

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS



**“ESTUDIO DE LAS PROPIEDADES COMO SENSOR DE
GAS DEL α -SnWO₄”**

TESIS

PARA OPTAR EL GRADO DE MAESTRIA EN CIENCIAS

JOSE LUIS SOLIS VELIZ

LIMA - PERU

1995

PREFACIO

El presente trabajo viene a constituirse dentro de la línea de la Ciencia de los Materiales a fin de producir nuevos materiales en forma de película delgada que puedan tener un uso potencial para la detección de gases tóxicos.

Ante la necesidad de controlar el ambiente que nos rodea, ya sea por consideraciones de seguridad y/o ecológicos, se hace imperativo el desarrollo de dispositivos que permitan el control de la contaminación ambiental. Esto nos motivó a plantear un programa de trabajo dentro de esta línea de investigación, a fin de estudiar nuevos materiales útiles para este fin.

El presente trabajo fue desarrollado en el Laboratorio de Películas delgadas de la Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, donde se hizo la caracterización del material con la Espectroscopía Mössbauer de Electrones de Conversión (CEMS). En el Laboratorio de Filmes Finos del Instituto de Física de la Universidade Federal Rio Grande do Sul, Brasil, se obtuvieron las películas delgadas y en el Laboratorio de Microelectrónica de la Universidad de Oulu, Finlandia, se estudiaron las propiedades como sensor de gas del material, así como otras caracterizaciones.

Los resultados del presente trabajo fueron presentados en:

J.L. Solis, V. Golovanov, V. Lantto y S. Leppavouri, "A study of dual response to carbon monoxide of CdS and α -SnWO₄ thin films", 16th Nordic Semiconductor Meeting, 12 - 15 de Junio de 1994, Laugarvatn, Islandia, pág. 88.

J.L. Solis y V. Lantto, "A study of gas sensing properties of sputtered α -SnWO₄ thin film", Technical Digest of the Fifth International Meeting on Chemical Sensors, 11 - 14 de Julio de 1994, Roma, Italia, Vol. II, pág. 752-755.

RESUMEN

En este trabajo se obtuvieron películas delgadas de tungstato de estaño(II) mediante la técnica del "sputtering" reactivo. El proceso de deposición se efectuó mediante el "sputtering" simultáneo (co-sputtering) de dos blancos (targets), uno de tungsteno y otro de estaño, en una atmósfera de 11% O₂ / Ar. Para el primer caso se empleó un potencial r.f. y para el segundo caso un potencial d.c. Las películas obtenidas fueron amorfas. Estas fueron cristalizadas térmicamente usando atmósfera reducida, llevando las muestras a temperaturas de 400 °C y 600 °C durante 4 horas. La película delgada obtenida aplicando 150 W de potencia a cada "target" adopta una estructura policristalina con una estructura correspondiente al α -SnWO₄ después de un tratamiento térmico a 400 °C.

Las películas fueron caracterizadas en sus propiedades estructurales y su composición mediante Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS), Espectroscopía Mössbauer de Electrones de Conversión (CEMS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM y EDS) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM). Los resultados de XRD, CEMS, RBS y EDS indican la presencia Sn²⁺ y Sn⁴⁺ en las muestras, y además que las fases predominantes en ellas son SnO₂ y α -SnWO₄. Los parámetros hiperfinos de esta última fase se han determinado, no existiendo aún estos datos en la literatura actual.

Se estudió el comportamiento eléctrico de las muestras, sometiéndolo a diferentes atmósferas: mezcla de aire sintético (80% N₂ y 20% O₂) con CO y aire sintético con NO. Se observó un efecto poco común en la interacción CO-película y NO-película. Usualmente, el CO actúa como un gas reductor incrementando la conductancia de un semiconductor tipo n. Sin embargo en este trabajo, a temperaturas debajo de 250 °C, CO actúa como un gas oxidante disminuyendo la conductancia de la película. A temperaturas sobre los 250 °C el CO actúa como gas reductor, tal como usualmente se espera. Este doble comportamiento depende de la composición del material. Si la relación Sn/W es menor de 0.4 no se presenta este doble comportamiento como reductor y oxidante del CO. Efectos similares se observaron también para el NO.

INDICE

PREFACIO

RESUMEN

1. INTRODUCCION	1
1.1 ANTECEDENTES	3
1.2 OBJETIVOS DE LA TESIS	4
2. SENSORES DE GAS	6
3. OBTENCION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS	
DELGADAS	16
3.1 OBTENCION DE LAS PELICULAS DELGADAS	16
3.2 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL	20
3.2.1 DIFRACCION DE RAYOS X	20
3.2.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELECTRONES DE CONVERSION (CEMS)	21
3.2.3 ESPECTROSCOPIA DE RETRODISPERSION DE RUTHERFORD (RBS)	28
3.2.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEMY EDS)	31
3.2.5 MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA (AFM)	34
3.3 EXPOSICION A GASES DE LAS PELICULAS DELGADAS	35
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	39
4.1 CONDICIONES DE FABRICACION	39
4.2 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y MORFOLOGICA	41
4.2.1 DIFRACCION DE RAYOS X Y ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELECTRONES DE CONVERSION (CEMS)	41

4.2.2 ESPECTROSCOPIA DE RETRODISPERSION DE RUTHERFORD (RBS) Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM Y EDS)	54
4.2.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA (AFM)	60
4.3 PROPIEDADES COMO SENSOR DE GAS	63
5. DISCUSION	71
5.1 COMPOSICION Y ESTRUCTURA DE LAS PELICULAS DELGADAS	71
5.3 EXPOSICION A GASES	73
6. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	76
6.1 CONCLUSIONES	76
6.2 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	78
REFERENCIAS	80

1. INTRODUCCION

La necesidad de dispositivos destinados a controlar atmósferas que puedan contener gases tóxicos o potencialmente inflamables ha aumentado en los últimos años. Sus aplicaciones varían desde instrumentos industriales hasta alarmas domésticas para prevenir incendios. Dentro de la gama de necesidades de este tipo de mediciones podemos destacar:

- La vigilancia de gases residuales.
- El control de la contaminación del medio ambiente producido por las fábricas.
- El control de los procesos de combustión en grandes hornos y acerías.
- La vigilancia de fugas de gases en los procesos industriales que puede poner en peligro el medio ambiente y el personal.
- La optimización de la mezcla aire/combustible en motores de combustión.

Un factor importante para todas estas aplicaciones es el sensor de gas. Existen muchos mecanismos de detección aplicables, a continuación se hace una revisión de los diferentes tipos de sensores de gas más usuales y su modo de funcionamiento [6, 16, 22]:

1. **Absorción de gas:** Una especie gaseosa es absorbida irreversiblemente por un compuesto. Una reacción química que produce una variación de alguna propiedad física del material, tal como el color. Este método de análisis involucra tituladores de papel, tubos detectores y burbujeadores.
2. **Fotofísico:** La espectrofotometría infrarroja identifica especies moleculares. Esta técnica radica en que las moléculas absorben la radiación infrarroja a longitud de onda característica de la estructura de la molécula. Los métodos ópticos son técnicas de las más antiguas para sensar gases. Actualmente, la fibra óptica ha dado un nuevo impulso a este tipo de sensores.
3. **Catalítico:** Los gases reaccionan sobre un filamento catalítico mediante una reacción exotérmica. El aumento de la temperatura resultante produce una

variación de la resistencia del filamento. Un elemento típico consiste de un espiral de alambre delgado de platino encapsulado en una esferilla de baja porosidad de un óxido refractario ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) con una capa superficial de un metal noble catalizador.

4. **Principios electroquímicos:** Los gases reaccionan en los electrodos y producen corrientes eléctricas. La zirconia ($\text{Y}_2\text{O}_3 : \text{ZrO}_2$) es un sensor de oxígeno que usa este principio y se usa en la mayoría de los autos que tiene inyección automática de combustible.
5. **Electrodos selectivos:** A través de los cuales se establece un potencial cuando el gas queda expuesto a la superficie del electrodo húmedo.
6. **Microequilibrio:** Los gases adsorbidos sobre un cristal piezoeléctrico, produce la variación del peso resultante y origina un desplazamiento de la frecuencia con respecto a la fundamental. El sensor de onda superficial acústica (SAW siglas en inglés) usa este principio, se están investigando con materiales piezoeléctricos tales como LiNbO_3 , LiTaO_3 , $\text{Bi}_{12}\text{GeO}_{20}$ y ZnO .
7. **Transistores de efecto de campo:** Pueden relacionarse estrechamente con varios métodos mencionados aquí mencionados, pero fueron posibles por la tecnología del silicio y quedan tipificados como dispositivos ISFETs, ENFETs y CHEMFETs.
8. **Semiconductores:** Una acción reversible del gas en la superficie semiconductor da como resultado la variación de su conductividad. El SnO_2 es el más usado como material sensible en este tipo de sensores, pero hay otros semiconductores como ZnO , WO_3 , Fe_2O_3 , In_2O_3 , MoO_3 , etc. Tecnologías de películas delgadas y gruesas (*thick film*), así como tecnologías de cerámicos se usan para fabricar estos sensores.

El sensor de gas que consiste de un semiconductor entre dos electrodos metálicos y que responde al cambio de la composición de la atmósfera que los

rodea con un cambio en la conductancia. Este sensor se denomina sensor de gas semiconductor (Fig. 1.1). Este tipo de sensor es barato, pequeño y fácil de usar, de aquí en adelante nos ocuparemos solamente de este tipo de sensor de gas.

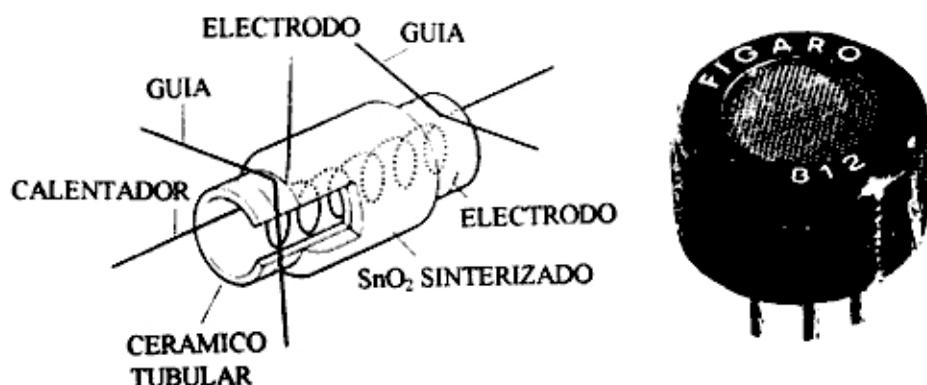


Figura 1.1 Configuración y fotografía del sensor semiconductor de gas de Figaro Engineering Inc. (TGS) [22].

1.1 ANTECEDENTES

Desde el trabajo de Brattain y Bardeen reportado en 1952 [26], es muy conocido que la conductancia de un semiconductor es sensible a la adsorción de gases presentes en la atmósfera que lo rodea. En 1962, Seiyama et. al. [32, 33] reportó la posibilidad de usar una película delgada de ZnO como detector de hidrocarburos en un cromatógrafo de gases. El mismo año Naoyoshi Taguchi fundó su compañía, Figaro Engineering Inc., para producir sensores baratos para alarmas de gas, que satisfizo una necesidad inmediata debido a que un año antes se produjo la mayor explosión de petróleo líquido en el Japón. Estas primeras versiones de los sensores Taguchi (TGS) se basaron en ZnO. En 1968 Figaro Engineering Inc. introduce una nueva generación de sensores TGS en el cual el material sensible fue básicamente dióxido de estaño (SnO_2). Muchos modelos de los sensores TGS han aparecido en el mercado y se producen millones de ellos por año [6].

Los sensores de gas semiconductores se usan para propósito de alarmas. El uso en trabajos analíticos está limitado, especialmente debido a su pobre selectividad. Otros problemas son relacionados a su estabilidad y reproducibilidad. A pesar de sus desventajas ellos son objeto de intensas investigaciones en muchos laboratorios de investigación, y su uso se expandirá si sus desventajas se reducen.

En la Universidad Nacional de Ingeniería, en el Laboratorio de Películas Delgadas se comenzó a investigar en sensores de gas desde 1992 [36], en colaboración con la Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil. Se ha diseñado y construido en el laboratorio un equipo para medir las propiedades eléctricas de las películas delgadas expuestas a atmósferas de O_2 y CO_2 [5]. Desde Setiembre de 1993, comenzamos una colaboración con el Laboratorio de Microelectrónica de la Universidad de Oulu, Finlandia, el cual tiene una amplia experiencia en la línea de sensores de gas.

