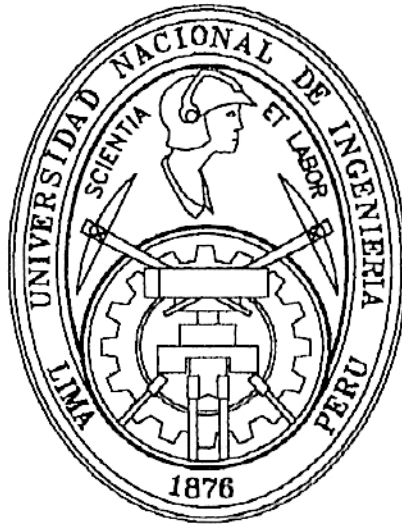


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

Facultad de Ciencias



**Caracterización Física y Estudio de la
Respuesta Eléctrica a Diferentes Gases
del Tungstato Estannoso**

Tesis para optar el grado de Doctor en Física

José Luis Solís Véliz

Lima-Perú

1997

INDICE

Resumen	
AGRADECIMIENTOS	
PREFACIO	
1. INTRODUCCIÓN	1
1.1 Sensores de gas de estado sólido	1
1.2 Sensores de gas semiconductor	4
1.3 Propósito y motivación	6
1.4 Objetivos del trabajo	7
2. CARACTERÍSTICA ESTRUCTURAL DEL TUNGSTATO ESTANNOSO	9
2.1 α -SnWO ₄	9
2.2 β -SnWO ₄	12
3. TÉCNICAS DE OBTENCIÓN	15
3.1 Proceso para obtener películas delgadas	15
3.1.1 Sputtering	15
3.1.2 Magnetron sputtering reactivo DC y RF	17
3.1.3 Sistema de sputtering	19
3.2 Proceso para obtener películas gruesas	19
4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES	22
4.1 Caracterización física	22
4.1.1 Espectroscopia Mössbauer	22
4.1.2 Espectroscopia Raman	28
4.2 Caracterización como sensor de gas	29
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES	32
5.1 Películas delgadas de α -SnWO ₄	32
5.1.1 Preparación de la película delgada	32
5.1.2 Composición y estructura cristalina	33
5.1.3 Resultados de las espectroscopias Mössbauer y Raman	36
5.1.4 Propiedades ópticas	40
5.1.5 Propiedades como sensor de gas	42
5.2 Películas gruesas de α -SnWO ₄	48
5.2.1 Preparación del polvo e impresión de la película	48
5.2.2 Composición y estructura	49
5.2.3 Resultados de las espectroscopias Mössbauer y Raman	52
5.2.4 Propiedades como sensor de gas	56
5.3 Películas gruesas de β -SnWO ₄	59
5.3.1 Preparación del polvo e impresión de la película	59

5.3.2 Estructura y composición	60
5.3.3 Resultados de las espectroscopias Mössbauer y Raman	60
5.3.4 Propiedades como sensor de gas	62
6. DISCUSIÓN	63
6.1 Películas delgadas de α -SnWO ₄	63
6.2 Películas gruesas de tungstato estannoso	65
6.2.1 Resultados Mössbauer del tungstato estannoso	65
6.2.2 Propiedades como sensor de gas del tungstato estannoso	68
7. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	
FUTUROS	69
7.1 Conclusiones	69
7.2 Sugerencias para trabajos futuros	70
REFERENCIAS	72

Resumen

En esta tesis se estudió un nuevo material para aplicaciones como sensor de gas. Películas delgadas y “gruesas” del tungstato estannoso fueron obtenidas para estudiar las propiedades eléctricas, ópticas y su respuesta a diferentes gases. Películas delgadas de α -SnWO₄ fueron obtenidas sobre sustratos de Si (111) térmicamente oxidado y vidrio mediante la técnica de “sputtering” reactivo en una atmósfera de 11% O₂/Ar donde el blanco de tungsteno fue operado en el modo RF y el de estaño en el modo DC. Las películas obtenidas fueron sometidas a un tratamiento térmico a las temperaturas de 400 °C y 600 °C en atmósfera reducida durante 4 horas para estudiar la evolución estructural y determinar como el tratamiento térmico influye en su estructura. La película delgada obtenida aplicando una potencia de 150 W a cada blanco adopta una estructura policristalina correspondiente al α -SnWO₄ después del tratamiento térmico a 400 °C. Polvos de las fases α y β del tungstato estannoso fueron obtenidas por la fusión de una mezcla equimolar del SnO y WO₃ en una atmósfera inerte y en vacío. La técnica de “screen-printing” fue usada para fabricar las películas “gruesas” de las fases α y β del tungstato de estannoso sobre sustratos de alumina.

Los polvos y películas delgadas fueron caracterizados estructuralmente y se determinó su composición mediante las técnicas de Difracción de Rayos X, Espectroscopia de Retrodispersión de Rutherford (RBS), Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS), Espectroscopia Raman, Espectroscopia Mössbauer de Electrones de Conversión (CEMS) y Transmisión. Los resultados de Mössbauer muestran que el estaño está presente en la forma divalente, Sn²⁺, en ambas fases del tungstato de estaño. Los dobletes de las fases α y β muestran una asimetría debido al efecto de Goldanskii-Karyagin.

Las propiedades como sensor de gas de las películas delgadas y “gruesas” fueron medidas a diferentes temperaturas entre temperatura ambiente y 500 °C cuando se expusieron a diferentes concentraciones de gases como el H₂S, H₂, NO, CO, CH₄ y SO₂ en aire sintético. La conductancia de la película delgada del α -SnWO₄ al CO y NO en aire aumenta o disminuye, dependiendo de la temperatura y concentración del gas. Usualmente, el CO actúa como un gas reductor incrementando la conductancia de la película delgada del α -SnWO₄. Sin embargo, a temperaturas menores que 250 °C el CO actúa como un gas oxidante decreciendo la conductancia de la misma. La película gruesa de α -SnWO₄ es muy sensible a bajas concentraciones de H₂S en aire sintético a 300 °C. La fase metaestable β no es de interés práctico debido a su baja conductancia debajo de 400 °C.

1. INTRODUCCIÓN

Mejorar los métodos para la medición y el control de los gases en muchas actividades industriales y domésticas puede mejorar significativamente el proceso empleado. Esto lleva a una mejor calidad de vida incluyendo la salubridad y seguridad en la industria, así como en el ambiente doméstico, y mayor cuidado por el medio ambiente.

Existen dos tecnologías de detección de gases. En el caso de la instrumentación química la muestra de aire se lleva a través de un tubo hacia el equipo de análisis. La detección esta basada en la espectroscopia de emisión de flama, espectroscopia infrarroja o ultravioleta, espectroscopia de masas, cromatografía de gases, quimi-luminiscencia o indicadores de papel. Para eso se requiere de un complejo y costoso equipo, además de operadores capacitados para conducir el análisis. En la otra tecnología de detección, se monitorea la respuesta eléctrica de un pequeño sensor localizado en cierto lugar. Se debe distinguir entre sensores electrónicos de estado sólido y celdas electroquímicas [1, 2, 3, 4]. El uso de sensores de estado sólido se está incrementando rápidamente. Se espera que la importancia de estos sensores de gas se incremente en el futuro inmediato debido a su sencillo funcionamiento, reducido tamaño, bajo costo, y compatibilidad microelectrónica.

1.1 Sensores de gas de estado sólido

El término sensor de gas de estado sólido es amplio, incluye sensores como los semiconductores clásicos, electrolitos sólidos, aislantes, metales, materiales catalíticos, y también muchos tipos de membranas orgánicas. Existen potenciales usos para estos sensores, algunos de los cuales se muestran en la Tabla 1.1 [5]. Algunos de ellos, tales como la seguridad, amenidad y control de procesos han sido beneficiados por las características asociados con estos sensores químicos.

Se describirán brevemente algunos de los sensores de estado sólido comúnmente usados.

Sensor de gas calorimétrico; la concentración de un gas puede ser detectado midiendo el cambio en la temperatura producido por el gas a ser detectado. Debido a que los gases al reaccionar sobre un filamento catalítico mediante una reacción exotérmica o endotérmica producen una diferencia de temperatura entre el sensor y el ambiente que lo rodea. Un elemento típico consiste de un

espiral de alambre delgado de platino encapsulado en una esfera porosa de un óxido refractario ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) con una capa superficial de un metal noble catalizador. El platino se usa para calentar el óxido refractario y también para medir el cambio de temperatura. En este caso el cambio de temperatura se detecta midiendo la resistencia del platino [1].

Tabla 1.1 Potenciales usos de los sensores químicos.

1. Seguridad	Gases explosivos, gases tóxicos
2. Medicina	Diagnóstico, tratamientos médicos, órganos artificiales
3. Amenidad	Cocina, ventilación, aire acondicionado
4. Procesos	Control de calidad, eficiencia del proceso, ahorro de energía
5. Medio ambiente	Control de emisiones, determinación de contaminantes del aire y agua
6. Alimentos	Producción, procesamiento, almacenaje
7. Monitoreo	En el lugar, <i>in situ</i> , continuo (bioactividades, mar profundo, subterráneos)

Sensor de gas de electrolito sólido; las especies químicas que reaccionan en la interface gas/conductor iónico pueden intercambiar cargas eléctricas produciendo una señal eléctrica. Los sensores electroquímicos de gas son celdas que producen una señal eléctrica (corriente o voltaje) que esta directamente relacionada con la concentración o presión parcial de las especies gaseosas [6]. Este sensor generalmente se usa para determinar la concentración de oxígeno en el medio. Se tiene una cámara de referencia (concentración conocida de O_2) y otra donde se encuentra el gas cuya concentración se desconoce separadas por un electrolito sólido. El sistema se lleva a una determinada temperatura (mayor de $600\text{ }^\circ\text{C}$) por medio de un calentador donde los iones O^{2-} se encuentran libres de moverse, si existe una gradiente de concentración entre ambas cámaras se produce una diferencia de potencial entre los electrodos. El cociente de la presión parcial de oxígeno del gas de referencia y del gas problema es proporcional a la diferencia de potencial entre ambos electrodos (ecuación de Nerst).

Sensor de gas basado en el efecto de campo; el primer Pd-MOSFET sensible al hidrógeno fue reportado en 1975 por Lundström *et al.* [7]. Estos sensores son transistores con un electrodo de Pd de 100-200nm de espesor. El hidrógeno molecular de la atmósfera se adsorbe en la superficie del Pd y se disocia en átomos hidrogeno. Estos átomos se difunden a la interface Pd-SiO₂ donde se forma un capa dipolar, debido a que la función trabajo del metal cambia, se produce un corrimiento del voltaje umbral del transistor. Esto hace que este tipo de sensor sea sensible al hidrógeno.

Sensor de gas semiconductor; el cambio en la conductividad de cristales de Ge debido a cambios en los gases componentes de la atmósfera que lo rodea fue descrito en 1953 por Brattain y Bardeen [8]. Luego en 1962 usando este principio se produjo el primer sensor de gas. Una película delgada de ZnO policristalino fue usado para detectar gases reductores en el aire [9, 10]. Estos sensores consisten de un semiconductor entre dos electrodos de metal, cuya conductancia cambia cuando se produce cambios en la composición de la atmósfera que lo rodea y se conoce como *sensor de gas semiconductor* [11]. Algunas veces referidos como *sensores de gas homogéneo* [12] para distinguir de otros sensores como los diodos o transistores FET. En el caso donde los óxidos metálicos son los semiconductores sensibles a los gases, también se conocen como *sensor de gas de óxido, óxido metálico o cerámico* [13].

Si una esfera de dióxido de estaño calentado en aire limpio, el oxígeno se adsorbe sobre la superficie hasta alcanzar el equilibrio para una determinada temperatura. A través de un par de contactos que se colocan a la esfera se puede medir la conductancia del material, el cuál es una función de la temperatura y presión parcial de oxígeno. Si un gas combustible esta presente este es adsorbido y reacciona con los oxígenos que han sido previamente adsorbidos tomando sus electrones, los cuales estarán disponibles para la conducción. Consecuentemente, la conductancia de la esfera nos da una medida del gas contaminante en condiciones de temperatura y humedad constante [14].

El sensor cerámico de gas más conocido es el de la compañía japonesa Figaro Engineering Inc., denominado sensor de gas Taguchi. Este sensor comprende de un tubo cerámico con un calentador dentro de ella y un semiconductor en la parte exterior del mismo. La Figura 1.1 muestra el diagrama del sensor de gas Taguchi. La longitud del tubo cerámico es de 3 mm y el diámetro es de 1.5 mm. Los contactos de oro son impresos para los contactos eléctricos del semiconductor. Se pinta un semiconductor (SnO_2 dopado) sobre la superficie del tubo de tal manera que forma un cilindro concéntrico de material activo. La estructura simétrica asegura que durante la operación el material activo sea calentado uniformemente [2]. El calentador mantiene la temperatura del sensor entre $300\text{ }^\circ\text{C}$ y $350\text{ }^\circ\text{C}$. Actualmente muchos de los sensores de gas comerciales disponibles están basados en SnO_2 , Fe_2O_3 y TiO_2 .

Sensores de gas semiconductores están siendo usados en los motores de automóviles (O_2), alarmas domésticas (hidrocarburos), minas de carbón (CO), plantas industriales de acero (CO y O_2), lugares subterráneos o cerrados de parqueo de carros (CO), etc. Su uso en trabajos analíticos esta limitado debido a su pobre selectividad, estabilidad y reproducibilidad. Su simplicidad y bajo costo permite instalarlos en casas, botes y carros para detectar O_2 , CO , propano, hidrocarburos, H_2 , H_2S y NO_x .

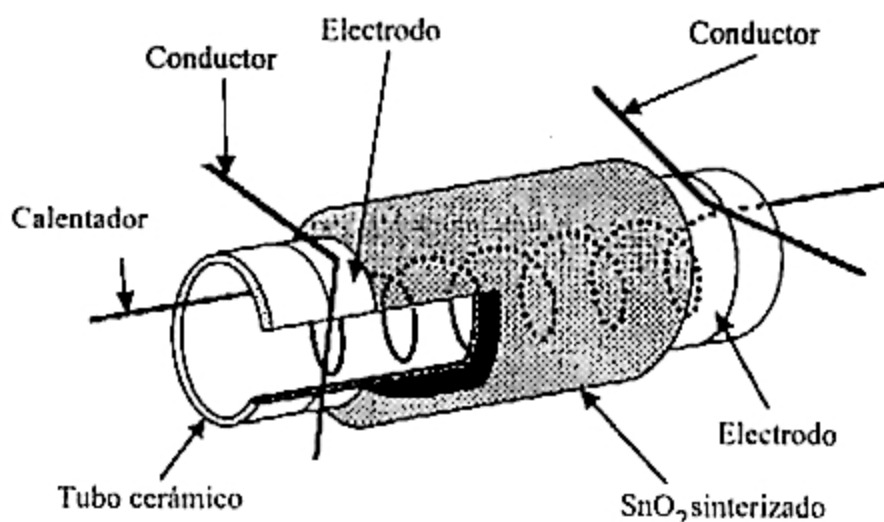


Figura 1.1 Configuración de un sensor de gas semiconductor de Figaro Engineering Inc. (TGS) [14].

Si la adsorción de un gas induce un cambio en la capacitancia de un elemento, esto puede ser usado para detectar la presencia de gases, por ejem. los sensores de humedad tipo condensador. Este tipo de sensor ha sido usado para detectar CO₂ [15] y se espera usar para detectar otros gases como el NO₂.

En esta tesis se centra en estudiar un nuevo material que puede utilizarse como material sensible en los sensores de gas semiconductores. A pesar de sus desventajas estos materiales son objeto de un intensiva investigación en muchos laboratorios internacionales donde se trabaja para obtener progresos en resolver los problemas de la pobre selectividad o estabilidad.

1.2 Sensores de gas semiconductor

Óxidos semiconductores de ancho de banda prohibido típico de los aislantes, generalmente son usados como material sensible a gases. Una gran variedad de cerámicos, películas delgadas y gruesas han sido desarrollados. El estado actual de investigación y desarrollo de estos sensores ha sido revisado por Moseley *et al.* [16] y Sberveglieri [17].

Los óxidos semiconductores son empleados para dos tipos de aplicaciones para sensar gases [18]:

- (i) monitorear atmósferas en los cuales la variable principal de interés es la presión parcial de oxígeno
- (ii) monitorear la concentración de menores constituyentes de la atmósfera, normalmente aire, donde la presión parcial de oxígeno permanece constante.

En el primer caso, los materiales que responden a los cambios en la presión parcial de oxígeno generalmente operan a temperaturas mayores que 700 °C, y reflejan el equilibrio entre la presión parcial de oxígeno de la atmósfera y la estequiometría del sólido. Entonces el cambio de la conductancia refleja la variación de la presión parcial de oxígeno en la atmósfera. El TiO_2 es un óxido binario semiconductor tipo n, el cual se usa comercialmente para estas aplicaciones (sensor λ). A menores temperaturas, el equilibrio de defectos del sólido es generalmente muy lento.

En la segunda categoría el cambio en la estequiometría en el sólido no es relevante. En esta situación el material sensible a gases está normalmente a bajas temperaturas (300 °C - 500 °C), donde algunas reacciones superficiales producen el cambio de la conductancia. El SnO_2 es uno de los materiales más estudiados y fue revisado por Lantto [13]. A continuación revisaremos los mecanismos para sentir diferentes gases en aire.

De aquí en adelante nos ocuparemos de este tipo de sensores de gas. Los posibles mecanismos por el cual la atmósfera gaseosa afecta la conductancia de un óxido metálico semiconductor tipo n fueron revisados por Romppainen [11]:

1. *Oxidación/reducción de un semiconductor.* Los gases participan en una reacción de defecto que altera la estequiometría de la superficie o del sólido. Donde el estado electrónico nativo donador dominante es un defecto estequiométrico, entonces la concentración del gas se refleja en la estructura electrónica y concentración de portadores de carga del material.
2. *Intercambio iónico.* Como resultado del intercambio iónico se forma una capa superficial, la cual tiene una diferente estructura electrónica y conductividad respecto del material base.
3. *Adsorción de gas directa.* Una molécula de gas es adsorbida a la superficie del material y actúa como un centro que atrapa o dona electrones a la banda de conducción. Un agente oxidante (por ejemplo el oxígeno) extrae uno o dos electrones del semiconductor.
4. *Reacciones superficiales con las especies adsorbidas.* Un gas, usualmente oxígeno, es adsorbido a la superficie del material, atrapando electrones de la banda de conducción. Un agente reductor produce una reacción con los estados superficiales asociados con el oxígeno adsorbido y uno o dos electrones son donados al semiconductor.

Existen evidencias experimentales que cualquiera de los mecanismos puede prevalecer o al menos estar presente una combinación de ellas durante el sentido a gases en el material sensible a gas bajo ciertas condiciones [19]. La adsorción/desorción directa de gases y una reacción superficial con las especies adsorbidas son los mecanismos dominantes en los sensores de gas semiconductores.

En la forma mas simple un átomo del gas es adsorbida en la superficie y si es un agente oxidante extrae uno o dos electrones del semiconductor (ej. el oxígeno). Si es un agente reductor se produce una reacción con los estados superficiales asociados con el oxígeno adsorbido y uno o dos electrones ingresan al semiconductor. Moseley *et al.* [16] realizó una clasificación operacional de los sensores de gas semiconductor (Tabla 1.2).

Tabla 1.2 Clasificación operacional de los materiales [16].

	Condiciones oxidantes, (extrae electrones)	Condiciones reductoras, (dona electrones)
tipo n	Conductancia disminuye	Conductancia aumenta
tipo p	Conductancia aumenta	Conductancia disminuye

1.3 Propósito y motivación

Los sensores de gas semiconductor usan la sensibilidad de superficies semiconductoras para sensar diferentes gases. La mayor desventaja de los sensores químicos de estado sólido es su falta de estabilidad, reproducibilidad y selectividad, así como su baja sensibilidad para ciertos propósitos. Los métodos que pueden usarse para mejorar la selectividad puede generalmente dividirse en cuatro áreas [11]:

1. Control de la atmósfera que lo rodea
2. Control de la temperatura de operación
3. Uso de arreglos de sensores
4. Uso de nuevos materiales y estructuras.

El primer método incluye el uso de filtros, el cual han dado buenos resultados en sensores comerciales [14]. El mismo sensor puede tener diferente sensibilidad para cierto gas a diferentes temperaturas, y esto puede fijarse al valor donde se produce la óptima sensibilidad del sensor a cierto gas específico. El uso de ciclos de temperatura entre dos valores de temperatura ha mostrado ser eficiente en reducir, por ejemplo, la sensibilidad a CH_4 cuando se desea sensar CO [20]. Un arreglo de sensores con diferentes sensibilidades a diferentes gases dentro de un sistema multisensor juntamente con un programa de reconocimiento puede ser usado para extraer información acerca del ambiente sujeto al análisis [21]. El cuarto método incluye el uso de nuevos materiales sensibles a gases así como aditivos catalizadores. El propósito de este trabajo es estudiar el tungstato estannoso como un nuevo material semiconductor que puede ser usado como material sensible en un sensor de gas.

Óxidos binarios y ternarios representan la más importante clase de materiales sensibles a gases que operan bajo condiciones ambientales. Recientemente, se

han realizado estudios con semiconductores producidos mezclando óxidos. Por ejemplo, el sistema mixto ZnO-SnO₂, el cual contiene óxidos como el ZnSnO₃ y el Zn₂SnO₄, es sensible a gases [22] y también como un material conductor transparente como película delgada [23]. El Cd₂SnO₄ semiconductor tiene interesantes propiedades eléctricas y ópticas. Ha sido estudiada como material anódico para celdas electroquímicas [24] y para aplicaciones en energía solar. El óxido ternario, Sn_{1-x}Fe_xO_y, el cual contiene estaño, ha sido estudiado como material para aplicaciones como sensor de gas [25].

En los óxidos mencionados el estado de valencia del estaño es Sn⁴⁺. La síntesis del SnWO₄ fue reportado en 1972 [26]. La fase estable a bajas temperaturas (α) del tungstato estannoso es estable hasta 670 °C. El α -SnWO₄ es un semiconductor tipo n cuya estructura cristalina es ortorrómbico y tiene un color rojo oscuro. Ambos átomos metálicos forman octaedros distorsionados con los oxígenos. Sin embargo a diferencia del caso del SnO₂ y algunos óxidos ternarios de estaño, el Sn aparece en la forma divalente, Sn²⁺, en la estructura del α -SnWO₄ [27]. La fase estable a altas temperaturas, β -SnWO₄, cuya estructura cristalina es cúbica [26] tiene una estructura metaestable a temperatura ambiente [27].

Se conoce muy poco acerca de los materiales que poseen estaño divalente en sus óxidos ternarios con metales de transición. El estudio de la variación de la conductancia del tungstato estannoso cuando es expuesta a la presencia de diversos gases es posible debido a que esta fase es estable hasta 670°C, por lo cual se puede calentar hasta 400 °C en aire. La fase α no muestra una descomposición detectable o conversión a la fase β .

Recientemente, tungstatos metálicos y compuestos con carbonatos son materiales promisorios para el uso como sensor de gas semiconductor capaz de detectar óxido nitroso a elevadas temperaturas [28]. Moseley *et al.* [16] realizó una revisión de las características como sensor de gas de una gran número de óxidos semiconductores, así como modelos propuestos sobre el comportamiento de los sensores de gas. El tungstato estannoso no se encuentra en esa revisión y no se consiguió las características como sensor de gas del α - y β -SnWO₄ en la literatura. El estudio de las propiedades como sensor de gas del tungstato estannoso ayudará el entendimiento de las propiedades químicas del estaño divalente a altas temperaturas.

1.4 Objetivos del trabajo

Esta tesis trata acerca de las propiedades físicas y químicas del semiconductor tungstato estannoso. Para sensores de gas semiconductor, el material sensible

puede ser fabricado por el proceso de sinterizado de un polvo cerámico y por técnicas de películas delgadas y gruesas. En nuestro caso el tungstato estannoso ha sido fabricado como película delgada usando la técnica de "sputtering" y como película gruesa usando la técnica de "screen-printing".

La caracterización estructural y estudios como sensor de gas fue llevado a cabo para tratar de obtener un completo entendimiento de las características como sensor de gas de este nuevo material. Experimentos de Difracción de Rayos X y espectroscopia Mössbauer y Raman fueron usadas para estudiar la estructura. El análisis de la composición fue obtenida usando la Espectroscopia de Retrodispersión de Rutherford (RBS), y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos X (EDS). Microscopia Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopia de Fuerza atómica (AFM) fueron usados para estudiar el tamaño de grano y la morfología de las películas. Las propiedades ópticas de películas delgadas de α -SnWO₄, juntamente con el gap óptico, fueron determinadas de la medidas reflectancia y transmitancia espectral.

Las características como sensor de gas de las fases de SnWO₄ expuestas a varios gases como CO, NO, NO₂, H₂S, H₂, CH₄ y SO₂, fueron estudiados usando una variedad de temperaturas y concentraciones de las mismas en aire sintético.

Luego de este capítulo introductorio, la tesis esta organizado como sigue: en el Capítulo 2 se presenta las propiedades estructurales de la fases α y β del tungstato estannoso que se consiguió en la literatura. El Capítulo 3 trata de las técnicas de obtención de películas delgadas ("sputtering") y gruesas ("screen-printing") usadas en el presente trabajo. Algunos métodos físicos de caracterización utilizados son discutidos en el Capítulo 4 mientras que los resultados experimentales son presentados en el Capítulo 5. El Capítulo 6 resume el trabajo experimental con una discusión de los resultados de las películas delgadas y gruesas de tungstato estannoso. Las conclusiones y sugerencias para futuros trabajos en esto materiales se dan en el Capítulo 7.

2. CARACTERISTICA ESTRUCTURAL DEL TUNGSTATO ESTANNOSO

En este capítulo se revisará algunas propiedades físicas y estructurales del tungstato estannoso que se encuentran en la bibliografía. Jeitschko y Sleight [26] reportaron la fabricación de dos fases del SnWO_4 , la fase α es estable a bajas temperaturas y la fase β es estable a altas temperaturas. La fase α se transforma en la fase β a la temperatura de 670 °C.

2.1 α - SnWO_4

La fase α - SnWO_4 es un semiconductor diamagnético de un color rojo oscuro. Medidas de la resistividad a temperatura ambiente de un cristal de orientación desconocida dio un valor de 100 Ω cm con una energía de activación de 0.3 eV (usando $\rho = \rho_0 \exp(E_a/kT)$) [27]. El α - SnWO_4 tiene una estructura cristalina ortorrómbica y es estable hasta 670 °C. Los parámetros de red y su grupo espacial se muestran en la Tabla 2.1. Las posiciones de los átomos de W, Sn y O se dan en la Tabla 2.2. La celda unitaria contiene 4 fórmulas unidad.

Tabla 2.1 Los parámetros de red del α - SnWO_4 [27].

Grupo espacial	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
Pnna (D_{2h}^6)	5.6270(3)	11.6486(7)	4.9973(3)	327.56(3)

Los números entre paréntesis representan las desviaciones estándar estimadas en la última cifra significativa.

Tabla 2.2 Coordenadas de las posiciones equivalentes en el α - SnWO_4 [27].

	Posición	x	y	z
Sn	4(c)	$\frac{1}{4}$	0	0.2196(2)
W	4(d)	0.6677(1)	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
O(1)	8(e)	0.3765(14)	0.2987(6)	0.9988(17)
O(2)	8(e)	0.1019(15)	0.3961(6)	0.6037(14)

Las Figuras 2.1 y 2.2 muestran la estructura del α - SnWO_4 . El átomo de tungsteno está rodeado por otros seis átomos de oxígeno situados en el vértice de un octaedro. Los octaedros del WO_6 están unidos a través de sus cuatro

vértices. Los átomos de tungsteno y oxígeno forman planos de polianiones de $[WO_4]^{2-}$ el cual se mantiene unido a átomos de Sn con valencia +2. Los átomos O(1) son compartidos por dos átomos de W formando una rejilla cuadrado vista a lo largo de la dirección y . La rejilla está ligeramente aplastada debido a desplazamientos a lo largo de la dirección de proyección. Los átomos de W también forman un rejilla. Los átomos de Sn están rodeados por seis átomos de O situados en los vértices de un octaedro. Ambos átomos metálicos tienen coordinación octaédrica distorsionada con el oxígeno. El color rojo puede ser debido a la transferencia de electrones entre Sn^{2+} a W^{6+} .

