nm, con ellos se pudo determinar el ancho de banda prohibida de los materiales y saber si serán funcionales para aplicación de la presente tesis. Se utilizó la ecuación de Tauc para determinar el ancho de banda prohibida para una película ya que relaciona la energía con la longitud de onda en la que se causa el punto de inflexión, ya que conociendo la constante de Planck y la velocidad de la luz, se pudo estimar esta medición para así saber si se podía utilizar o no el material, (Morales-Morales, 2012).

### **6.6.2. Espectroscopía Raman**

Con estas técnicas se determinaron la presencia de óxidos dentro de las películas, debido a que los modos vibracionales de cada uno de los compuestos está asociado a un número de onda, conocido como una huella digital para cada compuesto, a las que se les tomó en cuenta para el desarrollo de la investigación. Además, se pudo identificar presencia de otros compuestos en él. En el caso de películas de óxido de bismuto y óxido de antimonio, los modos vibracionales de los materiales nos indican la fase cristalina en la que se encuentran presentes, para el óxido de bismuto tenemos la fase alfa, beta, gamma, y delta, ésta última es la de interés para este proyecto, y para el caso del óxido de antimonio tenemos la fase alfa y beta.

### **6.6.3. Caracterización Eléctrica**

Para la caracterización eléctrica, se empleó la técnica de efecto Hall por el método de Van Der Paw con el fin de determinar la concentración de portadores, la movilidad, la resistividad de las películas y corroborar si el material es tipo n o tipo p (Chwang et al., 1974; Wang et al., 2017). También se utilizó un equipo de 4 puntas para estimar la resistividad.

#### **6.6.4 Microscopía electrónica de transmisión**

La técnica de microscopía electrónica de transmisión (TEM) se utilizó para observar el crecimiento de las partículas en cuanto al proceso de sol-gel se refiere. Con esta técnica se pudo apreciar la morfología de las especies químicas que estaban interactuando en el medio, además de las estructuras y su arreglo. La técnica funciona haciendo incidir electrones a través de una rejilla que contiene al material a analizar. La interacción de los electrones con la muestra es detectada al paso de la muestra y nos permite obtener información como la cristalinidad del material, así como tener acceso a aumentos del orden de millones para observar las muestras con mayor detenimiento.

#### **6.6.5 Microscopía electrónica de barrido**

La técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) se utilizó para analizar el espesor de las películas, así como para observar la superficie y detectar alguna anomalía o cuestiones que se presentaran en el exterior de las muestras. La técnica funciona haciendo incidir un haz de electrones sobre la superficie y estos al ser revotados son recabados por un detector que nos sirve para determinar una imagen. También se pueden obtener otros datos gracias a la interacción de los electrones con la muestra, como la composición de las películas para estimar su estequiometría.

#### **6.6.6. Morfológica**

Es necesario la utilización de un perfilómetro para estimar el grosor de nuestras películas, para así tener certeza en las mediciones del efecto Hall. Con el dispositivo solar, se obtendrán las curvas Intensidad-Voltaje. Serviría para estimar la eficiencia de la celda, además de poder estimar la resistencia en serie y en paralelo.

## 7. Resultados y discusión de resultados

### Óxido de Estaño Bismuto

#### Síntesis por Sol-Gel

Las primeras pruebas que se realizaron fueron la síntesis de óxido de estaño dopado con bismuto por la técnica de sol gel. Esto debido a que se contaba con la metodología en el equipo de trabajo. Para la síntesis de estos materiales se partió de una sal de nitrato de bismuto y cloruro de estaño. Dentro de las variables utilizadas para la síntesis se utilizaron: Relación de la concentración de nitrato de bismuto y cloruro de estaño, cantidad de surfactante, temperatura de tratamiento térmico, duración del tratamiento térmico, número de capas y dependiendo de la técnica de depósito dip coating o spin coating, velocidad de remoción o revoluciones por minuto (rpm). Las Tablas 2 y 3 muestran las variables y los niveles utilizados para Dip Coating y Spin Coating respectivamente.

Tabla 2. Variables para la síntesis de BTO mediante Dip Coating.

Relación $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3/\text{SnCl}_2$	Cantidad de surfactante	Temperatura de tratamiento térmico	Duración de tratamiento térmico	Número de capas	Velocidad de remoción
(%)	(mL)	(°C)	(h)	(adim.)	(cm/min)
25	1	400	0.5	5	2
50	2	450	1	10	4
75	3	500	2	15	6

Tabla 3. Variables para la síntesis de BTO mediante Spin Coating.

Relación Bi(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> /SnCl <sub>2</sub>	Cantidad de surfactante	Temperatura de tratamiento térmico	Duración de tratamiento térmico	Número de capas	Revoluciones por minuto
(%)	(ml)	(°C)	(h)	(capas)	(rpm)
25	1	400	0.5	5	750
50	2	450	1	10	1000
75	3	500	2	15	1250

Se hicieron experimentos con las condiciones mencionadas donde se buscaba la optimización del proceso. Para llevar a cabo este proceso se fijaron los valores intermedios de las variables y se procedía a hacer el estudio. En algunos casos se probaron límites superiores a los propuestos en las tablas, sin embargo, debido a literatura y primeros experimentos se desecharon estos resultados debido a su falta de relevancia técnica para la aplicación de los mismos. En principio una de las maneras más sencillas para evaluar si una película era candidata para su aplicación como óxido conductor transparente es con sus propiedades eléctricas. Por lo cual el primer filtro era evaluar su resistencia eléctrica con un multímetro. Esto fue un método de tamizaje rápido, posteriormente se hicieron mediciones con el equipo de efecto Hall y 4 puntas para tener mediciones más precisas. Después se hicieron mediciones con el equipo de Uv vis, para evaluar la transmitancia de las películas. Aquellas que tuvieran un 60% o más de transmisión serían candidatas para continuar con evaluación de propiedades morfológicas y estructurales. Aclarados estos puntos, se muestra en la Figura 13 las combinaciones que alcanzaron valores de resistividad menores a  $1 \times 10^2 \Omega \text{cm}$  más relevantes obtenidos para dip coating.

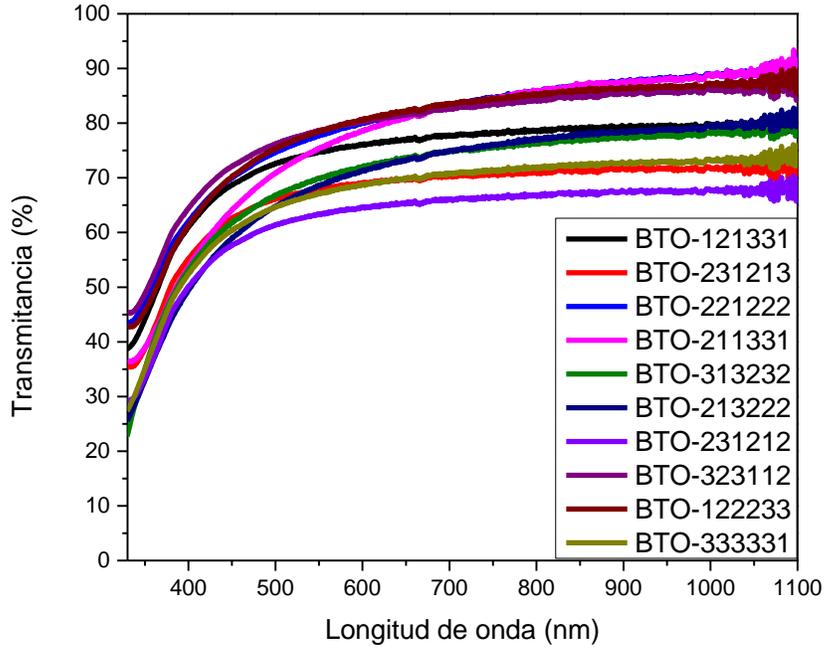


Figura 17. Transmitancia de películas de BTO sintetizadas por Dip Coating a diferentes condiciones.

La nomenclatura que tiene corresponde a cada uno de los niveles que se asignaron para el estudio, donde la primer cifra hace alusión a la relación de compuestos, seguido de la cantidad de surfactante, temperatura de tratamiento térmico, duración del tratamiento, número de capas y velocidad de remoción. Cada uno corresponde al nivel utilizado para cada tratamiento. Las 10 películas que presentaron la mayor transmitancia (Figura 17) son la BTO-122233, la BTO-323112 y la BTO-221222. Lo que comparten las tres muestras es que el número de recubrimientos utilizado fue 5. Sin embargo analizando características eléctricas no fueron las que presentaron la menor resistividad en comparación con las otras, esto se verá reflejado en la figura de mérito. Este comportamiento se presentó de manera similar en el spin coating como se muestra en la Figura 18.

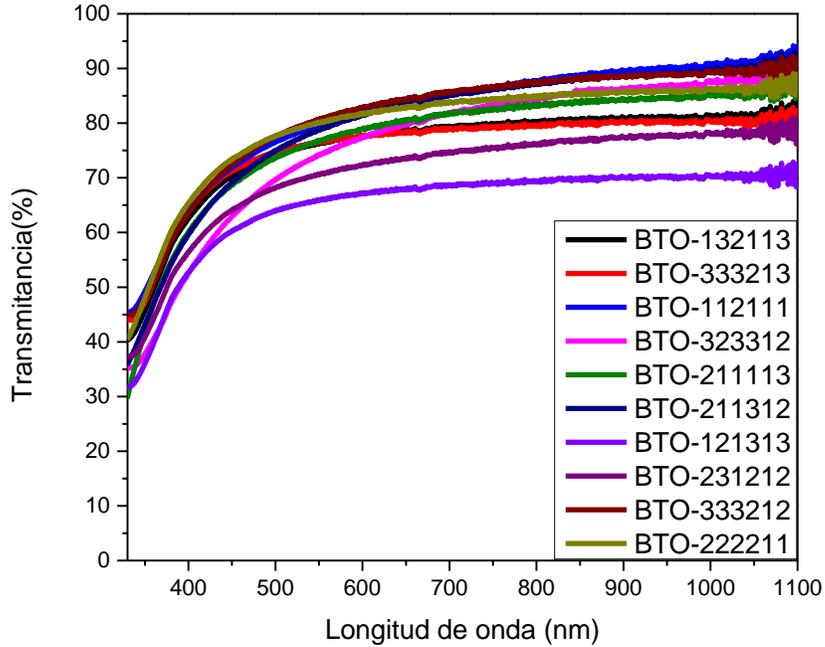


Figura 18 Transmitancia de películas de BTO sintetizadas por Spin Coating a diferentes condiciones.