1.2 OBJETIVOS DE LA TESIS

Para mejorar las propiedades del material sensor, tales como la selectividad, sensibilidad, estabilidad y reproducibilidad se puede realizar de diferentes maneras. Continuar estudiando los materiales conocidos adicionándoles dopantes y catalizadores, nuevos modos de operación del sensor o nuevos materiales. El propósito de este trabajo es contribuir con un nuevo material, estudiando las propiedades del material sensor para las aplicaciones de sensor de gas.

En la presente tesis se obtuvo un nuevo material a partir de dos materiales bastantes conocidos como SnO_2 y WO_3 , por medio de magnetron co-sputtering reactivo aplicando voltaje d.c. al estaño y r.f. al tungsteno. Con el fin de estudiar las propiedades eléctricas del material cuando se expone a atmósferas con diferentes concentraciones de gases (CO , NO) en aire sintético seco ($N_2:80\%$, $O_2:20\%$) y varias temperaturas de operación.

La influencia de la concentración relativa de Sn y W en la película delgada, la temperatura de operación y la concentración del gas, en la respuesta a los gases de CO y NO fueron estudiadas.

Creemos que los resultados experimentales obtenidos en este trabajo proveerán elementos valiosos para la explicación el funcionamiento de estos sensores. El doble comportamiento que presenta este nuevo material ayudará a comprender la interacción gas/superficie.

2. SENSORES DE GAS

A continuación daremos algunas pautas del funcionamiento de los sensores de gas semiconductores. La Tabla 2.1 muestra varios óxidos semiconductores cuya conductividad responde al cambio de la composición de la atmósfera que lo rodea. El material sensible se puede obtener [1, 20, 21, 24, 23, 31] como película delgada por técnicas como sputtering, evaporación, rocío pirolítico, sol-gel, etc., película gruesa ("thick") usando técnicas como estampado, sinterizado etc. o como cerámicos.

La Figura 2.1 muestra la representación esquemática de las reacciones en la interface gas/superficie y sus circuitos equivalentes. Estos valores pueden ser determinados empíricamente al monitorear la señal corriente/voltaje. Los valores obtenidos caracterizan contribuciones de la superficie, del sólido, contactos y los bordes de grano.

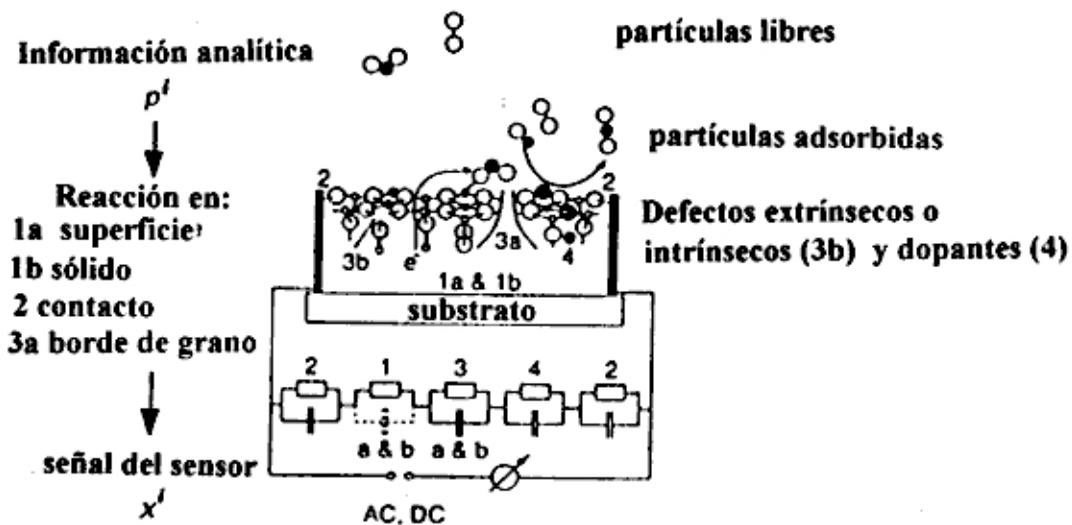


Figura 2.1 Representación esquemática de las reacciones en la interface interacción gas/superficie y el correspondiente circuito equivalente que las describe [11].

Los óxidos metálicos usados como elemento sensible en un sensor de gas semiconductor tiene un ancho de gap típico de aislantes, pero poseen conductancias en el rango de semiconductores. La razón de este comportamiento radica en que son introducidos estados electrónicos cerca del borde de la banda por defectos puntuales de vacancias, átomos intersticiales o sustitucionales. El material más usado, SnO₂, es un semiconductor tipo n debido a su no estequiometría y tiene un ancho de banda de 3.5 eV [28]. Los defectos nativos responsables del comportamiento semiconductor tipo n han sido atribuidos a las vacancias de oxígeno doblemente ionizadas creando niveles donadores de 0.030 - 0.034 eV y 0.14 - 0.15 eV debajo del borde de la banda de conducción [28]. La conductividad puede ser alterada considerablemente por el apropiado dopaje. Dopando con antimonio, por ejemplo, se conoce que incrementa la conductividad, mientras que dopando con aluminio se tiene un efecto opuesto.

Tabla 2.1 Material sensitivo de óxidos metálicos semiconductores de sensores de gas [20, 30]

Material Sensor	Gas Detectado	Semiconductor Tipo
SnO ₂	O ₂ , H ₂ , CO, H ₂ S, CH ₄ , NH ₃ , NO _x	n
WO ₃	CH ₄ , H ₂ , C ₂ H ₄ , NH ₃	n
ZnO	O ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ , CO ₂ , C ₂ H ₄ , NH ₃	n
In ₂ O ₃	O ₂ , CH ₄ , H ₂ , CO ₂ , C ₂ H ₄ , O ₃ , NH ₃	n
Cu ₂ O	O ₂	p
Co ₃ O ₄	CO	p
TiO ₂	O ₂ , H ₂ , C ₂ H ₄ , NH ₃	n
Ta ₂ O ₅	H ₂ , CO ₂ , C ₂ H ₄ , NH ₃	n
MoO ₃	O ₂ , CH ₄ , CO, H ₂ , CO ₂ , C ₂ H ₄ , NH ₃	n
Nb ₂ O ₅	O ₂ , H ₂ , CO ₂ , C ₂ H ₄ , NH ₃	n

Los posibles mecanismos de sensado del sensor de gas semiconductor por el cual la atmósfera gaseosa afecta la conductancia de un óxido metálico semiconductor tipo n fueron revisados por Romppainen [26]. Estos mecanismos de sensado son:

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, 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 estructura electrónica y conductividad que difiere 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 electrones de la banda conducción o dona electrones a la banda de conducción.
4. **Reacciones superficiales con las especies adsorbidas.** Un gas, usualmente oxígeno, es pre-adsorbido a la superficie del material, atrapando electrones de la banda de conducción. Reacciones de oxidación catalítica son capaces de reducir u oxidar para disminuir el número de electrones atrapados en la superficie.

Existen evidencias experimentales que cada uno de los mecanismos expuestos puede prevalecer o al menos estar presentes en la combinación gas/material sensible bajo ciertas condiciones. Si nos restringimos a sensores donde el material sensible es básicamente óxido de estaño o óxido de zinc policristalino: el mecanismo dominante para la detección de gases reductores o combustibles en una atmósfera que contiene oxígeno es la adsorción/desorción. El oxígeno es preadsorbido a la superficie del material, atrapando electrones de la banda de conducción, la cantidad de oxígeno adsorbido es controlada por la concentración de oxígeno y la cantidad de gas reductor o combustible en la atmósfera.

La adsorción de especies de oxígeno en la interface gas/superficie tomando electrones, forman O^- y O^{2-} [29] los cuales normalmente existen en equilibrio en la superficie de los óxidos semiconductores. Los oxígenos adsorbidos en la forma de O_2 y O_2^- son normalmente adsorbidos o desorbidos debajo de 150 °C, mientras que O^- y O^{2-} son adsorbidos o desorbidos por encima de 150 °C. Defectos puntuales, tales como iones intersticiales y vacancias de oxígeno en la región superficial tienen un efecto pronunciado en la adsorción de oxígeno.

Se pueden presentar diversos tipos de interacciones entre el gas y la superficie del semiconductor dependiendo de la temperatura, como puede observarse en la Fig. 2.2 para el caso de ZnO. Allí se observa la desorción térmica de la superficie de ZnO(1010) después de interactuar con el oxígeno [11]. Una situación semejante se presenta para la mayoría de los óxidos semiconductores. Del gráfico se puede deducir los rangos típicos de temperatura correspondiente a los diferentes procesos de desorción de oxígeno debido a: *adsorción física* (a), *adsorción química* (b), reacciones con los *defectos superficiales* (d) y reacciones con los *defectos de la red cristalina* en el sólido (e). En el primer ciclo de calentamiento de la superficie, se observa una desorción adicional de oxígeno (c), y aproximadamente la misma cantidad de átomos de Zn son desorbidos de la superficie. El pico de desorción (c) no se vuelve a observar en los otros ciclos de adsorción/desorción. Esta desorción es producida por los sitios superficiales irregulares y que dejan de serlo después de este proceso.

La *adsorción física* ocurre debido a las interacciones de naturaleza dipolar eléctrica (Fuerzas de Van der Waals) entre el gas y la superficie del semiconductor. La energía de enlace en este caso es del orden de 0.01 - 0.1 eV. La especie físicamente adsorbida no intercambia carga con el semiconductor.

La energía involucrada en este tipo de adsorción es relativamente baja. Esto se produce generalmente para temperaturas menores que 300 K.

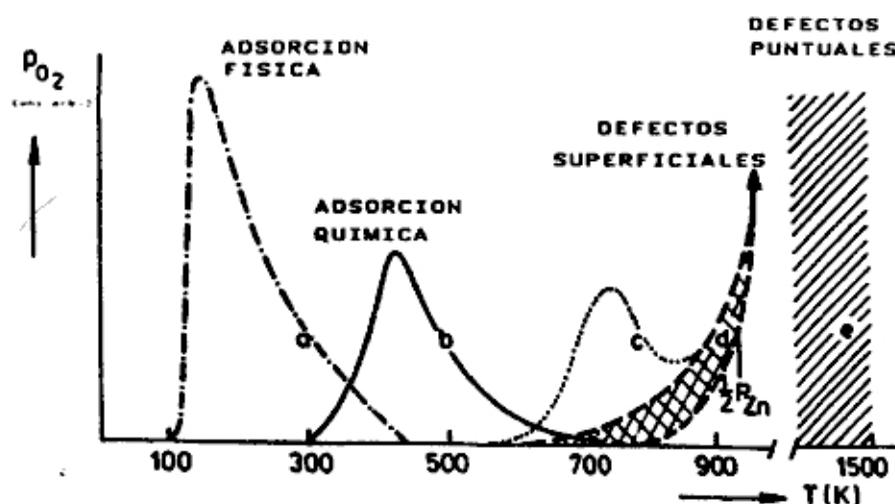


Figura 2.2 Espectro característico de la desorción de oxígeno molecular sobre ZnO (1010) [11].

La *adsorción química* involucra una transferencia de cargas entre el gas adsorbido y la superficie del semiconductor, debido a lo cual las moléculas gas-superficie están enlazadas por fuerzas de intercambio. La energía de enlace en la adsorción química es considerable y puede llegar a valores de 1 eV. Como la energía de enlace es mayor que para el caso físico las reacciones de adsorción química se producen en intervalos de temperatura mayores (entre 500-600 K), dependiendo del tipo de gas y de la superficie semiconductor. La Tabla 2.2 postula reacciones del oxígeno atmosférico en la superficie del SnO₂ [20].

La Figura 2.3 muestra una representación esquemática de la transferencia de carga, produciendo una región de carga en la superficie que produce la flexión de las bandas en la superficie. La adsorción física (X^{phys}) es un estado precursor a la adsorción química (X^{ad}).

La introducción de oxígeno al sistema causará un movimiento de las vacancias del sólido a la superficie, es decir hay una difusión de defectos. Este efecto a temperaturas elevadas se hace dominante en el material mientras que para temperaturas de 500 K, el gas interactúa lentamente con los defectos de la red cristalina y la difusión de vacancias es pequeña. Para temperaturas próximas a 800 K, dominan las reacciones con los defectos superficiales, de modo que sólo intervienen las propiedades superficiales del material.

La Fig. 2.2 muestra que por encima de 1000 K la interacción del gas con los defectos puntuales del volumen del óxido son los que predominan en la determinación de sus propiedades electrónicas y químicas; en este caso la difusividad de los defectos puntuales es alta y modifica no solamente las propiedades superficiales sino de todo el volumen.