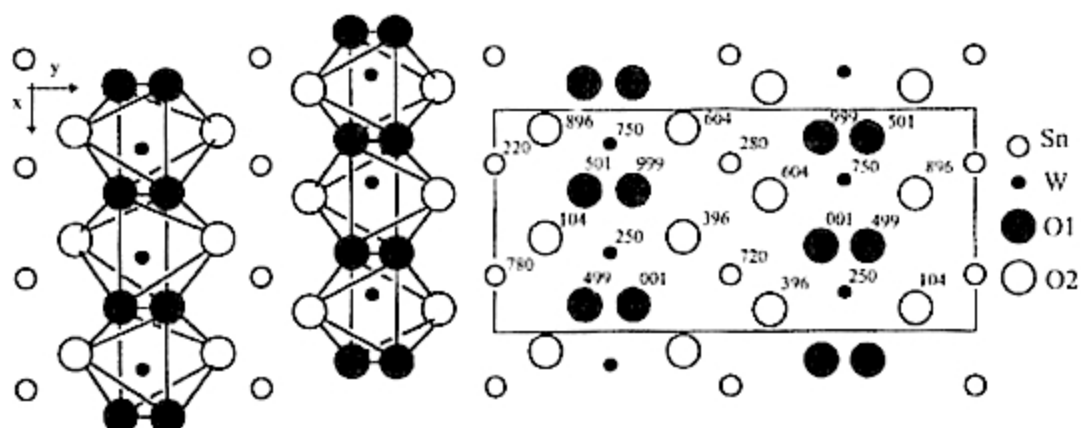


Figura 2.1 Proyección de la estructura del α - $SnWO_4$. Los octaedros del WO_6 comparten cuatro vértices, formando un plano bidimensional compuesto de WO_6 ($[WO_4]^{2-}$). En el lado derecho los valores de las coordenadas z de los átomos están dados $\times 10^3$ [26].

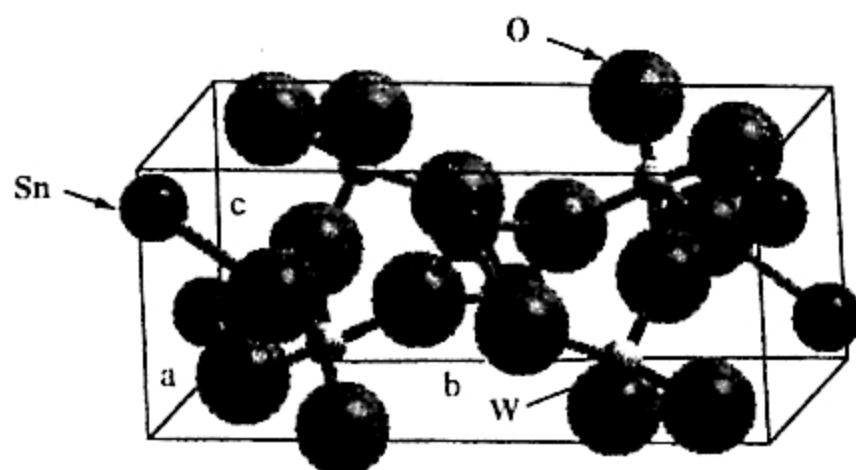


Figura 2.2 Celda unitaria del α - $SnWO_4$.

A partir de experimentos típicos de difracción de rayos x de monocristales se puede obtener el factor de temperatura de un átomo l , T_l , el cual toma en cuenta los movimientos térmicos del átomo l . Debido a que la intensidad de las reflexiones de Bragg son influenciadas por las vibraciones de la red. Se

recomienda el libro de Willis y Pryor [28] para mayor información sobre las vibraciones térmicas en cristalografía. La intensidad del haz difractado por todos los átomos de la celda unitaria en la dirección predicha por la ley de Bragg medido en la base de los vectores recíprocos \mathbf{H} es proporcional al factor de estructura $|F(\mathbf{H})|$, el cual se puede calcular usando la siguiente fórmula

$$F(\mathbf{H}) = \sum_{l=1}^n f s_l T_l \exp(2\pi i \mathbf{H} \cdot \mathbf{r}(l)) \quad (2.1)$$

La suma en la Ec. (2.1) es sobre los n átomos en la celda unitaria y $f s_l$ es el factor de dispersión de rayos x del átomo l cuya posición con respecto al origen de la celda es el vector $\mathbf{r}(l)$. Por lo general, no hay una razón para suponer que los desplazamientos térmicos en todas la direcciones es la misma. La expresión general del factor de temperatura para un cristal armónico es

$$T_l(\mathbf{H}) = \exp\left(-\frac{1}{2} \langle (2\pi \mathbf{H} \cdot \mathbf{u}(l))^2 \rangle\right) \quad (2.2)$$

donde $\mathbf{u}(l)$ es el desplazamiento total en todos los modos de vibración en cualquier momento. Utilizando una notación matricial la Ec. (2.2) puede expresarse como

$$T_l(\mathbf{H}) = \exp(-2\pi^2 \mathbf{H}^T \mathbf{B}(l) \mathbf{H}) \quad (2.3)$$

donde $\mathbf{B}(l)$ es la matriz del cuadrado del desplazamiento medio. Comparando las Ecuaciones. (2.2) y (2.3), $\mathbf{B}(l)$ se expresa como

$$\mathbf{B}(l) = \langle \mathbf{u}(l) \cdot (\mathbf{u}(l))^T \rangle \quad (2.4)$$

El elemento $\langle \mathbf{u}_i \mathbf{u}_j \rangle$ representa el valor promedio del producto de los desplazamientos atómicos a lo largo del eje i y j . Usualmente, los programas de mínimos cuadrados nos proporcionan los *coeficientes anisotrópicos del factor de temperatura* β_{ij} para los átomos en la celda unitaria. Debido a que la posición media del átomo l en la celda unitaria no se da en términos de sus coordenadas cartesianas, sino como fracciones de las longitudes de la celda unitaria a_1, a_2, a_3 . El factor de temperatura toma la siguiente forma

$$T_l = \exp\left(-\sum_i \sum_j h_i h_j \beta_{ij}\right) \quad (2.5)$$

donde h_i y h_j son los índices de Miller. β es una matriz simétrica cuyos elementos adimensionales son definidos con respecto al sistema de ejes cristalinos a_i antes que en términos de la matriz \mathbf{B} :

$$\beta = \begin{pmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \beta_{13} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \beta_{23} \\ \beta_{31} & \beta_{32} & \beta_{33} \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

La relación entre **B** y β es

$$\mathbf{B} = \frac{1}{2\pi^2} \mathbf{F}^T \beta \mathbf{F} \quad (2.7)$$

donde **F** es una matriz triangular

$$\begin{pmatrix} 1/b_1 & -\cot \beta_3 / b_1 & a_1 \cos \alpha_2 \\ 0 & 1/(b_2 \sin \beta_3) & a_1 \cos \alpha_2 \\ 0 & 0 & a_3 \end{pmatrix} \quad (2.8)$$

donde a_i y α_i son las longitudes y ángulos de los ejes de la celda unitaria y b_i y β_i son las longitudes y ángulos de los ejes de la celda recíproca.

La Tabla 2.3 muestra los coeficientes de temperatura anisotrópico β_{ij} del Sn y W, definidos usando la Ec. (2.5), y el coeficiente de desplazamiento isotrópico del oxígeno.

Tabla 2.3 Parámetros térmicos del α -SnWO₄ [27].

Se dan los coeficientes anisotrópicos del factor de temperatura β_{ij} ($\times 10^5$) del Sn y W, y el parámetro isotrópico térmico B para el oxígeno en \AA^2 .

	β_{11} o B	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Sn	998(27)	166(6)	563(30)	85(10)	0	0
W	270(10)	74(2)	343(12)	0	0	-30(10)
O(1)	0.89(12)					
O(2)	0.64(10)					

2.2 β -SnWO₄

La fase metaestable β del SnWO₄ puede ser obtenida a temperatura ambiente por un rápido enfriamiento desde una temperatura mayor que la temperatura de transición de fase (670 °C). El β -SnWO₄ tiene una estructura cúbica cuyo grupo espacial es P2₁3 (T^d) y una constante de red, $a = 7.2989(3)$ Å [26]. El átomo de tungsteno tiene una coordinación tetraédrica con el oxígeno. La celda unitaria contiene 4 fórmulas unidad. Esta fase también es un semiconductor diamagnético. Medidas de cuatro puntas de la resistividad eléctrica en un cristal simple a temperatura ambiente dio $3 \times 10^4 \Omega \text{ cm}$ y una energía de activación de 0.1 eV [26]. La Tabla 2.4 nos da las posiciones equivalentes en el β -SnWO₄. Grandes cristales del β -SnWO₄ tiene una apariencia negra, mientras que pequeños cristales son blancos.

Tabla 2.4 Coordenadas de las posiciones equivalentes en el β -SnWO₄ [26].

	Posición	x	y	z
Sn	4(a)	0.8416(2)	0.8416(2)	0.8416(2)
W	4(a)	0.1644(1)	0.1644(1)	0.1644(1)
O(1)	4(a)	0.3039(16)	0.3039(16)	0.3039(16)
O(2)	12(b)	0.8638(19)	0.7729(18)	0.5470(18)

La estructura del β -SnWO₄ se muestra en las Figuras 2.3 y 2.4. Considerando la alta electropositividad de los átomos de estaño, la estructura puede describirse como un arreglo tetraedral de [WO₄]²⁻ entremezclado con los iones de Sn²⁺. Los tetraedros de [WO₄]²⁻ no están conectados, no comparten átomos de oxígeno. Los átomos de W, Sn, y O(1) están situados en el eje de rotación 3 de la celda unitaria, mientras que los átomos O(2) se encuentran en posiciones llenando los espacios disponibles.

La Tabla 2.5 muestra los coeficientes anisotrópicos del factor de temperatura β_{ij} del Sn y W, definidos con la Ec. (2.5), y el parámetro isotrópico del oxígeno.

Tabla 2.5 Parámetros térmicos del β -SnWO₄ [26].

Se dan los coeficientes anisotrópicos del factor de temperatura β_{ij} ($\times 10^5$) del Sn y W, y el parámetro isotrópico térmico B para el oxígeno en Å².

	β_{11} o B	β_{22}	β_{33}	β_{12}	β_{13}	β_{23}
Sn	466(12)	466(12)	466(12)	-56(28)	-56(28)	-56(28)
W	322(7)	322(7)	322(7)	7(13)	7(13)	7(13)
O(1)	1.60(36)					
O(2)	2.02(23)					

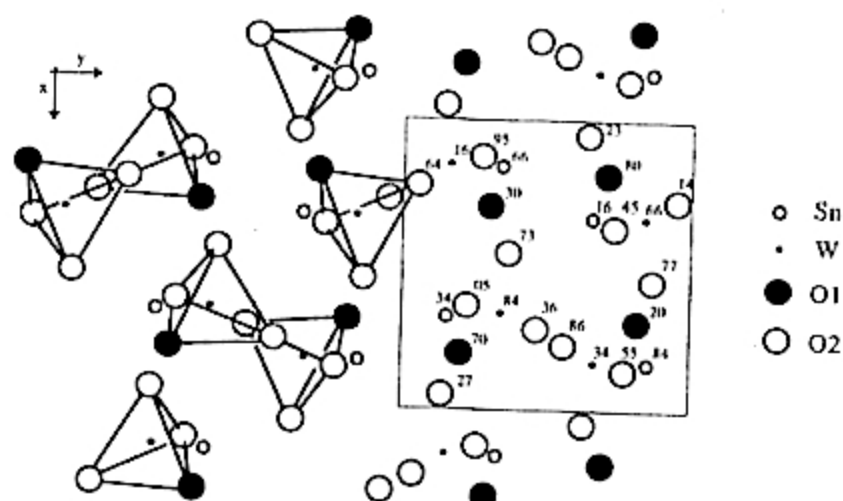


Figura 2.3 Proyección de la estructura del β -SnWO₄. Los tetraedros [WO₄]²⁻ están libres. En el lado derecho de la proyección se da la coordenada z de los átomos se dan $\times 10^2$ [26].

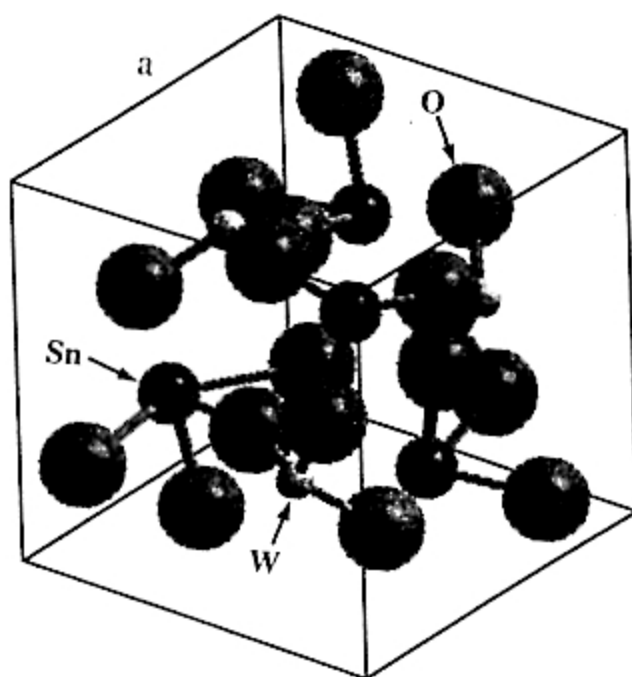


Figura 2.4 Celda unitaria del β -SnWO₄.

3. PREPARACIÓN DE LAS MUESTRAS

Los óxidos semiconductores para aplicaciones de sensor de gas pueden ser fabricados utilizando tres tecnologías. El proceso de sinterizado es utilizado para preparar cerámicos, mientras que las otras dos tecnologías, las técnicas de películas delgadas y gruesas, son utilizadas para fabricar el elemento sensible como un recubrimiento.

Las técnicas de películas delgadas y gruesas han sido utilizadas en el presente estudio para preparar las muestras. Películas delgadas de α -SnWO₄ fueron obtenidas por la técnica de "sputtering", mientras que las películas gruesas de la fase α - y β -SnWO₄ fueron obtenidas por el proceso de "screen printing". Este capítulo describe la técnicas utilizadas en la preparación de las muestras.

3.1 Proceso para obtener películas delgadas

Películas delgadas pueden ser obtenidas por varias técnicas tales como "sputtering", a partir de un vapor químico (CVD), evaporación térmica o bombardeando con una haz de electrones, pulverización reactiva en fase de vapor, etc. Las películas delgadas α -SnWO₄ fueron fabricadas mediante el "co-sputtering" reactivo del Sn y W.

"Sputtering" es una técnica ampliamente utilizada para obtener películas delgadas. El objetivo del proceso para obtener películas delgadas es transferir átomos de un blanco (target) de una manera controlada hacia un sustrato donde se forma y crece la película átomo por átomo. Daremos una breve descripción de la técnica. Material adicional sobre el tema puede encontrarse en diversas publicaciones [ejm., 30, 31, 32].

3.1.1 Sputtering

La Figura 3.1 muestra un diagrama esquemático de un sistema de sputtering. Después de evacuar la cámara, se introduce un gas para proveer un medio en el cual se produzca una descarga y pueda mantenerse. Las presiones de gas utilizadas están en el rango de algunos mTorr hasta 100 mTorr. El gas comúnmente utilizado en un sistema de sputtering es argón (Ar). El blanco (el cual es del material a obtenerse o el material del cual la película se sintetizará) se conecta a una fuente de voltaje negativo (DC o RF). El blanco se conoce como cátodo debido a que es conectado al terminal negativo. El porta-sustrato

(ánodo) esta frente al blanco. El cual puede se conectado a tierra, punto flotante, calentado, enfriado, o una combinación de ellas.

El sustrato se coloca en el porta-sustrato a algunos centímetros frente al blanco. Debido a que el voltaje debe ser mayor que el voltaje de ruptura del gas, se aplica algunos kilovoltios entre el blanco y el sustrato. Cuando el número de electrones generados produce suficiente iones para regenerar el número inicial de electrones la descarga es autosostenida. Esto ocurre cuando los iones chocan con el cátodo, el cual libera electrones secundarios, y estos al ionizan los átomos neutros del gas.

Cuando la descarga comienza iones positivos (Ar^+) chocan con el blanco y átomos neutros del blanco son extraídos por transferencia de momento, y estos se condensan en el sustrato produciendo una película delgada.

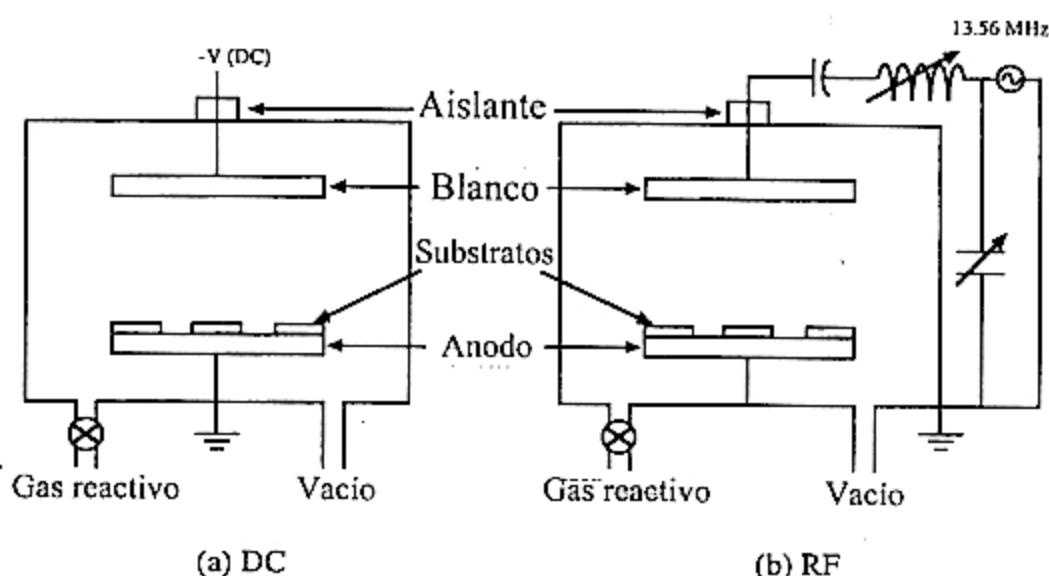


Figura 3.1 Diagrama esquemático del sistema de "sputtering": (a) DC (b) RF [31].

El proceso sputtering está relacionado a la transferencia de momento desde las partículas energéticas a los átomos superficiales del blanco. La Figura 3.2 muestra una descripción pictórica del proceso sputtering como un juego atómico de billar. Cuando la bola clave (ion) rompe el arreglo de las bolas de billar (átomos del blanco), algunos son dispersados hacia atrás (hacia el jugador). Las últimas bolas representan los átomos extraídos del blanco. A pesar que los átomos en un sólido están unidos por un complejo potencial interatómico y en el modelo de las bolas de billar no existen fuerzas interactivas, la teoría de sputtering usa la idea de colisiones binarias elásticas. Este modelo es soportado por numerosos resultados experimentales.

El rendimiento de pulverizado se define como el número de átomos expulsados por ion incidente. Esto depende de la energía y número atómico del ion, y aumenta cuando aumenta el ángulo de incidencia del ion.

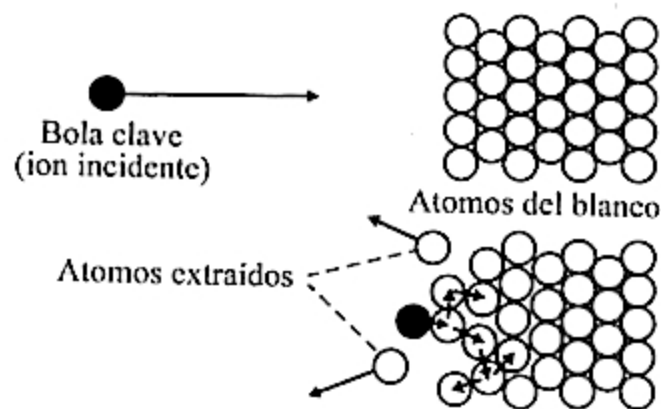


Figura 3.2 Modelo del juego de billar del proceso sputtering.

3.1.2 Magnetron sputtering reactivo DC y RF

Por conveniencia el proceso de sputtering se divide en cuatro categorías: (1) DC, (2) RF, (3) magnetron, y (4) reactivo. Existen variantes importantes dentro de cada categoría (ejem., bias DC), así como híbridos de las mismas (ejm. RF reactivo).

Sputtering DC:

Todo lo mencionado anteriormente se refiere al sputtering. También se conoce como sputtering catódico.

Sputtering RF:

Cuando se aplica una señal AC (mayor que 50 kHz) a los electrodos, ocurren dos importantes efectos. Los electrones que oscilan en la región de la descarga adquieren suficiente energía para causar ionización, reduciendo la necesidad de los electrones secundarios, con lo cual baja el voltaje de ruptura para mantener la descarga. Voltajes de radio frecuencia (RF) pueden ser acoplados mediante alguna clase de impedancia de tal manera que los electrodos no necesitan ser conductores. Esto hace posible producir sputtering de cualquier material sin importar su resistividad. La frecuencia RF de 13.56 MHz ha sido reservada para procesos de plasma por la Comisión Federal de Comunicaciones (FCC) en Estados Unidos, y es ampliamente usada para procesos de sputtering.

Sputtering magnetron:

Utilizando magnetos, idealmente los electrones no deben llegar al ánodo, sino son atrapados cerca del blanco, incrementando la eficiencia de la ionización. Esto se logra empleando campos magnéticos orientados paralelamente al blanco

y perpendicular al campo eléctrico (fuerza de Lorentz), como se muestra esquemáticamente en la Fig. 3.3.

Los electrones emitidos en el cátodo son inicialmente acelerados hacia el ánodo, pero cuando se encuentra en la región del campo magnético paralelo al blanco son curvados formando un camino en el blanco. Esto se logra colocando barras de magnetos detrás del blanco. La orientación de los magnetos define una trayectoria donde los electrones se mueven a grandes velocidades. La erosión del blanco por sputtering ocurre dentro de la trayectoria que forman los electrones debido a que la ionización del gas es más intenso justamente dentro de la trayectoria.

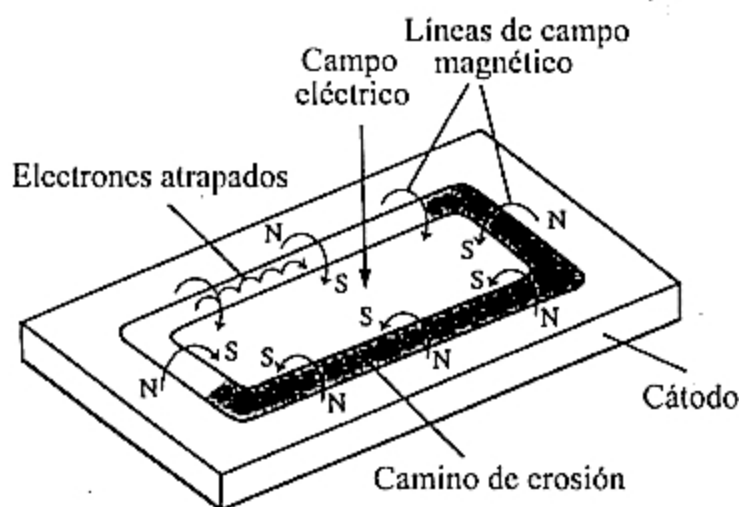


Figura 3.3 Campos aplicados y el movimiento del electrón en un blanco plano [31].

Sputtering reactivo:

Películas delgadas de un compuesto pueden ser sintetizadas por el sputtering de blancos metálicos, en presencia de un gas reactivo, de tal manera que el compuesto obtenido consiste del metal y el gas reactivo presente. Generalmente el gas reactivo se mezcla con el gas inerte (Ar). Los compuestos más comunes obtenidos de esta forma son los óxidos (oxígeno), nitruros (nitrógeno o amonía), oxynitruros (una mezcla de oxígeno y nitrógeno), carburos (metano, acetileno o propano), fluoruros (HF), etc.

En el presente trabajo el óxido ternario SnWO_4 fueron sintetizados utilizando magnetron sputtering DC y RF de estaño y tungsteno, respectivamente, en la presencia de una atmósfera reactiva de oxígeno.

3.1.3 Sistema de sputtering

Para la obtención de las películas delgadas se utilizó un equipo de Magnetron Sputtering Balzers BAS 450. El sistema tiene dos blancos planos, uno en el modo DC y el otro en el modo RF. Los gases se ingresan a la cámara mediante unos reguladores de gas de precisión. Por un entrada se ingresa el argón y por el otro el gas reactivo (oxígeno).

En la Figura 3.4 se tiene el diagrama esquemático del sistema y muestra que el sustrato puede girar. El sistema está equipado con un calentador que puede calentar el sustrato hasta 400 °C. La presión base es de 10^{-6} mbar antes de producir el sputtering, la cual se obtiene utilizando una criobomba. Se hizo un pre-sputtering de 20 min antes de la fabricación de cada película.

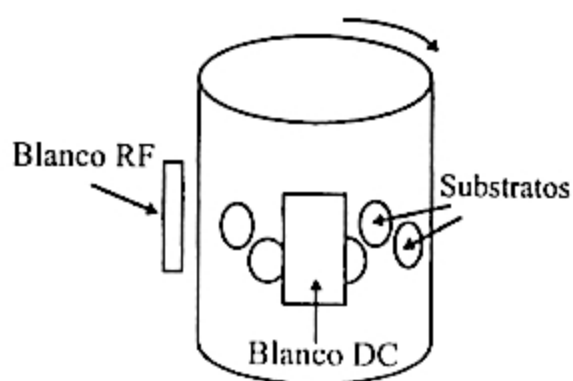


Figure 3.4 Diagrama esquemático de la unidad de sputtering.

3.2 El proceso de “película gruesa”

La tecnología de “película gruesa” se ha utilizado fundamentalmente para fabricar las interconexiones en circuitos impresos y la fabricación de componentes pasivos (conductores, condensadores y resistores) en circuitos híbridos. También se usa para producir sensores físicos y químicos.

El proceso consiste en la preparación de una pasta e imprimirlo sobre un sustrato y someterlo a un tratamiento térmico. La fabricación de películas gruesas conceptualmente es un proceso simple que puede ser totalmente automatizado.

Las películas gruesas para este estudio fueron obtenidas utilizando el proceso denominado “screen-printing”, el cual se describirá brevemente.

En este proceso (screen-printing) la pasta se fuerza a pasar por los agujeros de la pantalla con una espátula de un material flexible. En la pantalla existe un molde de áreas libres grabado por fotolitografía. El molde en la pantalla define lo que se desea imprimir en el sustrato y la cantidad de pasta (espesor del

recubrimiento), esto está relacionado con la viscosidad de la pasta, el flujo de la pasta a través de la pantalla, el espesor y malla de la pantalla utilizada. La pantalla generalmente es de acero inoxidable y es posible imprimir líneas de espesores desde 100 micrones.

La Figura 3.5 muestra un diagrama de las partes de la que consiste un “screen-printer”, los cuales son

1. la pantalla, el cual determina el modelo y espesor de las películas gruesas que se imprimirán,
2. la espátula, el cual fuerza a la pasta pasar a través de los huecos que tiene la pantalla
3. el porta-substrato, donde se fija el sustrato
4. un sistema neumático, de vacío y/o hidráulico para sostener firmemente del sustrato durante la impresión y operación del proceso, y
5. una estructura pesada sostiene firmemente todas sus partes y permite ajustarlos y alinearlos con precisión a la posición de impresión.

La pasta puede hacerse a partir de polvos de una mezcla de un metal noble y/o óxidos metálicos con varios aditivos como mezcla para fundir vidrios (para mejorar la adhesión al sustrato), un medio orgánico para mezclar y controlar la viscosidad de la pasta y aditivos para mejorar la función de la película gruesa.

Luego de la impresión, la pasta se seca calentándolo entre 125 °C y 150 °C para remover los solventes orgánicos. El medio orgánico se evapora a 300 °C - 350°C en el proceso térmico. Esto no debe ocurrir violentamente porque las burbujas que se forman pueden producir grietas en el recubrimiento. Finalmente el recubrimiento se sinteriza a mayores temperaturas alrededor de 800 °C.