Para el caso de estas películas las que presentaron la mayor transmitancia fueron BTO-112111, BTO-333212 y BTO-222211. En general todas coinciden con que la mayor transmitancia se consiguió en aquellas películas con menor número de capas. Las películas que presentaron mayor número de capas en general presentaron valores de transmitancia inferiores a 70%. Por lo cual se decidió trabajar con estas además de presentar los valores de figura de mérito de mayor valor.

Se procedió a hacer un análisis de las propiedades eléctricas para ambos tratamientos que se muestran en la tabla 4

Tabla 4. Diferentes propiedades eléctricas, transmitancia y figura de mérito para películas de BTO obtenidas por Dip Coating con un espesor de 400nm

Película	Resistividad ( $1 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ )	Movilidad ( $1 \times 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )	Densidad de portadores ( $1 \times 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )	Resistencia de cuadro ( $1 \times 10^4 \Omega/\square$ )	Transmitancia (%)	Figura de mérito ( $1 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ )
BTO-121331	10.24	15.55	64.29	6.372	74.7	258.24
BTO-231213	11.05	10.66	93.82	6.456	67.9	231.68
BTO-221222	10.19	64.60	15.48	7.497	77.7	228.29
BTO-211331	10.17	16.54	60.47	7.289	75.4	227.87
BTO-313232	11.01	13.36	74.85	6.950	69.9	221.53
BTO-213222	10.69	10.86	92.06	6.932	68.6	217.97
BTO-231212	11.11	21.96	45.53	6.416	63.3	217.31
BTO-323112	11.65	36.19	27.63	8.022	78.6	215.82
BTO-122233	10.23	13.62	73.44	8.070	78.5	214.25
BTO-333331	12.04	15.59	64.14	7.061	67.1	209.31

En la Tabla 4 se aprecian diferentes propiedades eléctricas como lo son resistividad, movilidad, densidad de portadores y resistencia de cuadro; así como también la transmitancia y la figura de mérito para las distintas películas. En general se puede apreciar que la resistencia de cuadro presente en todas las películas es del mismo orden y no se podría mencionar como una característica determinante así como lo es la transmitancia. En donde sí se puede apreciar un efecto en la figura de mérito es en la película BTO-121331 destacando por sus propiedades eléctricas. Cabe mencionar que tanto la resistencia de cuadro como la transmitancia no hacen a esta película un candidato idóneo para aplicaciones optoelectrónicas por lo cual se prosiguió a realizar pruebas con otra técnica para observar si se encontraban mejores resultados.

Tabla 5. Diferentes propiedades eléctricas, transmitancia y figura de mérito de películas de BTO obtenidas por spin coating con un espesor de 400nm

Película	Resistividad ( $1 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ )	Movilidad ( $1 \times 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )	Densidad de portadores ( $1 \times 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )	Resistencia de cuadro ( $1 \times 10^4 \Omega/\square$ )	Transmitancia (%)	Figura de mérito ( $1 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ )
BTO-132113	10.63	13.29	75.27	6.070	76.3	276.86
BTO-333213	10.41	28.80	34.72	6.330	76.5	266.18
BTO-112111	10.37	13.18	75.86	6.967	79.6	251.68
BTO-323312	10.58	167.79	5.96	6.554	74.2	249.38
BTO-211113	10.14	23.21	43.08	6.816	76.8	248.17
BTO-211312	10.94	11.13	89.82	7.284	78.8	238.30
BTO-121313	11.12	20.71	48.28	6.191	65.9	234.46
BTO-231212	10.76	22.46	44.53	6.741	70.6	230.69
BTO-333212	11.08	21.78	45.91	7.756	80.7	229.18
BTO-222211	11.55	10.57	94.61	7.970	80.1	221.38

La Tabla 5 hace referencia a las diferentes propiedades eléctricas ya mencionadas en la tabla anterior, además de transmitancia y figura de mérito. Para el caso de este tratamiento lo que se observa es que en general las películas con el menor número de capas presentaron los mejores resultados, a diferencia del tratamiento realizado por dip coating, con este tratamiento ya se pudieron obtener valores superiores al 80% de transmitancia aunque no para las películas con el valor de figura de mérito más alta. En el caso de este tratamiento la película BTO-132113 fue la que tuvo el valor de figura de mérito más alto.

Además, mediante la técnica de microscopía electrónica de transmisión se obtuvieron micrografías, esto con el objetivo de observar el tamaño de las partículas contenidas en la síntesis después de haber sido sometidas a tratamiento térmico. En la Figura 19 se observan las partículas de BTO sintetizadas por sol gel donde se aprecia que no se presenta homogeneidad en la estructura de las mismas, lo que nos indica un desorden estructural. Las partículas analizadas pertenecen al tratamiento que tuvo el desempeño con la figura de mérito de mayor valor. La

aglomeración sin forma nos indica un desorden estructural, lo que explicaría el porqué de la resistencia eléctrica. Sumado a esto el tamaño de las distintas partículas es muy variado.

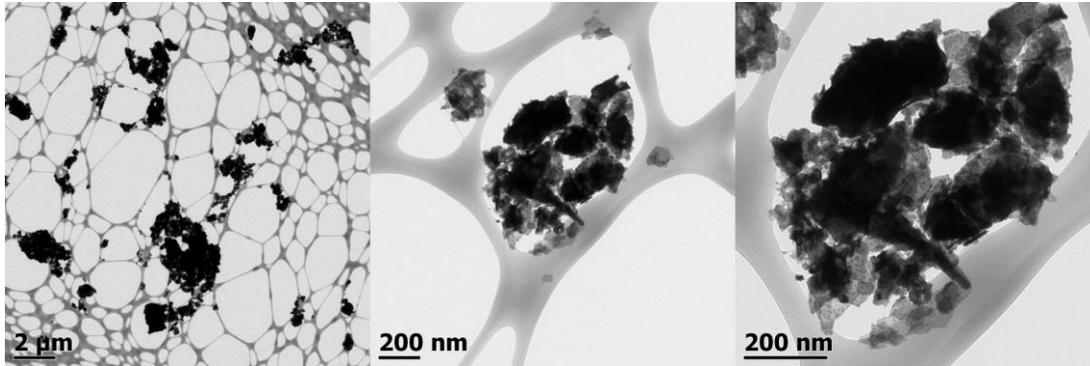


Figura 19. Micrografía de partículas de BTO sintetizadas por sol-gel

Se decidió continuar con una técnica física para determinar si el desempeño como material optoelectrónico era debido al material o a la estructura que se tenía. Pero en las conclusiones parciales el BTO por Sol-Gel no era un buen candidato para optimizar el proceso debido a los resultados preliminares.

### **Síntesis por depósito físico de vapor**

Se procedió a utilizar la técnica de depósito físico de vapor o PVD en inglés (Physical Vapor Deposition) para la síntesis de óxido de estaño dopado con bismuto. Para la síntesis de este material se partió de bismuto y antimonio metálicos los cuales fueron sometidos a un proceso de oxidación en atmósfera abierta como se especifica en la metodología. Los parámetros utilizados para la síntesis de este material fueron los siguientes: Relación de bismuto con estaño, tiempo de depósito, amperaje de depósito, duración del tratamiento térmico y temperatura de tratamiento térmico. Cada una de las variables contaba con tres niveles como se muestra en la Tabla.6 a continuación

Tabla 6. Condiciones de depósito para películas de BTO sintetizadas por PVD.

Relación Bi/Sn	Tiempo de depósito	Amperaje de depósito	Temperatura de tratamiento térmico	Duración de tratamiento térmico
(%)	(min)	(Amp)	(°C)	(hrs)
25	1	5	400	0.5
50	2	10	450	1
75	3	15	500	2

Para la optimización de este proceso se buscó encontrar las condiciones de depósito en el equipo de evaporación. Para ello se realizaron distintas pruebas hasta que se determinó una distancia donde se pudiera realizar el depósito en el sustrato. Se realizaron curvas de calibración con la intención de determinar la relación con el espesor. En general todas las películas fueron depositadas para obtener un espesor de 900 nm que después del tratamiento térmico oscilaba los 400 nm.

En la Figura 20 se muestran las 10 películas delgadas de BTO obtenidas por depósito físico de vapor que tuvieron el valor más alto de figura de mérito. La nomenclatura utilizada se referencia con la Tabla 6, cada uno de los número corresponden a un nivel acorde al orden mostrado. Por ejemplo, la película BTOPVD11111 es la que tiene el 25% de porcentaje de Bi/Sn, tiempo de depósito de 1 minuto, amperaje de depósito de 5, temperatura de tratamiento térmico de 400°C y duración de tratamiento térmico de 0.5 horas o 30 minutos, cada número corresponde a un nivel de cada factor. La película que presentó el mayor valor de transmitancia fue la BTOPVD-11232 con un valor de 78%, seguida por BTOPVD-33112 Y BTOPVD-23131, con valores de 77.5% y 77% respectivamente. En general todas las películas presentaron valores inferiores al 80%, lo cual hizo pensar que no son potencialmente aplicables para aplicaciones optoelectrónicas, sin embargo aún

se podrían utilizar en otros campos como barrera de radiación que es donde se utilizan otros TCO (Bright, 2007).

También se analizaron las propiedades eléctricas de las películas delgadas de BTO depositadas por PVD, así se pudo estimar el valor de su figura de mérito y determinar propiedades que pudieran ser de interés en otras aplicaciones, en la Tabla 7 se muestran los valores de las propiedades resistividad, movilidad, densidad de portadores, resistencia de cuadro, transmitancia y figura de mérito. Siendo la película BTOPVD-33231 la que tuvo el mayor valor de figura de mérito con  $244.24 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ , no teniendo variación en orden de magnitud con las demás películas. Sin embargo, para aplicación en el área de celdas fotovoltaicas este material en comparación con otros comerciales aún no puede competir.

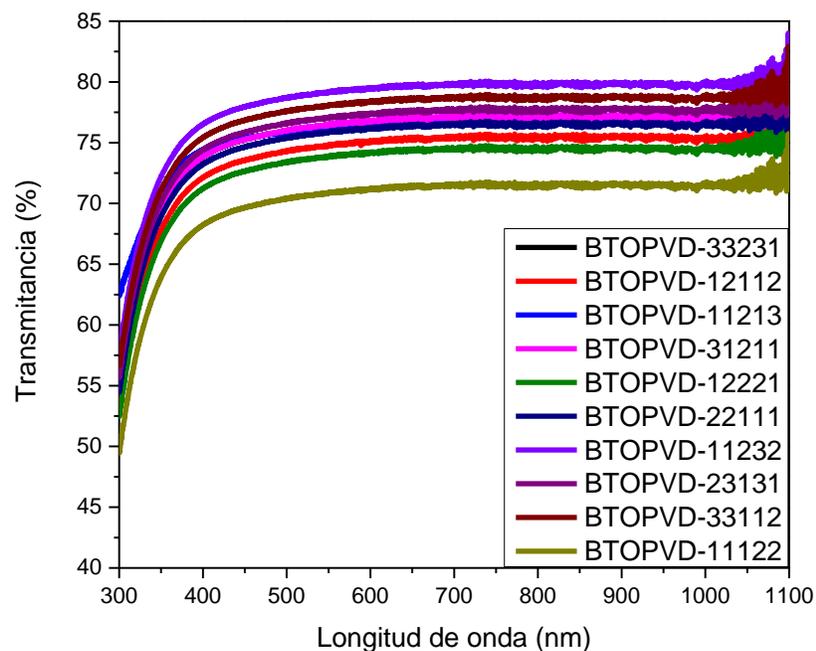


Figura 20. Transmitancia de películas de BTO sintetizadas por PVD a diferentes condiciones.