La operación de estos sensores se pueden definir como tipo n o tipo p. Las especies al adsorberse toman electrones para formar O_2^- , O^- o O^{2-} . Si la corriente es transportada por los electrones de la banda de conducción (semiconductor tipo n), entonces tendremos menos portadores y la conductividad disminuirá. Si la corriente es transportada por los huecos de la banda de valencia (semiconductor tipo p), más portadores serán generados cuando los electrones son tomados por las especies de oxígeno adsorbida y la conductividad aumentará. La tabla 2.2 muestra el comportamiento operacional de los materiales sensores.

Tabla 2.3 Clasificación operacional de los materiales sensores

Semiconductores	Condiciones oxidantes	Condiciones reductoras
tipo n	Resistencia aumenta	Resistencia disminuye
tipo p	Resistencia disminuye	Resistencia aumenta

Las propiedades electrónicas de las películas delgadas tienen propiedades que son significativamente diferentes de las que presentan los materiales

cristalinos. En efecto, espesores pequeños (del orden de $1\ \mu\text{m}$) van a acentuar los efectos superficiales sobre las propiedades de transporte del material al interrumpir estos el tránsito de los portadores provocando una disminución del camino libre medio. Esta dispersión que sufren los portadores en la interface de la película producen la disminución de la conductividad del material. Un estudio detallado de la conductividad de películas delgadas se puede encontrar en [2].

Las películas delgadas policristalinas por lo general también presentan defectos superficiales que afectan la conductividad eléctrica del material. Estos defectos superficiales provienen de los cambios en la regularidad de la red cristalina en la superficie.

La mayor parte de los sólidos no poseen una estructura monocristalina sino *policristalina*, en el cual el sólido está compuesto por un gran número de pequeños monocristales, o *granos*, los que unidos forman el sólido. En el *borde de grano*, la red cristalina sufre un cambio abrupto de orientación, actuando entonces el borde como un defecto superficial. Estos defectos tienen mucha influencia en las propiedades físicas de las muestras policristalinas. Otro defecto superficial, obviamente, lo constituye la superficie misma, esto es la interface sólido-gas. Esta superficie tiene particularmente un efecto decisivo en las propiedades fisicoquímicas de muestras que están en forma de películas delgadas. Los centros de adsorción se presentan precisamente en los bordes de granos (Fig. 2.4).

En las estructuras policristalinas los bordes de grano constituyen una fuente importante de dispersión electrónica. En efecto las bandas se flexionan en los bordes de grano formándose barreras de potencial [41]. Los bordes de grano son también lugares en donde se presentan muchos estados superficiales, los cuales pueden atrapar a los portadores de carga del grano. Todos estos efectos van a afectar la movilidad de los portadores de carga en el sólido.

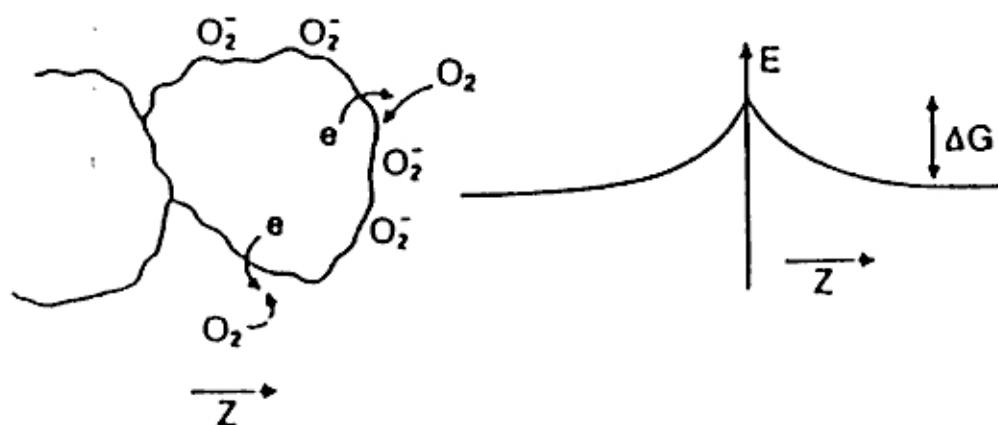
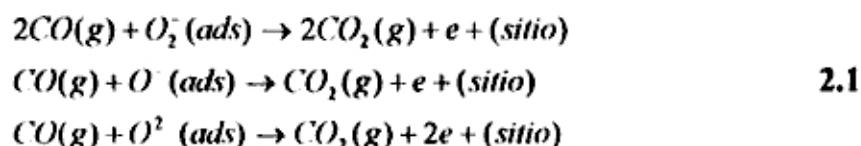


Figura 2.4 Intercambio de carga asociada con la adsorción química de oxígeno en la superficie y el potencial de distribución a lo largo de la unión de los bordes de granos [18].

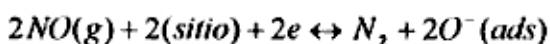
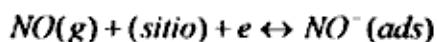
Entonces la conductancia de la películas delgadas es sensible a la adsorción de iones de oxígeno en la superficie. Cualquier factor que altere esto se reflejara alterando su conductividad.

Por ejemplo, la presencia de un gas reductor como el CO en la atmósfera producirá una reacción con el oxígeno adsorbido en la superficie produciendo CO₂ y entregando un electrón a la banda de conducción (ver ecuación 2.1). Por tanto la conductancia aumentará en un semiconductor tipo n (Fig. 2.5a). La ecuación de las posibles reacciones superficiales serán [40]:



Para un gas oxidante como el oxígeno la conductancia disminuye al adsorberse sobre la superficie. El NO es un gas oxidante que disminuye la conductancia [4] cuando esta presenta en la atmósfera que rodea al SnO₂

(semiconductor tipo n) (Fig. 2.5b). Las ecuaciones posibles que pueden ocurrir en la superficie son:



2.2

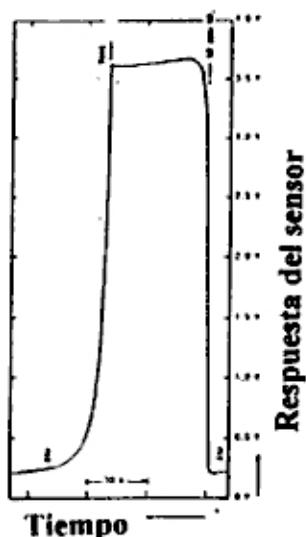
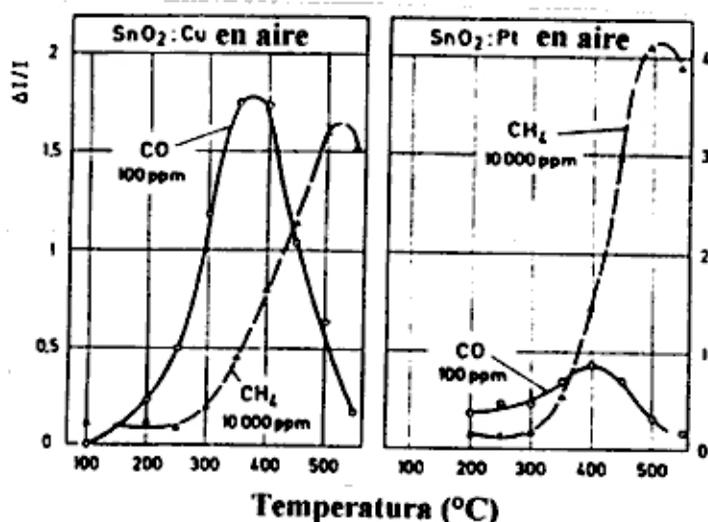


Figura 2.5 (a) La respuesta de la corriente $\Delta I/I$ del SnO₂:Cu y SnO₂:Pt a 100 ppm CO y 10000 ppm CH₄ en aire a diferentes temperaturas de operación [40]. (b) Variación del voltaje de una película delgada de SnO₂ a 50 ppm de NO_x en aire [4].

3. OBTENCION Y CARACTERIZACION DE PELICULAS DELGADAS

En este capítulo se describe el método de la fabricación del tungstato de estaño que se obtuvo usando co-sputtering reactivo; también se analizan las diferentes técnicas empleadas en la caracterización de las películas delgadas y el equipo utilizado para monitorear la resistividad de las películas delgadas cuando están expuestas a diferentes gases usando aire sintético como gas portador.

3.1 OBTENCION DE LAS PELICULAS DELGADAS

La técnica empleada en este trabajo para obtener películas delgadas semiconductoras, que pueden ser usadas como material sensible en los sensores de gas semiconductores fue "Reactive Magnetron Sputtering". El principio del sistema está ilustrado en la figura 3.1. El sistema consiste de una cámara de vacío que contiene un blanco compuesto del material que se desea depositar y un sustrato sobre el cual la película delgada crecerá. Después de alcanzar un vacío en la cámara alrededor de 10^{-7} mbar, un gas inerte a baja presión (argón) se ingresa a la cámara. Aplicando un voltaje suficientemente alto entre el blanco y el ánodo (sustrato) uno puede tener una descarga. En la descarga se producen iones y electrones, de tal manera que los iones positivos con suficiente energía bombardean la superficie del blanco y arrancan átomos del material que luego son transportados al sustrato formando una película delgada.

El arranque de material que ocurre como resultado del choque de iones energéticos contra la superficie se conoce como "sputtering" [12, 39]. Los iones positivos fueron creados por la ionización del gas en la descarga. A pesar de que no hay una teoría cuantitativa final capaz de explicar todas las observaciones experimentales: se acepta que este fenómeno ocurre como resultado de la

transferencia de momento entre los iones energéticos y los átomos del blanco en el choque.

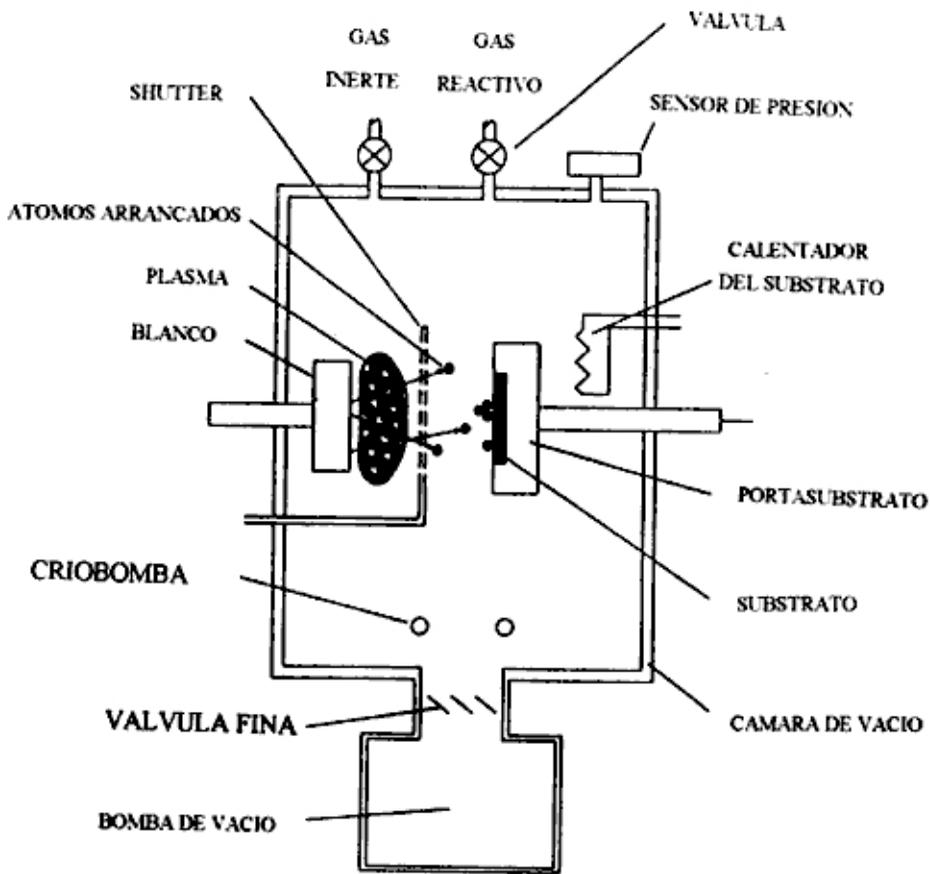


Figura 3.1 Diagrama esquemático de un sistema de fabricación de películas delgadas por la técnica de "sputtering" [39].

La figura 3.2 nos da una descripción pictórica del "sputtering" como un "juego de billar atómico" [12]. Cuando la "bola clave" choca con las "bolas blanco", habrá una serie complicada de eventos de dispersión moviendo las "bolas blanco" en direcciones opuestas a la "bola clave". Las bolas del blanco que se mueven en dirección opuesta representan los átomos arrancados del material.