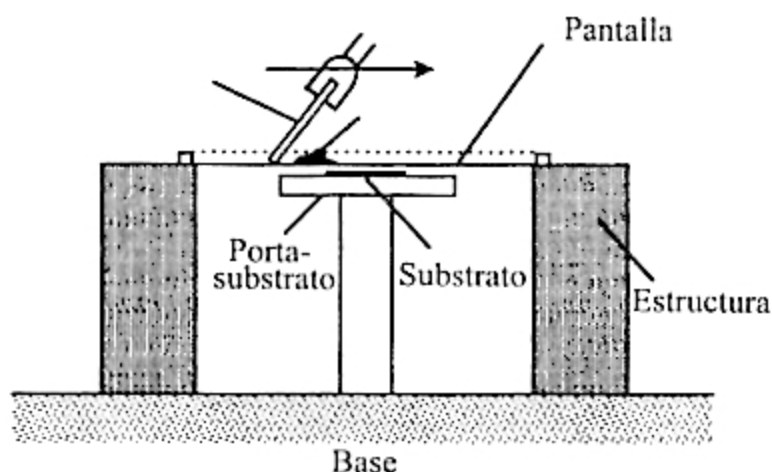


Figure 3.5 Diagrama de un “screen-printer” [33].

Substratos de alumina (Al_2O_3) con electrodos de oro impresos en el lado del sensor y un calentador de Pt (aprox. $10\ \Omega$ de resistencia) en el lado reverso, como se muestra en la Fig. 3.6, fueron usados en el presente estudio. Un laser fue utilizado para rayar la alumina y poder separar cada sensor. Películas gruesas de tungstato estannoso se imprimieron sobre los electrodos de oro. Estos substratos pueden calentarse hasta $500\ ^\circ\text{C}$ conectando una fuente DC al calentador de Pt.

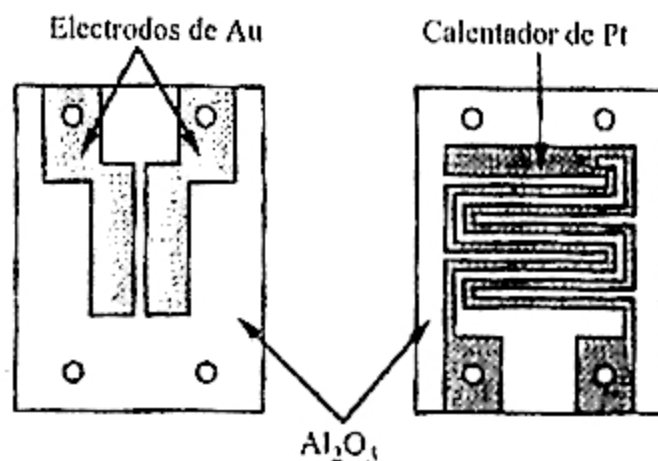


Figure 3.6 *La parte superior del substrato de alumina con sus electrodos de Au (izquierda) y en la parte reversa el calentador de Pt (derecha).*

Las películas gruesas para el presente estudio se obtuvieron utilizando un "screen-printer" Modelo SERIA STF-150A, de Tokai Seikki

4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En el presente capítulo se revisará algunos de las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización física de las películas delgadas y gruesas. Lo hemos dividido en dos secciones, la caracterización física y el sistema usado para el estudio de la respuesta eléctrica a gases de las películas.

4.1 Caracterización física

La composición fue analizada por Espectroscopia de Retrodispersión de Rutherford (RBS) y Espectroscopia de Energía Dispersiva de Rayos x. La morfología de las películas fue observada mediante Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). La estructura fue caracterizada mediante Difracción de Rayos x (XRD), Espectroscopias Mössbauer y Raman.

4.1.1 Espectroscopia Mössbauer

El fenómeno de la emisión o absorción resonante de un fotón y sin efecto de retroceso, se denomina efecto Mössbauer, esto es la base de esta espectroscopia. Este efecto fue descubierto por Mössbauer en 1957 [34]. La aplicación del efecto Mössbauer a la física y química se debe a la sensibilidad de detectar pequeñas variaciones en la energía de la interacción entre el núcleo y los electrones que se encuentran fuera del núcleo. El estado de oxidación del átomo resonante, el número de coordinación y las distorsiones cristalinas debido a las interacciones entre los vecinos mas cercanos se puede determinarse con esta espectroscopia. Los principios y métodos de la espectroscopia Mössbauer se pueden encontrar en diversos libros [35, 36].

Si se examina un gran número de sistemas cuánticos idénticos excitados al mismo nivel de energía E_e desde el estado fundamental E_g . La energía promedio del fotón emitido es $E_o = E_e - E_g$. La probabilidad de excitación $W(E)$ respecto a la energía de la resonancia tiene una forma Lorentziana y se describe por la relación de Breit-Wigner

$$W(E) = \frac{(\Gamma / 2)^2}{(E - E_o)^2 + (\Gamma / 2)^2} \quad (4.1)$$

donde Γ se denomina el ancho natural de la línea y es igual al ancho de la línea a la mitad de la altura de la misma. La condición en la que la probabilidad de resonancia es alta es aproximadamente cuando

$$E_0 - \Gamma / 2 \leq h\nu \leq E_0 + \Gamma / 2 \quad (4.2)$$

Sin embargo, la energía del fotón, $h\nu$, no es exactamente la energía total de la transición, E_0 , debido a que la conservación del momento el sistema que emite requiere de una energía de retroceso. Para un sistema en reposo en el instante de la transición, la energía de retroceso E_R es

$$E_R \approx E_0^2 / 2Mc^2 \quad (4.3)$$

donde M es la masa del átomo y c la velocidad de la luz. En la Tabla 4.1 se compara las energías de retroceso y los anchos de las líneas naturales de la línea amarilla de la transición D del sodio y la transición nuclear de 23.8 keV en el ^{119}Sn .

Tabla 4.1 Datos de la transiciones atómica y nuclear [36].

Parámetro	Transición atómica (línea amarilla D del sodio)	Transición nuclear (excitación del ^{119}Sn)
Energía de la transición E_0 (eV)	2.1	23,800
Ancho natural de línea Γ (eV)	4.4×10^{-8}	2.4×10^{-8}
Energía de retroceso E_R (eV)	10^{-10}	2.5×10^{-3}
ΓE_0	2.1×10^{-8}	10^{-12}

La diferencia entre la energía emitida y absorbida es igual a $2E_R$, en el caso atómico, esto es muy pequeño de tal manera que la energía del fotón siempre cumple con la Ec. (4.2). Por otro lado, en el caso nuclear es grande comparado con Γ , y entonces no existe una posibilidad de absorción resonante del fotón emitido por un núcleo estacionario. Para observar el efecto Mössbauer, la energía de retroceso debe eliminarse para que haya una posibilidad de observar la resonancia nuclear γ .

En el experimento Mössbauer el núcleo emisor y absorbente esta debe estar en un cristal o una matriz. Esto hace que todo el cristal retrocede como un todo debido a que la energía de retroceso de un átomo libre ($\leq 10^{-1}$ eV) no es suficiente para expulsar el átomo de la red (energía de enlace 1 - 10 eV). Las vibraciones de la red puede cambiar solamente en cantidades discretas $0, \pm \hbar\omega, \pm 2\hbar\omega$, etc. Si $E_R < \hbar\omega$, como solamente la energía vibracional 0 o $\hbar\omega$ puede transferirse la red no se produce fonones, entonces se produce absorción resonante sin efecto de retroceso. La probabilidad de emisión (o absorción) de fotones γ en sólidos sin excitación de fonones (la probabilidad del efecto Mössbauer) se expresa normalmente por f , conocido como la fracción libre de retroceso y se expresa como

$$f = \exp\left(-k^2 \langle r^2 \rangle\right) \quad (4.4)$$

donde k es el vector de onda del fotón γ y $\langle r^2 \rangle$ es el cuadrado del desplazamiento térmico del átomo en la dirección de emisión del fotón. La fracción libre de retroceso depende de la energía de retroceso del átomo libre, la cual es proporcional a E_0^2 , las propiedades de la red cristalina y de la temperatura.

El efecto Mössbauer a sido detectado en diferentes isótopos de diferentes elementos bajo condiciones especiales. El ^{57}Fe ($E_0 = 14.4 \text{ keV}$) es el isótopo más utilizado en espectroscopia Mössbauer, y el ^{119}Sn ($E_0 = 23.8 \text{ keV}$) también puede usarse a temperatura ambiente. La caracterización del tungstato estannoso utilizando la espectroscopia Mössbauer de ^{119}Sn .

Del espectro Mössbauer de ^{119}Sn se obtienen los siguientes parámetros típicos: monopolar eléctrico y cuadrupolar eléctrico, los cuales pueden identificar el estado de ionización, la naturaleza química y el ordenamiento de los átomos que rodean al átomo Mössbauer de referencia, que está sometido a interacciones eléctricas y magnéticas. Como el átomo de estaño no posee un momento de spin intrínseco en ninguno de sus compuestos, por tanto el desdoblamiento debido a la interacción magnética solamente se encuentra en los elementos donde hay un campo externo que polariza los átomos de estaño. Por tanto solamente trataremos los dos tipos de interacción: monopolar eléctrica y cuadrupolar eléctrica.

1) INTERACCION MONOPOLAR ELECTRICA

Responsable del Desplazamiento Isomérico δ (Isomer Shift) de la transición nuclear, producto de la interacción de la carga nuclear con la carga electrónica.

Su expresión analítica es:

$$\delta = \left(\frac{2\pi Z e^2 c}{3 E_\gamma} \right) \left[|\psi_{\text{obs}}(0)|^2 - |\psi_f(0)|^2 \right] \left(\langle R_{\text{ex}}^2 \rangle - \langle R_{\text{gnd}}^2 \rangle \right) \quad (4.4)$$

Donde: Z : Número atómico, E_γ : Energía de la transición nuclear, $\langle R_{\text{ex}}^2 \rangle$: Radio cuadrático medio del núcleo excitado, $\langle R_{\text{gnd}}^2 \rangle$: Radio cuadrático medio del núcleo en estado fundamental, $|\psi_{\text{obs}}(0)|^2$ y $|\psi_f(0)|^2$: Densidades de estados electrónicos de la fuente y del absorbente en el núcleo.

El desplazamiento isomérico es utilizado en física nuclear para obtener información acerca del radio del núcleo. En física del estado sólido nos da información de la densidad electrónica en el núcleo, el cual puede dar información acerca de la valencia del ion estaño, esto es del entorno químico del ion en estudio; δ depende también de la matriz que porta la fuente como se puede ver en la ecuación 4.4. El

desplazamiento isomérico produce un desplazamiento del espectro como muestra la Fig. 4.1(a).

2) INTERACCION CUADRUPOLAR ELECTRICA

La distribución de la carga nuclear no es esférica, más bien asume una forma elipsoidal. Esta desviación causa una perturbación en los niveles excitados nucleares con spin $I > 1/2$ y crea un momento cuadrupolar eléctrico Q , que puede interactuar con el gradiente del campo eléctrico proveniente de las distribuciones de cargas externas (campo cristalino), o de los electrones del propio átomo.

El Hamiltoniano de esta interacción, es una función de los operadores de spin nuclear. El estado base $I=1/2$ no está afectado por esta interacción, mientras que el primer estado excitado se desdobra en dos sub-estados (Fig. 4.1 (b)) degenerados: $\left| \frac{3}{2}, \pm \frac{3}{2} \right\rangle, \left| \frac{3}{2}, \pm \frac{1}{2} \right\rangle$. Las líneas resonantes están separadas por:

$$\Delta E_Q = \left(\frac{eQ V_{zz}}{2} \right) \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2} \quad (4.5)$$

donde: $\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$ y V_{xx}, V_{yy}, V_{zz} son las componentes de la diagonal del tensor de gradiente de campo eléctrico diagonalizado. η se denomina parámetro de asimetría. El espectro Mössbauer de un absorbente policristalino con orientación aleatoria, consta de dos líneas, denominadas doblete cuadrupolar (Fig. 4.1(b)).

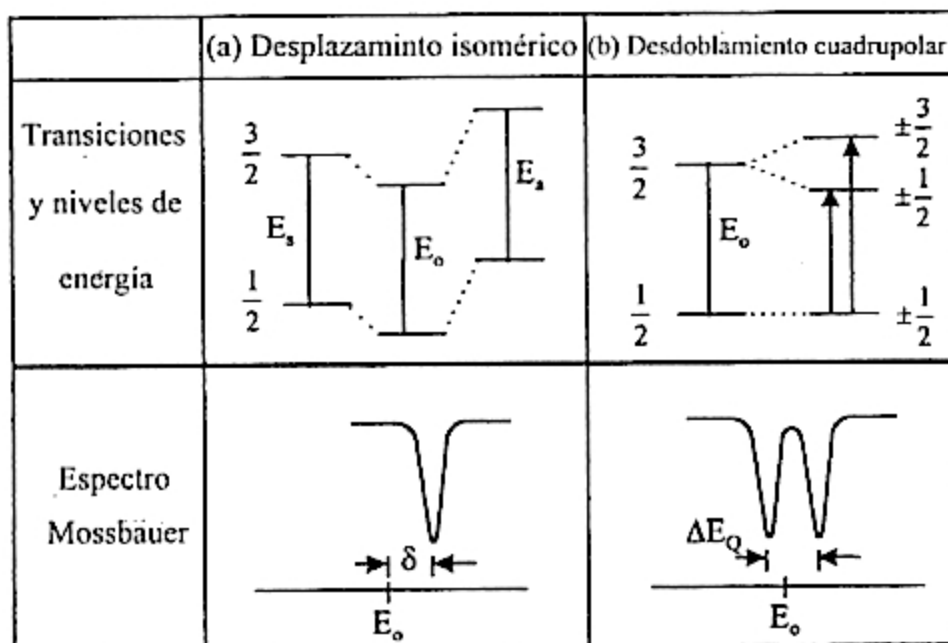


Figura 4.1 a) Interacción Monopolar Eléctrica b) Interacción Cuadrupolar Eléctrica.

ESPECTROMETRO CEMS

Esquemáticamente un espectrómetro CEMS se muestra en la Fig. 4.2. Para obtener un espectro Mössbauer tenemos que variar la energía de los fotones γ que inciden sobre la muestra, lo cual se obtiene moviendo la fuente de ^{119}Sn (F) contenido en un matriz de CaSnO_3 , produciéndose un corrimiento debido al efecto Doppler. Tenemos que el corrimiento Doppler ϵ está dado por:

$$\epsilon = \left(\frac{v}{c}\right)E_\gamma \quad (4.6)$$

donde v y c son las velocidades de la fuente y la luz, respectivamente, y E_γ la energía del fotón.

E_γ se puede variar generando una onda triangular por medio del generador de onda (GO) que controla el transductor (TRD) y dándole determinadas velocidades con aceleración constante, entre v y $-v$ (mm/s). Esto se sincroniza con el analizador monocanal (SCA) que es el que analiza y discrimina los pulsos preamplificados (PRE) y amplificados (AMP) que provienen de la detección de los electrones de conversión que se producen en el detector (DET), que está alimentado con un alto voltaje (HV). Luego de esto, los datos se acumulan en un multicanal de 512 canales (MCA), donde cada canal corresponde a cierta velocidad. Para el efecto se calibra el equipo inicialmente con Fe natural usando una fuente de $^{57}\text{CoRh}$. Como los parámetros hiperfinos del Fe son conocidos, este procedimiento permite la calibración de la velocidad.

El multicanal puede ser una tarjeta electrónica que está dentro de una computadora o un multicanal autónomo que al finalizar el experimento transmite la información a la computadora. Se tiene el espectro Mössbauer digitalizado en la computadora, para luego hacer el respectivo ajuste y obtener los parámetros hiperfinos del material en estudio.

Existen dos tipos de detectores de electrones de conversión, el primero es un contador proporcional que opera con el flujo de una mezcla de gas helio-metano (5%); este gas actúa como multiplicador de los electrones de conversión producidos por la radiación en la muestra. La muestra se encuentra formando parte del contador como cátodo, y el ánodo está formado por filamentos de acero inoxidable de 0.1 mm de diámetro. Este detector se usa convencionalmente para la detección de electrones de conversión en esta espectroscopia.

En este trabajo se utilizó un detector denominado de placas paralelas [37, 38] cuya implementación es de bajo costo, porque en lugar de usar gases caros para detectar electrones los de conversión, se usa vapor de acetona químicamente pura como multiplicador de electrones.

El detector se muestra en la Fig. 4.3, el que es un condensador en cuyo cátodo se encuentra la muestra en estudio, el ánodo esta formado por una película de grafito conductora y transparente a los rayos γ .

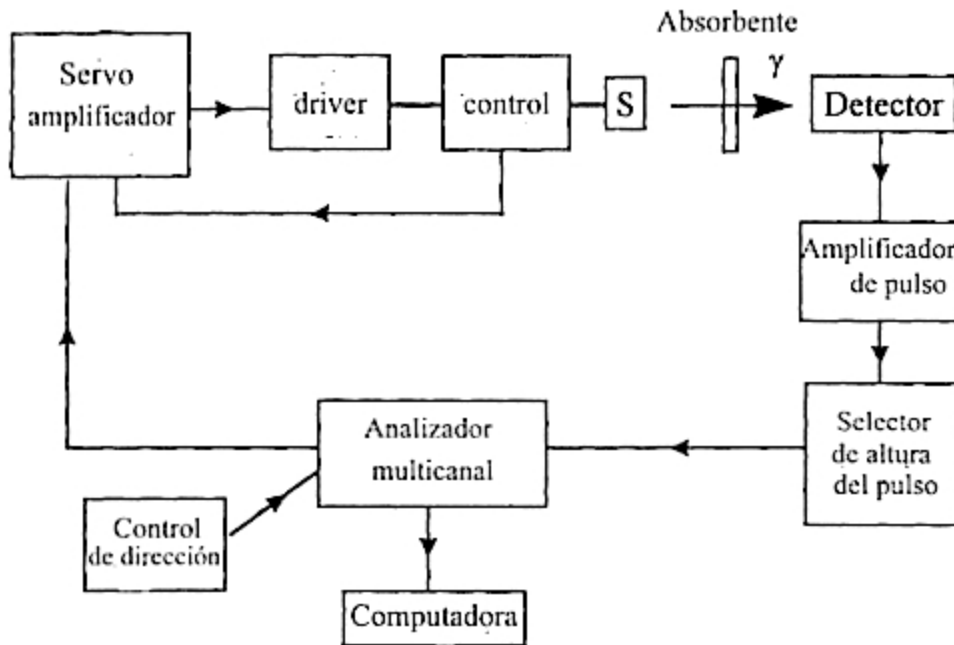


Figura 4.2 Diagrama de bloque de un equipo CFMS.

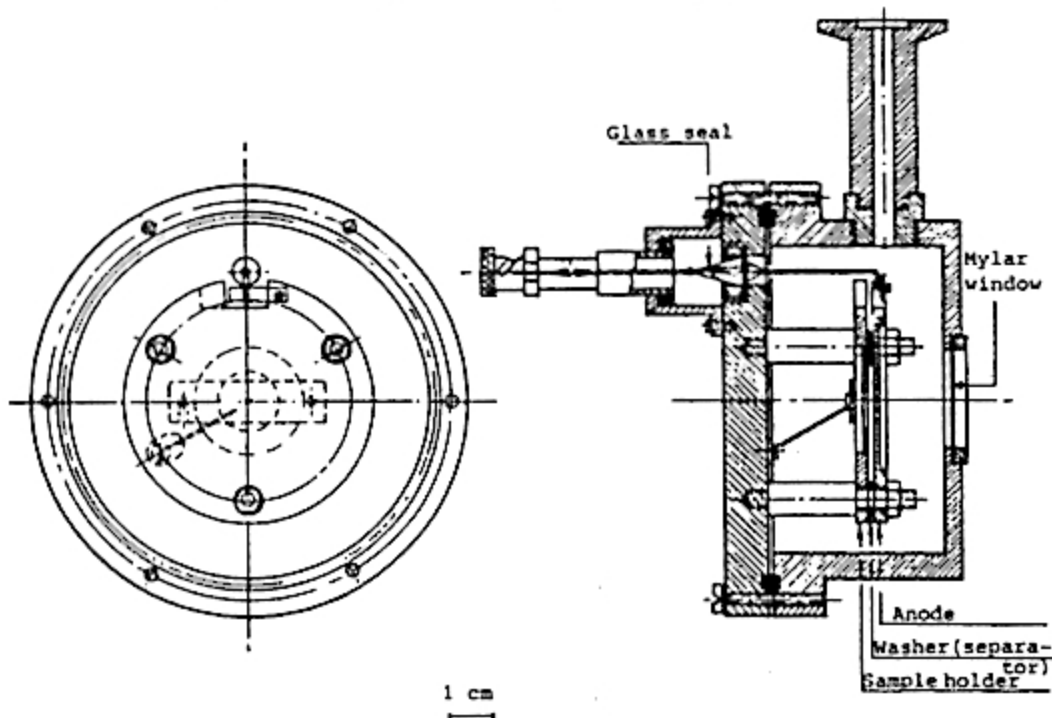


Figura 4.3 Esquema del detector CFMS que usa vapor de acetona como multiplicador de electrones [37].

Al incidir los rayos γ sobre la muestra, los núcleos decaen emitiendo rayos X, rayos γ , electrones de conversión y Auger. Los electrones al salir de la superficie de la muestra se encuentran frente a un campo eléctrico (600 V/mm), y son acelerados hacia el ánodo. El condensador se encuentra inmerso en una cámara de aluminio que contiene vapor de acetona (9 mbar) que actúa como multiplicador de electrones. Antes de hacer ingresar el vapor de acetona a la cámara previamente se hace vacío y se cicla dos o tres veces con esta para limpiarla.

Los espectros Mössbauer se obtuvieron en el Laboratorio de Películas delgadas de la Universidad Nacional de Ingeniería usando un espectrómetro Mössbauer marca ELSCINT y un multicanal MCS II de Oxford Instruments Inc..

4.1.2 Espectroscopia Raman

La medida del espectro Raman de un cristal es uno de los métodos fundamentales para obtener la información de las frecuencias vibracionales de la red. El efecto Raman es una técnica ampliamente usada y para mayor información se recomienda revisar el artículo de Loudon [39].

La Figura 4.4 muestra como un haz incidente de luz de frecuencia angular ω_i puede interactuar con el cristal creando o destruyendo uno o más fonones y la energía, $h\omega$, ganada o perdida por la red se compensa aumentando o disminuyendo la frecuencia, ω_s , de la luz dispersada ($\omega_s = \omega_i \pm \omega$). La parte de la luz dispersada de menor frecuencia que la incidente se conoce como componente Stoke, mientras que la luz dispersada a mayores frecuencias se denomina componente anti-Stoke. Solamente vibraciones ópticas de la red que tienen simetrías específicas producen dispersión Raman. Estas vibraciones se conocen como vibraciones activos Raman.

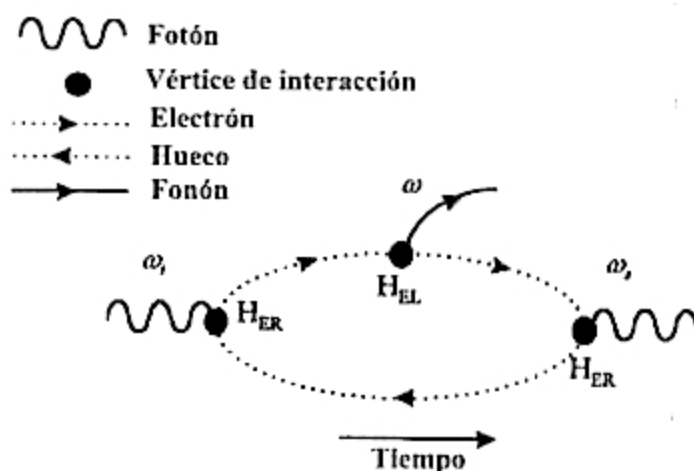


Figura 4.4 El proceso de dispersión Raman de primer orden. H_{ER} y H_{EL} se refieren a la interacción entre los electrones y la radiación, y la interacción entre los electrones y la red, respectivamente [39].

En el presente estudio las medidas se llevaron a cabo a temperatura ambiente mediante un espectrómetro Raman Jobin-Yvon T 64000 equipado con un detector CCD. Se utilizó un láser de ion Ar de longitud de onda de 514 nm. Las medidas se llevaron a cabo en la geometría de retrodispersión.

4.2 Caracterización como sensor de gas

Básicamente hay dos diferentes formas en que se puede obtener una composición de gases deseada en una cámara. La primera es el sistema estático, en el cual diferentes cantidades de gases son inyectados dentro de la cámara de medida y la mezcla resultante es agitada con un ventilador. La ventaja de este sistema es que el consumo de gases es bajo. El otro procedimiento es el denominado sistema dinámico en donde un flujo de gas previamente mezclado atraviesa la cámara.

En el sistema estático es difícil hacer que las conexiones y uniones sean herméticas, a fin de prevenir que filtre vapor de agua del ambiente. También cuando se hacen medidas lentas con múltiples gases, pueden producirse reacciones no deseadas entre los gases, cambiando de este modo la composición del gas en la cámara. La desventaja del sistema dinámico es el alto consumo de gas, y si el flujo es relativamente alto es posible el efecto de enfriamiento del material detector.

El arreglo experimental se muestra en la Fig. 4.5, y las diferentes partes del sistema se explicarán detalladamente a continuación [40]:

- ◊ **Balones de gases:** los experimentos con sensores de gas a base de película semiconductoras requieren el uso de varios gases, y en la mayoría de las aplicaciones el sensor es operado en el medio ambiente. La presencia de oxígeno en la atmósfera es importante para el funcionamiento del sensor. Entonces es deseable que la composición del gas sea cercana a la del medio ambiente. El aire comprimido que se necesita para el sistema dinámico se encuentra normalmente disponible en el laboratorio. Sin embargo, su purificación es necesaria removiendo el vapor de agua y otras posibles impurezas como el aceite para asegurar una reproducibilidad en la composición del gas. Este procedimiento es normalmente difícil y poco seguro. Por eso se usa aire sintético, que es una mezcla de 80% de nitrógeno y 20% de oxígeno, el cual se encuentra disponible comercialmente en balones. Además del gas base, también se emplean otros gases, con respecto a los cuales se puede estudiar la selectividad y la sensibilidad del material en estudio. Para tal fin se usan gases tales como H_2S , CO , NO y H_2 .
- ◊ **Mezclador de gases:** el sistema dinámico requiere de un flujo continuo y homogéneo del gas. La composición del gas se puede obtener usando un mezclador de gases. En nuestro caso se empleó el modelo 850 de Signal Instruments Company Ltd., Inglaterra, con el cual se diluyó el gas base con el gas en estudio hasta obtener la concentración deseada. En este equipo se encuentra disponible un control electrónico de la concentración y se puede mezclar hasta dos gases con el gas base. La máxima precisión de la disolución

de este mezclador es de 1:1000 para un flujo de 1 l/min, y una precisión de $\pm 2\%$ del valor ajustado. Para una correcta operación, el mezclador necesita el ingreso de los gases a una presión de 3 bar. La salida no es sensible a las variaciones de la presión de entrada menores de 3 bar.