Tabla 7. Diferentes propiedades eléctricas, transmitancia y figura de mérito de películas de BTO obtenidas por PVD con un espesor de 400nm.

Película	Resistividad ( $1 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ )	Movilidad ( $1 \times 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )	Densidad de portadores ( $1 \times 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )	Resistencia de cuadro ( $1 \times 10^4 \Omega/\square$ )	Transmitancia (%)	Figura de mérito ( $1 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ )
BTOPVD-33231	10.91	15.26	65.51	6.899	76.5	244.24
BTOPVD-12112	11.59	10.38	96.38	6.797	74.8	242.38
BTOPVD-11213	11.11	31.93	31.32	7.036	76.2	238.54
BTOPVD-31211	10.22	31.71	31.54	7.235	76.5	232.91
BTOPVD-12221	10.26	34.97	28.6	7.410	73.9	219.67
BTOPVD-22111	10.33	83.13	12.03	7.720	75.9	216.55
BTOPVD-11232	10.21	14.47	69.1	8.356	79.2	208.77
BTOPVD-23131	13.1	18.56	53.88	8.554	77.1	198.54
BTOPVD-33112	12.06	26.83	37.27	8.844	78.1	194.51
BTOPVD-11122	10.98	11.30	88.53	8.235	70.9	189.64

## Óxido de Estaño-Fósforo

Continuando con los materiales analizados, se presenta el estudio del método de depósito de películas de óxido de estaño-fósforo (PTO) depositadas por la técnica de rocío pirolítico. En el caso del proceso de depósito se partió de una síntesis en la que se depositaba por AACVD (depósito químico de vapor asistido por aerosol) por sus siglas en inglés. Para buscar optimizar el proceso se utilizaron las variables de: concentración de dopaje, presión de depósito y número de capas depositadas. Como se partió de una síntesis preestablecida se decidió fijar la temperatura de depósito en  $550^\circ\text{C}$  en el sustrato, se varió el espesor del depósito y se utilizó una presión manométrica de 10 bares. Esta presión se obtiene directamente del manómetro conectado al tanque de gas, que se muestra en la tabla 8.

Tabla 8. Parámetros para películas de PTO con diferentes espesores a 550°C con una concentración de dopaje del 1% a 10 bar.

Muestra	Espesor (nm)	Resistividad (1x10Ωcm)	Densidad de portadores (1x10 <sup>19</sup> cm <sup>-3</sup> )	Movilidad (1x10cm <sup>2</sup> /Vs)	Resistencia eléctrica (Ω)	Resistencia de cuadro (1x10 <sup>2</sup> Ω/□)	Transmitancia (%)
PTO-04	380	78.5	71.7	35.2	3.2	12782	80.6
PTO-03	350	746.8	7.3	34.1	67.1	23124	87.6
PTO-02	320	637.1	11.4	45.7	98.1	23292	81.2
PTO-01	300	937.3	7.9	46.8	89.6	56740	84.1

Como se puede observar existe una tendencia en cuanto a que a mayor espesor se manifiesta una disminución de la resistencia. Para depositar se hacen varios barridos con el aerógrafo, esto con el fin de aumentar el espesor. La disminución en la resistividad se podría explicar porque al hacer más barridos se pueden estar cubriendo espacios vacíos en el compuesto, mejorando sus propiedades eléctricas, no así las propiedades de transmisión donde se puede observar que las películas de menor espesor muestran una mayor transmisión. La intención de esta primera corrida era ver la influencia del espesor y cómo se comporta la resistividad del material en comparación con la presión de salida del manómetro. Para eso se hicieron variaciones a menores presiones.

Una de las variables a considerar para el depósito por rocío pirolítico fue la presión de salida del gas de arrastre para depositar la solución sobre el sustrato, después de hacer varias pruebas se llegó a la conclusión de que la presión de 4 bares permitía que la solución llegara la suficiente distancia para depositarse de manera uniforme y no tener que hacer varios barridos con el aerógrafo o en su defecto se concentrara en alguna zona, como sucedía con presiones mayores (ver Tabla 9). En el caso de presiones menores el fenómeno era que no se depositaba casi nada y lo que llegaba se difundía sobre el sustrato haciendo que no tuviera las mismas propiedades sobre el sustrato. La muestra PTO-342 fue la que presentó menores

valores de resistividad y junto con la resistencia de cuadro, siendo todas las películas potenciales para análisis en difracción de rayos x y analizar su estructura más a fondo (ver Tabla 10).

Tabla 9. Parámetros para películas de PTO con diferentes espesores a 550°C con una concentración de dopaje variable a 4 bar.

Muestra	Concentración inicial de dopante (%)	Resistividad ( $1 \times 10^{\Omega} \text{cm}$ )	Densidad de portadores ( $1 \times 10^{20} \text{cm}^{-3}$ )	Movilidad ( $1 \times 10 \text{cm}^2/\text{Vs}$ )	Resistencia eléctrica ( $\Omega$ )	Resistencia de cuadro ( $1 \times 10^2 \Omega/\square$ )	Transmitancia (%)
PTO-343	1	0.78	7.3	35.8	84.2	256	82.6
PTO-342	0.5	0.056	12	42.1	5.3	17	81.2
PTO-341	0.25	5.82	1.1	42.4	532.1	530	83.5
PTO-340	0	20.3	0.3	45.1	1365.1	872	82.6

Tabla 10. Condiciones de dopaje para películas delgadas de PTO a 550°C.

Muestra	Dopaje (%)
PTO-343	1
PTO-342	0.5
PTO-34	0.25
PTO-340	0

En la Figura 21 se pueden apreciar los distintos difractogramas para distintas películas, de abajo hacia arriba se indican las distintas variaciones de dopaje (ver Tabla 10), de primera instancia se puede apreciar que las películas son amorfas al inicio de la medición sin embargo presentan los picos característicos para el óxido de estaño de acuerdo con el PDF 33-9163, en el caso de la orientación (110), no se observa su presencia en la en ninguna de las películas, caso diferente con los planos (101), (200), con mayor intensidad y (211) y (310) con menor.

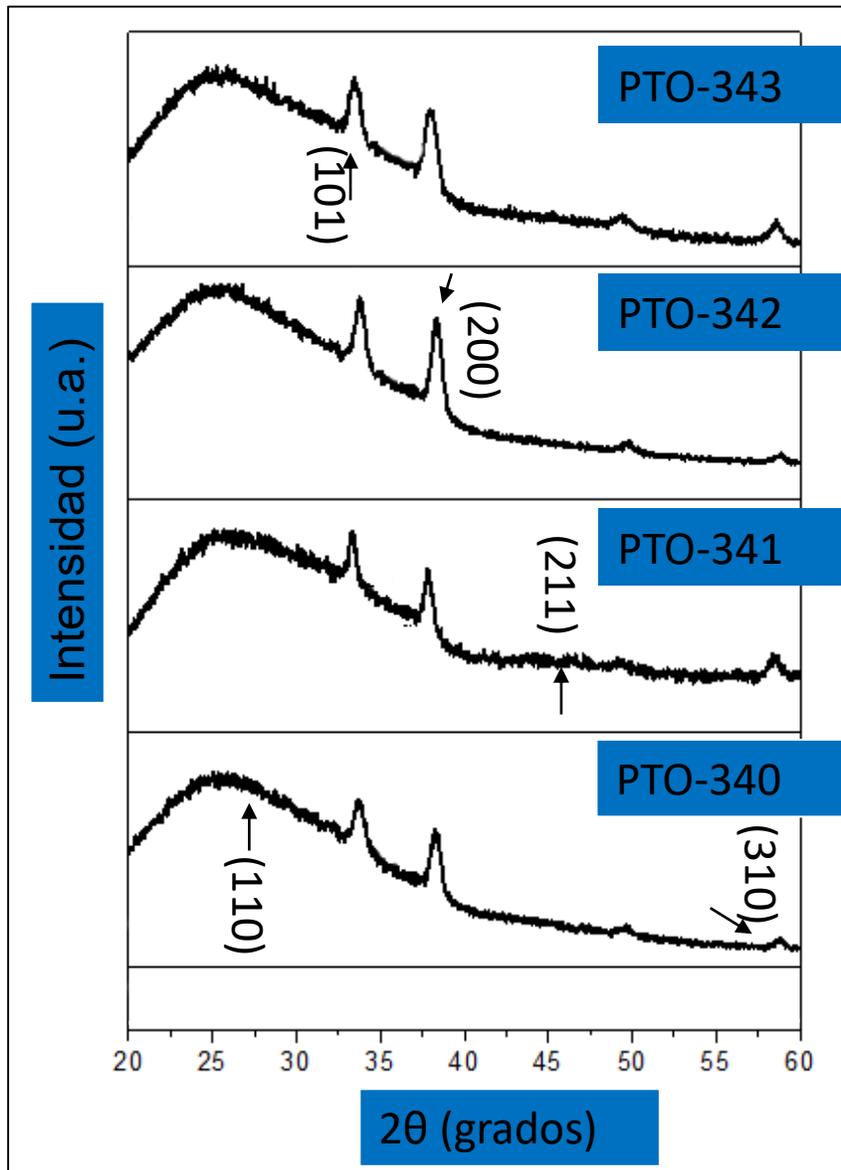


Figura 21. Difractogramas de rayos X para películas delgadas de PTO con diferentes concentraciones de dopaje, con temperatura de sustrato de 550°C.