Esta técnica es conveniente para miniaturizar los sensores, debido a que se puede usar la técnica de litografía para realizar patrones sobre el sustrato, como el calentador y los contactos, aparte de la película sensible. El "Sputtering" puede

realizarse a presiones relativamente altas (algunos Torr), por lo que inicialmente no se puso atención al nivel de vacío inicial a la cámara de deposición. Pero como se produjeron resultados contradictorios debido a la abundancia de impurezas en la atmósfera del “sputtering”, los sistemas modernos emplean niveles de alto vacío previo al ingreso del gas para obtener bajas presiones de gas residuales, y usan gases de alta pureza para la generación del plasma.

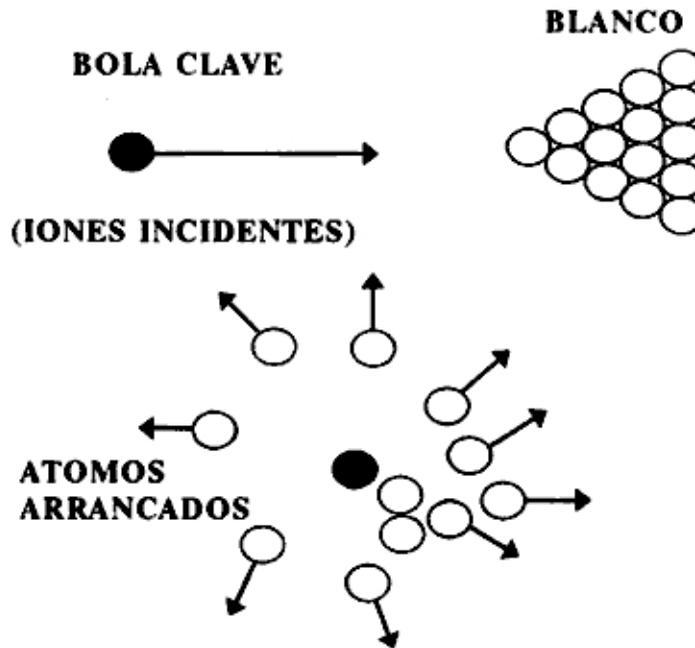


Figura 3.2 Modelo de las bolas de billar de "Sputtering".

De las consideraciones energéticas del proceso sólo el 1% del potencial aplicado se utiliza para arrancar los átomos del blanco, el 25% para acelerar los electrones secundarios y alrededor del 74% es calor generado por los iones al chocar con el blanco. Esto último implica que el sistema debe tener un sistema de enfriamiento para el blanco y prevenir que se funda.

Este método de deposición permite diferentes modos de trabajo. La descarga puede ser generada por la aplicación de radio-frecuencia ("Sputtering rf") o por un campo constante ("Sputtering dc"), el proceso "sputtering" puede ser mantenido y optimizado aplicando un campo magnético ("Magnetron Sputtering").

el proceso también puede ser operada con gases reactivos ("Sputtering reactivo"), etc. Es posible la combinación entre los diferentes modos.

El "magnetron sputtering" es uno de los modos más ampliamente usados. En esta los electrones son confinados al área del cátodo mediante un campo magnético. Con este modo de trabajo se tiene una serie de ventajas como el aumento de la eficiencia de la energía usada, la disminución de los niveles de contaminación, y la disminución del calentamiento del sustrato. La figura 3.3 muestra esquemáticamente el arreglo del cátodo de un sistema "magnetron sputtering" plano. El magneto hace que los electrones permanezcan confinados en un área.

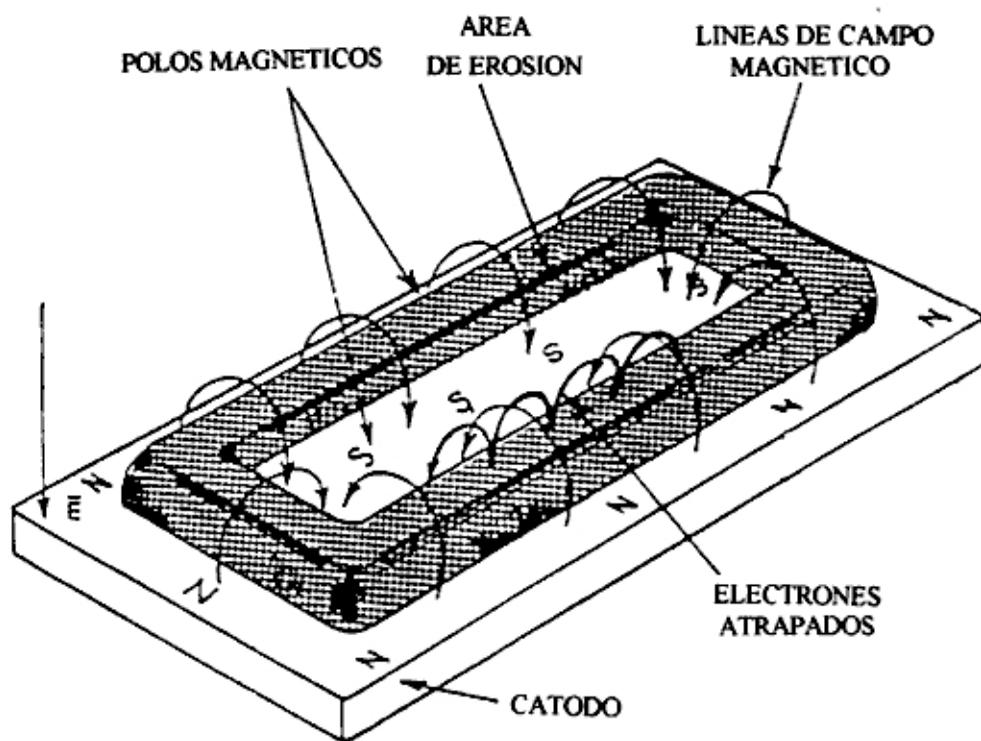


Figura 3.3 Configuración de un blanco plano de un "magnetron sputtering" y sus líneas de campo magnético.

Películas delgadas de óxidos, nitruros, fluoruros, etc. pueden obtenerse por el proceso reactivo. En el sputtering reactivo, aparte del gas inerte usado se tiene

oxígeno, nitrógeno, etc., el cual reacciona con los átomos extraídos. Estas reacciones pueden ocurrir: (a) en el cátodo, (b) durante el transporte de los átomos extraídos al ánodo, y (c) durante el crecimiento de la película delgada

El “sputtering” de materiales aislantes puede producirse usando una descarga de radio-frecuencia (r.f.). La frecuencia rf estándar es de 13.56 Mhz. Para la obtención de las películas delgadas se utilizó un equipo de Magnetron Sputtering Balzer BAS 450.

3.2 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL

Las películas delgadas obtenidas fueron analizadas por las técnicas de difracción de rayos X, Espectroscopía Mössbauer de Electrones de Conversión (CEMS), Espectrometría de Retrodispersión Rutherford (RBS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM) para determinar la composición y cristalinidad del material.

3.2.1 DIFRACCION DE RAYOS X

Cuando un haz de rayos X monocromático incide sobre la superficie de un cristal, este es re-emitido. Sin embargo, la re-emisión solo ocurre cuando el ángulo de incidencia tiene ciertos valores. En realidad este efecto es un proceso de difracción de los rayos X por la red cristalina. Estos valores dependen de la longitud de onda del haz incidente y de los parámetros de la red del cristal. Esto es lo que se conoce como la ley de Bragg [9]:

$$2d \sin(\theta) = n\lambda \quad 3.1$$

donde: d : distancia interplanar

θ : ángulo entre el haz incidente y el plano del cristal

λ : longitud de onda del haz de rayos X

n : un número entero.

Para la obtención de los difractogramas de rayos X de las muestras se utilizó un difractómetro Siemens de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Brasil). La Figura 3.4 muestra el diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X. Se empleó una radiación de CuK_α operado a 30 Kv y 10 mA; la longitud de onda de la radiación fue $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$.

Con la obtención experimental de los ángulos de Bragg es posible determinar las características de la red cristalina: como tipo de celda, parámetro de red, orientación del crecimiento, etc.

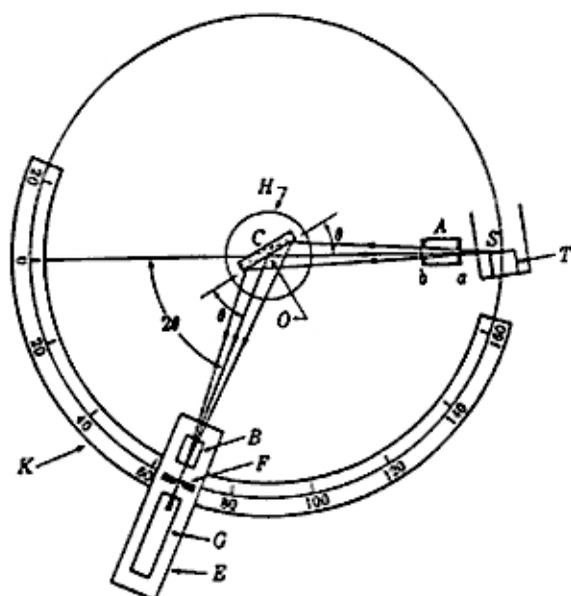


Figura 3.4 Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X.

2.2.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELECTRONES DE CONVERSION (CEMS)

La Espectroscopía Mössbauer estudia la absorción resonante sin retroceso de rayos gamma, por núcleos de átomos [13]. Es una técnica muy útil para la investigación estructural y dinámica de los sólidos en escala atómica. Combinando medidas de interacciones hiperfinas, fracción libre de retroceso y su dependencia con la temperatura nos da información, no siempre obtenible por otros métodos,

Para la obtención de los difractogramas de rayos X de las muestras se utilizó un difractómetro Siemens de la Universidade Federal do Rio Grande do Sul (Brasil). La Figura 3.4 muestra el diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X. Se empleó una radiación de CuK_α operado a 30 Kv y 10 mA; la longitud de onda de la radiación fue $\lambda = 1.5405 \text{ \AA}$.

Con la obtención experimental de los ángulos de Bragg es posible determinar las características de la red cristalina: como tipo de celda, parámetro de red, orientación del crecimiento, etc.

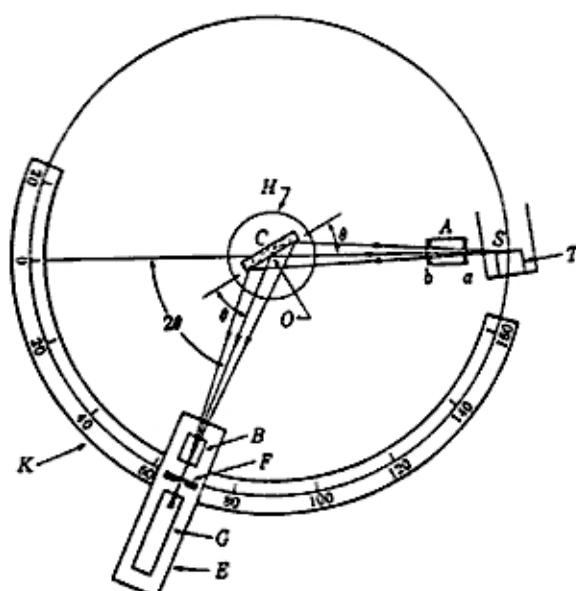


Figura 3.4 Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X.

2.2.2 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELECTRONES DE CONVERSION (CEMS)

La Espectroscopía Mössbauer estudia la absorción resonante sin retroceso de rayos gamma, por núcleos de átomos [13]. Es una técnica muy útil para la investigación estructural y dinámica de los sólidos en escala atómica. Combinando medidas de interacciones hiperfinas, fracción libre de retroceso y su dependencia con la temperatura nos da información, no siempre obtenible por otros métodos,

sobre la simetría, ordenamiento, y enlace químico en las inmediaciones del núcleo analizado. La espectroscopía Mössbauer se ha aplicado también para estudiar materiales amorfos [7]. Además sus resultados proporcionan informaciones de las estructuras físico-químicas locales de los átomos, situados ya sea en el interior o en proximidades de la superficie del sólido.

En el caso del Estaño (Sn), el experimento puede ser realizado a temperatura ambiente. La transición usada es de 23.875 KeV que es la energía del decaimiento desde el primer estado excitado de ^{119}Sn ; aparte de este rayo gamma (γ) emitido, también tenemos energías de 65.66 KeV que tiene una intensidad débil y rayos X de 25.04 y 25.27 KeV los cuales pueden ser absorbidos mediante un filtro de paladio.