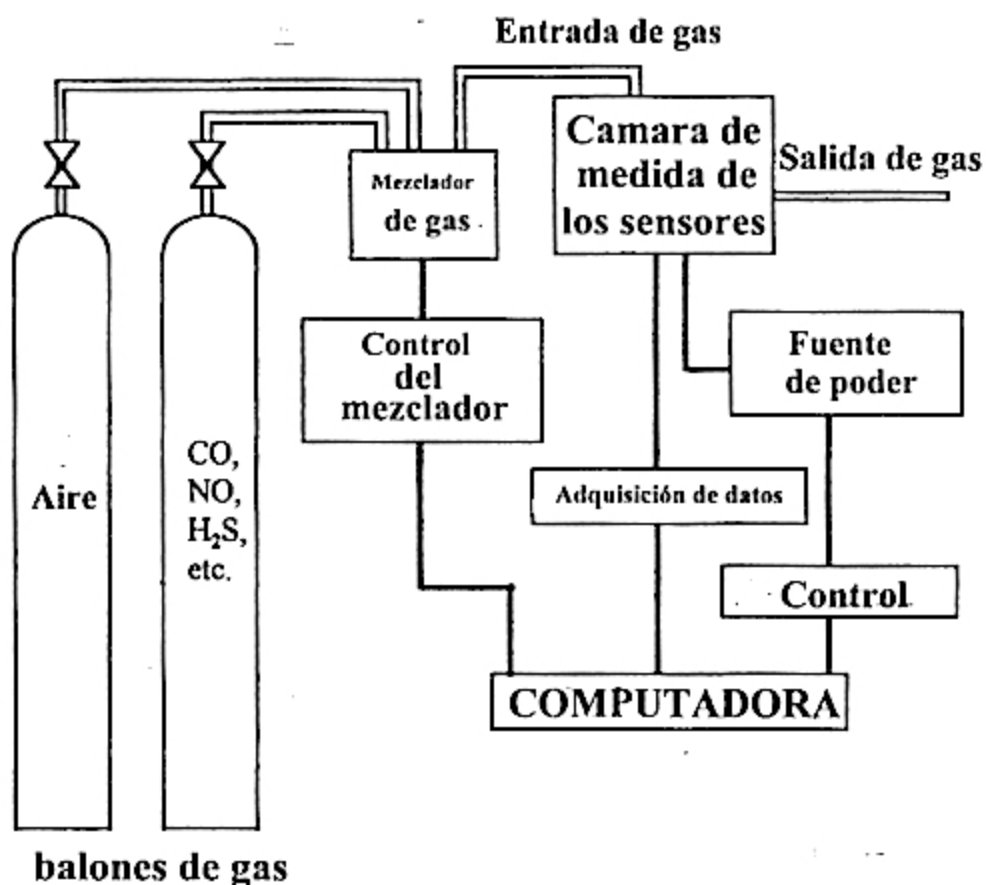


Figura 4.5 Diagrama del sistema para medir las propiedades como sensor de gas de películas delgadas.

- ◊ **Cámara de medida:** la cámara de medida es un cilindro de acero inoxidable de un volumen de 10 cm³, el cuál tiene un ingreso del gas previamente mezclado, y una salida del mismo. Dentro de la cámara se pueden colocar hasta seis sensores con sus respectivas alimentaciones para el calentador y medida de la conductancia del material. Con un flujo de 1 l/min, el 99% de la concentración final es obtenida en 1.4 s.

- ◊ **Fuente de poder para los calentadores:** la resistencia del elemento calefactor es del orden de 10 ohmios. Para tener temperaturas de 600 ° C es necesaria suplir al calentador una potencia de 1 W. Los voltajes de calentamiento son de algunos voltios y las corrientes de calentamiento de cientos de miliamperios. El sistema cuenta con una fuente de poder de 10 canales controlada por computadora, cada una con un convertidor D/A de 12 bits que provee 1 A a 12 V y 100 mA a 50 V.

- ◊ **Adquisición de datos y control:** la medida de la conductancia eléctrica de la película se procede midiendo la corriente que circula por el material cuando un voltaje constante es aplicado sobre el. Para la adquisición de datos, control del mezclador de gases y la alimentación al calentador se usó una microcomputadora IBM PC AT y estación de trabajo de HP. Los programas para hacer el procedimiento de medida y análisis de datos se realizó usando el software ASYST.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Películas delgadas y gruesas fueron preparadas por co-sputtering reactivo y estampado, respectivamente. Este capítulo está dividido en tres partes donde se cubren las condiciones de preparación, composición y morfología, caracterización estructural, los resultados de las espectroscopias Mössbauer y Raman, y las características de la respuesta a gases de las películas delgadas del α -SnWO₄, películas gruesas del α -SnWO₄ y β -SnWO₄, respectivamente. Adicionalmente, se reporta la caracterización óptica de las películas delgadas. Lo cual condujo a determinar el gap óptico del α -SnWO₄.

5.1 Películas delgadas del α -SnWO₄

Películas delgadas de α -SnWO₄ fueron crecidas utilizando co-sputtering reactivo. El blanco de tungsteno fue operado en el modo RF y el de estaño en el modo DC. Para obtener los óptimos parámetros, varias películas fueron obtenidas a diferentes condiciones. Diferentes concentraciones de Sn/W en las películas se obtuvieron utilizando diferentes potencias de sputtering (75 - 150 W) al blanco de estaño, mientras que la potencia al tungsteno se mantuvo constante a 150 W, suministrada a 13.56 MHz. En esta sección se presentan los parámetros utilizados para la obtención de las películas, juntamente con la caracterización física y los resultados de la respuesta a gases.

5.1.1 Preparación de las películas delgadas

En este trabajo las películas delgadas de tungstato estannoso fueron obtenidas con un sistema de Magnetron Sputtering Balzer BAS 450 del Laboratorio de Filmes Finos del Instituto de Física de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Se utilizó dos blancos, uno de estaño y el otro de tungsteno. Las películas delgadas de tungstato estannoso fueron obtenidas por co-sputtering reactivo en una atmósfera de oxígeno de 11 % O₂/Ar, donde el tungsteno estuvo sometido a un potencial RF y el estaño a un potencial DC. Estas fueron obtenidas sobre sustratos de óxido de silicio (1 μ m) crecido térmicamente sobre Si (111) y vidrio.

Antes de la deposición, la cámara fue evacuada a 4×10^{-7} mbar por una criobomba. El sistema de vacío está equipado con una válvula fina cuya función es establecer la presión de sputtering. La mezcla de oxígeno/argón fue controlada usando reguladores de flujo automático. Se hizo pre-sputtering por 20 minutos antes de la fabricación de la película delgada. Las presiones de oxígeno y argón se

mantuvieron constantes durante la obtención de las muestras y fueron, 0.5×10^{-3} mbar y 4.5×10^{-3} mbar, respectivamente. Diferentes potencias de sputtering de 150 W y 75 - 150 W fueron aplicados a los blancos de tungsteno y estaño, respectivamente, para obtener diferentes concentraciones de Sn/W en la película. Las muestras obtenidas y estudiadas son identificadas en la Tabla 5.1 con sus parámetros sputtering. Las películas fueron obtenidas a tres diferentes temperaturas del sustrato (temperatura ambiente, 100 °C y 200 °C).

Tabla 5.1 Identificación de las muestras con sus potencias sputtering utilizadas para la obtención, temperatura del sustrato, y el tiempo de obtención (t_d).

muestra	W/potencia RF(W)	Sn/potencia DC (W)	T (°C)	t_d (min)
SnW1	150	150	29	15
SnW2	150	150	200	10
SnW3	150	130	29	15
SnW4	150	100	100	15
SnW5	150	75	29	15
SnW6*	150	100	29	15
W1	150	0	29	15

*se obtuvo utilizando una máscara

Para obtener una pequeña cantidad de Sn en la muestra SnW6, el blanco de estaño se cubrió con una máscara con pequeños agujeros por donde los átomos de estaño deben pasar para llegar al sustrato durante la obtención.

Debido a que estos materiales se usaran como sensores de gas y la temperatura de operación estará entre 100°C y 400°C, se procedió a hacer tratamiento térmico en un horno a atmósfera reducida (presión atmosférica) durante 4 horas a las temperaturas de 400°C y 600°C para observar la evolución estructural de las mismas.

5.1.2 Composición y morfología

La composición fue obtenida de los experimentos de RBS y EDS. Para la obtención de los espectros RBS se utilizó el equipo High Voltage Engineering Europa HVEE-400 del Laboratorio de Implantación Iónica del Instituto de Física de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul. El equipo fue operado usando un haz de partículas α con una energía de 760 KeV incidiendo perpendicularmente a la muestra y siendo detectado a 160° del haz incidente. El espesor y composición de las películas fueron obtenidas ajustando sus espectros RBS utilizando el programa RUMP.

Los espectros RBS de casi todas las muestras contienen los picos del Sn, W y O, así como el del Si. La muestra W1 solamente tiene los picos de W, O y Si. El pico del Si se debe al sustrato. En la Tabla 5.2 se tiene la composición (x e

y en Sn_xWO_y) y el espesor, D, de las películas obtenidas a partir de sus respectivos espectros RBS.

La Figura 5.1 muestra la evolución del espectro RBS de la muestra SnW1 como obtenida y luego del tratamiento térmico a 400°C . Se observa que el pico del W desaparece después del tratamiento térmico, lo cual nos indica que el tungsteno superficial se difunde a través de la película delgada hacia el sustrato.

Tabla 5.2 Composición de las películas delgadas (x e y en Sn_xWO_y) obtenidas de a partir de los experimentos de RBS y EDS. El espesor, D, de las películas se obtuvo a partir de sus espectros RBS.

muestra	EDS		RBS		
	x	y	x	y	D (nm)
SnW1	1.12	4.1	0.9	2.4	135
SnW2	0.65	3.7	1.0	2.7	170
SnW3	0.48	3.5	0.5	2.4	170
SnW4	0.37	3.4	0.4	3.0	150
SnW5	0.27	3.3	0.3	2.1	130
SnW6	0.03	3.1	0.1	1.7	110
W1	0.00	3.0	0.0	3.0	135

La composición de la películas, así como las imágenes de la superficie fueron obtenidas en un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6400 con un microanalizador LINK AN10-85 del Instituto de Optica Electrónica de la Universidad de Oulu. Los resultados se muestran en la Tabla 5.2.

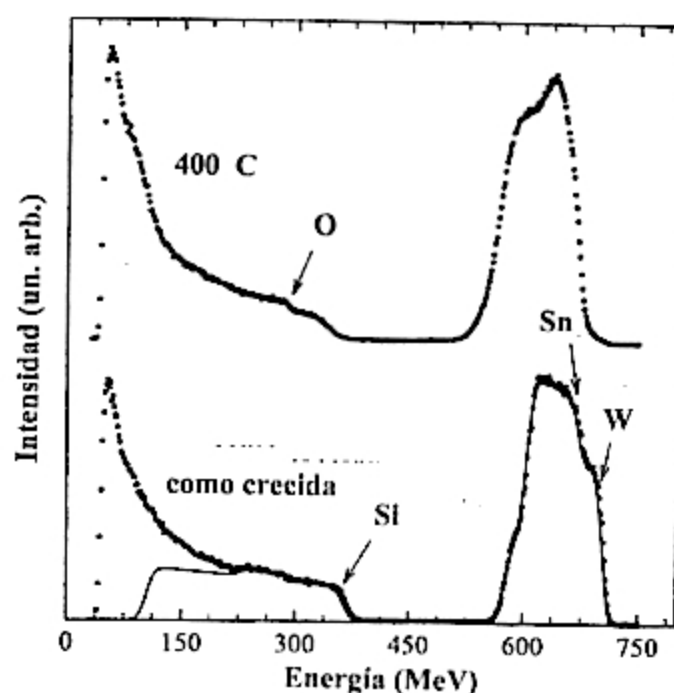


Figura 5.1 Espectros RBS de la película delgada SnW1 como obtenida y luego del tratamiento térmico a 400°C en atmósfera reducida.

La composición de las muestras como obtenidas y luego del tratamiento térmico prácticamente son las mismas. La diferencia en la composición de oxígeno entre los resultados de EDS y RBS se debe a la baja energía (0.76 MeV) utilizada en los experimentos de RBS. El pico de oxígeno se superpone al del sustrato. Debido a que la precisión de los resultados de EDS es 10%, la composición obtenida por esta técnica se utilizará en los siguientes experimentos.

La topografía de las muestras fueron obtenidas en un Microscopio de Fuerza Atómica NanoScope II del Laboratorio de Microelectrónica de la Universidad de Oulu.

Las muestra son semiconductores con un ancho de banda prohibida típico de los aislantes. Las superficies no son fáciles de observar por SEM. AFM es una técnica muy útil para estudiar la topografía de estas muestras. De las micrografías de AFM fue posible observar los granos de las muestras. La Figura 5.2 muestra la imagen de las superficie de la muestra SnW1.

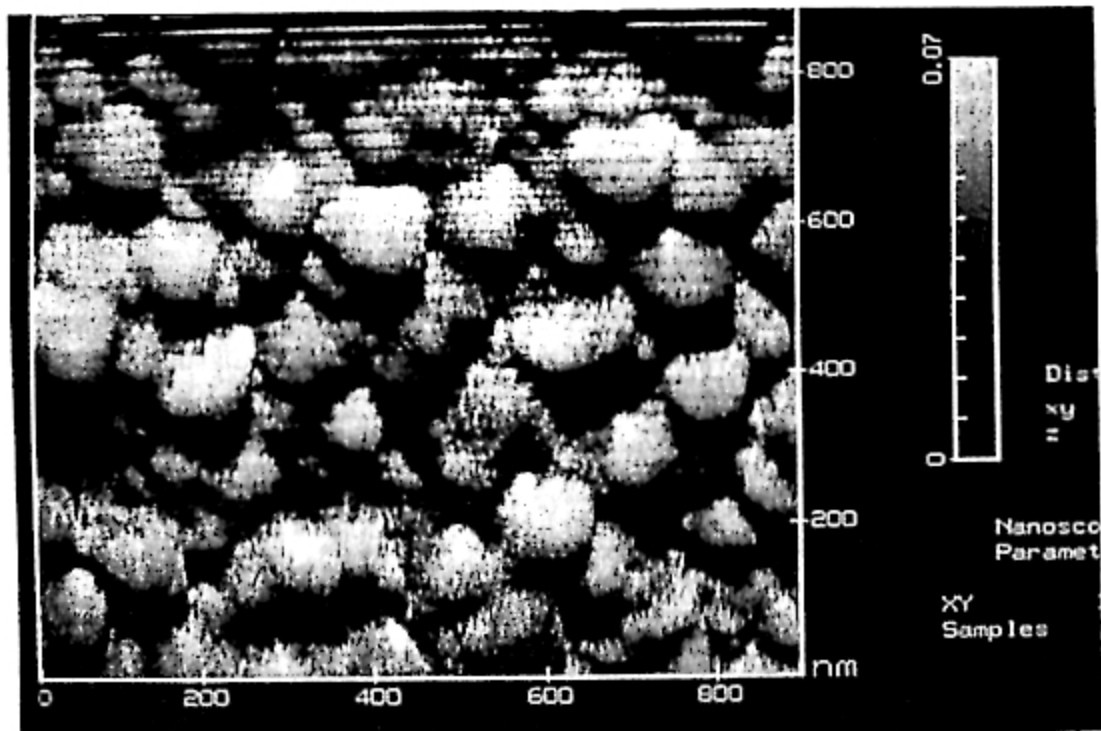


Figure 5.2 Imagen de AFM de la superficie de SnW1 luego del tratamiento térmico a 400°C en atmósfera reducida mostrando el tamaño de grano.

El tamaño de grano de las muestras recocidas (a 400 °C) de las muestras SnW1, SnW2, SnW3, SnW6 y W1 son 100, 180, 200, 50 y 100 nm, respectivamente.

5.1.3 Estructura cristalina

Los difractogramas fueron obtenidos en un difractómetro Siemens, con una radiación monocromática de $\text{Cu-K}\alpha$ (1.5405 Å). La identificación de las fases fue obtenida por la comparación con los patrones de la JCPDS de compuestos estaño-tungsteno-oxígeno. En la Fig. 5.3 se muestran los resultados de la difracción de rayos X para las muestras SnW1, según la Tabla 5.2. Los picos que aparecen sin identificación en las posiciones 28.5° y 59.0° corresponden al sustrato Si(111). Se obtuvieron los difractogramas de rayos X de las películas delgadas tanto de las "como obtenidas" y como aquellos con tratamiento térmico a 400°C y 600°C .

Los difractogramas de las muestras "como obtenidas" muestran solamente los picos de difracción del Silicio, esto nos indica, que las películas obtenidas son amorfas o que su tamaño de grano es más pequeño que el permitido por el límite de detección del difractómetro. El tratamiento térmico sometido a las películas permite apreciar la cristalización y descomposición de la misma. La que inicialmente es amorfa o de tamaño de grano muy pequeño, solo presenta los picos correspondientes al Si(111). A 400°C evoluciona a una estructura ortorrómbica de $\alpha\text{-SnWO}_4$ y SnO_2 (Fig. 5.3). Después del tratamiento térmico a 600°C el material se compone de las fases WO_3 , $\alpha\text{-SnWO}_4$ y SnO_2 (Fig. 5.3). La fase α del tungstato de estaño es estable hasta 670°C [26, 27]

Las películas delgadas SnW2, SnW3, SnW4 y SnW5 obtenidas según la Tabla 5.2, tienen un comportamiento similar a SnW1; las muestras "como obtenidas" son amorfas o de tamaño de grano pequeño. Después del tratamiento térmico a 400°C cristalizan (Fig. 5.3) y a 600°C aparecen las fases WO_3 , $\alpha\text{-SnWO}_4$ y SnO_2 .

Las muestras SnW6 y W1 inicialmente son amorfos, luego del tratamiento térmico a 400°C predomina la estructura cristalina del WO_3 y después del tratamiento térmico a 600°C continúan con la misma estructura cristalina.

5.1.4 Resultados de las espectroscopias Mössbauer y Raman

Los espectros Mössbauer fueron obtenidos en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Universidad Nacional de Ingeniería usando un espectrómetro Mössbauer marca ELSCINT y un multicanal MCS II de Oxford Instruments Inc. La espectrometría CEMS nos da informaciones importantes acerca de la cristalinidad del material y los estados de oxidación del estaño presente en la película.

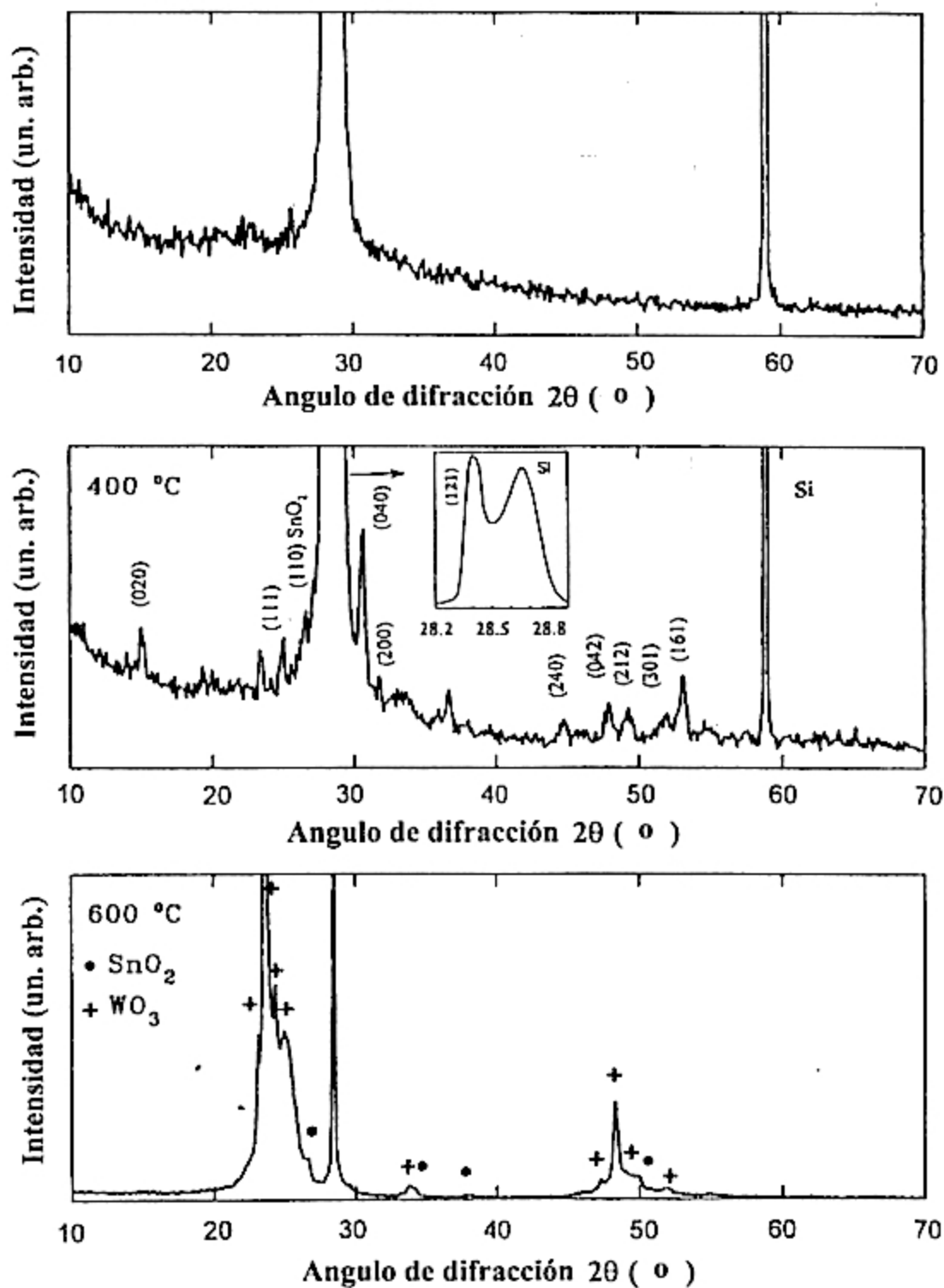


Figura 5.3 Difractogramas de rayos X de la película delgada SnWO₃ "como obtenida" y luego del tratamiento térmico a 400°C y 600°C en atmósfera reducida.

Los parámetros hiperfinos son obtenidos luego de un ajuste por medio de mínimos cuadrados de los espectros experimentales obtenidos. El desplazamiento isomérico (δ) obtenido es respecto a la fuente usada ^{119}Sn en una matriz de CaSnO_2 . La tabla 5.3 muestra los parámetros hiperfinos hallados, donde se tiene el desplazamiento isomérico (δ), desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q) y la fase correspondiente. La identificación de las fase del SnO_2 a partir de los parámetros hiperfinos encontrados en el ajuste se comparó con otros trabajos efectuados sobre películas delgadas caracterizadas por esta técnica.

La Figura 5.4 muestra los espectros CEMS de las muestras SnW1 “como obtenida”, así como también de muestras con tratamiento térmico a 400°C y 600°C . Se tiene que sin tratamiento térmico, en las muestras predomina la fase $\alpha\text{-SnWO}_4$ y en menor proporción el SnO_2 amorfo. El tratamiento térmico a 400°C produce la cristalización y oxidación del material. Cuando el tratamiento térmico es a 600°C detectamos solamente la presencia del SnO_2 . La muestra SnW3 presenta un comportamiento similar al del SnW1, solamente que el doblete correspondiente al $\alpha\text{-SnWO}_4$ es menor.

Tabla 5.3 Parámetros Mössbauer de las películas delgadas obtenidas a partir del ajuste de los espectros CEMS.

SnW1	FWHM (mm s^{-1})	I (%)	δ (mm s^{-1})	ΔE_Q (mm s^{-1})	Fases
como depositada	0.97	27.0	-0.05	0.50	SnO_2
	1.20	73.0	3.05	1.28	$\alpha\text{-SnWO}_4$
recocida a 400°C	0.78	86.3	-0.02	0.52	SnO_2
	0.90	13.7	3.32	1.24	$\alpha\text{-SnWO}_4$
recocida a 600°C	0.75	100.0	-0.04	0.57	SnO_2

Las otras muestras tales como el SnW2, SnW4 y SnW5 tienen un comportamiento similar al SnW1.

No se encontró datos de Raman para el $\alpha\text{-SnWO}_4$ en la literatura científica. La Figura 5.5 muestra los resultados de Raman hasta 1900 cm^{-1} para las películas después del tratamiento térmico a 400°C . Los picos en 920 cm^{-1} y 280 cm^{-1} se relacionan con la fase WO_3 [41, 42]. En el espectro Raman del SnW1, las fases $\alpha\text{-SnWO}_4$ y WO_3 pueden ser identificadas. El $\alpha\text{-SnWO}_4$ tiene dos picos característicos, uno bien intenso en 780 cm^{-1} y el otro a 57 cm^{-1} . Los espectros Raman de casi todas las muestras, excepto del SnW1, solamente muestran la fase WO_3 , los picos característicos del $\alpha\text{-SnWO}_4$ aparecen solamente en el espectro del SnW1.

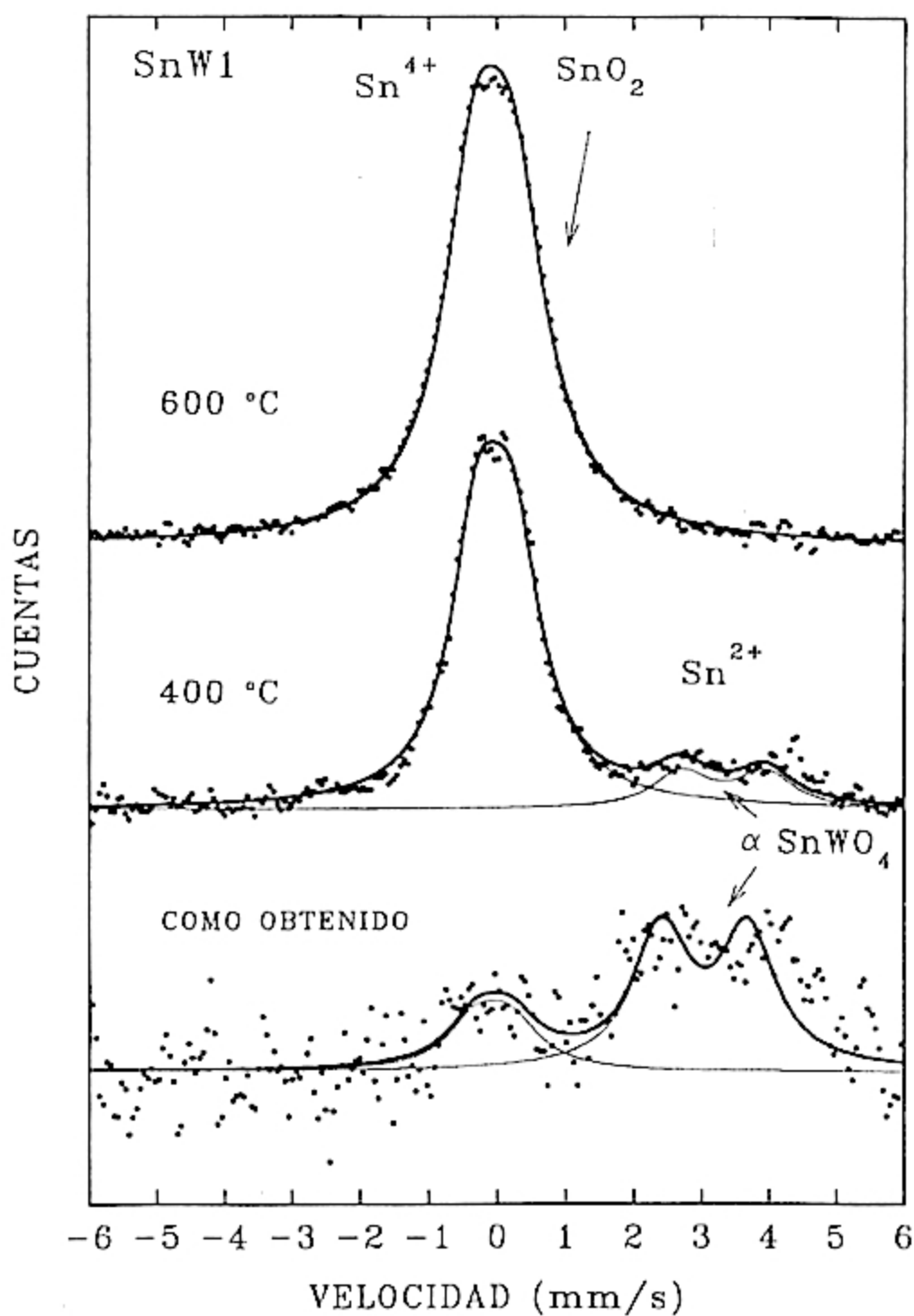


Figura 5.4 Espectros CEMS de la película delgada SnW1 "como obtenida" y después del tratamiento térmico a 400°C y 600°C en atmósfera reducida.