Se realizó la estimación del tamaño de cristal acorde con la ecuación de Williamson Hall

$$\beta_{tot} = \beta_e + \beta_L = C\epsilon \tan\theta + \frac{K\lambda}{L \cos\theta}$$

Los resultados se muestran en la Tabla 11, relacionando con las propiedades eléctricas, se puede observar que a una concentración de dopaje de 0.5 se observa el mayor tamaño de cristalito

Tabla 11. Tamaño de cristalito estimado para películas delgadas de PTO con diferentes concentraciones de dopaje a 550°C

Muestra	Tamaño de cristal (nm)
PTO-343	12.5
PTO-342	18.1
PTO-341	15.8
PTO-340	14.3

## Óxido de Estaño Antimonio

### Síntesis por depósito físico de vapor

Así como se realizaron pruebas para el bismuto de la misma manera se hicieron corridas experimentales para determinar la optimización de películas delgadas pero ahora con antimonio. Para este procedimiento las variables utilizadas fueron: la relación de antimonio y estaño, el tiempo de depósito en el equipo de PVD, el amperaje de depósito, la temperatura de tratamiento térmico posterior al depósito así como la duración de este tratamiento térmico, todas las condiciones junto con los niveles utilizados se presentan en la tabla 12.

Tabla 12. Condiciones de depósito para películas de ATO sintetizadas por PVD.

Relación Sb/Sn	Tiempo de depósito	Amperaje de depósito	Temperatura de tratamiento térmico	Duración de tratamiento térmico
(%)	(min)	(Amperes)	(°C)	(h)
25	1	5	400	0.5
50	2	10	450	1
75	3	15	500	2

El primer análisis de caracterización que se hizo para seleccionar las películas de mayor interés fue el análisis por espectroscopia Uv-vis que se muestra en la Figura 18. La nomenclatura utilizada se enlaza con la Tabla 15, las primeras 3 letras se referencia al material sintetizado ATO (óxido de estaño antimonio), las siguientes tres PVD a la técnica de depósito y finalmente la secuencia de números hacen referencia al nivel de cada uno de los factores utilizados por ejemplo si la muestra fuera ATOPVD11111 la relación Sb/Sn sería de 25%, el tiempo de depósito de 1minuto, el amperaje de depósito de 5 ampers, la temperatura de tratamiento térmico de 400°C y finalmente la duración de tratamiento térmico de 30 minutos.

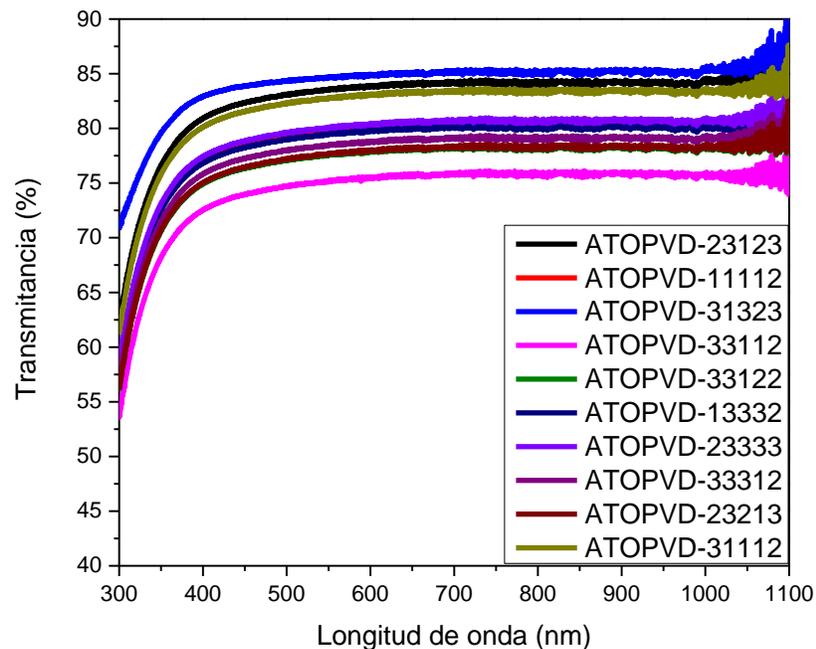


Figura 22. Transmitancia de películas de ATO sintetizadas por PVD a diferentes condiciones.

Las películas mostradas en la Figura 22 son aquellas que presentaron además de una transmitancia superior al 70% un comportamiento que se complementa con las propiedades eléctricas, ya que son las que tuvieron mayor figura de mérito. La película con la mayor transmitancia fue la que tiene la nomenclatura ATOPVD-

31323 superando el valor del 82.5% en la región visible e infrarroja. Del grupo de películas con el mejor desempeño en figura de mérito la película que presentó la transmitancia más baja fue la ATOPVD-33112 al no superar el 75% en la región visible.

Posteriormente se compararon con las propiedades eléctricas evaluadas para las películas donde se encontró que aquella con la menor resistencia de cuadro y resistividad fue la que tuvo la mayor figura de mérito, en este caso fue la película ATOPVD- 23123, que además tuvo una transmitancia del 83%.

La Tabla 13, muestra las distintas propiedades eléctricas y ópticas mediante las cuales se realizó el cálculo de la figura de mérito. En la primera columna titulada película se muestra cuáles fueron los 10 tratamiento que propiciaron el mayor valor de figura de mérito. Como se ha mencionado antes, cada uno de los números y su posición corresponde a al nivel de cada uno de los tratamientos realizados. En general coinciden que un tiempo de tratamiento térmico mayor a 1 hora propicia un mayor valor de figura de mérito, en general los valores de resistividad fueron de orden 3. De igual manera en la movilidad salvo la muestra ATOPVD-33312 fue de un orden mayor pero compensó esta movilidad con una densidad de portadores de un orden menor a las demás. En cuanto a los valores de resistencia de cuadro lo que interesa es que sean del menor orden posible, para el caso de las muestras que presentaron la mayor figura de mérito las películas comparten que la temperatura de tratamiento térmico eran las menores, entre 400°C y 450°C. Para este caso la muestra ATOPVD-23123 fue la que se propone como la película optimizada para esta técnica de depósito.

Tabla 13. Diferentes propiedades eléctricas, transmitancia y figura de mérito de películas de ATO obtenidas por PVD.

Película	Resistividad ( $1 \times 10^2 \Omega \text{cm}$ )	Movilidad ( $1 \times 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )	Densidad de portadores ( $1 \times 10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ )	Resistencia de cuadro ( $1 \times 10^4 \Omega/\square$ )	Transmitancia (%)	Figura de mérito ( $1 \times 10^{-5} \Omega^{-1}$ )
ATOPVD-23123	10.22	11.85	84.36	7.13	83.6	258.34
ATOPVD-11112	10.5	19.65	50.89	7.89	80	223.21
ATOPVD-31323	12.95	15.89	62.94	9.13	84.7	204.35
ATOPVD-33112	12.4	11.18	89.41	8.84	75.2	187.48
ATOPVD-33112	14.86	18.54	53.93	10.32	77.6	165.60
ATOPVD-13332	11.57	14.97	66.8	10.76	79.5	162.81
ATOPVD-23333	20.06	21.97	45.51	12.04	80.1	146.59
ATOPVD-33312	13.44	215.52	4.64	11.85	78.5	145.89
ATOPVD-23213	16.37	33.16	30.16	12.13	77.7	141.09
ATOPVD-31112	14.38	38.31	26.1	14.13	82.8	129.09

Se realizaron análisis de espectroscopia Raman a la película con la mayor figura de mérito, esto con el objetivo de estudiar su composición y arreglo estructural, los resultados se muestran en la Figura 23.

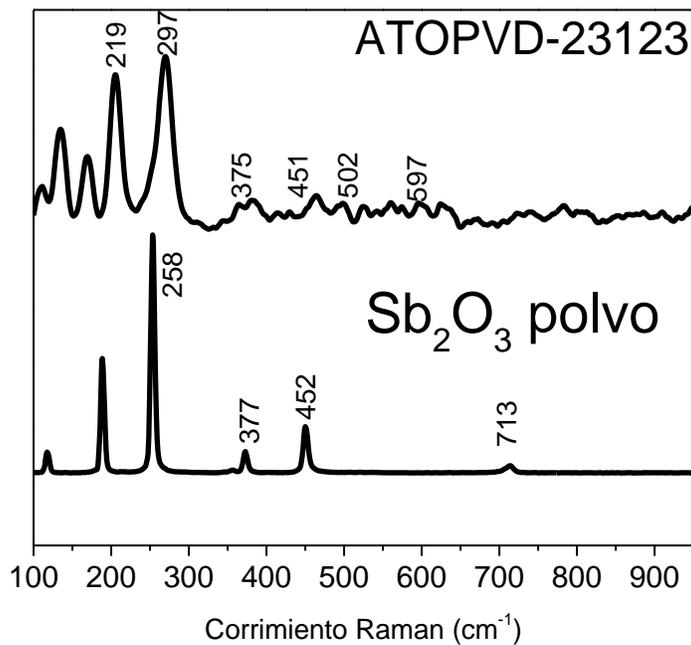


Figura 23. Espectro Raman de ATO sintetizadas por PVD de la muestra 23123 y polvo de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

En la Figura 23 se muestra el comparativo de dos espectros, uno perteneciente a la muestra ATOPVD-23123 (que fue la muestra con el mayor valor de figura de mérito) y polvo de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  sintetizado en el laboratorio con la técnica de sol gel. Lo que se observa es que las películas depositadas coinciden en los modos vibracionales 377 y 452  $\text{cm}^{-1}$  con sus polvos. Lo que se trata de ejemplificar es la presencia de óxido de antimonio en las películas de ATO, el objetivo es que el antimonio se deposite de manera intersticial en la estructura del óxido de estaño. Al existir una formación del óxido de antimonio las propiedades eléctricas de la estructura se ven reducidas lo que ayuda a explicar el bajo desempeño de las películas depositadas por PVD en este caso.

### Síntesis por rocío pirolítico

A continuación, se presenta el estudio del método de depósito de películas de óxido de antimonio-estaño (ATO) depositadas por la técnica de rocío pirolítico. Se tomaron

en cuenta diferentes parámetros como el efecto de la temperatura, la concentración del dopante y la distancia sustrato-fuente, además de un post-tratamiento con diferentes atmósferas para evaluar cómo mejoran las propiedades eléctricas sin afectar a las ópticas. Se han estudiado sistemáticamente los efectos sobre las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de estas películas delgadas de ATO (Brinzari et al., 2002; Bange et al., 2003). Hasta donde la literatura reporta la agrupación de todos estos parámetros, no han sido evaluados juntos. Se demostró que la fabricación de recubrimientos ATO de alta calidad con excelentes propiedades eléctricas como la resistividad  $\leq 10^{-3} \Omega\text{-cm}$ , concentración de portadores  $> 10^{20} \text{cm}^{-3}$  y alta transmitancia en el intervalo visible ( $> 80\%$ ) lo que los hace aptos para aplicaciones en dispositivos optoelectrónicos (Goebbert et al., 1999; Consonni et al., 2013; Lopez Maldonado et al., 2014; Yadav, 2015).