Se tiene que la desexcitación nuclear, luego de una absorción resonante, produce también la emisión de radiaciones secundarias (electrones de conversión, electrones Auger y rayos X). La detección de estas radiaciones permite la obtención de espectros Mössbauer, en la llamada geometría de reflexión o retrodispersión. La detección de los electrones de conversión producidos en la desexcitación nuclear luego de la absorción resonante que tiene una energía aproximada de 20 KeV son los que darán lugar a los espectros CEMS.

Las técnica de CEMS es también empleada para el estudio de las superficies (oxidación, corrosión, catálisis, etc.), y tiene una resolución para profundidades entre 30-3000 Å y entonces podemos analizar las películas delgadas que tienen espesores que están en ese rango.

PARAMETROS DE LA ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

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 [13].

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:

$$\delta = \left(\frac{2\pi Z e^2 c}{3 E_\gamma} \right) \left[|\psi_{abs}(0)|^2 - |\psi_f(0)|^2 \right] \left[\langle R_{ex}^2 \rangle - \langle R_{gnd}^2 \rangle \right] \quad 3.2$$

Donde: Z: Número atómico, E_γ : Energía de la transición nuclear, $\langle R_{ex}^2 \rangle$: Radio cuadrático medio del núcleo excitado, $\langle R_{gnd}^2 \rangle$: Radio cuadrático medio del núcleo en estado fundamental, $|\psi_{abs}(0)|^2$ 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 3.2. El desplazamiento isomérico produce un desplazamiento del espectro como muestra la Fig. 3.5(a).

2) INTERACCION CUADRUPOLEAR 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. 3.6 (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:

$$\Delta E_Q = \left(\frac{eQ V_{zz}}{2} \right) \left[I - \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2} \quad 3.3$$

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. 3.5 b).

ORIGEN	ELECTROSTATICO	
	(a) Desplazamiento Isomérico δ	(b) Separación Cuadrupolar H_Q
CANTIDAD NUCLEAR	$\langle r^2 \rangle$	Q
CANTIDAD ATOMICA	$ \psi(0) ^2$	$\eta=0 \quad V_{zz}$
Niveles de Energía y Transiciones		
ESPECTRO MÖSSBAUER OBSERVADO		

Figura 3.5 a) Interacción Monopolar Eléctrica b) Interacción Cuadrupolar Eléctrica [13].

ESPECTROMETRO CEMS

Esquemáticamente un espectrómetro CEMS se muestra en la Fig. 3.6. Para obtener un espectro Mössbauer tenemos que variar la energía de los fotones y 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:

$$\varepsilon = \left(\frac{v}{c} \right) E_\gamma \quad 3.4$$

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.

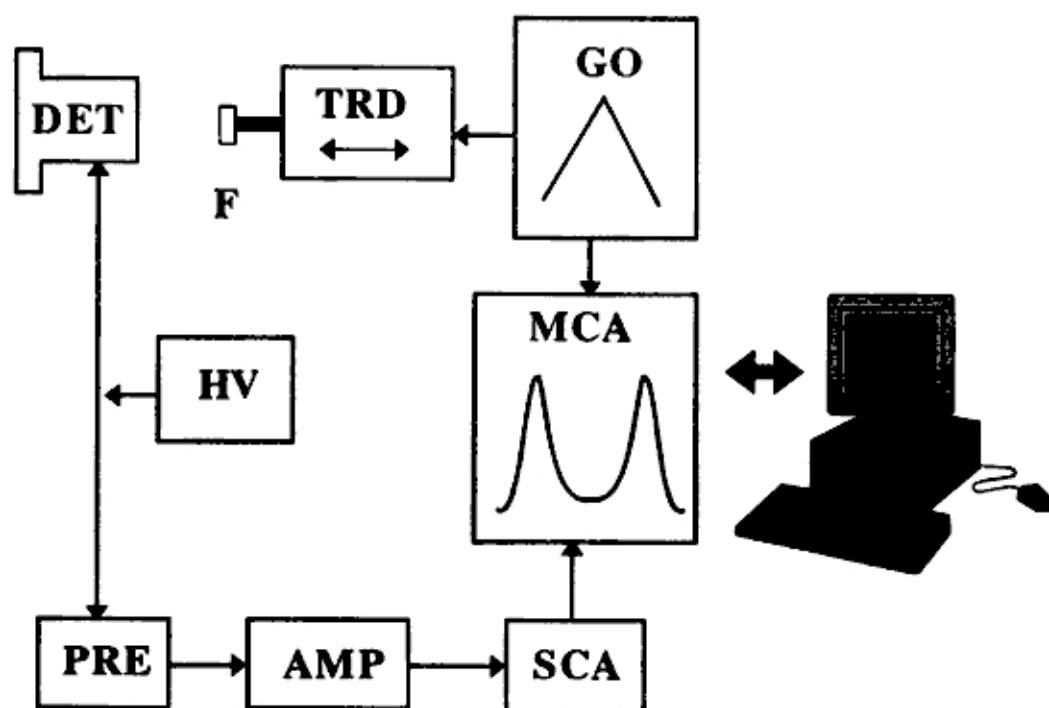


Figura 3.6 Diagrama de bloque de un equipo CEMS.

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 espectroscopía.

En este trabajo se utilizó un detector denominado de placas paralelas [27] cuya implementación es de bajo costo, porque en lugar de usar gases caros para detectar electrones de conversión, se usa vapor de acetona químicamente pura como multiplicador de electrones.

El detector se muestra en la Fig. 3.7, 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 .

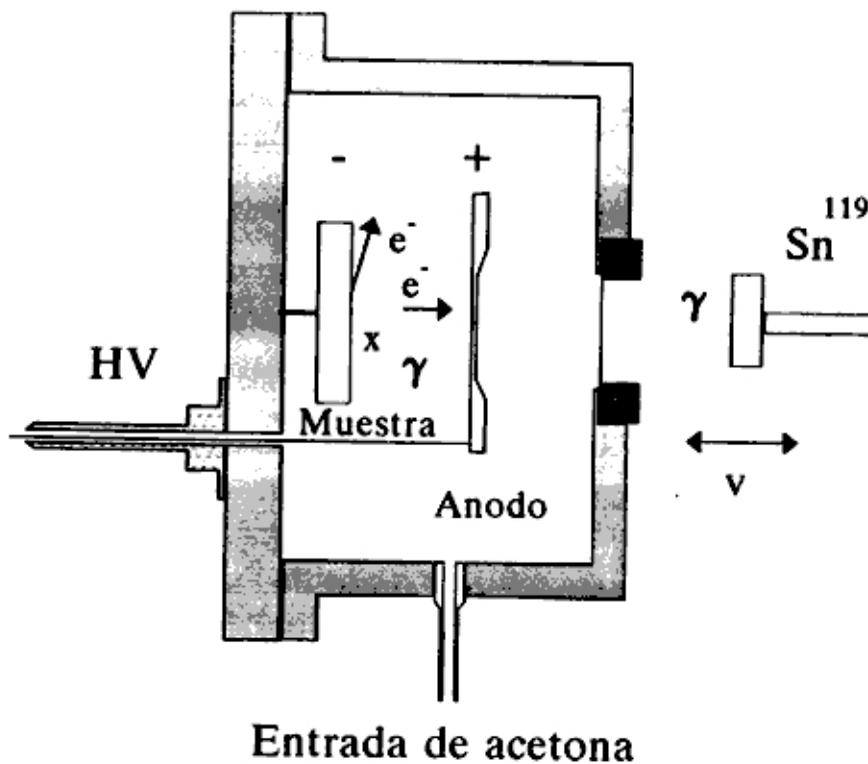


Figura 3.7 Esquema del detector CEMS que usa vapor de acetona como multiplicador de electrones [27].

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..

3.2.3 ESPECTROMETRIA DE RETRODISPERSION RUTHERFORD (RBS)

Un haz monoenergético y colimado de partículas alfa (núcleo de ^4He) se hace incidir perpendicularmente sobre una muestra sólida, las partículas retrodispersadas por un ángulo mayor que 90° respecto al haz incidente son detectados [10]. La técnica de Espectrometría de Retrodispersión Rutherford se basa en la interacción elástica entre los iones livianos de alta energía con los núcleos atómicos del material en análisis (Fig. 3.8). La razón entre la energía del haz incidente y el haz dispersado se conoce como factor cinemático K . Este factor depende de la masa de los núcleos atómicos del material en estudio, así determinando esa energía nos da información de los componentes del material [10].

$$K = 1 - \left[\frac{2M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right] (1 - \cos\theta_c) \quad 3.5$$

Donde M_1 es la masa de las partículas alfa incidentes y M_2 la masa del átomo del material en estudio y θ_c es el ángulo de dispersión en las coordenadas de referencia del centro de masa.

La Figura 3.9 muestra el diagrama de un sistema experimental para el análisis de retrodispersión de Rutherford. Partículas cargadas son generadas en una fuente de iones. Su energía es incrementada hasta algunos MeV por un acelerador, usualmente Van de Graaff. El haz energético pasa por una serie de equipos que coliman o enfocan el haz y seleccionan el tipo de partícula y su energía. El haz entra a la cámara de dispersión que está a un vacío de 10^{-5} Torr y choca contra la muestra a ser analizada. Algunas de las partículas retrodispersadas llegan al

detector, donde se genera una señal eléctrica. La señal es amplificada y procesada rápidamente mediante electrónica digital y analógica. El dato finalmente es almacenado como cuenta en un multicanal, dándonos un espectro digitalizado.

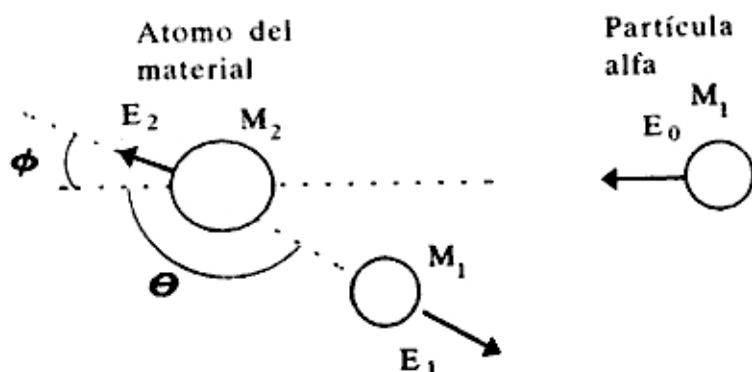


Figura 3.8 El principio de la Espectrometría de Retrodispersión Rutherford.

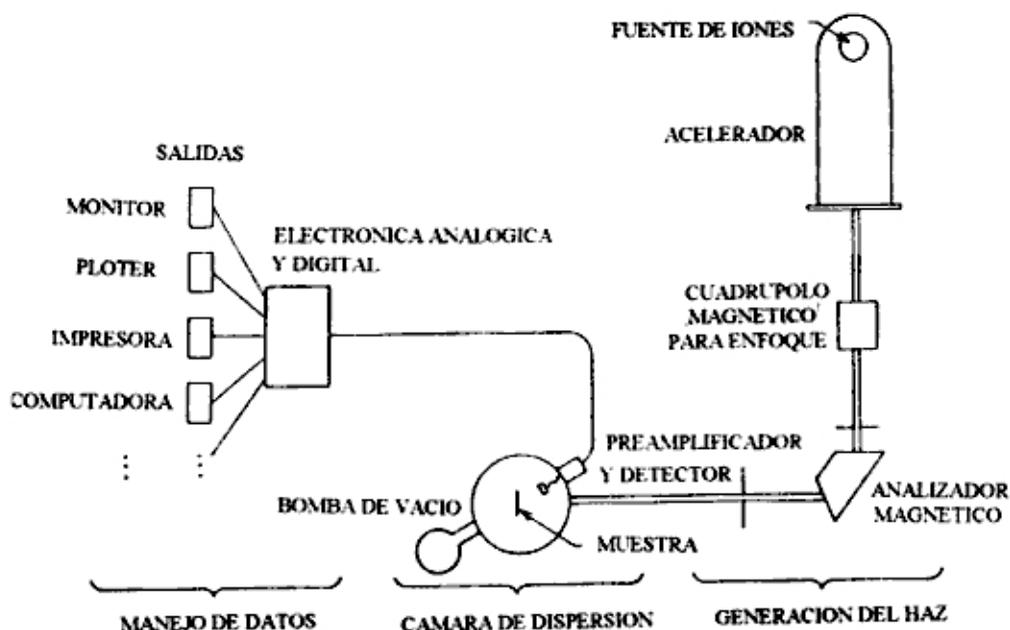


Figura 3.9 Diagrama esquemático de un sistema típico de espectrometría de retrodispersión de Rutherford [10].