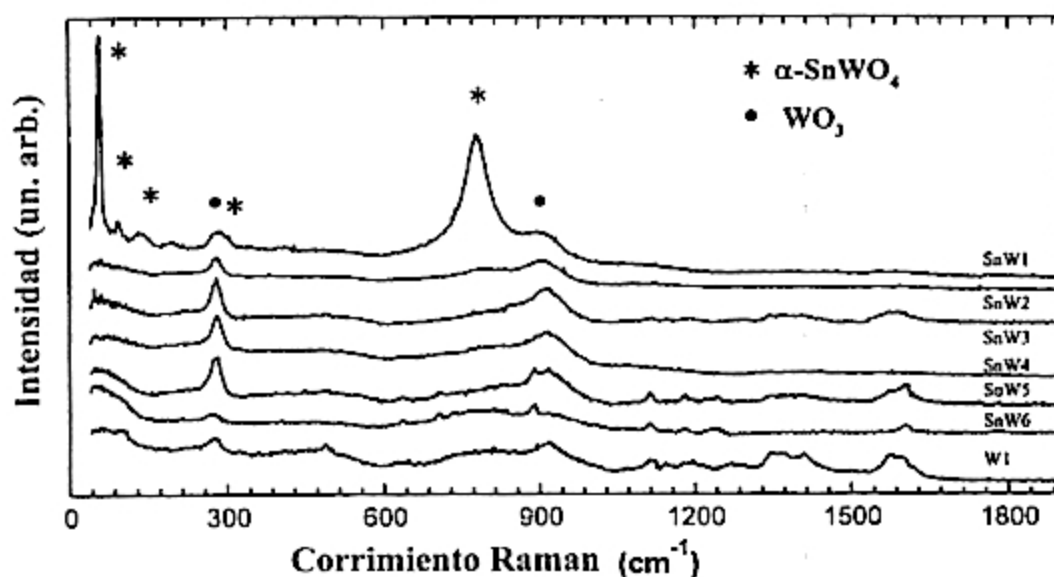


Figura 5.5 Espectros Raman de las muestras identificadas en la Tabla 5.2 (recocidas a 400 °C) hasta 1900 cm^{-1} . W1 es una película pura de WO_3 . Los picos característicos del $\alpha\text{-SnWO}_4$ y WO_3 están indicados en la figura.

5.1.5 Propiedades ópticas

Para el estudio de las propiedades ópticas se utilizaron las películas delgadas obtenidas sobre sustratos delgados de vidrio (0.15 mm) recocidos a 400 °C. Las constantes ópticas obtenidas en la vecindad del gap óptico donde las películas tienen una significativa absorción, esta basado en la combinación de los datos de transmisión y reflexión espectral. Transmitancia espectral se midió a incidencia normal, mientras que la reflectancia espectral se midió a un ángulo de incidencia cercana a la normal. La Figura 5.6 muestra la transmitancia y reflectancia espectral del SnW1 y W1 en el rango $0.3 < \lambda < 2.5 \mu\text{m}$.

Valores computados correspondientes a las ópticas cantidades son obtenidos a partir de la ecuación de Fresnel para un ángulo dado y estado de polarización, minimizando las cantidades medidas y calculadas por una interacción de Newton-Raphson [41], nos dan el índice de refracción espectral, n , y el coeficiente de absorción, k .

La Figura 5.7 (a) muestra los valores computados de n y k en el rango $0.3 < \lambda < 0.8 \mu\text{m}$ para la muestra SnW1. Los valores espectrales de k muestra absorción en toda la región visible con un incremento en el azul, debido a su color rojo oscuro. Sin embargo, la transmisión de la película de $\alpha\text{-SnWO}_4$ que se muestra en la Fig. 5.6 es mayor, por encima de $\lambda = 0.6 \mu\text{m}$ que para la película de WO_3 , mientras que la reflectancia es la misma para ambas películas.

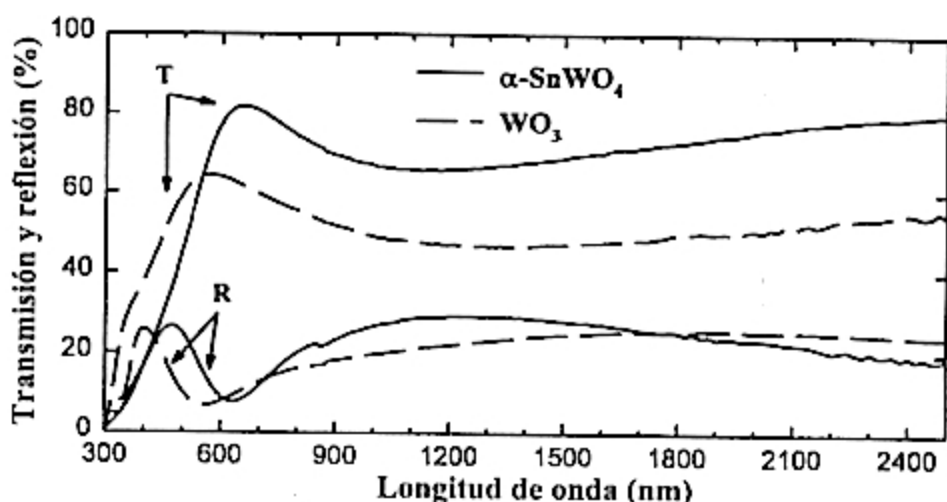


Figura 5.6 La transmitancia (T) y reflectancia (R) medida de las películas delgadas de SnWO_4 (—) y WO_3 (---) en el rango de $0.3 < \lambda < 2.5 \mu\text{m}$.

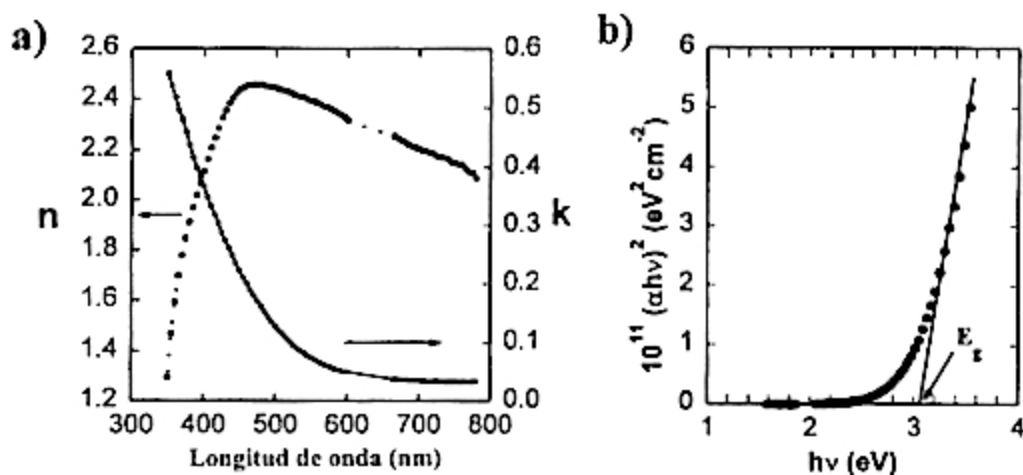


Figure 5.7 (a) Constantes ópticas espectrales n y k , calculadas para la película delgada de SnWO_4 en el rango visible a partir de la transmitancia y reflectancia espectral. (b) $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$, el gráfico de Tauc de la película de SnWO_4 . Una extrapolación lineal nos da el gap óptico, E_g , que resulta de transiciones directas permitidas ($\xi = 1/2$).

Es posible hallar el gap óptico a partir de la relación considerando transiciones directas permitidas ($\xi = 1/2$):

$$\alpha h\nu \propto (h\nu - E_g)^{1/2}$$

En la Figura 5.7 (b) se tiene $(\alpha h\nu)^2$ vs $h\nu$ para la película delgada de SnW1, la cual se obtiene a partir de la Fig. 5.7 (a), donde el coeficiente de absorción esta relaciona con el coeficiente de extinción por $\alpha = 4\pi k/\lambda$. Una extrapolación lineal hacia la absorción cero nos da el gap óptico, E_g , que corresponde a transiciones directas permitidas. E_g es 3.05 eV, el cual corresponde a un gap en la región azul. No se consiguió resultados de la estructura electrónica del α -SnWO₄ a partir de cálculos de la estructura de banda.

5.1.6 Propiedades como sensor de gas

Para realizar la medida de la conductancia, las películas delgadas se cortaron en cuadrados de 8 mm de lado y se evaporo dos electrodos de Au sobre la superficie separados 5 mm. Contactos de hilos de oro se adhirieron sobre los electrodos usando una pasta de Au cuya temperatura de sinterizado fue de 500°C, pues a mayores temperaturas nuestro material se descompone. Este dispositivo se monto sobre un substrato de Alúmina (Al₂O₃) que tenia un calentador impreso de Pt de unos 10 ohmios sobre un lado y sobre el otro electrodos de oro sobre el cual se conectaron los hilos de oro provenientes de nuestro dispositivo (Fig. 5.8). Posteriormente el sensor se monto en la cámara para efectuar medidas de sus propiedades como sensor de gas.

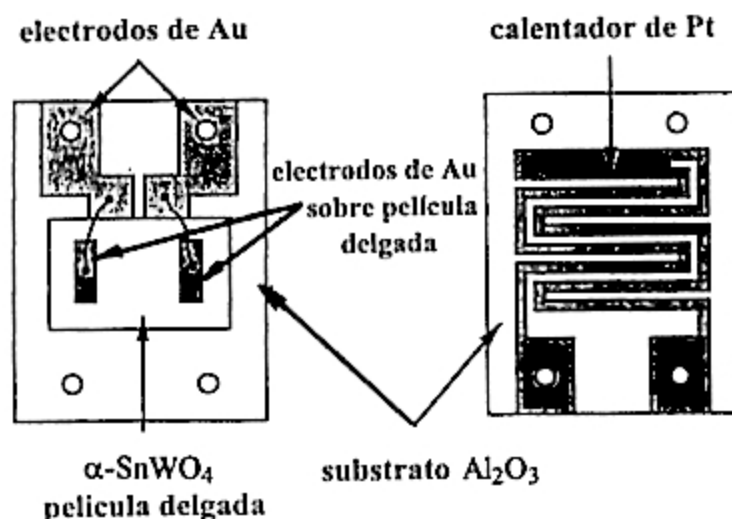


Figure 5.8 Parte superior de la película delgada de Sn₂WO₇ sobre el substrato de alúmina con electrodos de Au (izquierda) para las medidas eléctricas y un resistor de Pt en el lado reverso de la alúmina (derecha).

Para el estudio de las propiedades de los materiales expuestos a gases se utilizó un equipo automático [40] que permite el flujo de la mezcla gaseosa (aire sintético y

gas en estudio) a través de la cámara. Por ejemplo en la mezcla aire sintético ($O_2:20\%$ y $N_2:80\%$) y CO , el primero es el gas portador y el segundo el gas en estudio. Los calentadores estaban calibrados de tal manera que la aplicación de 1V correspondía a $50^\circ C$. La medida de la conductancia se realizó midiendo la corriente de sensor manteniendo constante el voltaje aplicado en 1V.

La curva de Arrhenius (Fig. 5.9) de las diferentes películas delgadas de Sn_xWO_y se obtuvieron midiendo la conductancia cuando las muestras fueron calentadas a $2.4 K/min$ tanto en aire sintético como en nitrógeno (con algunos ppm de humedad y oxígeno), desde temperatura ambiente hasta $400^\circ C$. El incremento de Sn en el material incrementa la conductividad (excepto para Sn/W igual a 0.48), especialmente en aire sintético a temperatura ambiente. Mientras que el coeficiente de temperatura de la conductancia disminuye. El incremento de la conductancia del $SnW1$ en aire sintético corresponde a una energía de activación promedio de $0.18 eV$ (Fig. 4.23(a)). La Figura 5.9(b) muestra que el coeficiente de temperatura de la conductancia en nitrógeno es menor que en aire.

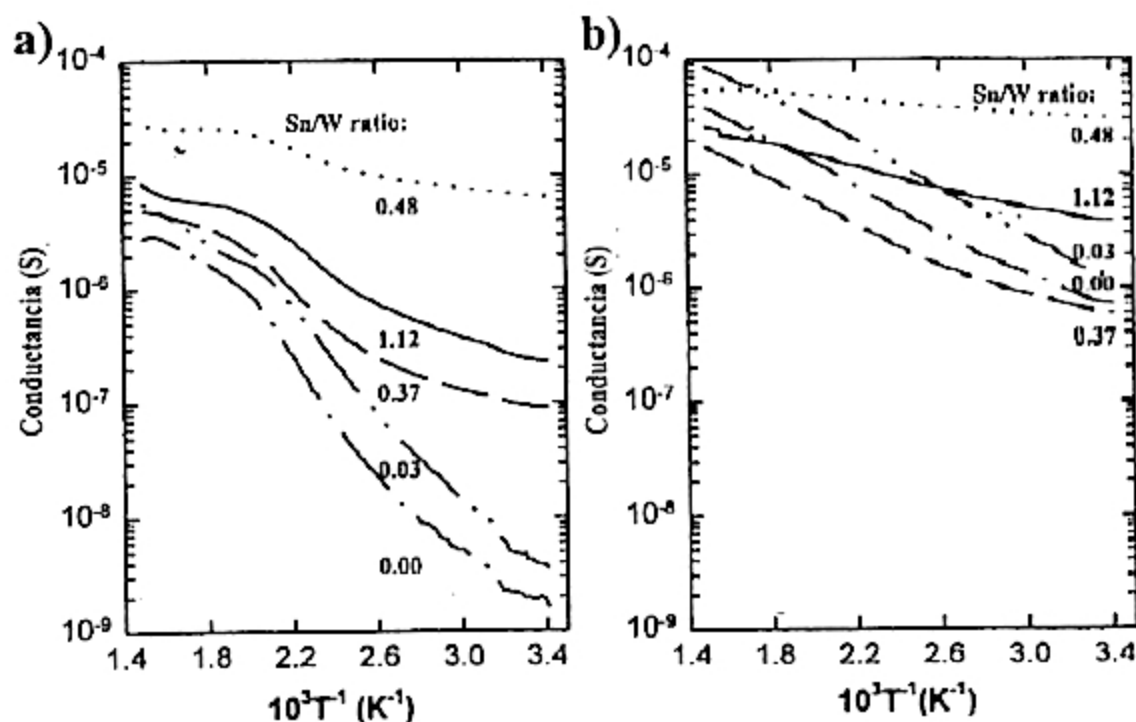


Figura 5.9 Conductancia de las diferentes películas delgadas Sn_xWO_y de la Tabla 4.4 (x es la razón de Sn/W) medido (a) en aire sintético y (b) en nitrógeno como una función de la inversa de la temperatura desde la temperatura ambiente hasta $400^\circ C$.

La respuesta de la conductancia de las películas delgadas a diferentes gases como CO, NO, SO₂, H₂S, H₂ y CH₄ fueron medidos entre temperatura ambiente y 400°C usando aire sintético como gas portador. Solamente pequeñas variaciones de la conductancia se encontró a diferentes concentraciones de SO₂, H₂ y CH₄ en diferentes temperaturas de operación. A continuación sólo nos limitaremos a los datos obtenidos usando CO y NO. La Figura 5.10 muestra la variación de la conductancia normalizada G/Go del SnW1 a 250 ppm de CO en aire sintético, donde Go es la conductancia inicial en aire sintético. Se observa que entre 200 y 250°C cambia el comportamiento del material.

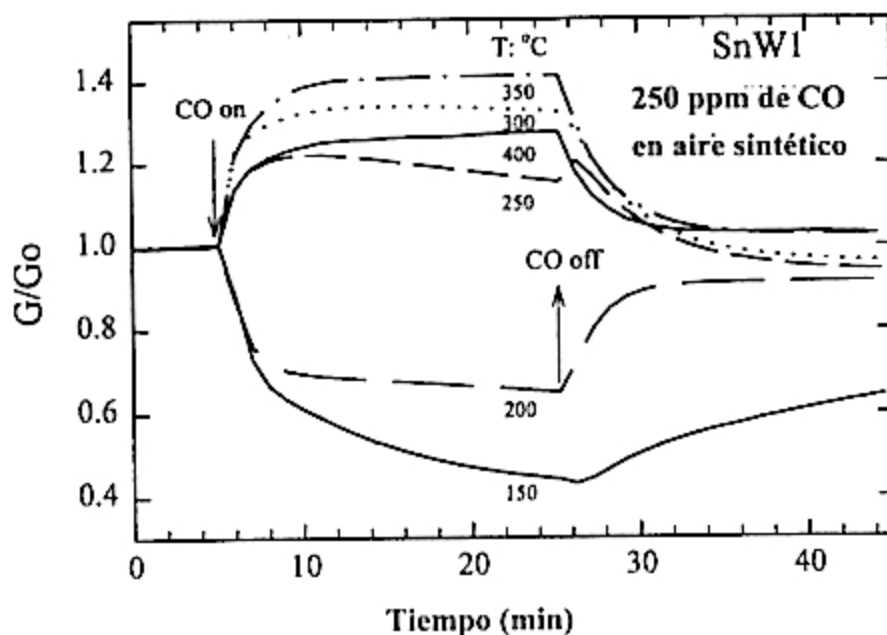


Figura 5.10 Respuesta de la conductancia normalizada G/G_0 de la muestra SnW1 a 250 ppm de CO en aire sintético a las temperaturas de 150, 200, 250, 300, 350 y 400°C. G_0 es la conductancia inicial antes del ingreso de CO.

La muestra SnW4 que tiene una razón Sn/W de 0.37 (Fig. 5.11) muestra un comportamiento diferente al SnW1, en este caso la variación de G/G_0 ante la exposición de la misma concentración de 250 ppm de CO en aire sintético siempre aumenta independientemente de la temperatura de operación. Se observa que a bajas temperaturas la variación es lenta mientras que a 350 y 400°C la variación es rápida.

El comportamiento de las diferentes películas delgadas de Sn_xWO_y (Fig. 5.12) ante la exposición de 250 ppm de CO en aire sintético, a diferentes temperaturas muestra, que la sensibilidad G/G_0 (G_0/G_g) depende de la concentración de estaño en el material. Aquí G_0 es la conductividad inicial en aire sintético y G_g es la conductividad de medida luego de 15 minutos del ingreso de CO en la cámara de medición. Se tiene que para concentraciones mayores que 0.48 de Sn/W en el material, se va haciendo notorio el doble

comportamiento de la conductancia a alta y baja temperatura de operación. Mientras que para menores concentraciones este comportamiento no es apreciable.

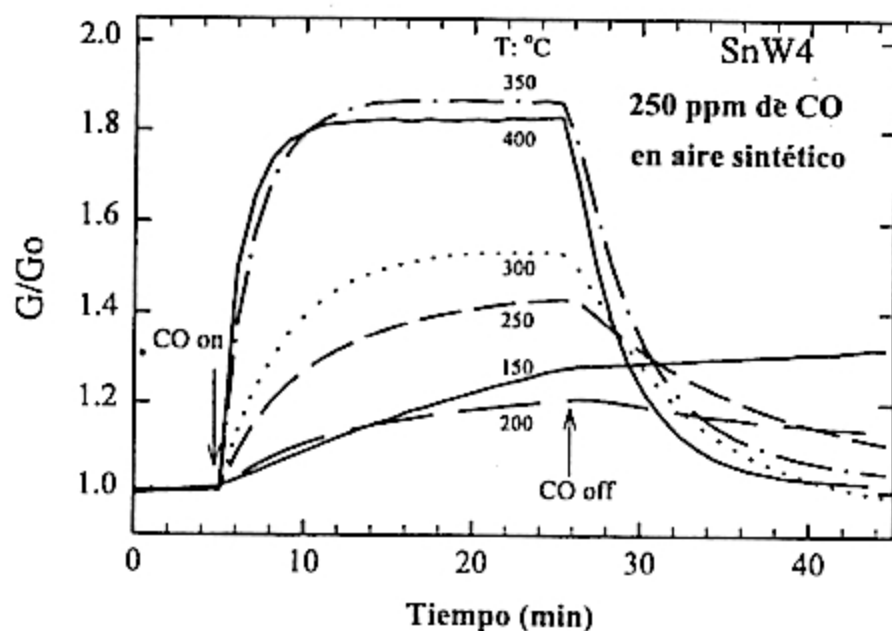


Figure 5.11 Respuesta de la conductancia normalizada G/G_o de la muestra SnW4 a 250 ppm de CO en aire sintético a las temperaturas de 150, 200, 250, 300, 350 y 400°C. G_o es la conductancia inicial antes del ingreso de CO.

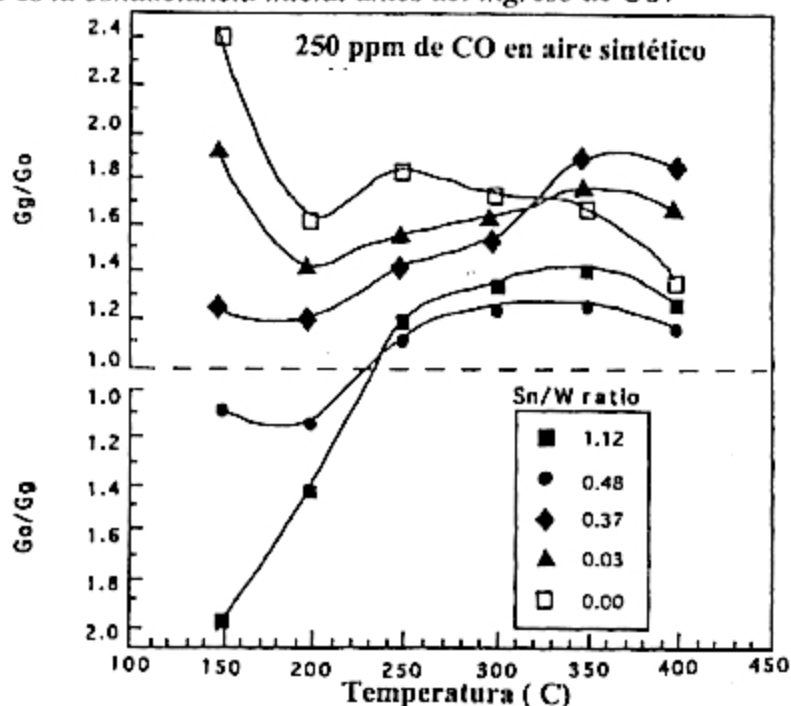


Figura 5.12 Sensibilidad G_g/G_o (y G_o/G_g) de las diferentes películas delgadas Sn_xWO_y (Tabla 5.2) a 250 ppm de CO en aire sintético a diferentes temperaturas de operación. G_o es la conductancia inicial medida en aire sintético y G_g es la conductancia cuando esta expuesta 15 minutos a CO.

Este inusual doble comportamiento de la película delgada de SnW1 permanece para diferentes concentraciones de CO como se puede ver en la Figura 5.13, en la cual se muestra los resultados para las temperaturas de operación de 200°C (a) y 300°C (b). Se puede apreciar que para concentraciones menores de 10 ppm de CO en aire sintético, a la temperatura de operación de 200°C, este comportamiento inusual desaparece. Por consiguiente, el comportamiento de las películas delgadas Sn_xWO_y depende de la concentración de estaño en la muestra, la temperatura de operación y concentración de CO.

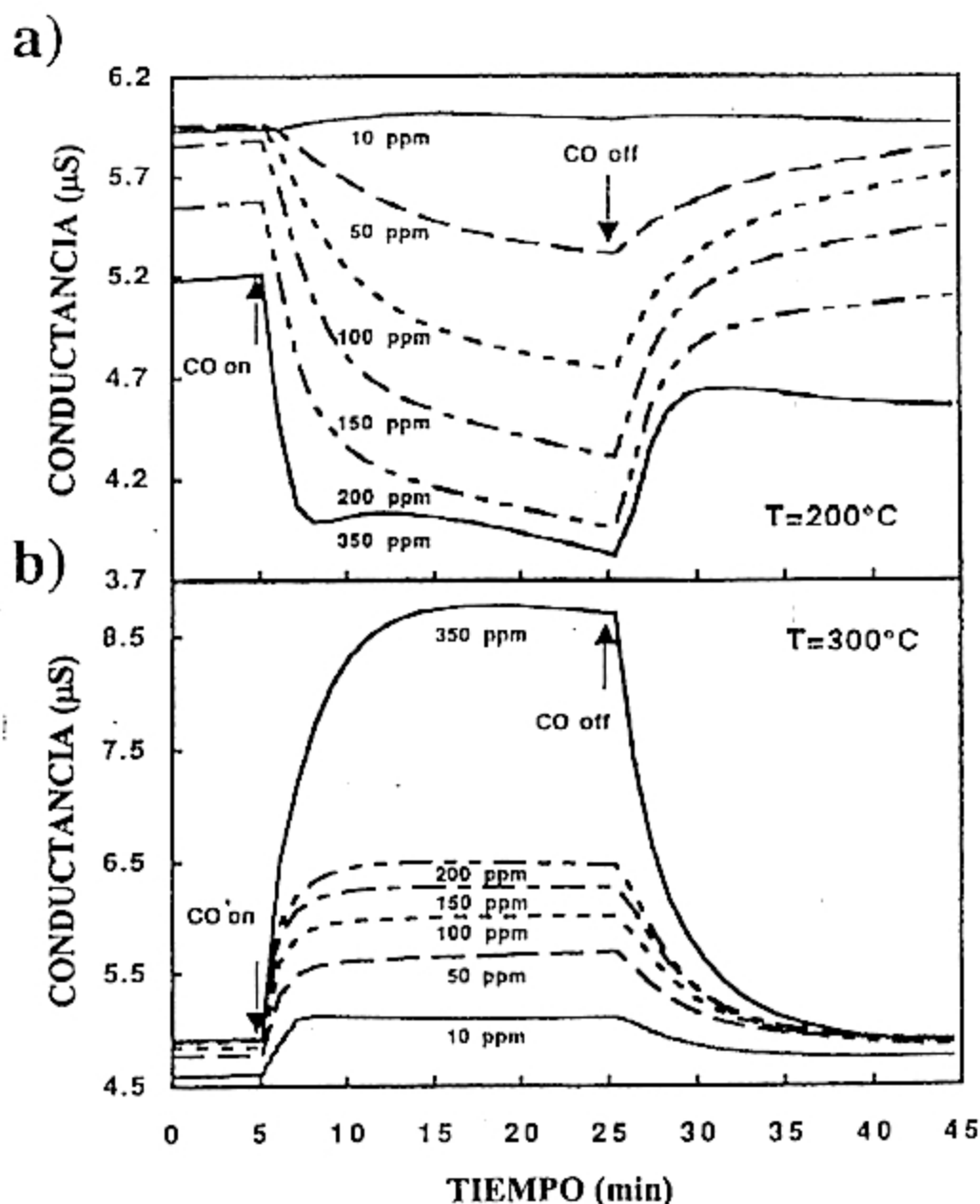


Figura 5.13 Variación de la conductancia de la muestra SnW1 ($\alpha\text{-SnWO}_4$) a diferentes concentraciones de CO en aire sintético (a) a 200°C y (b) 300°C.

El comportamiento de la películas delgadas de tungstato estannoso ante NO, también presenta un comportamiento inusual (Fig. 5.14). Para concentraciones menores que 5 ppm de NO en aire sintético, a la temperatura de operación de 300°C, la conductancia de la película delgada de SnW1 aumenta. Mientras que el comportamiento normal de un semiconductor tipo n disminuye cuando detecta la presencia de NO en el ambiente. Este comportamiento permanece para las demás películas delgadas de Sn_xWO_y cuando x es diferente de cero.