Para estos experimentos se varió la temperatura del sustrato en el rango de 350-450°C, el dopaje fue del 1 a 5 % at. de Sb/Sn, la concentración que presentó el mejor desempeño fue del 3%. Las atmósferas utilizadas para estos experimentos fueron nitrógeno y forming gas (95% N, 5%H). Su efecto sobre las propiedades estructurales, ópticas y eléctricas se estudió utilizando el difractómetro de rayos X, espectrofotómetro UV-Vis, la técnica de efecto Hall y microscopía electrónica de barrido, respectivamente.

La metodología más a detalle que se siguió para el ATO se presenta a continuación. Primero se depositó sobre un sustrato de vidrio Corning previamente lavado con ácido acético y acetona en un baño ultrasónico, y que se depositó sobre los sustratos hasta alcanzar los 400 nm. Para la preparación de las películas de  $\text{SnO}_2$  se utilizó como precursor una solución 0.7 M de cloruro de estaño II y cloruro de antimonio como compuesto dopante. Estos materiales se disolvieron en metanol junto con unas gotas de ácido clorhídrico bajo agitación constante por un lapso de 2 h, hasta obtener una solución homogénea, el dopaje que se manejó fue de 1-5% de Sb/Sn. La temperatura a la que se depositaron como temperatura del sustrato se varió entre 350 a 450°C en pasos de 25°C. El intervalo de distancia a la que se

depositó fue de 10 a 40 cm. Posteriormente, se sometieron a un tratamiento térmico en atmósfera inerte ( $N_2$ ) y en atmósfera reductora ( $N_2:H_2$ , 95:5).

En cuanto a los resultados obtenidos, se optimizaron los parámetros principales como la distancia de la fuente al sustrato (10 a 40 cm), la temperatura del sustrato (350 a 450°C) y un post-tratamiento con dos atmósferas diferentes, nitrógeno o forming gas, con la intención de que las propiedades eléctricas fueran mejoradas, a través de la generación de portadores de carga o generando vacantes en la red cristalina (Korotcenkov et al., 2005; Kumar et al., 2015).

Para el análisis estructural en la figura 24 se muestra el efecto de a) la distancia, b) la temperatura y c) la atmósfera para las películas de ATO depositadas por rocío pirolítico. En todos los difractogramas la comparación se realiza con ICSD Card 88-0287, los planos de difracción presentes son (110), (101), (200), (211), (220), (310), (112), (301), (202), y (321) que corresponden a  $2\theta$  a 26.7, 34, 38, 52, 55, 62, 65, 66.2, 71.6 y 79 grados respectivamente, los planos de difracción coinciden muy bien con la carta de difracción 88-0287 (Murakami et al., 2007). Según investigaciones relacionadas (Korotcenkov et al., 2005), el plano que guarda relación con las condiciones para la conducción de electrones es el plano (200). La distancia de mayor intensidad en el plano (200) correspondió con la distancia de 30cm. En la Figura 24b), se muestran los efectos de variar la temperatura de tratamiento térmico de 350 a 450°C en pasos de 25°C, la intensidad del plano (200) es la más alta para el recocido en nitrógeno a 450°C. En la Figura 24 c) se muestran los efectos de las dos atmósferas, la temperatura de recocido fue constante a 450°C y la distancia fuente/sustrato de 30 cm. La intensidad de plano (200) está asociada a una mayor conductividad eléctrica. En el caso del nitrógeno, tanto el plano (200) como el plano (112) presentan mayor intensidad que sus muestras similares recocidas en forming gas (Gürakar et al., 2015; Ganose and Scanlon, 2016).

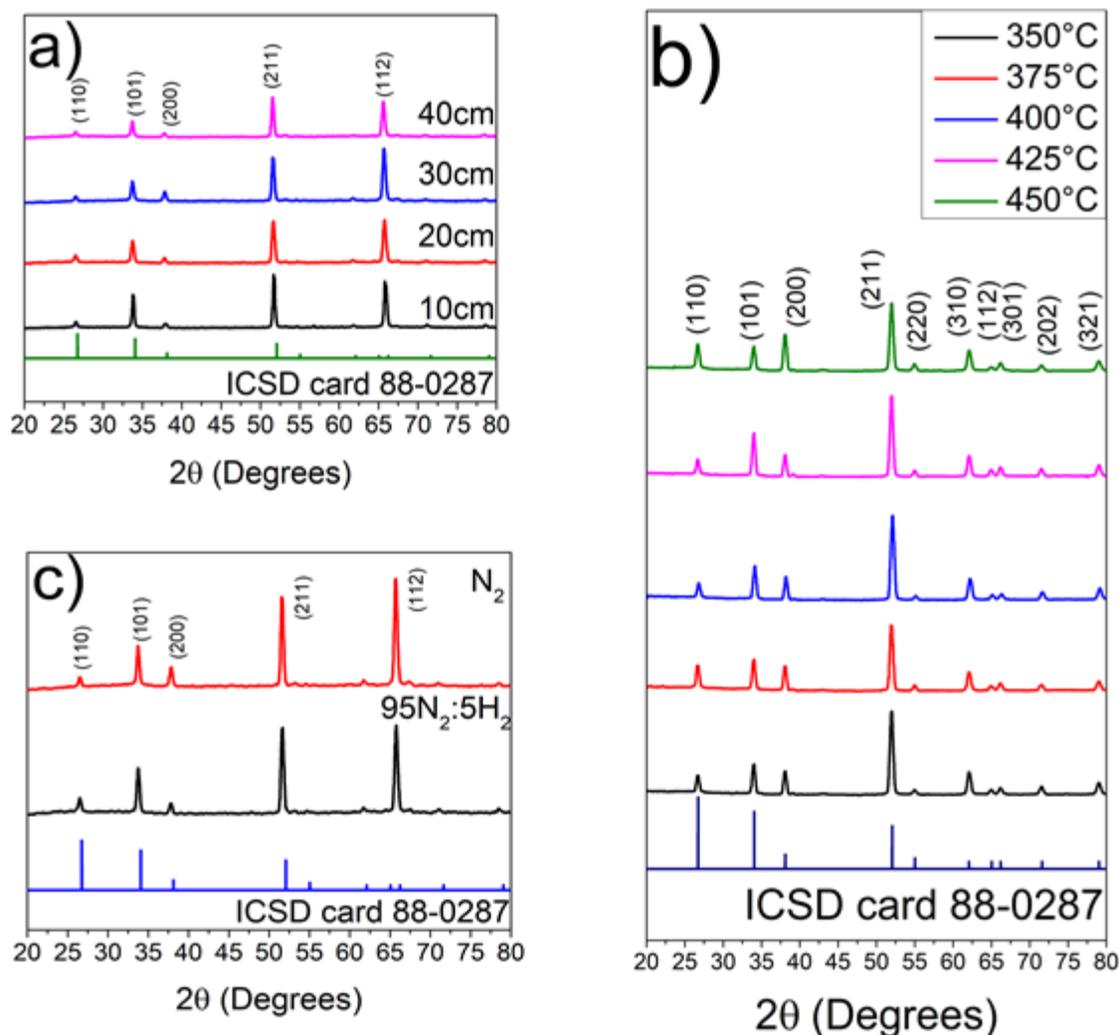


Figura 24. Patrones de difracción de rayos X de películas delgadas de óxido de antimonio y estaño crecidas mediante rocío pirolítico a diferentes a) distancia fuente-sustrato, b) temperatura y c) atmósfera.

El tamaño de cristal se calculó mediante la ecuación de Williamson-Hall, en la Tabla 14 se resumen los resultados. La muestra tratada a 425°C en aire, fue la que arrojó un menor tamaño de cristalito de 23 nm. Para el caso de 450°C, el tamaño de cristalito fue de 25.3 nm, el valor del tamaño de cristal para todas las temperaturas estuvo por encima del valor para 425°C. Otro factor es el desplazamiento de difracción del plano (200) con respecto a la carta cristalográfica (Guzman et al.,

2006; Thanachayanont et al., 2011), lo que indica una tensión en la red. Según Martínez-Gazoni este estrés está asociado a la sustitución de estaño por antimonio debido a que existe una diferencia en el radio atómico de ambos átomos (Sn 162pm, Sb159pm) (Ganose and Scanlon, 2016; Martinez-Gazoni et al., 2018). Los valores de tensión obtenidos van aumentando a medida que aumenta la temperatura de recocido de 1 a  $1.54 \times 10^{-3}$  respectivamente, excepto para 450°C. Similarmente para el aumento del valor de la densidad de dislocaciones en función del aumento de la temperatura de recocido de 0.945 a  $2.09 \times 10^{11}$  lin  $\text{cm}^{-2}$ . El tamaño de grano, la tensión y la densidad de dislocaciones se calcularon a partir de la ecuación 1 de Williamson-Hall que se muestra a continuación.

$$B(hkl)\text{Cos}\theta = \frac{K\Delta}{D} + 4\varepsilon\text{Sin}\theta \quad (1)$$

donde B es la anchura a la altura media (FWHM) de los planos de difracción, (hkl) son los índices de miller, K el factor de forma (en este caso 0.9),  $\Delta$  es la longitud de onda de la radiación CuK (0.154 nm), D el tamaño del cristal,  $\varepsilon$  el estrés y  $\theta$  el ángulo de difracción de Bragg.

Tabla 14. Tamaño de cristal, tensión y densidad de dislocaciones en función de la temperatura de recocido en una atmósfera abierta para películas delgadas de ATO.

Temp. de R. (°C)	D (nm)	$\varepsilon$ ( $\times 10^{-3}$ )	$\delta$ ( $\times 10^{11}$ lin $\text{cm}^{-2}$ )
350	33.2	1.06	0.945
375	31.6	1.11	1.05
400	29.3	1.23	1.11
425	23.5	1.54	2.09
450	25.3	1.34	1.89

Esto se combinará con los resultados de las propiedades eléctricas para analizar si hay una influencia positiva debido al postratamiento. Con la ecuación de Williamson-Hall (1) si bien la temperatura de 450°C presentó el plano (200) con mayor intensidad en comparación con las demás temperaturas, al realizar los cálculos de tamaño de cristal se encontró un valor menor a 425°C. Un tamaño de cristal más pequeño favorece las propiedades eléctricas de la misma manera y esto podría verificarse con mediciones de resistividad (Yadav, 2015). Para comparar el efecto de las dos atmósferas, se calcularon el tamaño de los cristales, la tensión y la densidad de dislocaciones en función de la atmósfera de recocido a una temperatura constante de 425 °C. Los resultados de prueba en una atmósfera convencional para películas delgadas de ATO a partir de los resultados en la Figura 20 C) se presentan de la siguiente manera. El tamaño del cristal, para el nitrógeno, es de alrededor de 23.1 nm a 425 °C. El tamaño del cristalito en forming gas fue de 23.4 nm (Tabla 15). El tamaño del cristal está asociado con propiedades adecuadas para la conducción de electrones, según López et al. encontraron que a medida que aumenta el tamaño del cristal, los límites de grano disminuyen, lo que conduce a una disminución en el ancho de la barrera de energía, lo que influye en el fenómeno de la conducción eléctrica (Lopez et al., 2014). En cuanto al comportamiento de los demás planos cristalinos, se puede observar que no existe una diferencia significativa en FWHM. Por lo tanto, este parámetro se estableció para los siguientes experimentos.