Para el análisis de las películas delgadas 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, que fue operado usando un haz de helio doblemente ionizado con una energía de 760 KeV incidiendo perpendicularmente a la muestra y siendo detectado a 160° del haz incidente.

El sistema RBS además de identificar los átomos de las muestras, también permite determinar el espesor de las películas delgadas dentro de una resolución de aproximadamente de 200 Å. El espesor se determina utilizando el concepto de la pérdida de energía por unidad de longitud sufrida por los iones en el interior de la muestra. La Figura 3.10 muestra esquemáticamente el espectro RBS de películas delgadas de Ta de diferentes espesores. Se muestra varios espectros de diferentes espesores para mostrar la relación entre el corrimiento de la energía y el espesor, ellos son aproximadamente proporcionales. Se tiene que el área es proporcional al número total de átomos de Ta en la película delgada, por tanto uno puede obtener el espesor de la película delgada del área de la señal.

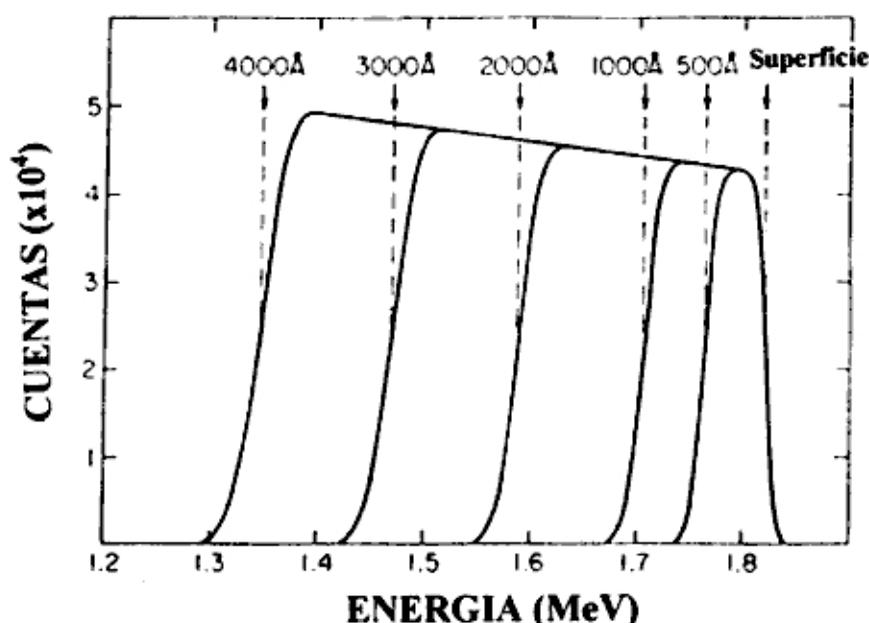


Figura 3.10 Espectros RBS de películas delgadas de Ta de diferentes espesores sobre sustratos de SiO_2 . La energía de los iones ^4He es 2.0 MeV [10].

2.2.4 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM y EDS)

El microscopio electrónico de barrido (SEM) es un instrumento diseñado para estudiar la superficie de sólidos con gran magnificación. Las imágenes son formadas en el SEM por un mecanismo diferente al de un microscopio óptico. No se usan lentes objetivas, las imágenes son construidas punto a punto, en una forma similar a la del televisor. Un fino haz de electrones de alta energía se enfoca a un punto de la muestra, y los electrones emitidos son coleccionados y amplificados dando una señal eléctrica. La señal es ahora usada para modular la intensidad del haz de electrones en un tubo de rayos catódicos (CRT), un punto de la imagen es formado en la pantalla. Para construir la imagen completa, el haz electrónico en el microscopio hace un barrido sobre un área de la superficie de la muestra [3] (Fig. 3.11).

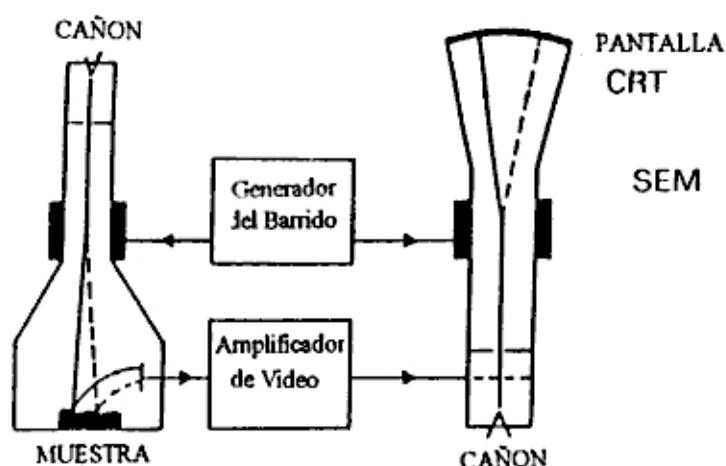


Figura 3.11 Diagrama de bloques del funcionamiento de un microscopio electrónico de barrido.

La figura 3.12 muestra un diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido (SEM). Los puntos importantes son:

1. Un cañón de electrones, para producir un haz fino de electrones acelerados hasta un diferencia de potencial de 50 kV.
2. Dos o tres lentes para enfocar el haz los más fino posible.
3. Un sistema para desviar el haz de electrones y producir un barrido sobre la muestra.
4. Un porta muestras que permite movimiento, inclinación y rotación de la muestra.
5. Un método para colectar y amplificar los electrones emitidos.
6. Tubo de rayos catódicos para mostrar la imagen.
7. Circuitos electrónicos para alimentar y controlar el cañón de electrones, voltaje acelerador, corriente para las lentes, generador de barrido y señal para la amplificador.
8. Un sistema de alta capacidad de vacío para mantener un presión menor que 10^{-5} Torr y permitir una rápida evacuación después de cambiar la muestra.

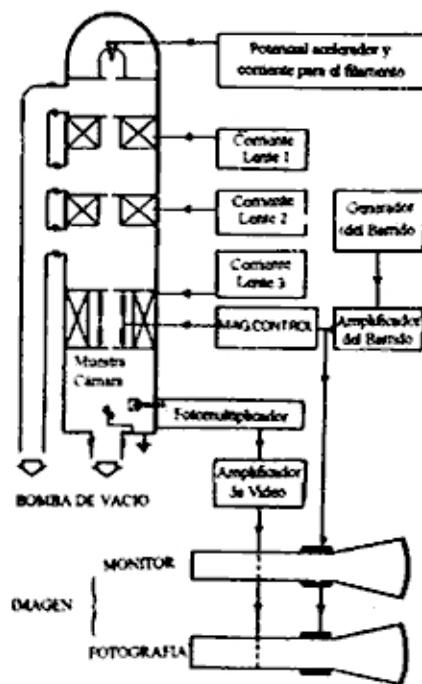


Figura 3.12 Diagrama esquemático de un microscopio electrónico de barrido [3].

Cuando los electrones de una energía apropiada chocan contra la muestra, causan la emisión de rayos X cuya energía e intensidad dependen de la composición de la muestra. La técnica que se basa en este fenómeno, para analizar el contenido elemental de un microvolumen (algunos cientos de μm^3) de material, se llama microanálisis. En el presente trabajo, para determinar la composición de nuestras películas delgadas, se usó la Espectroscopía de la Dispersión de Energía de Rayos X (EDS). El proceso se muestra esquemáticamente en la Figura 3.13; el electrón producido en el Microscopio Electrónico de Barrido tiene una energía suficiente que al chocar con el material emite espectro característico de rayos X de la muestra. La detección de los rayos X se realiza mediante un detector semiconductor el cual nos da un pulso de voltaje cuya amplitud refleja la energía del rayo X detectado. Esta señal de acuerdo a su amplitud es almacenada como una cuenta correspondiendo a un canal de un analizador multicanal.

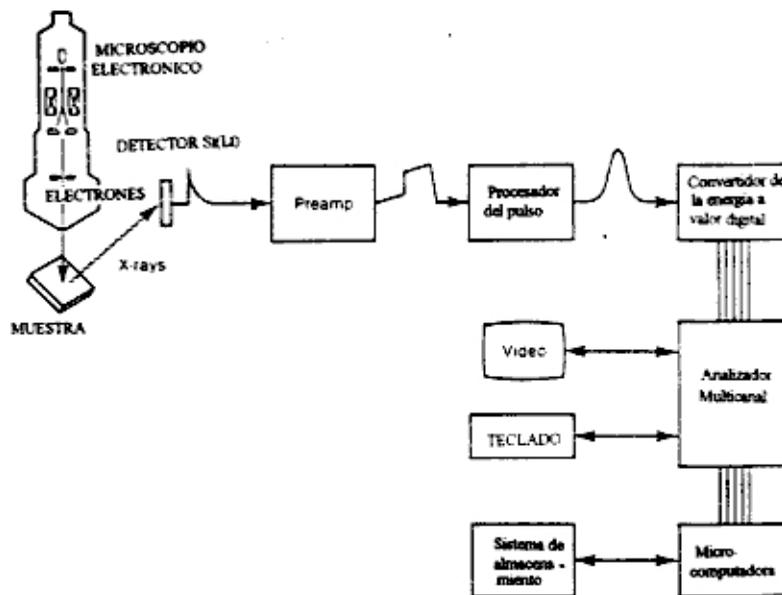


Figura 3.13 Componentes de un sistema de microanálisis de dispersión de energía de rayos X (EDS).

El análisis cuantitativo de un espectro obtenido comprende de cinco pasos: (1) considerar los picos falsos; (2) identificación de los elementos que tiene el espectro; (3) substracción del ruido de fondo; (4) resolver los picos del espectro; y (5) cálculo de la concentración de cada elemento. Aparte de algunas dificultades que se producen debido a la aparición de otros efectos, los sistemas modernos permiten obtener y analizar espectros de rayos X complejos en algunos minutos. La composición de la películas, así como las imágenes de la superficie fueron obtenidas usando un Microscopio Electrónico de Barrido JEOL JSM-6400 con un microanalizador LINK AN10-85 que usa el método de la Espectroscopía de Dispersión de Energía de Rayos X.

2.2.5 MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA (AFM)

El microscopio de barrido de efecto túnel (STM) fue inventado en 1980 y se limita a muestras conductoras. Para levantar esta limitación G. Binnig, C. Gerber y C. Quate inventaron el microscopio de fuerza atómica (AFM) en 1985. Para el efecto encontraron que se puede producir una punta flexible con un resorte de baja constante elástica. Con esta punta, que induce fuerzas algo menores que las fuerzas interatómicas, la topografía de la muestra puede medirse sin desplazar los átomos. Varias técnicas para sensar la reflexión de la punta fueron investigadas y desarrolladas. Muchos microscopios de fuerza atómica usan técnicas ópticas para medir la deflexión de la punta. A diferencia del STM, el AFM puede obtener imágenes de muestras aislantes y conductoras.

El AFM se basa en técnicas de barrido para producir una alta resolución, imágenes en tres dimensiones de la superficie de la muestra. Esta técnica puede obtener imágenes de muestras aislantes, debido a que usa técnicas ópticas para sensar la posición de la punta relativa a la muestra. La Figura 3.14 muestra el diagrama del sistema óptico de un AFM. La punta barre la superficie de la muestra, las variaciones en la altura de la superficie producen la deflexión de un haz láser, y causan que la posición del haz en el fotodiodo sensor de posición cambie. La punta

barre la muestra de una forma tal que se mantenga constante la fuerza sobre la muestra. Esto se logra controlando las posición z usando un piezoeléctrico y el barrido con el piezoeléctrico x y. Para mantener que la fuerza sea constante se cambia la altura z hasta que la deflexión que produce la viga en el fotodiodo sea constante y el cambio de la altura a la que se logra se almacena, así se puede construir la topografía de la superficie del material. El AFM funciona como un profilómetro de ultra baja fuerza de contacto de alta resolución.

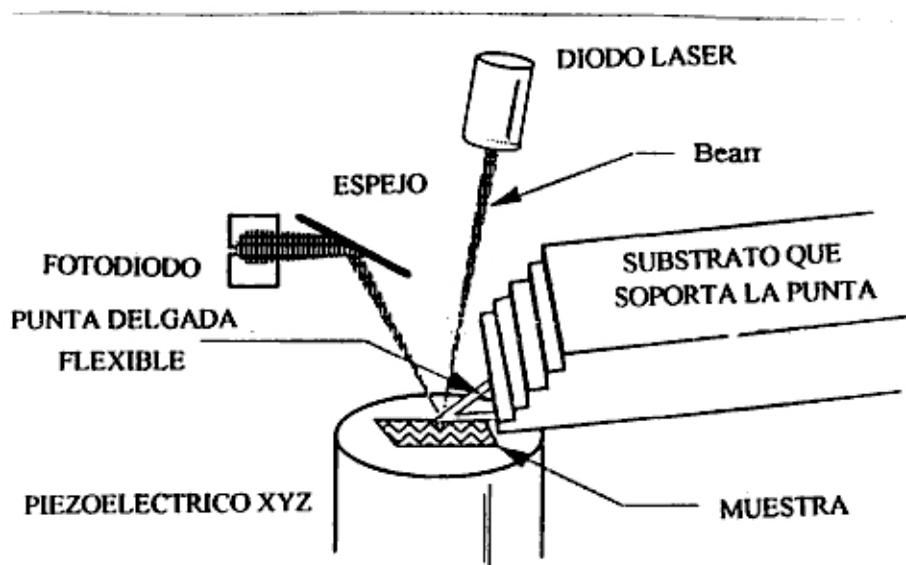


Figura 3.14 Diagrama del sistema óptico de un microscopio de fuerza atómica (AFM).