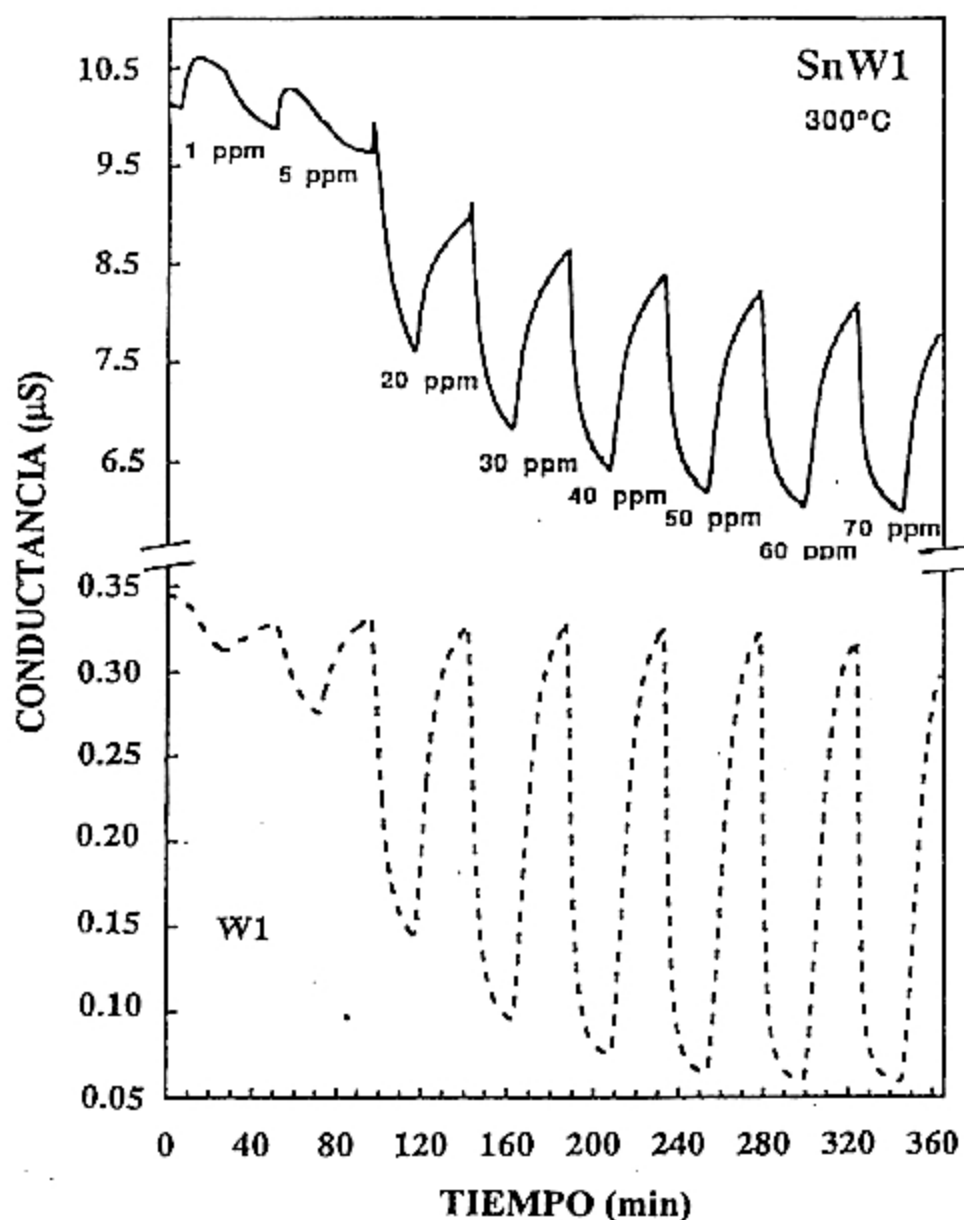


Figura 5.14 Variación de la conductancia de las muestras SnW1 ($\alpha\text{-SnWO}_4$) y W1 (WO_3) a diferentes concentraciones de NO (1-70 ppm) en aire sintético a 300°C.

5.2 Película gruesa de α -SnWO₄

La síntesis de un nuevo cristal a partir de SnO y WO₃ fue reportado en 1972 [26]. La fase α del tungstato estannoso es estable debajo de 670 °C. En esta sección se presentan los resultados de la preparación, caracterización estructural y composición, resultados de las espectroscopias Mössbauer y Raman, y las características como sensor de gas del α -SnWO₄.

5.2.1 Preparación del polvo e impresión de la película

Polvo de la fase α del tungstato estannoso se obtuvieron a partir de la fusión de una mezcla equimolar de SnO y WO₃. Para evitar que el estaño se oxide (de Sn²⁺ a Sn⁴⁺) durante el tratamiento térmico, el proceso se llevo a cabo en una atmósfera que no contenga oxígeno. Esto se logró sellando la mezcla en una ampolla de cuarzo al vacío o utilizando una atmósfera de argón. El α -SnWO₄ se obtuvo mediante un tratamiento térmico de la mezcla en la ampolla sellada o en una atmósfera de argón a 600 °C por 15 h.

Para imprimir el material sobre la alúmina se preparó una pasta mezclando 27 % en peso de un medio orgánico (compuesto de etylcelulosa y terpineol) a 73 % en peso del polvo obtenido. Los substratos utilizados son alúmina (Al₂O₃) donde en una cara se encuentra impreso los electrodos de Au y en la otra una resistencia de Pt (~10 Ω) que puede calentarse hasta 500 °C. El sistema se calienta aplicando un voltaje a través de ella con una fuente de poder DC. Se imprimieron películas rectangulares de 5x8 mm² sobre los electrodos de Au que se encuentran en los substratos de alúmina (Fig. 5.15).

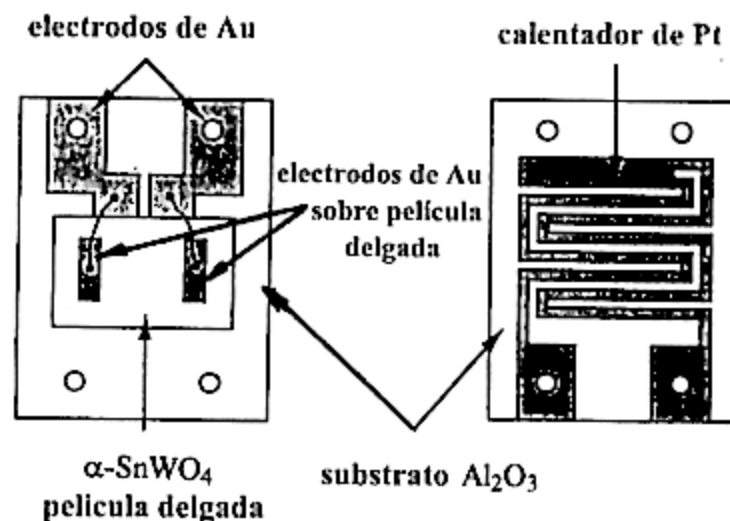


Figura 5.15 Vista superior de la película de tungstato estannoso sobre un sustrato de alúmina con electrodos de Au (izquierda) y la resistencia de Pt en el lado reverso de la alúmina (derecha).

5.2.2 Composición y estructura

Los difractogramas fueron obtenidos usando una radiación de $\text{CuK}\alpha$ en un difractómetro Phillips PW 1353/00. El patrón de difracción de la mezcla inicial $\text{SnO}-\text{WO}_3$ se muestra en la Fig. 5.16 (a) donde están indicadas las reflexiones de SnO y WO_3 . Los difractogramas de los polvos obtenidos en un tubo sellado al vacío de cuarzo y en un atmósfera de argón se muestran en las Figuras 5.19 (b) y 5.19 (c). Se puede observar que ambos difractogramas son muy similares. El difractograma del $\beta\text{-SnWO}_4$ se puede observar en la Figura 3(c). La identificación de las fases α y β del tungstato estannoso es directa porque todas las reflexiones encontradas corresponden a dichas fases.

Micrografías SEM se muestran en la Fig. 5.17 y revela que la estructura de las películas gruesas de $\alpha\text{-SnWO}_4$ es muy porosa en. Las granos observados en la Fig. 5.17 (a) de la película preparada por la fusión en vacío tiene una forma redondeada con un tamaño máximo de grano de alrededor de 400 nm, mientras que los granos de las películas obtenidas del polvo fusionada en una atmósfera de argón se muestra en la Fig. 5.17 (b), tienen una forma rectangular con un tamaño máximo de grano de alrededor de 700 nm. Los resultados EDS de la composición de las películas que se muestran en las Figuras 5.20 (a) y 5.20 (b) concuerdan con la fórmula química del SnWO_4 .

Para estudiar la influencia de la temperatura de sinterizado en las características de sensor de gas, algunas películas gruesas son sinterizado en aire por una hora a temperaturas de sinterizado entre 550 °C y 850 °C.

Los difractogramas de las películas gruesas por encima de 550 °C en aire muestran una descomposición de la fase $\alpha\text{-SnWO}_4$ en las fases de SnO_2 y WO_3 sin transformación de fase. La cantidad relativa de la fase $\alpha\text{-SnWO}_4$ en las películas disminuye con el aumento de la temperatura de sinterizado.

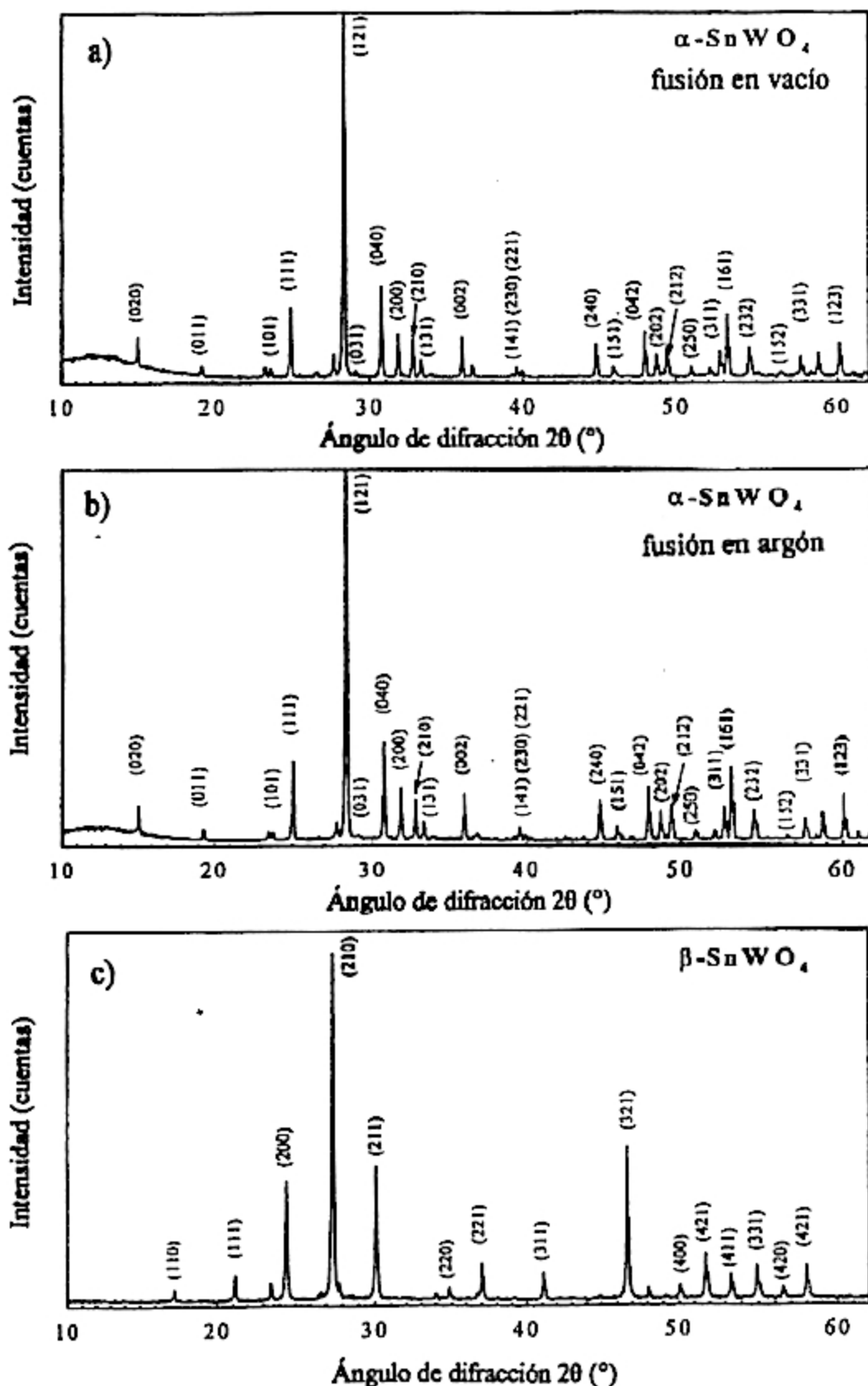


Figura 5.16 Difractograma del polvo de α -SnWO₄ obtenido por la fusión en: (a) una ampolla sellada al vacío y (b) una atmósfera de argón. (c) Difractograma del polvo de β -SnWO₄ obtenida por la fusión y enfriamiento rápido en una ampolla sellada al vacío.

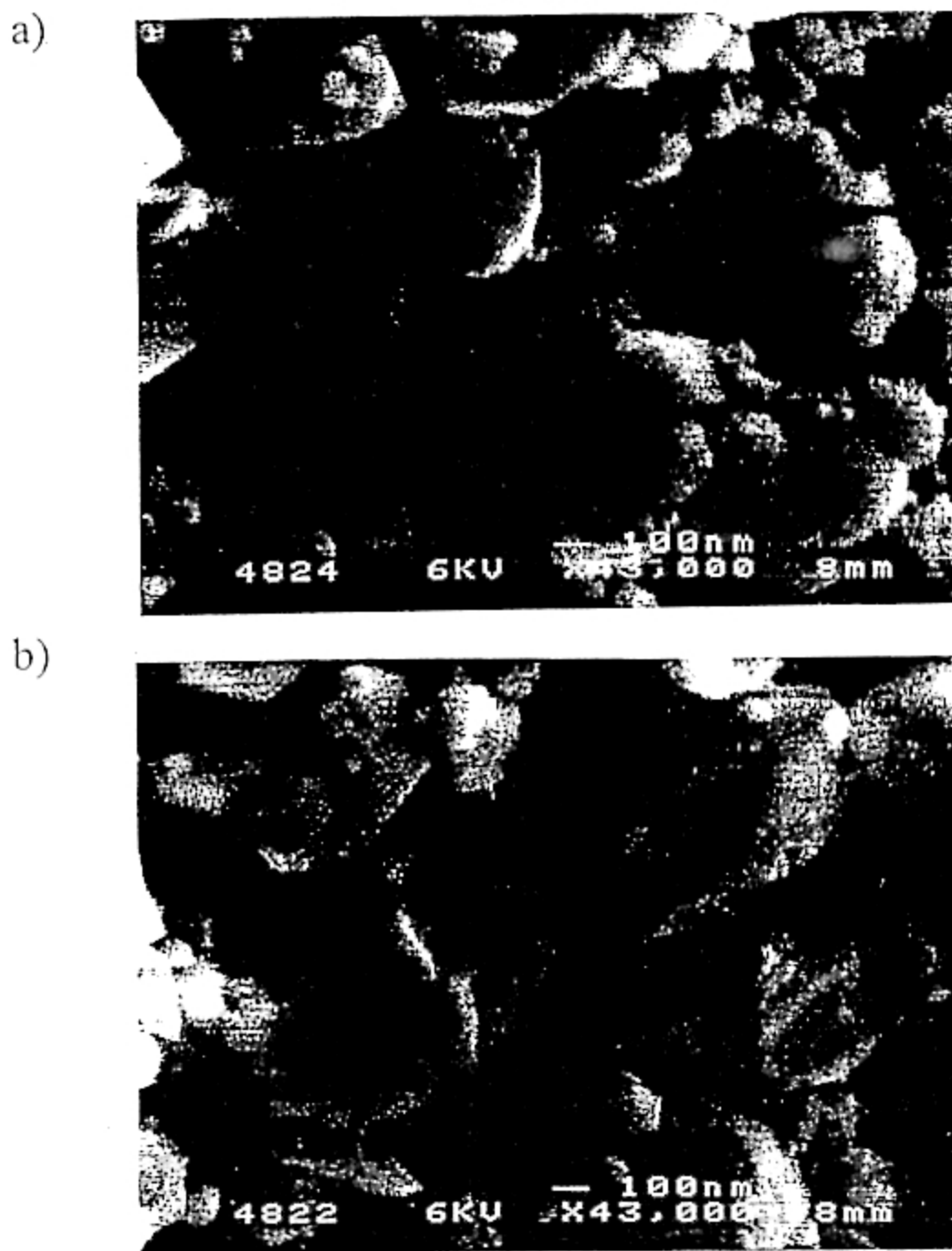


Figure 5.17 Micrografías SEM de las películas gruesas de α - SnWO_4 obtenidas de los polvos hechos a partir de la mezcla equimolar del SnO y WO_3 fusionada en (a) vacío, y (b) atmósfera de argón.

5.2.3 Resultados de las espectroscopias Mössbauer y Raman

Los experimentos de Mössbauer se llevo a cabo utilizando la geometría de transmisión en un espectrómetro ELCINT. Los polvos de tungstato estannoso fueron mezclados con BN para formar una masa homogénea y así poder dispersarla sobre toda el área de medición. La cantidad de Sn en la muestra fue alrededor de 30 mg/cm^2 . Se hicieron pastillas de 2 mm de espesor. El espectrómetro se operó en el modo de aceleración constante. La velocidad se calibró usando una fuente de $^{57}\text{CoRh}$ y un absorbente de fierro natural. La fuente utilizada para obtener los espectros Mössbauer fue $\text{Ca}^{119}\text{SnO}_3$ (2 mCi). Las medidas se realizaron a temperatura ambiente. La muestra se puso entre dos placas de aluminio. Para evitar los efectos de textura, la medida se condujo al ángulo mágico de 57.4° [42].

Para obtener mayor información del $\alpha\text{-SnWO}_4$, se hicieron experimentos adicionales. La muestra utilizada fue el polvo de $\alpha\text{-SnWO}_4$ fusionada en vacío, debido a que tiene un ancho natural de línea (Γ) y parece ser más pura que la obtenida en una atmósfera de argón. Se llevo a cabo un experimento en un cubo (1 cm^3) el cual fue llenada gentilmente con BN y 13 mg de Sn por cm^3 . Las medidas se realizaron a lo largo de las direcciones x, y, z para descartar efectos de textura.

La Figura 5.18 muestra los espectros característicos del $\alpha\text{-SnWO}_4$. El programa Mössbauer Data Analyse (MDA) se uso para el análisis de los datos [43]. En la Tabla 5.4 se tienen los parámetros Mössbauer (desplazamiento isomérico (δ), desdoblamiento cuadrupolar (ΔE_Q), intensidad (I) y ancho de línea (Γ)) obtenidos ajustando los espectros que se muestran en las Figuras 5.18 y 5.19. Los parámetros del pequeño doblete alrededor de 0 mm/s corresponden al SnO_2 [44]. Se tiene que una pequeña cantidad de dióxido de estaño esta presente en los polvos obtenidos de tungstato estannoso. Un doblete asimétrico de mayor intensidad corresponden a las fases α del tungstato Estannoso (Fig. 5.18). Los picos de este doblete tienen diferentes intensidades, la razón entre ellas se denomina G-K. Los parámetros hiperfinos concuerdan muy bien con los obtenidos por Ballard y Birchall [45] para el tungstato estannoso. El ancho de línea (Γ) del polvo de $\alpha\text{-SnWO}_4$ obtenida por la fusión en vacío es menor respecto a la obtenida en una atmósfera de argón. Esto indica que el polvo obtenido por la fusión en la ampolla sellada al vacío fue mejor cristalizada. Debido a que el doblete del tungstato estannoso es asimétrico se realizó un experimento adicional para descartar que era un efecto de textura, se lleno un cubo (1 cm^3) con BN y 13 mg de Sn por cm^3 . Los respectivos espectros Mössbauer obtenidos colocando el cubo en las 3 direcciones (x, y, z) muestran el mismo comportamiento (Fig. 5.19). Esta asimetría del doblete se debe a que el factor f para que se produzca emisión o absorción resonante sin efecto de

retroceso es anisotrópica, esto se conoce como efecto Goldanskii-Karyagin [46, 47].

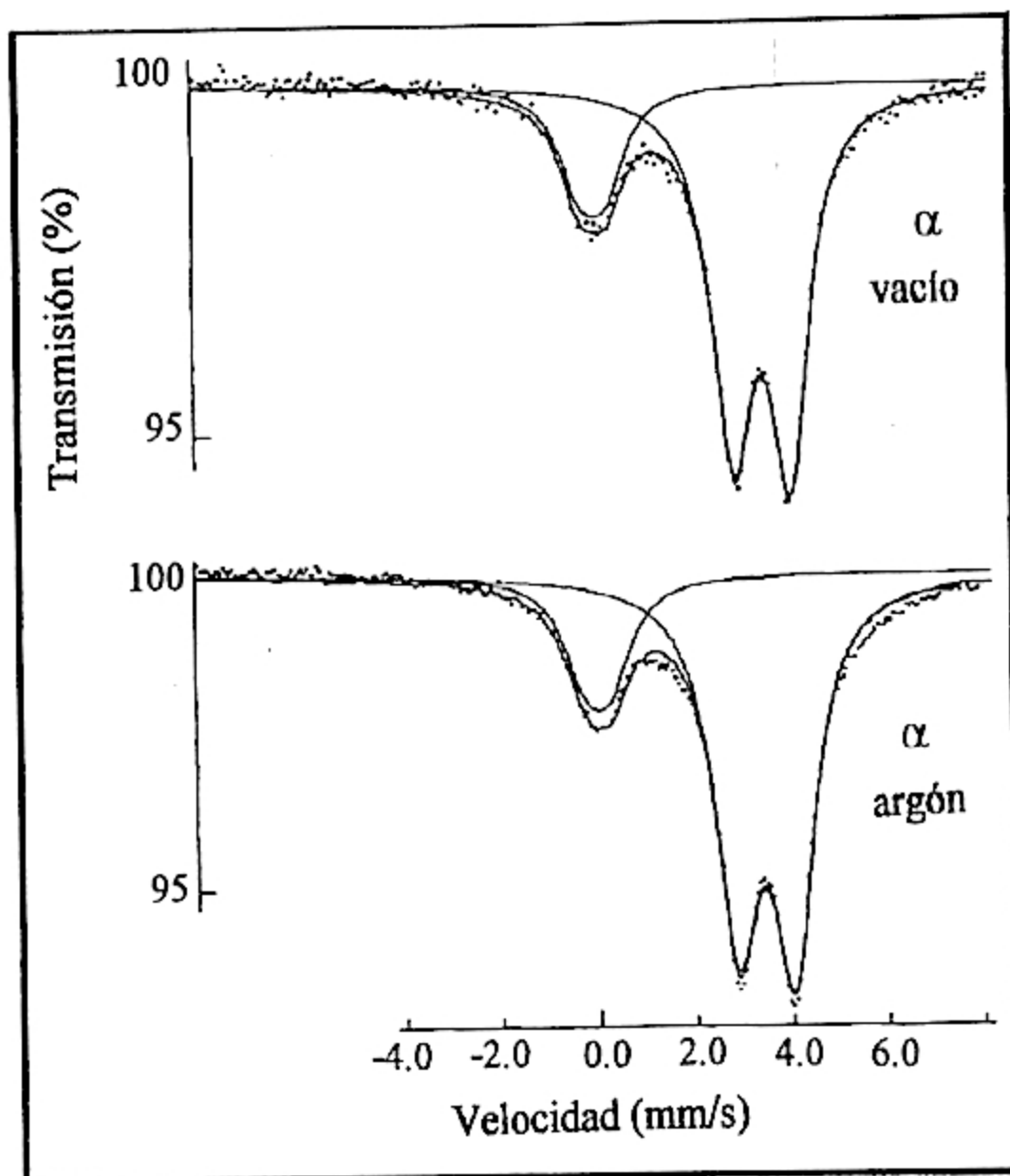


Figura 5.18 Espectro ^{119}Sn Mössbauer del polvo de α - SnWO_4 a temperatura ambiente obtenido por la fusión al vacío (parte superior) y una atmósfera de argón (parte inferior).

Tabla 5.4 Resultados del ajuste de los espectros Mössbauer. Donde el ancho de línea es Γ , la intensidad es I , el desplazamiento isomérico es δ , el desdoblamiento cuadrupolar es ΔE_Q y G-K es el cociente de las intensidades del doblete correspondiente al tungstato estannoso.

muestra	Parámetros del Sn ⁴⁺				Parámetros del Sn ²⁺			
	Γ (mm/s) ± 0.01	I (%) ± 1.0	δ (mm/s) ± 0.02	ΔE_Q (mm/s) ± 0.03	I (%) ± 1.0	δ (mm/s) ± 0.01	ΔE_Q (mm/s) ± 0.01	G-K ± 0.02
α -SnWO ₄ (argón)	0.66	19.5	0.03	0.52	80.5	3.42	1.18	1.08
α -SnWO ₄ (vacío)	0.58	19.7	0.02	0.55	80.3	3.42	1.18	1.06
α -SnWO ₄ cubo x	0.60	18.8	0.03	0.59	81.2	3.43	1.18	1.08
α -SnWO ₄ cubo y	0.63	18.6	0.01	0.56	81.4	3.43	1.18	1.09
α -SnWO ₄ cubo z	0.63	18.6	0.02	0.50	81.4	3.43	1.18	1.06
α -SnWO ₄ muestra delgada	0.46	18.8	0.01	0.54	81.2	3.43	1.16	1.08

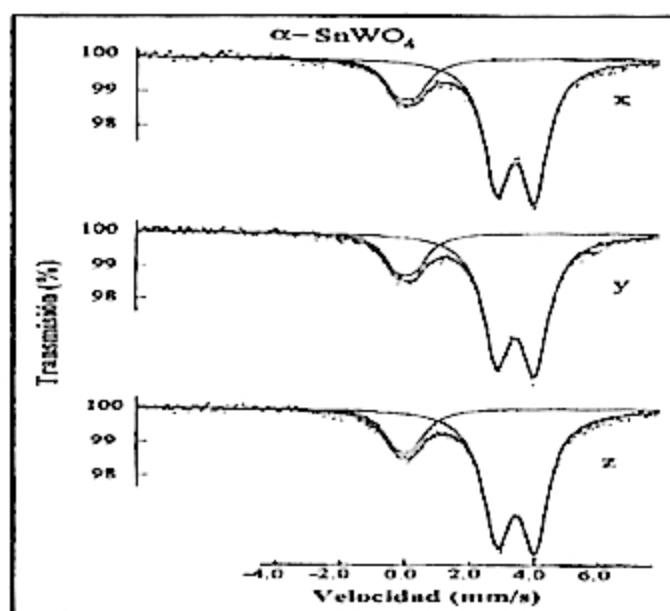


Figura 5.19 Espectros ¹¹⁹Sn Mössbauer del α -SnWO₄ obtenido por la fusión en vacío en las tres direcciones del cubo (x, y, z) a temperatura ambiente.

Los espectros Raman característicos de los polvos de α -SnWO₄ obtenido por la fusión en vacío y en una atmósfera de argón son muy similares, excepto por las intensidades (Figs. 5.20(a) y 5.20(b)). Se ajusto los espectros para determinar las frecuencias de los picos observados. El α -SnWO₄ tiene un pico intenso a 779 cm⁻¹ y uno bien angosto a 59 cm⁻¹, los cuales no han sido reportados. Del espectro ajustado, se obtuvieron 16 picos. El espectro Raman del polvo de α -SnWO₄ y la película delgada son muy similares (Figs. 5.20 y 5.5, respectivamente) y puede ser utilizada para caracterizar este material.

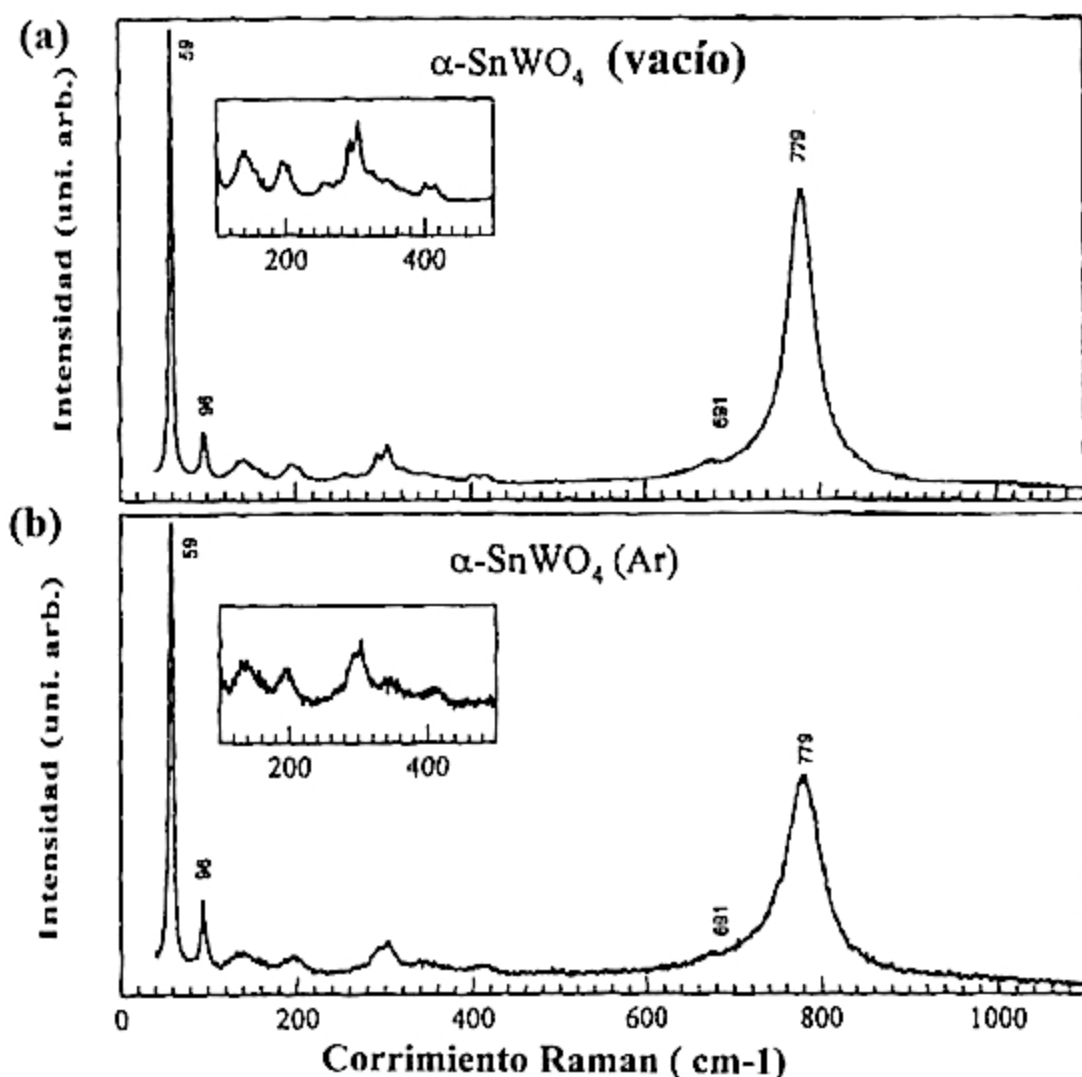


Figura 5.20 Espectros Raman del los polvos del α -SnWO₄ fusionado en (a) vacío, y (c) una atmósfera de argón.