Tabla 15. Tamaño de cristal, tensión y densidad de dislocaciones en función de atmósferas recocidas a temperatura constante de 425°C para películas delgadas de ATO.

Atmósfera	D (nm)	$\varepsilon$ ( $\times 10^{-3}$ )	$\delta$ ( $\times 10^{11}$ lin $\text{cm}^{-2}$ )
Nitrógeno	23.1	1.65	2.36
Forming gas	23.4	1.62	2.45

El procedimiento que se llevó a cabo para las diferentes películas fue un recocido térmico a 450 °C durante 30 min con una rampa de calentamiento de 25°C min<sup>-1</sup> y una rampa de enfriamiento de enfriamiento atmosférico. El caudal utilizado para los gases en el interior del horno horizontal fue de 0.1 L min<sup>-1</sup> y se mantuvo constante durante todo el proceso. La Figura 25 muestra imágenes de microscopía electrónica de barrido superficial de películas delgadas de ATO depositadas por rocío pirolítico a diferentes temperaturas. La Figura 21 a) corresponde a una película sin ningún tratamiento después del crecimiento, b) la película delgada con recocido en atmósfera de nitrógeno a 450°C y c) película delgada con tratamiento de recocido en atmósfera de forming gas ( 95% N<sub>2</sub>: 5% H<sub>2</sub>) a 450°C. El espesor se midió con perfilómetro y se confirmó para la sección transversal de SEM y el espesor medio fue de 400 nm. Para la Figura 21 a) el tamaño de grano de los agregados es disperso, no existe homogeneidad en los mismos. Para la Figura 25 b) y c) el tratamiento con atmósfera provoca una homogeneización en el tamaño de los agregados donde se aprecia un tamaño promedio de 40 nm. El efecto de la cristalinidad sobre el tamaño de los agregados puede explicarse por una mayor difusión atómica proporcionada por la presencia de temperatura y un gradiente de concentración en el flujo de la atmósfera utilizada en la superficie de la película (Ponja et al., 2018). Se favorece energéticamente el enlace de los átomos del núcleo de la estructura cristalina, dando como resultado un tamaño de agregado con mayor tamaño pero con menor densidad (Tigau et al., 2006; Kim et al., 2020).

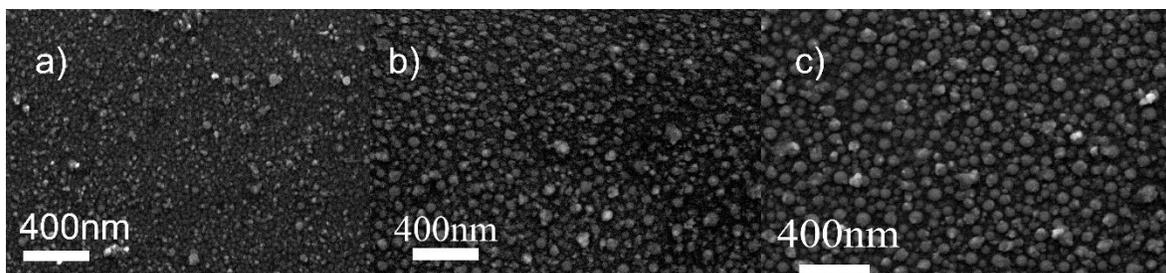


Figura 25. Imágenes de microscopio electrónico de barrido de películas delgadas de óxido de estaño y antimonio depositadas por rocío pirolítico con a) crecimiento sin postratamiento, b) en nitrógeno y c) forming Gas a 425 °C, respectivamente.

La Figura 26 muestra el efecto de diferentes atmósferas en las propiedades eléctricas. Una vez que se han establecido las condiciones de distancia y temperatura con base a los resultados de XRD, esta sección se enfoca en el efecto que tiene la atmósfera en las propiedades eléctricas y ópticas y finalmente en la figura de mérito. Además de las condiciones establecidas anteriormente, se utilizaron las previstas para el postratamiento mencionado en el apartado anterior. Describe el comportamiento de la resistividad, movilidad y densidad de portadores a diferentes temperaturas, la menor resistividad fue a 425°C, otro factor de interés es la figura de mérito, en el caso del efecto de la temperatura nuevamente fue a 425°C, correspondiente a la resistividad más baja. La resistividad más baja y el mayor valor de figura de mérito se obtuvo a 400 °C, pero comparando ambas atmósferas, el mejor desempeño se obtuvo en atmósfera de nitrógeno. Como la temperatura aumenta la cristalinidad, el uso de una atmósfera en el post-tratamiento también lo hace, mejorando las propiedades eléctricas de la película. Esto puede deberse a una mayor generación de  $\text{Sb}^{5+}$  en la estructura de  $\text{SnO}_2$  (Mao et al., 2013). Otra posible explicación es la generación de un gradiente de concentración del oxígeno presente en la película con el ambiente, por efecto de la temperatura se favorece la movilidad hacia la superficie de la película, lo que genera una deficiencia de oxígeno. Las vacantes de oxígeno están asociadas con una mayor conductividad. Tanto las vacantes como el dopaje de la película no afectan a la transmisión de la película, lo que redundaría en una mayor figura de mérito (Hofmann et al., 2018).

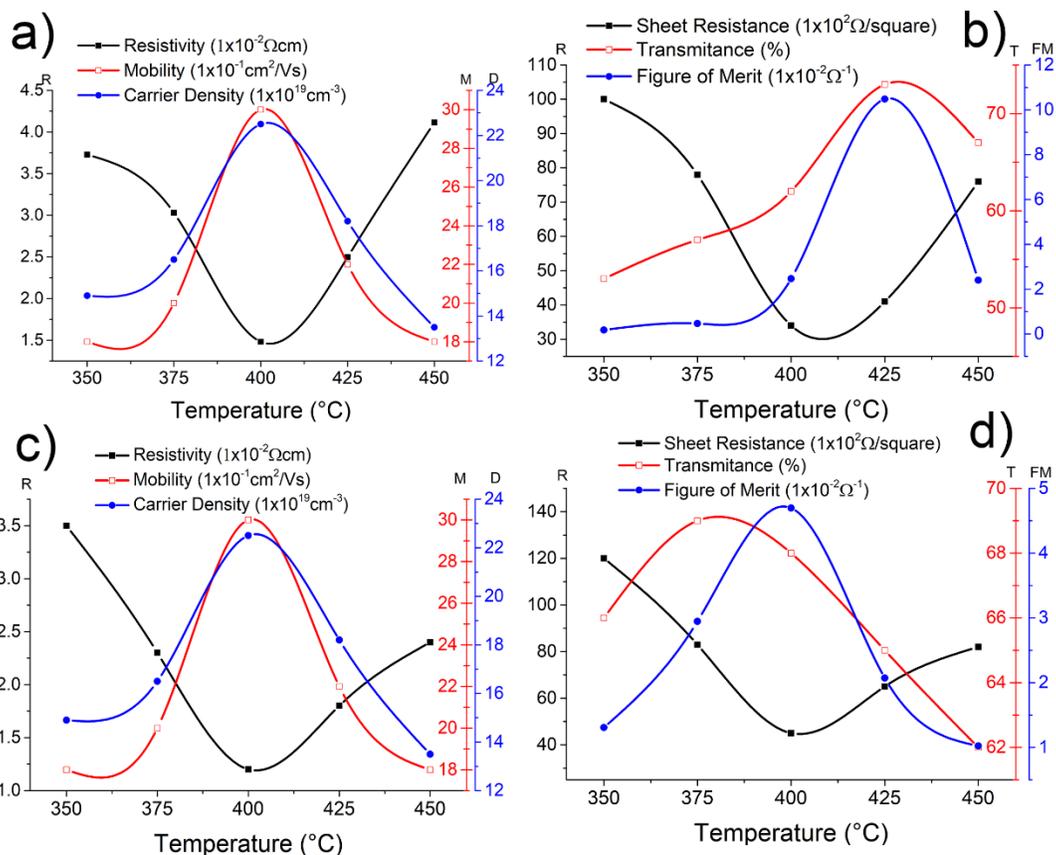


Figura 26. Variación de las propiedades eléctricas y ópticas de películas delgadas de ATO a diferentes temperaturas (350 °C a 450 °C) y recocido en N<sub>2</sub> (a,b) y forming gas (c,d).

La Figura 27 representa el efecto de diferentes atmósferas en la transmitancia UV-Vis para películas delgadas de ATO a diferentes temperaturas. Para hacer una mejor comparación entre el comportamiento de las películas a diferentes temperaturas de tratamiento, se seleccionaron las dos temperaturas a las que el comportamiento de las películas formingas y nitrógeno presentaba la mayor transmitancia. En la Figura 27 a) se observa que la película tratada con Forming gas tiene en promedio 70% de transmitancia en contraste con la tratada en nitrógeno con alrededor de 57%, este comportamiento se presentó a 375°C. En la Figura 27 b) se puede observar que el valor de transmitancia para el nitrógeno alcanza una media del 73% a partir de 550nm, manteniéndose así hasta los 1000 nm. En el caso del formingas, la transmitancia es del orden del 65% lo que no lo hace muy

competitivo frente al otro. Dando como resultado que la película de nitrógeno a 425°C es la mejor para usar en base a esta propiedad óptica.

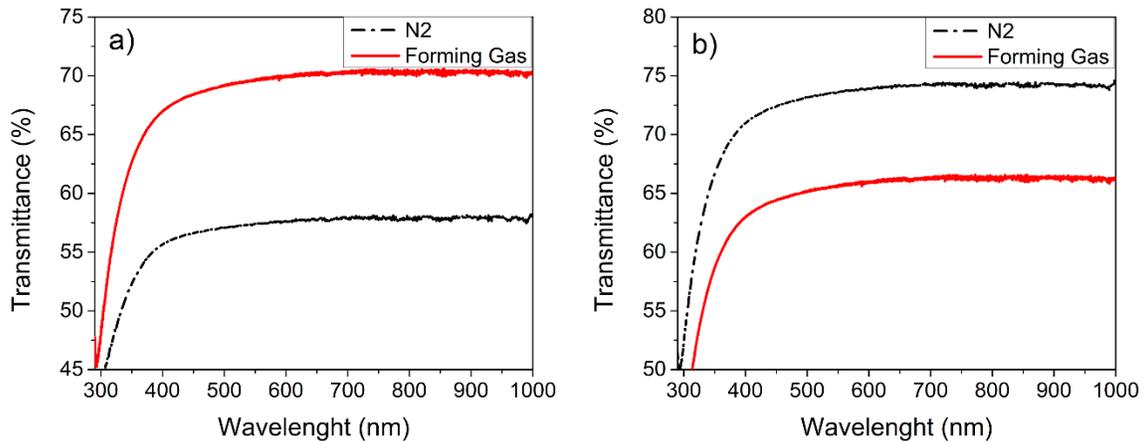


Figura 27. Transmitancia de películas delgadas de ATO en atmósfera de nitrógeno y forming gas a) 325 °C y b) 425 °C.