La topografía de la superficie de nuestras muestras fueron obtenidas usando un Microscopio de Fuerza Atómica NanoScope II.

2.3 EXPOSICION A GASES DE LAS PELICULAS DELGADAS

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. 3.15, y las diferentes partes del sistema se explicarán detalladamente a continuación [26]:

◊ **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 .

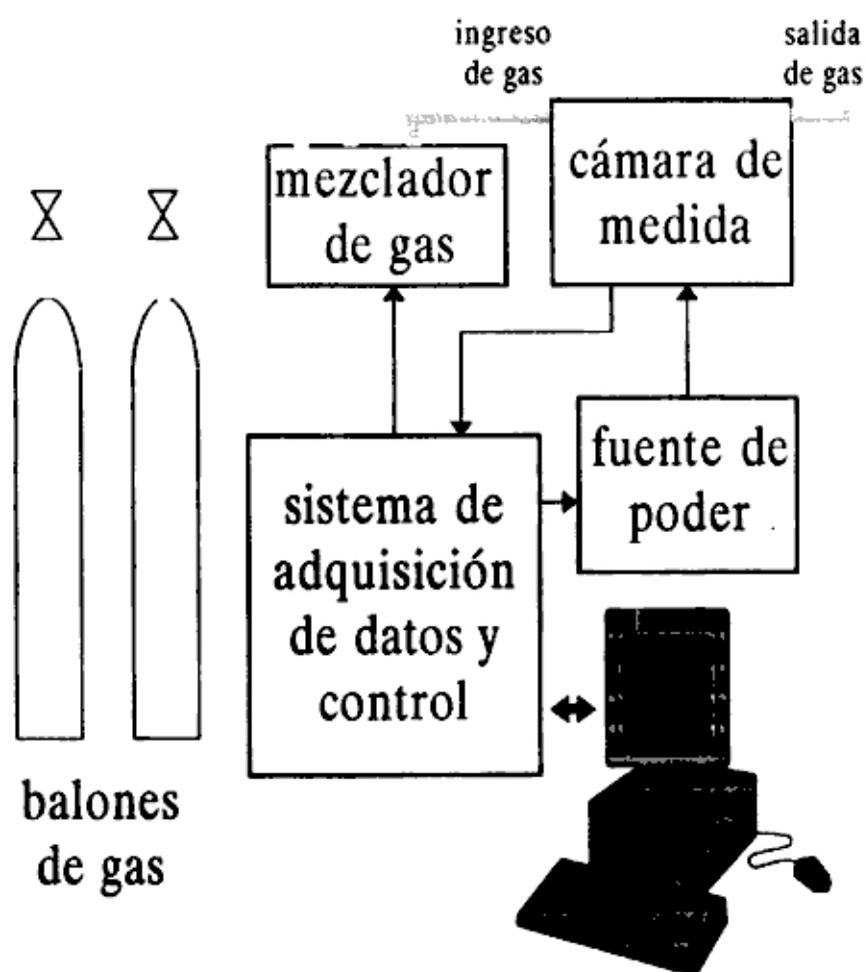


Figura 3.15 Diagrama del sistema para medir las propiedades como sensor de gas de películas delgadas.

- ◊ **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.

- ◊ **Cámara de medida:** la cámara de medida es un cilindro de acero inoxidable de un volumen de 10 cm^3 , 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 él. 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.

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados obtenidos lo agruparemos en 3 partes. En la primera parte están los datos referentes a la condiciones de fabricación de las películas delgadas de tungstato de estaño (II); luego presentaremos los resultados de la caracterización estructural y morfológica, así como la composición de las mismas. Finalmente tenemos las propiedades eléctricas de este material ante la presencia de diferentes concentraciones de gases como CO y H₂S en aire sintético, a diferentes temperaturas de operación.

4.1 CONDICIONES DE FABRICACION

El SnO₂ y WO₃ son materiales semiconductores bastante estudiados como sensores de gas y han sido utilizados incluso en aplicaciones comerciales. La síntesis de estos materiales en la forma de una nueva estructura cristalina de SnWO₄ fue reportado en 1972 [14, 15]. Este material fue obtenido a partir del calentamiento de una mezcla estequiométrica de SnO y WO₃ en un tubo de cuarzo evacuado y sellado a 600 °C por 10 horas.

En este trabajo las películas delgadas de tungstato de estaño 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 de estaño fueron obtenidas por co-sputtering reactivo en una atmósfera de oxígeno de 11 % O₂/Ar, donde el tungsteno estuvo sometido a un potencial r.f. y el estaño a un potencial d.c. Estas fueron obtenidas sobre substratos de óxido de silicio (1 µm) crecido térmicamente sobre Si (111) y vidrio.

La tabla 4.1 muestra los parámetros utilizados para la fabricación de las diferentes películas delgadas. Antes de la deposición, la cámara fue evacuada a

1×10^{-6} 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.

Tabla 4.1 Identificación de las películas delgadas obtenidas y sus parámetros de sputtering usados en la fabricación. Las potencias empleada en los blancos, temperatura del sustrato y el tiempo empleado en la fabricación de la muestra (Td).

MUESTRA	W/r.f.(W)	Sn/d.c.(W)	T(°C)	Td (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

(*) significa obtención de la película usando una máscara con orificios

La potencia r.f. del blanco de tungsteno se mantuvo constante a 150 W y la frecuencia fue de 13.56 MHz. Los parámetros tales como la temperatura del sustrato y la potencia d.c. del estaño se variaron para obtener materiales de diferentes concentraciones de Sn y W. Debido a que estos materiales se usarán 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.

4.2 CARACTERIZACION ESTRUCTURAL Y MORFOLOGICA

La caracterización estructural se obtuvo usando la Difracción de Rayos X (XRD) y Espectroscopia Mössbauer de Electrones de Conversión (CEMS). La Espectroscopia de Retrodispersión de Rutherford y la Espectrometría de Dispersión de la Energía de Rayos X nos dan información del espesor de la película delgada obtenida y la composición respectivamente. Las Microscopías Electrónica de Barrido y de Fuerza Atómica nos dan información de la morfología de la superficie de nuestras muestras.

4.2.1 DIFRACCION DE RAYOS X Y ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELECTRONES DE CONVERSION (CEMS)

El comportamiento del material sensor ante los diferentes gases, depende mucho de la estructura del material. La caracterización del material obtenido se realizó satisfactoriamente usando estas dos técnicas que son complementarias. En un trabajo realizado anteriormente en nuestro laboratorio [36], se logró identificar las fases presentes en películas delgadas de SnO_x obtenidas por evaporación reactiva. La Fig. 4.1, por ejemplo, muestra la evolución de la estructura de una película delgada de SnO_x después de tratamientos térmicos a 400°C , 500°C y 600°C . El Estaño se va oxidando hasta llegar a ser SnO_2 . Estos resultados se complementan con los espectros CEMS (Fig. 4.2), dándonos informaciones adicionales. La película delgada sin tratamiento térmico (que en adelante denominaremos “como obtenida”) contiene Sn cristalino, SnO_2 y SnO amorfos. La evolución de los espectros CEMS muestran que luego del tratamiento térmico a 600°C el material inicial se oxida hasta obtener SnO_2 policristalino. Estas técnicas son de mucha utilidad para caracterizar muestras que contengan estaño.

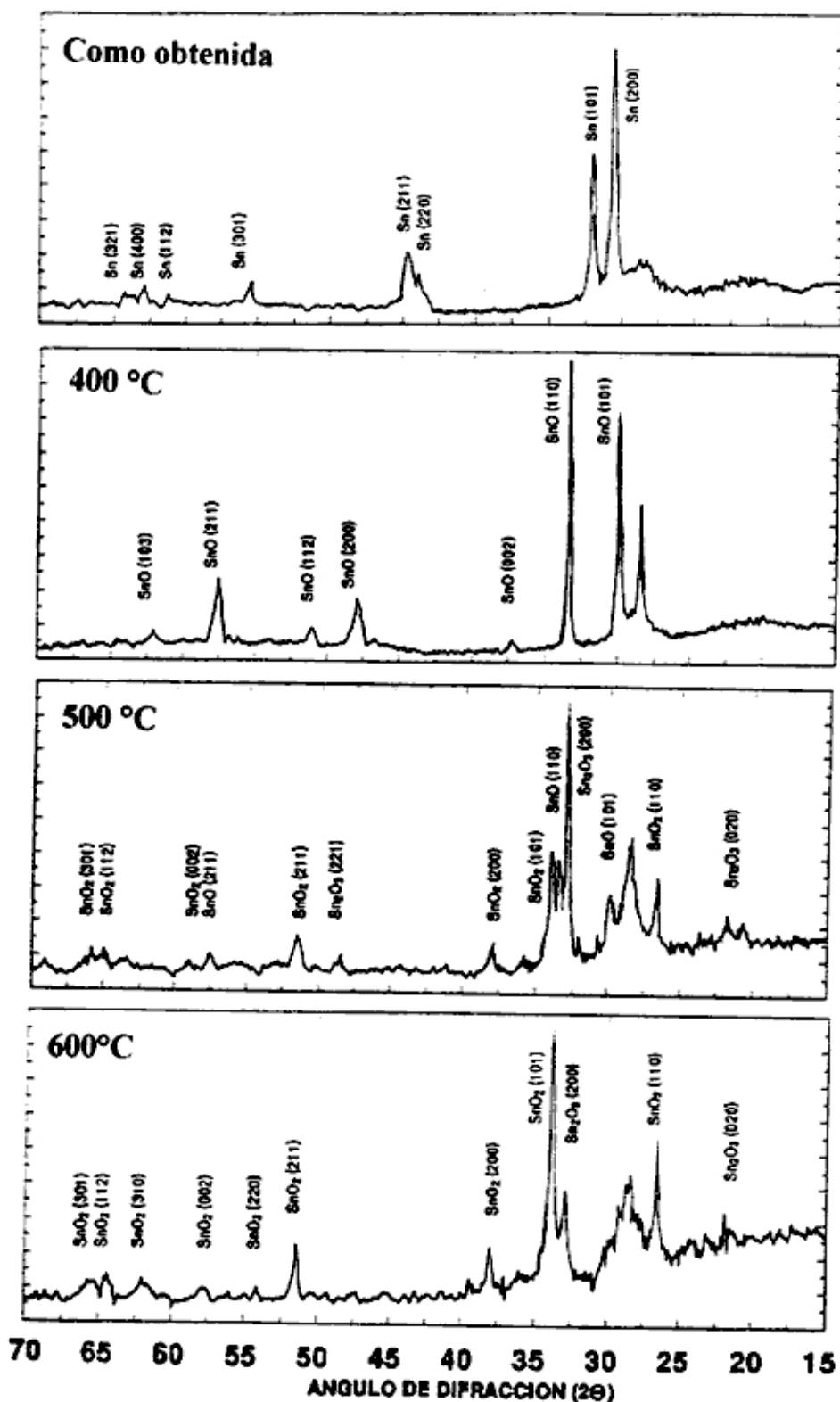


Figura 4.1 Difractogramas de rayos X de una película delgada de SnO_x obtenida por evaporación reactiva "como obtenida" y luego del tratamiento térmico a 400°C, 500°C y 600°C [36].