5.2.4 Propiedades como sensor de gas

Para las medidas eléctricas se adhirieron alambres de Pt mediante una pasta conductora de oro (ESL 8835-18) a los electrodos de Au y el calentador de Pt impresas en la alúmina. La caracterización de la respuesta a gases del tungstato estannoso se realizaron en un sistema controlado por una computadora.

Se midió la conductancia eléctrica de las películas gruesas de $\alpha\text{-SnWO}_4$ como función de la temperatura entre temperatura ambiente y 500°C , en aire sintéticos y en nitrógeno (con menos de 1 ppm de O_2). Los resultados se muestran en Fig. 5.21 como gráficas de Arrhenius, la conductancia vs la inversa de la temperatura del las películas gruesas del $\alpha\text{-SnWO}_4$ obtenidas con polvos fusionadas en vacío y en una atmósfera de argón. En la Fig. 5.21 se nota que el menor tamaño del aglomerado de las películas delgadas del material fusionado en vacío es reflejado por una menor conductancia, en aire sintético y nitrógeno, por un orden de magnitud debido a las diferencias de los contactos entre los granos en ambas películas [48].

El intercambio entre el oxígeno de la red de la superficie de la película y del ambiente puede ser una razón para que la conductancia sea irreversible como se observa en la Fig. 5.21, especialmente en aire sintético. Durante el enfriamiento el intercambio se lento, el cual se refleja porque son líneas rectas Fig. 5.21.

Las películas obtenidas de polvos fusionadas en vacío tienen menor tamaño de grano y una mayor respuesta a los gases, los resultados que se presentan se refieren a estas películas.

La descomposición de la fase α cuando se sinterizan a mayores temperaturas de 550°C destruye drásticamente la sensibilidad a H_2S , como se observa en la Fig. 5.22. La sensibilidad se define como G/G_0 , donde G es la conductancia del material cuando esta siendo expuesta a un determinado gas y G_0 es la conductancia del mismo en aire puro. La Figura 5.22 muestra la sensibilidad G/G_0 a 20 ppm de H_2S a 300°C en función de la temperatura de sinterización. Se determinó que la temperatura óptima de sinterizado es 550°C , donde tenemos una buena sensibilidad y el $\alpha\text{-SnWO}_4$ todavía no se descompone.

La Figura 5.23 muestra la sensibilidad (G/G_0) de la película de $\alpha\text{-SnWO}_4$ obtenida del polvo fusionado al vacío y sinterizada a 550°C a H_2S , H_2 , CO , SO_2 y CH_4 en aire sintético a temperaturas entre 150°C y 450°C . Se observa que la película es prácticamente insensible a CH_4 , SO_2 y CO en dicho rango de temperaturas. La película de $\alpha\text{-SnWO}_4$ es muy sensible a H_2S en el rango de bajas temperaturas entre 150°C y 300°C . La mayor respuesta para el H_2 se encuentra entre 250°C y 300°C . El tiempo de respuesta al H_2S disminuye cuando la temperatura aumenta, pero la sensibilidad disminuye, se encontró que la temperatura óptima de operación del sensor es de 300°C donde se tiene que

el tiempo de respuesta es menor a 5 min, pero el tiempo de restablecimiento de la conductividad en aire puro Go es de unos 15 min

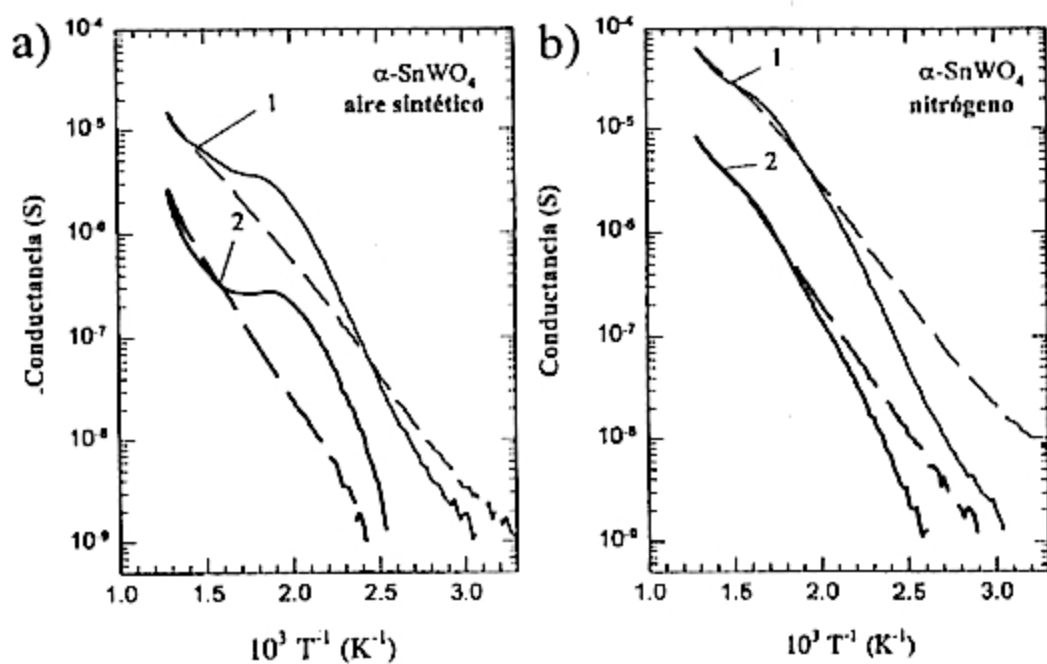


Figura 5.21 Conductancia de las películas gruesas del $\alpha\text{-SnWO}_4$ obtenidas de polvos fusionadas en (1) atmósfera de argón y (2) vacío, como función de la inversa de la temperatura (entre temperatura ambiente y 500 °C) durante el calentamiento (—) y enfriamiento (- -) en (a) aire sintético, y (b) nitrógeno.

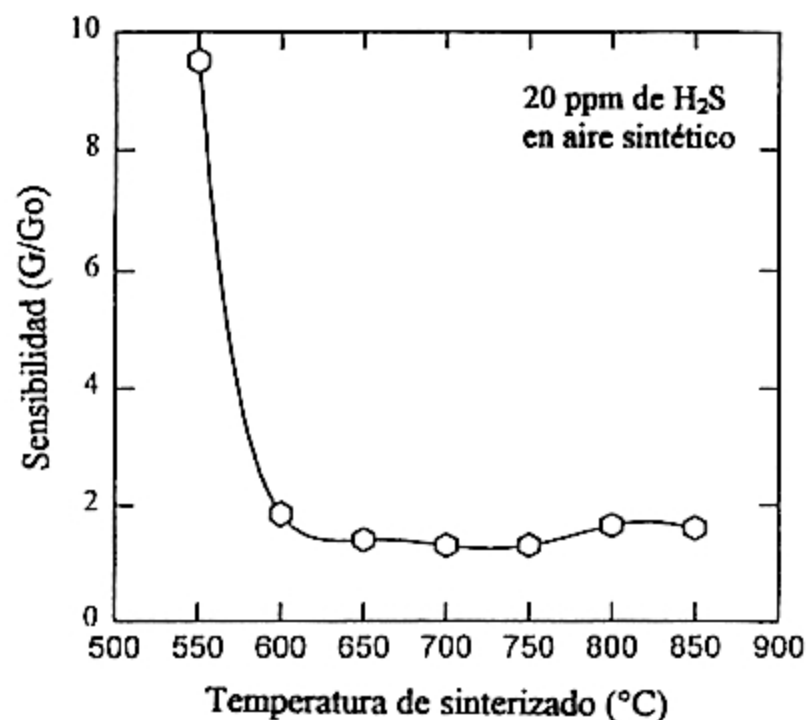


Figura 5.22 Sensibilidad G/G_0 a 20 ppm de H_2S en aire sintético a 300 °C de las películas de $\alpha\text{-SnWO}_4$ obtenidas del polvo fusionado al vacío en función de sus temperaturas de sinterizado.

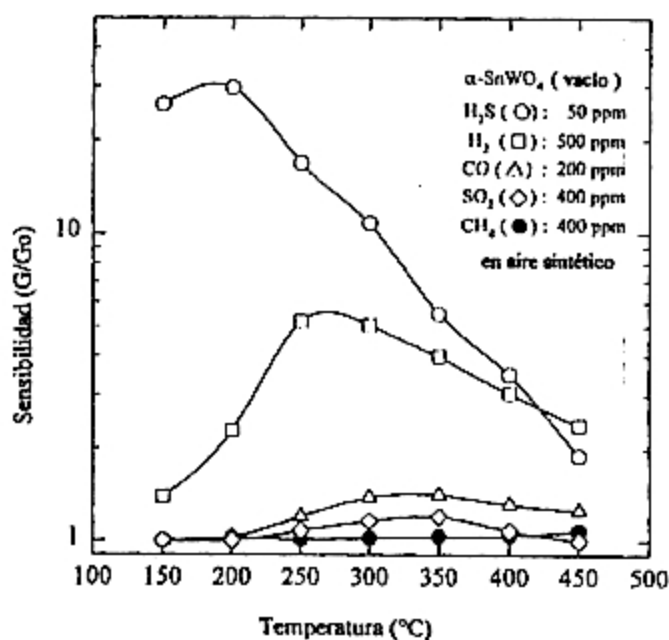


Figura 5.23 Sensibilidad G/Go de la película de $\alpha\text{-SnWO}_4$ obtenido del polvo fusionado al vacío a 50 ppm de H_2S (○), 500 ppm de H_2 (□), 200 ppm de CO (△), 200 ppm de SO_2 (◇) y 400 ppm de CH_4 (●) en aire sintético como función de la temperatura de la película.

La respuesta del $\alpha\text{-SnWO}_4$ a diferentes concentraciones de H_2S , H_2 , CO , SO_2 y CH_4 a 300 °C se muestra en la Fig. 5.24. La respuesta a CH_4 y SO_2 es muy pequeña hasta concentraciones de 1000 ppm. La sensibilidad a H_2S aumenta con el incremento de su concentración en el aire sintético. Se tiene que la respuesta que se obtiene a 5 ppm de H_2S es aproximadamente la misma para 100 ppm de H_2 y 1000 ppm de CO .

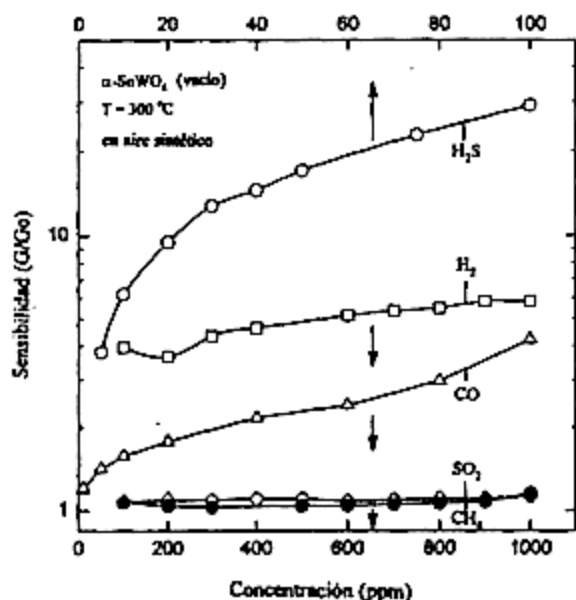


Figura 5.24 Sensibilidad G/Go de la película de $\alpha\text{-SnWO}_4$ obtenido del polvo fusionado al vacío a varias concentraciones de H_2S (○), H_2 (□), CO (△), SO_2 (◇) y CH_4 (●) en aire sintético a 300 °C.

La variación de la conductancia en función de tiempo cuando se ingresan pulsos periódicos de diferentes concentraciones de H_2S en aire a $300\text{ }^\circ C$ se muestra en la Figura 5.25. Las concentraciones de H_2S que se ingreso a la cámara varia desde 5 ppm hasta 100 ppm. Estos resultados muestran que películas de $\alpha\text{-SnWO}_4$ a $300\text{ }^\circ C$ se pueden utilizar para sensor H_2S en el rango de ppm.

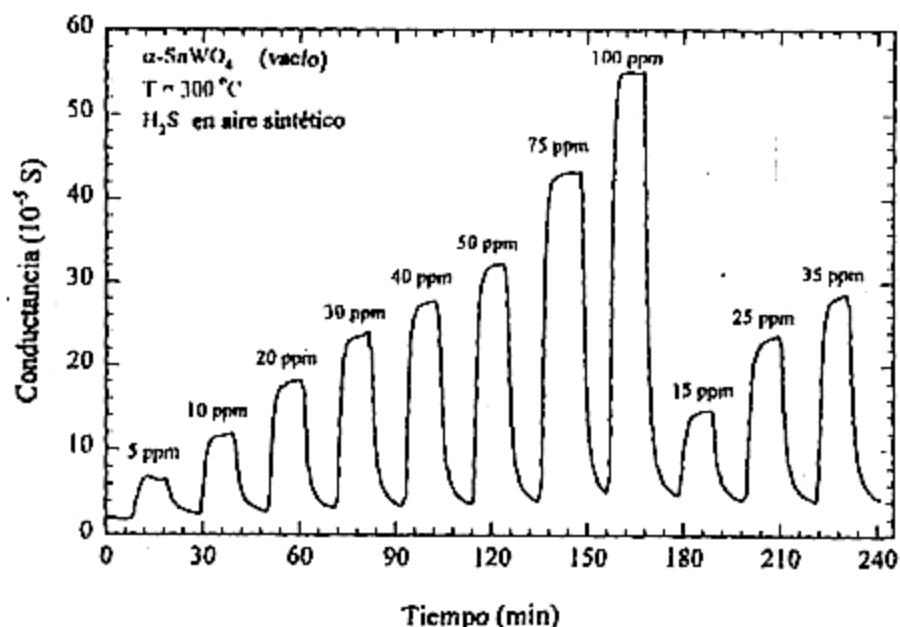


Figure 5.25 La conductancia en función del tiempo de la película de $\alpha\text{-SnWO}_4$ obtenida del polvo fusionado al vacío, a diferentes pulsos de concentraciones de H_2S en aire sintético a $300\text{ }^\circ C$.

5.3 Película gruesa de $\beta\text{-SnWO}_4$

A mayores temperaturas de $670\text{ }^\circ C$ el tungstato estannoso tiene una fase cúbica, la fase β . En esta sección se presenta la preparación de la fase β , caracterización estructural y composición, resultados de las espectroscopias Mössbauer y Raman, y las propiedades como sensor de gas de películas gruesas de $\beta\text{-SnWO}_4$ obtenidas por estampado.

5.3.1 Preparación en impresión de la película

La fabricación del polvo del $\beta\text{-SnWO}_4$ se obtuvo por la fusión en vacío de la mezcla equimolar de los polvos de SnO y WO_3 . Esta fase de alta temperatura, la fase β se obtuvo como una forma metaestable a temperatura ambiente por el enfriamiento rápido de la mezcla sellada al vacío que se calentó hasta $800\text{ }^\circ C$ por 15 h y se enfrió lentamente a $700\text{ }^\circ C$

Para imprimir el material sobre la alúmina se preparó una pasta mezclando 27 % en peso de un medio orgánico (compuesto de etylcelulosa y terpineol) a 73 % en peso del polvo obtenido. Los sustratos utilizados son alúmina (Al_2O_3) donde en una cara se encuentra impreso los electrodos de Au y en la otra una resistencia de Pt ($\sim 10\Omega$) que puede calentarse hasta 450 °C. El sistema se calienta aplicando un voltaje a través de ella con una fuente de poder DC. Se imprimieron películas rectangulares de $5 \times 8 \text{ mm}^2$ sobre los electrodos de Au que se encuentran en los sustratos de alúmina (Fig. 5.15).

5.3.2 Estructura y composición

El difractograma del $\beta\text{-SnWO}_4$ se muestra en la Fig. 5.26. La identificación de esta fase metaestable es directa.

La temperatura de sinterizado óptima se fijó en 450 °C, debido a que el $\beta\text{-SnWO}_4$ comienza a descomponerse en SnO_2 y WO_3 en aire a temperaturas mayores que 450 °C.

Los resultados de EDS sobre la composición de las películas de $\beta\text{-SnWO}_4$ concuerdan con la fórmula del SnWO_4 .

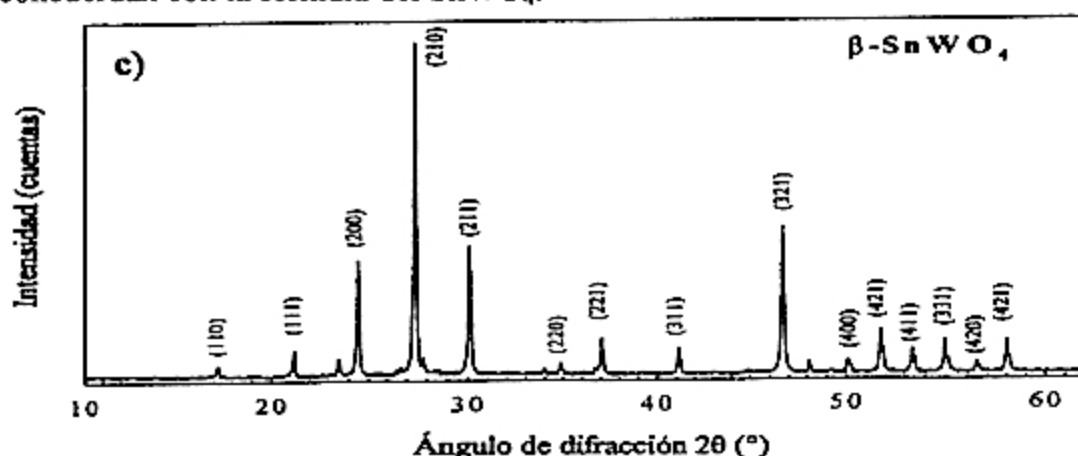


Figura 5.26 Difractograma obtenido del polvo de $\beta\text{-SnWO}_4$.

5.3.3 Resultados de las espectroscopias Mössbauer y Raman

Para las medidas de Mössbauer, el polvo de $\beta\text{-SnWO}_4$ se mezcló con BN y se hizo una masa homogénea. Se hicieron pastillas de 2 mm de espesor.

En la Figura 5.27 se muestra el espectro característico del $\beta\text{-SnWO}_4$. Esto también consiste de dos dobletes donde el pequeño doblete que se encuentra alrededor de 0 mm/s corresponde al SnO_2 y un doblete asimétrico intenso que corresponde a la fase $\beta\text{-SnWO}_4$. Los resultados del ajuste se encuentran en la Tabla 5.5.

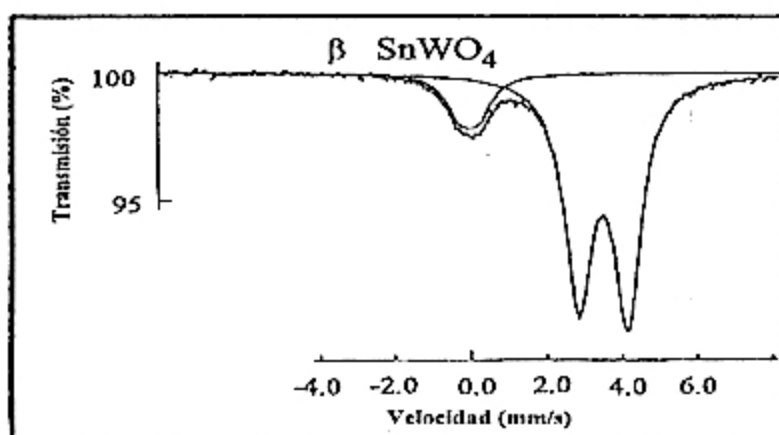


Figura 5.27 Espectro ^{119}Sn Mössbauer del polvo de $\beta\text{-SnWO}_4$ a temperatura ambiente.

Tabla 5.5 Resultados del ajuste de los espectros Mössbauer. Donde el ancho de línea es Γ , la intensidad es I, el desplazamiento isomérico es δ , el desdoblamiento cuadrupolar es ΔE_Q y G-K es el cociente de las intensidades del doblete correspondiente al tungstato estannoso.

muestra	Parámetros para Sn^{4+}				Parámetros para Sn^{2+}			
	Γ (mm/s)	I (%)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	I (%)	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	G-K
	± 0.01	± 1.0	± 0.02	± 0.03	± 1.0	± 0.01	± 0.01	± 0.02
$\beta\text{-SnWO}_4$	0.47	14.0	-0.01	0.49	86.0	3.50	1.30	1.08

El espectro Raman del $\beta\text{-SnWO}_4$ se muestra en la Fig. 5.28. La fase $\beta\text{-SnWO}_4$ tiene picos más resueltos que los de la fase α . Se tiene un pico muy intenso en 955 cm^{-1} . Al ajustar el espectro se pudo identificar 16 picos. Las fases α - y β -tienen espectros Raman muy diferentes.

Los espectros Raman de las muestras sinterizadas a mayores temperaturas que $450\text{ }^\circ\text{C}$ muestran el material se descompone y los picos característicos desaparecen. La apariencia del $\beta\text{-SnWO}_4$ antes y después de sinterizar a $450\text{ }^\circ\text{C}$ es blanco. Mientras que sí se sinteriza a mayores temperaturas que $450\text{ }^\circ\text{C}$, comienza a oscurecerse.

A pesar que los espectros Raman de las fases α y β son muy diferentes (Figs. 5.20 y 5.28), sus respectivos espectros Mössbauer son muy similares. Ambas fase contienen el estaño divalente (Sn^{2+}) rodeado por oxígenos formando un octaedro distorsionado. Como el efecto Mössbauer depende del estaño y sus vecinos, sus espectros son similares. Los espectros Raman depende de la simetría del tungsteno (fonones), y ambas fases son muy diferentes, la fase α

tiene una coordinación octaédrica con el oxígeno mientras que la fase β tiene una coordinación tetraédrica.

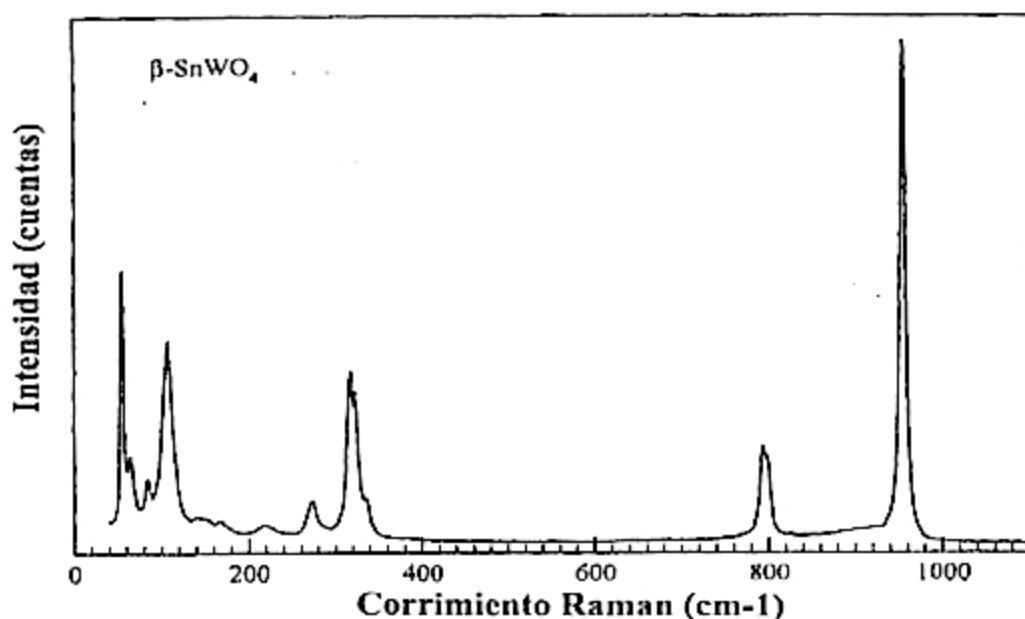


Figura 5.28 Espectro Raman del polvo de β -SnWO₄.

5.3.4 Gas-response characteristics

Para las medidas eléctricas se adhirieron alambres de Pt mediante una pasta conductora de oro (ESL 8835-18) a los electrodos de Au y el calentador de Pt impresas en la alúmina. Se uso una pasta de oro que se sinteriza a bajas temperaturas para evitar que se descomponga el β -SnWO₄. La temperatura de sinterizado de la pasta fue de 450 °C.

. Las películas de la fase β del tungstato estannoso tiene muy baja conductancia (menor de 10^{-10} S a 450 °C), por tanto la corriente fue muy pequeña para medirla. Cuando se calentaba por encima de 450 °C, la fase β se descomponía y la conductancia aumentaba, pero la muestra ya no era β -SnWO₄. La fase metaestable β no es de interés práctico debido a su baja conductancia.

6. DISCUSIÓN

Los resultados más importantes se discutirán a continuación, básicamente las características de las propiedades como sensor de gas de las películas delgadas de α -SnWO₄ y su relación con la estructura. Se discute la asimetría del doblete Mössbauer del tungstato estannoso (fases α y β) y sus propiedades como sensor de gas relacionado con sus parámetros de fabricación.

6.1 Películas delgadas del α -SnWO₄

Los parámetros de fabricación de las películas delgadas influyen en la composición del material. La composición de las películas delgadas de Sn_xWO_y depende de la potencia DC. aplicada al blanco de estaño y la temperatura del sustrato, puesto que la potencia RF. del tungsteno (150 W), la presión de oxígeno (0.5×10^{-3} mbar) y argón (4.5×10^{-3} mbar) se mantuvieron constantes durante la fabricación de las películas delgadas. Para menores potencias DC aplicadas al estaño se obtuvieron menores concentraciones de Sn en la película, debido a que se disminuye la extracción de átomos del blanco de estaño. En el caso de la temperatura del sustrato sucede lo contrario; al aumentar la temperatura del sustrato se obtienen menores concentraciones de Sn en el material, en este caso cuando calentamos el sustrato debido a la presencia de oxígeno en la atmósfera de sputtering no se favorece la reacción entre Sn y W. Es por eso que cuando se sintetiza este material [26, 27] la mezcla SnO y WO₃ se somete a un tratamiento térmico en una ampolla previamente evacuada y sellada .

Las películas delgadas obtenidas son amorfas (Fig. 5.3); después del tratamiento térmico a 400°C estas cristalizan. Las muestras que tienen Sn, excepto SnW6, tienen una evolución de la estructura semejante. El tratamiento térmico a 600°C el material indica la presencia de α -SnWO₄, SnO₂ y WO₃. Las muestras SnW6 y W1 (WO₃) obtenidas son amorfas, el tratamiento térmico a 400°C y 600°C las cristaliza. La muestra SnW1 obtenida presenta una fase mayoritaria de α -SnWO₄ respecto al SnO₂ ó WO₃. Las otras muestras contienen menor cantidad de α -SnWO₄ de acuerdo a la concentración de estaño en el película delgada.