La Figura 28 muestra los espectros XPS (HR-XPS) de alta resolución de una película delgada ATO. Las medidas se calibraron al pico C 1s a 284.6 eV atribuido al hidrocarburo depositado en la superficie de la película delgada. Asimismo, se utilizó el método tipo Shirley para la obtención del fondo. La Figura 24 a) muestra el espectro HR-XPS del nivel Sn 3d que corresponde a la división de la órbita de espín que es una característica del estaño. Este espectro se deconvolucionó en dos dobletes, asociados a los picos Sn 3d<sub>3/2</sub> y Sn 3d<sub>5/2</sub>, que se ubicaron en 495.13 y 486.57 eV, respectivamente. Aquí se consideró una restricción para el proceso de deconvolución, la separación pico a pico ( $\Delta\text{Sn } 3d$ ), este parámetro se obtuvo mediante la siguiente expresión  $\Delta\text{Sn } 3d = \text{Sn } 3d_{3/2} - \text{Sn } 3d_{5/2}$  (Ponja et al., 2018). Entonces, el valor obtenido fue de 8.56 eV que coincide bien con Choi y colaboradores. (Choi et al., 1996). La Figura 28 b) muestra el HR-XPS del nivel de Sb 4s, esta señal corrobora la presencia del antimonio en la película de óxido de estaño. El pico está centrado en 153.57 eV y está de acuerdo con otros trabajos (Nyholm and Martensson, 1980). Por último; en la Figura 28 c), representa la señal HR-XPS de los O 1s, este espectro está compuesto esencialmente por un pico

centrado en 530.50 eV que podría estar asociado con el oxígeno ligado al estaño en el grueso como se corroboró en otros materiales (Ponja et al., 2018).

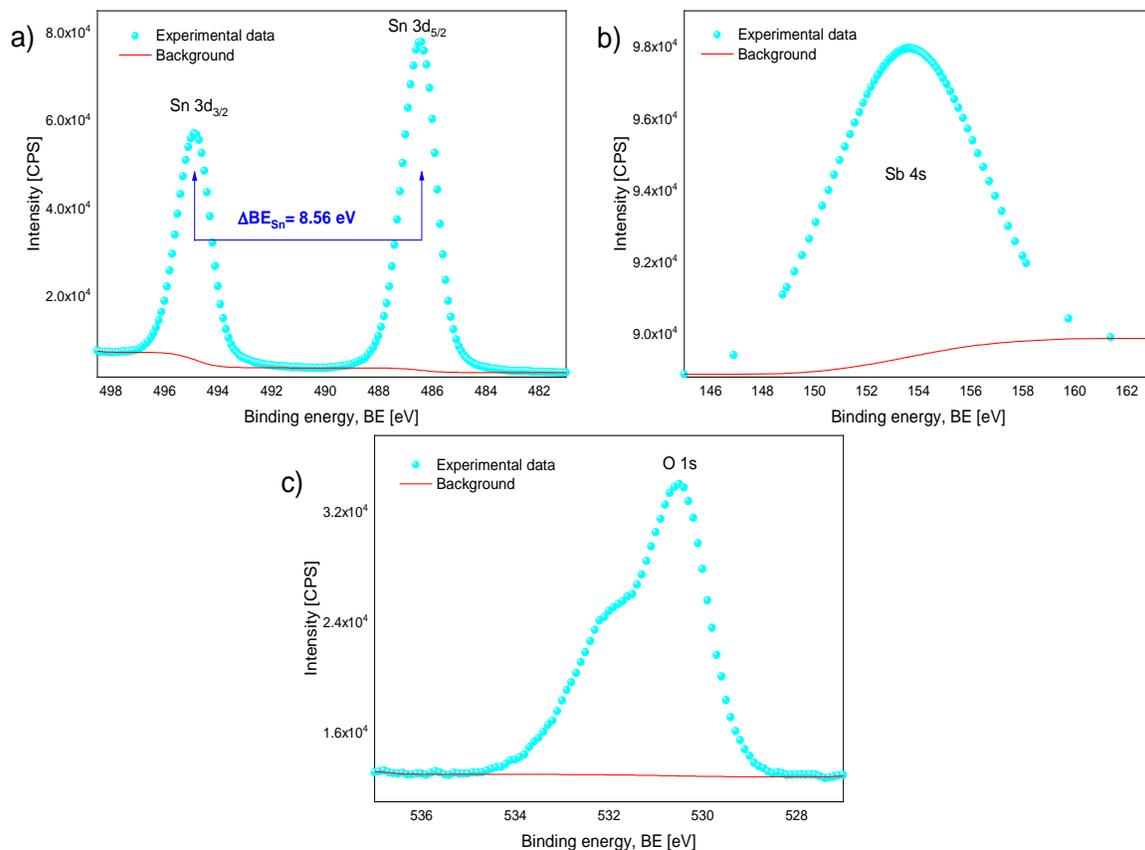


Figura 28. a) Espectros HR-XPS del nivel Sn 3d para películas delgadas ATO. Los niveles Sn 3d<sub>3/2</sub> y Sn 3d<sub>5/2</sub> están etiquetados, b) espectros HR-XPS del nivel Sb 4s y c) espectros HR-XPS del nivel O 1s para películas delgadas ATO. Estos espectros XPS de alta resolución corresponden a la muestra tal como se depositó.

## 8. Conclusiones

Se realizaron síntesis de películas de BTO, ATO y PTO por técnicas físicas y químicas para BTO y ATO y solamente químicas para la tercera. Las técnicas utilizadas fueron depósito físico de vapor, inmersión remoción, recubrimiento por aceleración centrípeta o spin coating y rocío pirolítico, siendo esta última la que presentó los valores de figura de mérito de mayor valor.

Las películas de BTO y ATO sintetizadas utilizando la técnica de PVD no proporcionaron valores de figura de mérito que propiciaran su potencial utilización como sustrato para dispositivo optoelectrónico. Esto pudo ser debido a que no se estuvieron formando los compuestos requeridos y en lugar de eso se obtenían una mezcla de los óxidos de los compuestos trabajados. Para el caso de las películas de PTO los valores obtenidos fueron equiparables a los reportados por otras técnicas sin embargo los resultados comparativos con las películas de ATO no fueron cercanos.

Las películas delgadas de ATO se obtuvieron mediante la técnica de rocío pirolítico teniendo en cuenta los parámetros de distancia, temperatura y atmósfera. Las mediciones XPS confirman la presencia de antimonio en la película. De acuerdo a la figura de mérito, con el valor de  $9.83 \times 10^{-2} \Omega^{-1}$ , para el depósito película delgada el mejor desempeño fue a  $425^\circ\text{C}$  en atmósfera de nitrógeno y una distancia de 30 cm. La incorporación de antimonio al óxido de estaño provoca una disminución de la resistividad a  $1.23 \times 10^{-2} \Omega\text{-cm}$  con una transmitancia del 73%. Siendo esta la que mostró los valores más altos y con potencial aplicación a pesar de tener un valor de transmitancia que podría afectar el desempeño de dispositivos optoelectrónicos, una de las líneas de posible mejora para este material es trabajar con las propiedades ópticas para aumentar el paso de los fotones por la misma.

## 9. Referencias

1. Abas, N., A. Kalair, and N. Khan. 2015. Review of fossil fuels and future energy technologies. *Futures*. 69:31–49.
2. Bange, K., C. Ottermann, and O. Anderson. 2003. Properties and Characterization of Dielectric Thin Films. *Thin Film. Glas.* 14:345-354.
3. Batzill, M., and U. Diebold. 2005. The surface and materials science of tin oxide. *Prog. Surf. Sci.* 79:47–154.
4. Bisht, H., H. Eun, A. Mehrkens, and M. A. Aegerter. 2018. Comparison of spray pyrolyzed FTO, ATO and ITO coatings. 351:109–114.
5. Bouchama, I., and S. A. Saoucha. 2017. Effect of wide band-gap TCO properties on the bifacial CZTS thin-films solar cells performances. *Opt. - Int. J. Light Electron Opt.*
6. Bright, C. I. 2007. Review of Transparent Conductive Oxides ( TCO ). In: 50 Years of Vacuum Coating Technology and the Growth of the Society of Vacuum Coaters. Society of Vacuum Coaters. p. 45.
7. Brinker, C. J. 1990. SOL-GEL SCIENCE The Physics and Chemistry of Materials Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film. 14:359–366.
8. Brinzari, V., G. Korotcenkov, V. Golovanov, J. Schwank, V. Lantto, and S. Saukko. 2002. Morphological rank of nano-scale tin dioxide films deposited by spray pyrolysis from  $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  water solution. *Thin Solid Films*. 408:51–58.
9. Choi, W., H. Jung, and S. Koh. 1996. Chemical shifts and optical properties

- of tin oxide films grown by a reactive ion assisted deposition. *J. Vac. Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 14:359–366.
10. Chwang, R., B. J. Smith, and C. R. Crowell. 1974. Contact size effects on the van der pauw method for resistivity and hall coefficient measurement. 17:1217–1227.
11. Condurache-bota, S. 2014. Structural and optical characterization of thermally oxidized bismuth films. *Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film.* 14:359–366.
12. Condurache-bota, S., M. Praisler, R. Gavrilă, and N. Tigău. 2016. Sandwich heterostructures of antimony trioxide and bismuth trioxide films: Structural, morphological and optical analysis. *Appl. Surf. Sci.*
13. Consonni, V., G. Rey, H. Roussel, B. Doisneau, E. Blanquet, and D. Bellet. 2013. Preferential orientation of fluorine-doped SnO<sub>2</sub> thin films: The effects of growth temperature. *Acta Mater.* 61:22–31.
14. Deelen, J. Van, L. A. Klerk, M. Barink, H. Rendering, P. Voorthuizen, and A. Hovestad. 2013. Improvement of transparent conducting materials by metallic grids on transparent conductive oxides. *Thin Solid Films.* 24–27.
15. Fang, W., and W. Shangguan. 2019. A review on bismuth-based composite oxides for photocatalytic hydrogen generation. *Int. J. Hydrogen Energy.* 44:895–912.
16. Farooq, A., N. Abbas, and M. Kamran. 2015. Novel sol-gel route to synthesize transparent conductive oxides for front contact of solar cells. Elsevier Ltd.
17. Fistul, V. 2004. Impurities in semiconductors : impurities in semiconductors : solubility , interactions. 1st ed. CRC.

18. Fruth, V., M. Popa, D. Berger, R. Ramer, M. Gartner, A. Ciulei, and M. Zaharescu. 2005. Deposition and characterisation of bismuth oxide thin films. *Thin Solid Films*. 25:2171–2174.
19. Ganose, A. M., and D. O. Scanlon. 2016. Band gap and work function tailoring of SnO<sub>2</sub> for improved transparent conducting ability in photovoltaics. *J. Mater. Chem. C*. 4:1467–1475.
20. Godines, C. J. D., C. G. T. Castanedo, R. C. Pérez, G. T. Delgado, and O. Z. Ángel. 2014. Solar Energy Materials & Solar Cells Transparent conductive thin films of Cd<sub>2</sub> SnO<sub>4</sub> obtained by the sol – gel technique and their use in a solar cell made with CdTe. *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 128:150–155.
21. Goebbert, C., R. Nonninger, M. A. Aegerter, and H. Schmidt. 1999. Wet chemical deposition of ATO and ITO coatings using crystalline nanoparticles redispersable in solutions. *Thin Solid Films*. 351:79–84.
22. Gomez, C. L., O. Depablos, P. Silva, S. Muhl, A. Zeinert, M. Lejeune, S. Charvet, P. Barroy, E. Camps, and S. E. Rodil. 2015. Opto-electronic properties of bismuth oxide films presenting different crystallographic phases. *Thin Solid Films*. 578:103–112.
23. Guglielmi, M., E. Menegazzo, M. Paolizzi, G. Gasparro, D. Ganz, J. Pütz, M. A. Aegerter, L. Hubert-Pfalzgraf, C. Pascual, A. Durán, H. X. Willems, M. Van Bommel, L. Büttgenbach, and L. Costa. 1999. Sol-Gel Deposited Sb-Doped Tin Oxide Films. *J. Sol-Gel Sci. Technol.* 13:679–683.
24. Gürakar, S., T. Serin, and N. Serin. 2015. Studies on optical properties of antimony doped SnO<sub>2</sub> films. *Appl. Surf. Sci.* 352:16–22.
25. Guzman, G., B. Dahmani, J. Puetz, and M. A. Aegerter. 2006. Transparent

- conducting sol-gel ATO coatings for display applications by an improved dip coating technique. *Thin Solid Films*. 502:281–285.
26. Haacke, G. 1976. New figure of merit for transparent conductors. *J. Appl. Phys.* 47:4086–4089.
27. Han, C., Z. Li, and S. Dou. 2014. Recent progress in thermoelectric materials. *Chinese Sci. Bull.* 59:2073–2091.
28. Hernández, Q., E. Rodríguez, and R. Saldaña. 2015. Solar energy resource assessment in Mexican states along the Gulf of Mexico. *Renew. Sustain. Energy Rev.* 43:216–238.
29. Hoebbel, D., T. Reinert, and H. Schmidt. 1997. On the Hydrolytic Stability of Organic Ligands in Al-, Ti- and Zr-Alkoxide Complexes. 126:115–126.
30. Hofmann, A. I., E. Cloutet, and G. Hadziioannou. 2018. Materials for Transparent Electrodes: From Metal Oxides to Organic Alternatives. *Adv. Electron. Mater.* 4.
31. Höök, M., and X. Tang. 2013. Depletion of fossil fuels and anthropogenic climate change-A review. *Energy Policy*. 52:797–809.
32. Hsu, Y., and S. K. Gandhi. 1980. The Effect of Phosphorus Doping on Tin Oxide Films Made by the Oxidation of Phosphine and Tetramethyltin: II . Electrical Properties. *J. Electrochem. Soc.* 127:1595–1599.
33. Jansen, M., M. Voss, and H. -J Deiseroth. 2010. Structural Properties of Phosphorus Oxides in the Solid Aggregation State. *Angew. Chemie Int. Ed. English*. 20:965–965.
34. Joanne, E., and H. Lester C. 2009. International Handbook on the Economics of Energy. *Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 14:359–366.

35. K. Harsha. 2006. Principles of Physical Vapor Deposition of Thin Films. Elsevier. 1058.
36. Kim, J., B. J. Murdoch, J. G. Partridge, K. Xing, D. C. Qi, J. Lipton-Duffin, C. F. McConville, J. van Embden, and E. Della Gaspera. 2020. Ultrasonic Spray Pyrolysis of Antimony-Doped Tin Oxide Transparent Conductive Coatings. *Adv. Mater. Interfaces*. 7:1–11.
37. Kittel, C. 2005. Introduction to Solid State Physics. *Sci. Technol. A Vacuum, Surfaces, Film*. 14:359–366.
38. Korotcenkov, G., A. Cornet, E. Rossinyol, J. Arbiol, V. Brinzari, and Y. Blinov. 2005. Faceting characterization of tin dioxide nanocrystals deposited by spray pyrolysis from stannic chloride water solution. *Thin Solid Films*. 471:310–319.
39. Kumar, M., A. Kumar, and A. C. Abhyankar. 2015. Influence of texture coefficient on surface morphology and sensing properties of W-doped nanocrystalline tin oxide thin films. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 7:3571–3580.
40. Lincoln, S. F. 2005. Fossil fuels in the 21st century. *Ambio*. 34:621–627.
41. Linss, V. 2017. Challenges in the industrial deposition of transparent conductive oxide materials by reactive magnetron sputtering from rotatable targets. *Thin Solid Films*.
42. Lopez Maldonado, K. L., P. De La Presa, M. A. De La Rubia, P. Crespo, J. De Frutos, A. Hernando, J. A. Matutes Aquino, and J. T. Elizalde Galindo. 2014. Effects of grain boundary width and crystallite size on conductivity and magnetic properties of magnetite nanoparticles. *J. Nanoparticle Res.* 16.
43. Luisa, M., A. Aronne, S. Daliento, O. Tari, E. Fanelli, and P. Pernice. 2014.

- Sol – gel synthesis of ZnO transparent conductive films : The role of pH. Appl. Surf. Sci.
44. Mao, W., B. Xiong, Y. Liu, and C. He. 2013. Correlation between defects and conductivity of Sb-doped tin oxide thin films. Appl. Phys. Lett. 103:1–5.
  45. Martinez-Gazoni, R. F., M. W. Allen, and R. J. Reeves. 2018. Conductivity and transparency limits of Sb-doped Sn O<sub>2</sub> grown by molecular beam epitaxy. Phys. Rev. B. 98.
  46. Morales-Morales, O. 2012. Cálculo de banda de energía prohibida de cdte por el método de punto de inflexion. In: Simposio peruano de energía solar.
  47. Murakami, K., K. Nakajima, and S. Kaneko. 2007. Initial growth of SnO<sub>2</sub> thin film on the glass substrate deposited by the spray pyrolysis technique. Thin Solid Films. 515:8632–8636.
  48. Natsume, Y., and H. U. Sakata. 2000. Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating. 30–36.
  49. Nyholm, R., and N. Martensson. 1980. Core level binding energies for the elements Zr-Te (Z=40-52). J. Phys. C Solid State Phys. 13.
  50. Oh, M., H. J. Jeong, M. S. Jeong, and K. Ahn. 2017. Functional hybrid indium-tin-oxide transparent conductive electrodes for light-emitters. J. Alloys Compd.
  51. Pierret, R. F. 2016. Semiconductor Device Fundamentals.
  52. Pillep, B., P. Behrens, U. A. Schubert, J. Spengler, and H. Knözinger. 2018. Mechanical and Thermal Spreading of Antimony Oxides on the TiO<sub>2</sub> Surface: Dispersion and Properties of Surface Antimony Oxide Species. J. Phys. Chem. B. 103:9595–9603.

53. Ponja, S. D., B. A. D. Williamson, S. Sathasivam, D. O. Scanlon, I. P. Parkin, and C. J. Carmalt. 2018. Enhanced electrical properties of antimony doped tin oxide thin films deposited: Via aerosol assisted chemical vapour deposition. *J. Mater. Chem. C*. 6:7257–7266. doi:10.1039/c8tc01929k.
54. Santos, J., G. Torres, R. Castanedo, S. Jime, and C. I. Zu. 2005. Dependence of electrical and optical properties of sol – gel prepared undoped cadmium oxide thin films on annealing temperature. 493:83–87.
55. Sarantopoulou, E., Z. Kollia, A. C. Cefalas, A. E. Siokou, P. Argitis, E. Sarantopoulou, Z. Kollia, and A. C. Cefalas. 2013. Surface modification of polyhedral oligomeric silsesquioxane block copolymer films by 157 nm laser light Surface modification of polyhedral oligomeric silsesquioxane block copolymer films by 157 nm laser light. 114305.
56. Schubert, U. 2003. Silica-Based and Transition Metal-Based Inorganic-Organic Hybrid Materials — A Comparison. 47–55.
57. Schubert, U., and U. Schubert. 2005. Chemical modification of titanium alkoxides for sol – gel processing. 3701–3715.
58. Sun, J.-K., Y. Jiang, X. Zhong, J.-S. Hu, and L.-J. Wan. 2016. Three-dimensional Nanostructured Electrodes for Efficient Quantum-Dot-Sensitized Solar Cells. *Nano Energy*.
59. Thanachayanont, C., V. Yordsri, and C. Boothroyd. 2011. Microstructural investigation and SnO nanodefects in spray-pyrolyzed SnO<sub>2</sub> thin films. *Mater. Lett.* 65:2610–2613.
60. Tigau, N., V. Ciupina, and G. Prodan. 2006. Structural , optical and electrical properties of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin films with different thickness. 8:37–42.

61. Wang, Y., M. Xu, J. Li, J. Ma, X. Wang, and Z. Wei. 2017. Surface & Coatings Technology Sol-combustion synthesis of Al-doped ZnO transparent conductive film at low temperature. Surf. Coat. Technol. 330:255–259.
62. Wardell, J. L. 2007. The Chemistry of Arsenic, antimony, and bismuth.
63. Würfel, P., and U. Würfel. 2016. Physics of Solar Cell. WILEY-VCH.
64. Yadav, A. A. 2015. Influence of film thickness on structural, optical, and electrical properties of spray deposited antimony doped SnO<sub>2</sub> thin films. Thin Solid Films. 591:18–24.
65. Zayets, V. 2017. Spin transport of electrons and holes in a metal and in a semiconductor. J. Magn. Magn. Mater. 23:654-662