La espectroscopia Mössbauer detecta la presencia de α -SnWO₄ en los materiales "como obtenidos" (Fig. 5.4); solamente SnW6 no presenta esta fase. A diferencia del SnO₂ donde el estaño esta como Sn⁺⁴, en el tungstato de estaño este tiene la forma divalente Sn⁺²; la cantidad de esta fase en la película delgada depende de la

concentración de estaño en la muestra. El tratamiento térmico a 400°C produce la cristalización del tungstato de estaño (II) y SnO₂. La cantidad de SnO₂ en el material se incrementa después del tratamiento térmico. La desaparición del doblete del α -SnWO₄ después del tratamiento térmico a 600°C nos indica que el tungstato de estaño(II) se descompone. Los resultados obtenidos por difracción de rayos x y la espectroscopia Mössbauer son complementarios y de mucha utilidad para caracterizar las películas delgadas que contienen estaño.

Las imágenes obtenidas por SEM y AFM corroboran la presencia de dos fases en las muestras que con presencia de estaño. El tamaño de grano de las muestras obtenidas están entre 100 y 200 nm. La formación de los granos bien definidos se producen cuando la muestra tiene estaño mayor que 0.27 (razón Sn/W). La muestra con menores proporciones de estaño (SnW6) presenta una superficie lisa y los granos no están muy bien definidos. La superficie de la película delgada de óxido de tungsteno (W1) presenta granos muy pequeños y es bastante uniforme y regular.

Las propiedades como sensor de gas de las películas delgadas de Sn_xWO_y son muy diferentes a las de SnO₂ y WO₃. Un estudio de la respuesta a gases de un gran grupo de óxidos semiconductores fue dado por Moseley et. al. [16]. Este estudio muestra que los materiales y su respuesta a gases se pueden clasificar en términos de los modelos propuestos para la operación del sensor. También se describe [49, 50] una inusual doble respuesta de la conductancia de algunos óxidos semiconductores (se denomina transición entre el comportamiento tipo n y tipo p). Sin embargo, el tungstato de estaño falta en este estudio y no se encontró publicación alguna sobre las propiedades como sensor de gas del α -SnWO₄.

Las propiedades de la respuesta a gases de las películas delgadas de α -SnWO₄ presentan un inusual doble comportamiento ante la presencia CO y NO. En su estructura el estaño está presente como Sn²⁺ el cual puede transferir electrones entre los iones Sn²⁺ de la red y adsorbatos superficiales sin intercambio electrónico entre el sólido y la superficie. La descomposición del α -SnWO₄ en SnO₂ y WO₃ restringen la temperatura de operación del material hasta 400°C. En general, el rol del mecanismo de adsorción/desorción y el mecanismo de los defectos superficiales para explicar el comportamiento de los sensores de gas está en un estado de controversia. Básicamente hay solo interpretaciones cualitativas del fenómeno.

El CO actúa como un gas reductor incrementando la conductancia de un semiconductor tipo n. Sin embargo, a temperaturas debajo de 250 °C el CO actúa como un gas oxidante disminuyendo la conductancia (Fig. 5.10) de la película delgada SnW1 (α -SnWO₄). A temperaturas mayores se comporta como un semiconductor tipo n, la conductividad aumenta cuando ingresa CO a la cámara y regresa a su valor inicial cuando se retira el mismo. Este comportamiento especial ocurre también para SnW2 y SnW3, la temperatura a la que ocurre el cambio es

alrededor de 230°C (Fig. 5.10). Mientras que las otras muestras SnW4 (Fig. 5.11), SnW5, SnW6 y W1 no presentan este doble comportamiento ante la presencia de CO en la atmósfera a diferentes temperaturas de operación.

Este inusual comportamiento persiste a diferentes concentraciones de CO en la atmósfera de estudio. A la temperatura de operación de 200°C, la variación de conductividad SnW1 (Fig. 4.27), SnW2 y SnW3 disminuye siguiendo la concentración de CO en la atmósfera, para 350 ppm de CO se satura la señal, inclusive existe un pequeño aumento de la conductividad. Para concentraciones menores que 10 ppm de CO desaparece este inusual comportamiento. Cuando la temperatura de operación es 300°C el material se comporta como un típico semiconductor tipo n, la variación de la conductividad aumenta al aumentar la concentración de CO en la cámara

Para el caso de la respuesta a NO sucede un fenómeno similar; comúnmente el NO actúa como un gas oxidante incrementando la conductancia de un semiconductor tipo n. Sin embargo, en nuestro caso a concentraciones menores que 5 ppm (Fig. 5.14), el NO actúa como un gas reductor disminuyendo la conductancia de la película delgada. Este comportamiento es similar para SnW2, SnW3, SnW4, SnW5 y SnW6. Solamente la película delgada de óxido de tungsteno puro no presenta este especial comportamiento a pequeñas concentraciones de NO. Este comportamiento es independiente de la temperatura de operación

6.2 Película gruesa de tungstato estannoso

Los resultados más importantes del tungstato estannoso se divide en dos secciones. La primera se refiere a los resultados Mössbauer obtenidos de la asimetría del doblete de las fases α y β del tungstato estannoso. Este es probablemente debido al efecto Goldanskii-Karyagin [46, 47]. Seguidamente se discute las propiedades como sensor de gas relacionadas a los parámetros de fabricación de los polvos.

6.2.1 Resultados Mössbauer de las fase α y β -SnWO₄

La asimetría del doblete α -SnWO₄ Mössbauer observado (Fig. 5.18 y 5.19) no se debe a efectos de textura debido a que se midió en las tres direcciones de un cubo. Los respectivos espectros Mössbauer obtenidos colocando el cubo en las 3 direcciones (x, y, z) muestran el mismo comportamiento. Esta asimetría del doblete se debe a que el factor f para que se produzca emisión o absorción resonante sin efecto de retroceso es anisotrópica, esto se conoce como efecto Goldanskii-Karyagin [46, 47]. El desdoblamiento cuadrupolar del espectro se debe a que los oxígenos forman un octaedro distorsionado alrededor del estaño

en ambas fases del tungstato estannoso produciendo un gradiente de campo eléctrico que interacciona con el momento cuadrupolar nuclear del Sn (Fig. 6.1). El factor f viene dado por:

$$f(\theta, \varphi) = \exp\left(-k^2 \left[\langle r_x^2 \rangle \cos^2 \varphi + \langle r_y^2 \rangle \sin^2 \varphi \right] \sin^2 \theta + \langle r_z^2 \rangle \cos^2 \theta \right) \quad (6.1)$$

donde k es el vector de onda del fotón γ . Es necesario conocer el cuadrado del desplazamiento medio del estaño a lo largo de los ejes. El fotón incidente forma un ángulo θ y φ con la dirección del gradiente de campo eléctrico. Jeitschko y Sleight reportaron los coeficientes anisotrópicos del factor de estructura β_{ij} de las fases α - y β -SnWO₄ [46, 47]. A partir de estos parámetros se puede determinar la matriz de desplazamientos medios al cuadrado del estaño (\mathbf{B}). La matriz \mathbf{B} diagonalizada nos da directamente $\langle r_x^2 \rangle$, $\langle r_y^2 \rangle$ y $\langle r_z^2 \rangle$ en ese nuevo sistema coordenado. La matriz \mathbf{B} de la fase α se diagonalizó realizando una rotación alrededor del eje z , en esta nueva coordenada el par libre del Sn se encuentra en la dirección de z . Ese par libre es el causante de la distorsión del octaedro (Fig. 6.1(a)). Análogamente para la fase β se diagonaliza su matriz \mathbf{B} haciendo una rotación alrededor de la dirección [111], nuevamente el causante de la distorsión del octaedro es el par libre de Sn que se encuentra a lo largo de la nueva dirección z' ([111]) (Fig. 6.1 (b)). La fórmula general para determinar el cociente entre las intensidades de los picos del doblete para un gradiente de campo eléctrico no simétrico es:

$$\frac{I_1}{I_2} = \frac{\iint P_1(\theta, \varphi) h(\theta) f(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi}{\iint P_2(\theta, \varphi) h(\theta) f(\theta, \varphi) \sin \theta d\theta d\varphi} \quad (6.2)$$

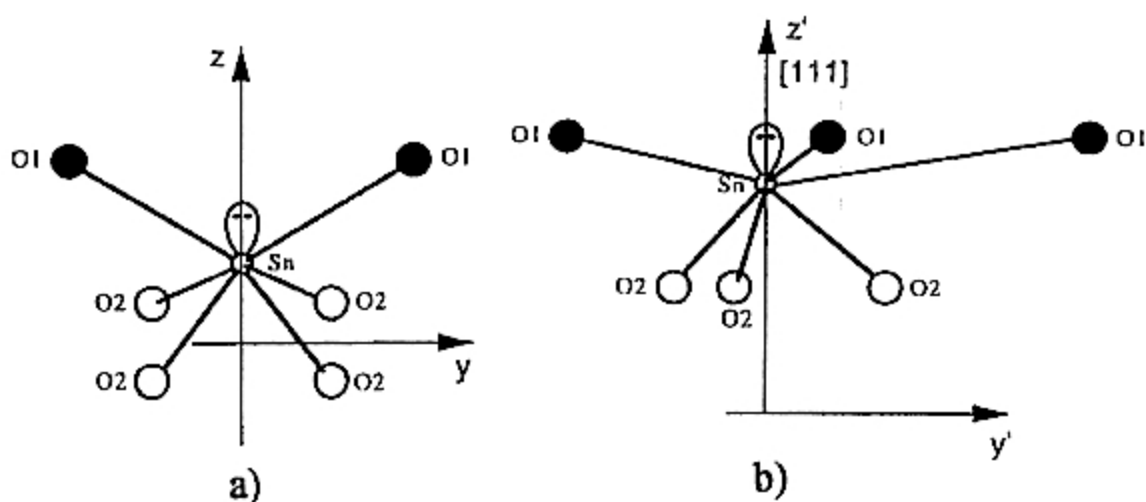


Figura 6.1 Los oxígenos vecinos alrededor del Sn forman un octaedro distorsionado debido al par libre del Sn en el (a) α -SnWO₄ y (b) β -SnWO₄.

donde $h(\theta) = 1$ (asumiendo que no hay textura). $P_1(\theta, \varphi)$ y $P_2(\theta, \varphi)$ representa la dependencia angular de las probabilidades de absorción para las transiciones $(\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}) \rightarrow (\frac{3}{2}, \pm\frac{3}{2})$ y $(\frac{1}{2}, \pm\frac{1}{2}) \rightarrow (\frac{3}{2}, \pm\frac{1}{2})$, respectivamente.

Las transiciones de probabilidad para un cristal aleatoriamente orientado viene dado por:

$$P_1(\theta, \varphi) = 4\sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} + (3\cos^2 \theta - 1 + \eta\sin^2 \theta \cos 2\varphi) \quad (6.3)$$

$$P_2(\theta, \varphi) = 4\sqrt{1 + \frac{\eta^2}{3}} + (3\cos^2 \theta - 1 + \eta\sin^2 \theta \cos 2\varphi)$$

El cociente I_1/I_2 para diferentes parámetros de asimetría se puede calcular integrando numéricamente la Ec. (6.2), utilizando las ecuaciones (6.3) y (6.1). En las Tablas 5.4 y 5.5 se tiene el parámetro G-K que es igual al cociente I_1/I_2 . El resultado experimental obtenido para la fase α -SnWO₄ es de 1.08(2), el cual comparado con los valores calculados están en el rango de 1.06 - 1.14, lo cual nos da un parámetro de asimetría η esta entre 0.5 y 1.0. Para el cálculo del cociente I_1/I_2 del doblete correspondiente al β -SnWO₄, debido a que el Sn tiene una simetría cilíndrica alrededor del eje z' , entonces el parámetro de asimetría η es cero. El valor de I_1/I_2 calculado es igual a 1.098 concuerda bastante bien con el valor experimental 1.08(2) (Tablas 5.4 y 5.5).

Los electrones 5s del Sn toman parte en el enlace. La interacción cuadrupolar eléctrica para sistemas covalentes del Sn se debe básicamente al desbalance en la población de los orbitales p y la densidad electrónica de los átomos o iones vecinos se puede ignorar. El desdoblamiento cuadrupolar para el Sn ha sido expresado empíricamente mediante la siguiente expresión [51]

$$\Delta E_Q \approx -(-4.0) \left[n_z - \frac{1}{2}(n_x + n_y) \right] \text{mm/s} \quad (6.4)$$

donde n_x , n_y y n_z son las diferentes poblaciones electrónicas de los diferentes orbitales p.

El corrimiento isomérico depende de la densidad electrónica en el núcleo. Flinn [52] sugirió la siguiente fórmula para el corrimiento isomérico para del Sn cuando el absorbente y la fuente están a una temperatura de 77 K.

$$\delta(\text{vs BaSnO}_3) \approx [3.01n_s - 0.20n_s^2 - 0.17n_s n_p - 0.38] \text{mm/s} \quad (6.5)$$

donde n_s y n_p son las poblaciones electrónicas 5s y 5p. En nuestro caso el corrimiento isomérico es referido al CaSnO₃ con el absorbente y la fuente a temperatura ambiente. Asumiendo la misma temperatura de Debye para los óxidos involucrados, esta fórmula también se puede usar a temperatura ambiente. En nuestro caso $n_s + n_p = 2$, y $n_p = (n_x + n_y) + n_z$. Como tenemos cuatro ecuaciones con 4 variables se puede determinar n_s , n_p , $(n_x + n_y)$ y n_z . Los

resultados para el α -SnWO₄ fueron: $n_x = 1.45$, $n_p = 0.55$, $(n_x + n_y) = 0.17$ y $n_z = 0.38$, esto concuerda con la dirección que se asumió para el par libre del Sn, como se muestra en la Fig. 6.1(a). Análogamente las poblaciones de ocupación de los electrones 5s y 5p se pueden obtener para el β -SnWO₄. Como la fase β tiene simetría cilíndrica, entonces $n_x = n_y$. Los resultados que se obtuvieron son: $n_s = 1.48$, $n_p = 0.52$, $n_x = n_y = 0.065$ y $n_z = 0.39$. Nuevamente la dirección del par libre del Sn asumido concuerda con los resultados obtenidos (ver Fig. 6.1(b)).

6.2.4 Propiedades como sensor de gas del tungstato estannoso

Se encontró que las propiedades como sensor de gas de las películas gruesas del α -SnWO₄ son sensibles a los parámetros de fabricación del polvo. A pesar que los difractogramas de las muestras obtenidas de la fusión en vacío y en una atmósfera de argón son aproximadamente las mismas, las micrografías SEM revelan una gran diferencia de la forma de los granos. Estas diferencias refleja en las diferentes características eléctricas de respuesta a los gases de estas películas preparadas a partir de dichos polvos. Al película gruesa obtenida a partir de polvo fusionado en vacío tiene una mayor respuesta.

Las propiedades de las películas son muy sensibles al proceso de sinterizado usado para obtener las muestras, debido a que la descomposición de la fase α -SnWO₄ en SnO₂ y WO₃ comienza a temperaturas de sinterizado por encima de 550 °C. La temperatura óptima para el sinterizado se encontró que es 550 °C.

Se estudió la respuesta eléctrica de las películas a diferentes concentraciones de H₂S, H₂, CO, SO₂ y CH₄ en aire sintético y temperaturas entre 150 °C y 500°C. Las películas son insensibles a CH₄, SO₂ y CO en ese rango de temperatura, pero muy sensible al bajas concentraciones de H₂S entre 150 °C y 300 °C. La sensibilidad al H₂ es intermedio. La temperatura óptima de operación para sensor H₂S en aire se determinó que es 300 °C. Utilizando algunos catalizadores, como la plata, es posible incrementar la sensibilidad de las películas para monitorear sulfuros volátiles, como el H₂S y mercaptanos, en el rango de ppb, en el que se encuentran en el ambiente.

La fase β del tungstato estannoso tiene una conductancia muy baja y comienza a descomponerse a temperaturas mayores que 450 °C. No es de interés práctico debido a su baja conductancia y poca estabilidad.

7. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

7.1 Conclusiones

- * Películas delgadas de α -SnWO₄ fueron producidas por magnetrón co-sputtering reactivo del Sn y W, en el modo DC y RF, respectivamente, y la técnica de "screen-printing" fue utilizada para obtener películas "gruesas" de las fases α - y β - del SnWO₄.
- * Los polvos de α -SnWO₄ fueron obtenidos luego de un tratamiento térmico de una mezcla equimolar del SnO y WO₃ en una ampolla de cuarzo sellada al vacío y en una atmósfera de argón a 600 °C por 15 h. La fase β se obtuvo por un enfriamiento rápido a temperatura ambiente de la mezcla sellada al vacío, luego del tratamiento térmico a 800 °C por 15 h.
- * A partir de los datos computados de las constantes ópticas espectral de n y k se obtuvo que el α -SnWO₄ es un semiconductor extrínseco con un ancho de banda prohibida igual a 3.05 eV, que corresponde a transiciones directas permitidas.
- * Películas delgadas de tungstato estannoso, en cualquiera de las obtenidas presenta varias fases o únicamente el α -SnWO₄, son semiconductores y son químicamente activos a gases en el ambiente atmosférico. La conductancia de la película delgada de α -SnWO₄ en aire a temperatura ambiente es dos ordenes de magnitud mayor que una película de WO₃. A mayores temperaturas, cercanas a 400 °C, la conductancia de películas de Sn_xWO_y no son muy diferentes entre ellas. Esto significa que el comportamiento de la conductancia con la temperatura es muy diferente entre las películas de α -SnWO₄ y WO₃.
- * El presente estudio demuestra que la Espectroscopia Mössbauer es una buena herramienta para estudiar semiconductores cuya conductancia varía ante la presencia de ciertos gases basados en óxidos de estaño y podría ayudar a entender la interacción gas/superficie. La presencia de Sn en los dos estados de valencia Sn²⁺ y Sn⁴⁺ en la superficie de estos óxidos puede tener consecuencias importantes en sus propiedades eléctricas ante la presencia de ciertos gases, como el CO. Se encontró grandes diferencias de la respuesta eléctrica a gases entre películas delgadas y gruesas de α -SnWO₄ con similares difractogramas de rayos x, pero cuyos espectros Mössbauer son muy diferentes.

- * Por medio de la espectroscopia Mössbauer en ambas fases del tungstato estannoso (fases α - y β -) se determinó que el estado de valencia del Sn es 2+. Los dobletes correspondientes a ambas fases mostraron una asimetría debido al efecto Goldanskii-Karyagin.
- * La espectroscopia Mössbauer nos da información acerca del entorno del Sn y la espectroscopia Raman nos da una información local relacionada con los fonones ópticos en la estructura cristalina. Ambas técnicas, juntamente con difracción de rayos x son técnicas muy útiles para caracterizar estos compuestos.
- * La respuesta eléctrica de las películas delgadas de α -SnWO₄ al CO y NO en aire sintético mostró un comportamiento inusual. El CO se comporta como un gas reductor, aumenta la conductancia a temperaturas mayores que 250 °C. Sin embargo, a temperaturas debajo de la temperatura de transición (250 °C), y dependiendo de la presión parcial del CO, el CO actúa como un gas oxidante disminuyendo la conductancia del mismo.
- * La película gruesa obtenida del polvo de α -SnWO₄ obtenido por la fusión en vacío tiene una mejor respuesta eléctrica a gases que las obtenidas en una atmósfera de argón. La temperatura de sinterizado de las películas gruesas también afecta su sensibilidad a gases, la temperatura óptima de sinterizado se determinó que es de 550 °C. La película gruesa de α -SnWO₄ obtenido a partir del polvo fusionado en vacío tiene una buena sensibilidad y selectividad a bajas concentraciones de H₂S a temperaturas entre 150 °C y 300 °C. La temperatura óptima de operación para detectar bajas concentraciones (ppm) de H₂S es de 300 °C.
- * Las películas gruesas de la fase metastable β tiene una conductancia muy baja, por esa razón no se puede estudiar su respuesta eléctrica ante la presencia de diferentes gases. La fase β - comienza a des-componerse cuando se somete a una temperatura mayor de 450 °C.

7.2 Sugerencias para trabajos futuros

Antes del presente estudio no se conocía nada acerca de las propiedades eléctricas del tungstato estannoso ante la presencia de diferentes gases. Algunos pasos se han dado para la caracterización física de este material, así, como se estudio la respuesta eléctrica ante la presencia de diferentes gases en la atmósfera. Sin embargo adicionales estudios teóricos y experimentales necesita realizarse.

A continuación damos algunas sugerencias para investigaciones futuras en estos materiales:

- * Algunos óxidos que son interesantes por que tienen aplicaciones como sensores de gas, ejem. WO_3 , SnO_2 , TiO_2 , etc., son materiales electrocrómicos. Una natural continuación del presente trabajo puede ser estudiar si este material es electrocrómico.
- * La inusual doble respuesta eléctrica de algunos materiales a ciertos gases, aún no esta bien entendido, experimentos *in situ* necesitan realizarse, ejem., se puede realizar espectroscopia Mössbauer e infrarroja cuando el gas interactua con la superficie.
- * Las películas gruesas de $\alpha\text{-SnWO}_4$ son sensibles al H_2S . Se necesita investigar, si usando catalizadores como la plata en la superficie de la película es posible incrementar la sensibilidad a muy bajos niveles de contaminación de H_2S y mercaptanos (rango ppb) en el aire.

REFERENCIAS

1. Moseley, P.T., y Tofield, B.C., (eds), (1987), *Solid State Gas Sensors*, OP Publishing, Bristol, UK.
2. Madou, M.J., y Morrison, S.R., (1989), *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, San Diego, USA.
3. Sberveglieri, G., (ed.), (1992), *Gas Sensors*, Kluwer, Dordrecht.
4. Göpel, W., Hesse, J., y Zemel, J.N., (eds), (1991), *Sensors: A Comprehensive Survey*, Vol 2 (Chemical and Biochemical Sensors, Part I), WCH, Weinheim.
5. Yamazoe, N., (1992), *Sensors and Actuators B* 6 : 9.
6. Kocache, R., (1994), *Sensor Review* 14 (1) : 8.
7. Lundström, I., Shivaraman, S., Svensson, C., y Lundkvist, L., (1975), *Appl. Phys. Lett.* 26 : 55.
8. Brattain, W.H., y Barden, J., (1953), *Bell. System Tech. J.* 32 : 1.
9. Seiyama, N., Kato, A., Fujiishi, K., y Nagatami, M., (1962), *Anal. Chem.* 34 : 1502.
10. Taguchi, N., (1962) Japanese Patent, 45-38200.
11. Romppanen, P., (1988), *Electrical Studies on the Response Characteristics of Tin Dioxide-Based Semiconductor Gas Sensors*, Acta Univ. Oul. C 47, Oulu, Finland.
12. Heiland, G., (1985), *Sensors and Actuators* 2 : 343.
13. Lantto, V., (1992), *Semiconductor Gas Sensors Based on SnO₂ Thick Films*, in Ref. 3, pp. 117-167.
14. Watson, J., y Yates, R.A., (1985), *Electronic Engineering* 57 (701) : 47.
15. Ishihara, T., Kometani, K., Hashida, M., y Takita, Y., (1990), *Chem. Lett.* 1163.
16. Moseley, P.T., Stoneham, A.M., y Williams, D.E., (1991), *Oxide Semiconductors: Patterns of Gas Response Behaviour According to Material Type*, in *Techniques and Mechanisms in Gas Sensing*, Moseley, P.T., Norris, J.O.W., and Williams, D.E., (eds), Adam Hilger, Bristol, pp. 108-138.
17. Sberveglieri, G., (1995), *Sensors and Actuators B* 23: 103.
18. Moseley, P.T., (1992), *Sensors and Actuators B* 6 : 149.
19. Morrison, S.R., (1982), *Sensors and Actuators* 2 : 329.
20. Lantto, V., y Romppainen, P., (1988), *J. Electrochem. Soc.* 135 : 2550.
21. Di Natale, C., Davide, F.A.M., D'Amico, A., Sberveglieri, G., Nelli, P., Faglia, G., y Perego, C., (1995), *Sensors and Actuators B* 24-25 : 801.
22. Shen, Y.-S., y Zhang, T.-S., (1993), *Sensors and Actuators B* 12 : 5.

23. Enoki, H., Nakayawa, T., y Echigoya, J., (1992), *phys. stat. sol. (a)* **129** : 181.
24. MacKenzie, K.J.D., Cardile, C.M., y Meinhold, R.H., (1991), *J. Phys. Chem. Solids* **52** : 969.
25. Sberveglieri, G., Perego, C., Parmigiani, F., Dinelli, G., y Quattroni, G., (1994), *Sensors and Actuators B* **20** : 163.
26. Jeitschko, W., y Sleight, A.W., (1972), *Acta Cryst. B* **28** : 3174.
27. Jeitschko, W., y Sleight, A.W., (1974), *Acta Cryst. B* **30** : 2088.
28. Tamaki, J., Fujii, T., Fujimori, K., Miura, N., y Yamazoe, N., (1995), *Sensors and Actuators B* **24-25** : 396.
29. Willis, B.T.M., y Pryor, A.W., (1975), *Thermal Vibrations in Crystallography*, Cambridge University Press, Cambridge.
30. Vossen, J.L., y Kern, W., (eds), (1978), *Thin Film Processes*, Academic Press, Orlando.
31. Ohring, M., (1992), *The Materials Science of Thin Films*, Academic Press, San Diego.
32. Maissel, L.I., y Glang, R., (eds), (1970), *Handbook of Thin Film Technology*, McGraw-Hill, New York.
33. Haskard, M.R., (1988), *Thick-Film Hybrids*, Prentice Hall, Sydney.
34. Mössbauer, R.L., (1958), *Z. Physik* **151** : 124.
35. Greenwood, N.N., and Gibb, T.C., (1971), *Mössbauer Spectroscopy*, Chapman and Hall Ltd., London, UK.
36. Goldanskii, V.I., and Herber, R.H., (eds), (1968), *Chemical Applications of Mössbauer Spectroscopy*, Academic Press, New York.
37. Gancedo, J.R., Gracia, M., and Marco, J.F., (1991), *Hyp. Int.* **66** : 83.
38. Gancedo, J.R., and Gracia, M., (1986), *Hyp. Int.* **29** : 1097.
39. Loudon, R., (1964), *Advan. Phys.* **13** : 423.
40. Romppainen, P., and Lantto, V., (1987), *Design and Construction of an Experimental Set-up for Semiconductor Gas Sensor Studies*, Rep. S93, Department of Electrical Engineering, University of Oulu, Oulu, Finland.
41. Zheng, S.-Y., Andersson-Fäldt, A.M., Stjerna, B., and Granqvist, C.G., (1993), *Appl. Opt.* **32** : 6303.
42. Ericsson, T., and Wäppling, R., (1976), *J. de Physique* **37** : C6-719.
43. Jernberg, P., and Sundqvist, T., (1983), Uppsala University, Department of Physics, Report No. UUIP-1090.
44. Stjerna, B., Granqvist, C.G., Seidel, A., and Häggström, L., (1990), *J. Appl. Phys.* **68** : 6241.
45. Ballard, J.G., and Birchall, T., (1975), *Can. J. Chem.* **53** : 3371.
46. Karyagin, S.V., (1963), *Dokl. Akad. Nauk. SSSR* **148** : 1102.
47. Goldanskii, V.I., Makarov, E.F., and Khar'pov, V.V., (1963), *Phys. Lett.* **3** : 344.
48. Rantala, T.S., Lantto, V., and Rantala, T.T., (1996), *J. Appl. Phys.* **79** : 9206.

49. Torvela, H., Pijolat, C., and Lalauze, R., (1991), *Sensors and Actuators B* **4** : 445.
50. Williams, G., and Coles, G.S.V., (1995), *Sensors and Actuators B* **24-25** : 469.
51. Parish, R.V., (1984), in *Mössbauer Spectroscopy Applied to Inorganic Chemistry*, G.J. Long, (ed.), Vol. 1, Plenum Press.
52. Flinn, P.A., (1978), in *Mössbauer Isomer Shift*, G.K. Shenoy and F.W. Wagner, (eds), North-Holland, p. 593.