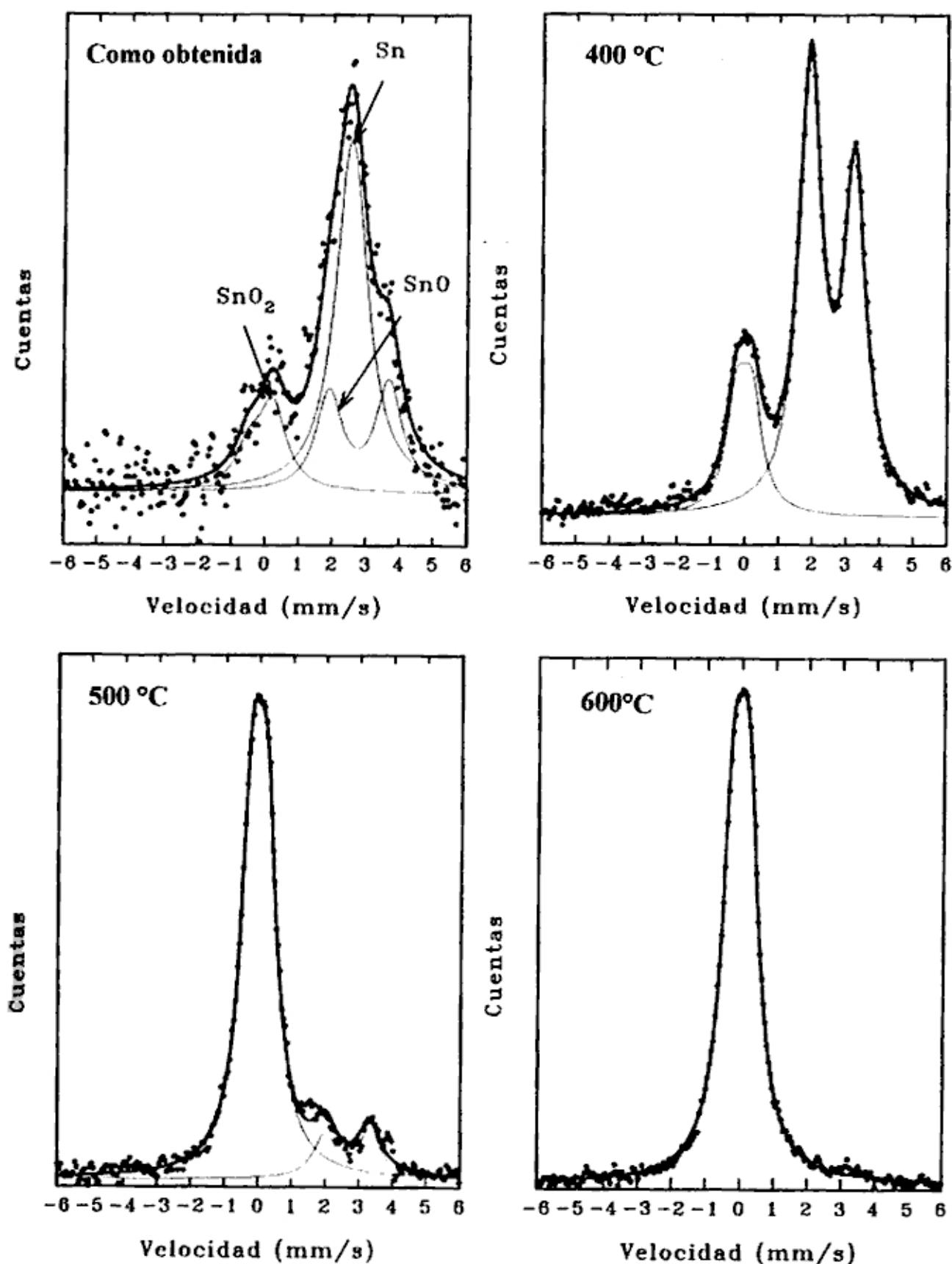


Figura 4.2 Espectros CEMS de una película delgada de SnO_x obtenida por evaporación reactiva "como obtenida" y luego del tratamiento térmico a 400°C, 500°C y 600°C [36].

Los difractogramas fueron obtenidos en un difractómetro Siemens, con una radiación monocromática de Cu-K α (1.5405 Å). La identificación de las fases fue obtenida por la comparación con los patrones de la JCPDS [25] de compuestos estaño-tungsteno-oxígeno. En la Fig. 4.3 se muestran los resultados de la difracción de rayos X para las muestras SnW1, según la Tabla 4.1. Los picos que aparecen sin identificación en las posiciones 28.5° y 59.0° corresponden al substrato 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 α -SnWO $_4$ y SnO $_2$ (Fig. 4.3 y Fig. 4.4). Después del tratamiento térmico a 600°C el material se compone de las fases WO $_3$, α -SnWO $_4$ y SnO $_2$ (Fig. 4.3). La fase α del tungstato de estaño es estable hasta 670°C [15].

Las películas delgadas SnW2, SnW3, SnW4 y Snw5 obtenidas según la Tabla 4.1, 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. 4.5 y 4.6) y a 600°C aparecen las fases WO $_3$, α -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 $_3$ (Fig. 4.6) y después del tratamiento térmico a 600°C continúan con la misma estructura cristalina.

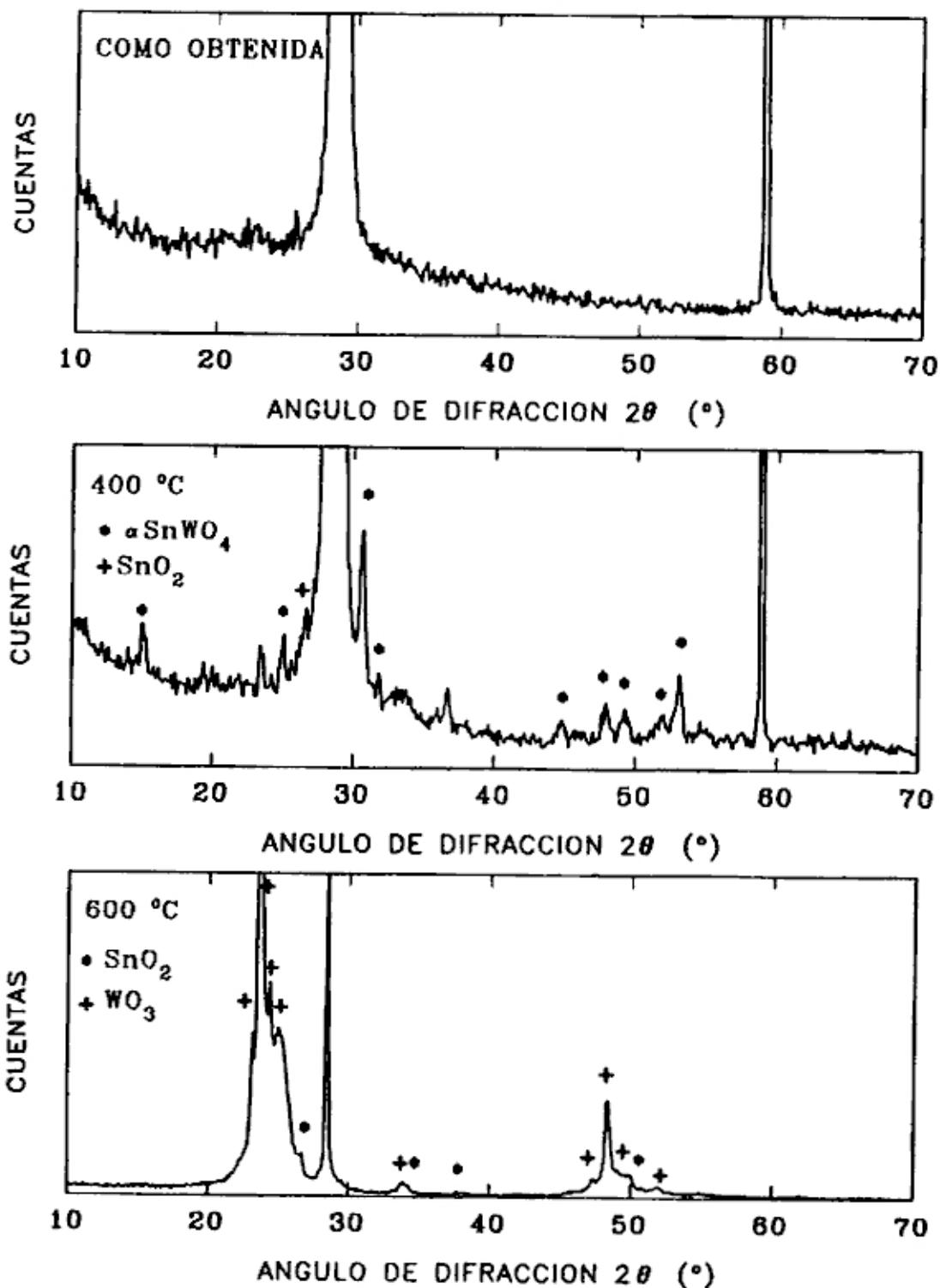


Figura 4.3 Difractogramas de rayos X de la película delgada SnW1 "como obtenida" y luego del tratamiento térmico a 400°C y 600°C en atmósfera reducida.

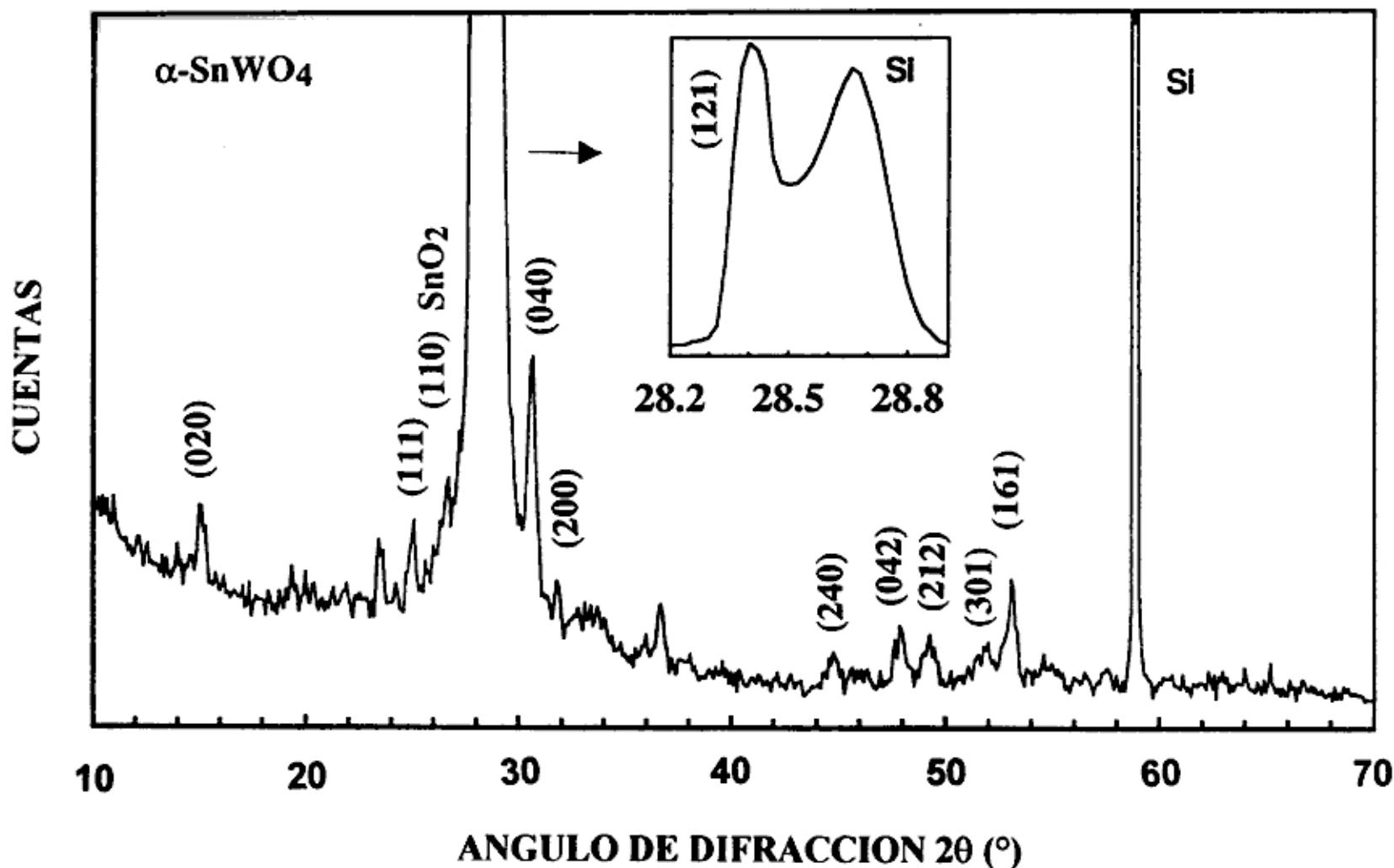


Figura 4.4 Difractograma de rayos X de la película delgada SnW1(α -SnWO₄) posterior al tratamiento térmico a 400°C en atmósfera reducida. Los diferentes picos muestran una fase mayoritaria de α -SnWO₄ y una fase menor de SnO₂. El pico ancho entre 28.2-28.8° está compuesto por dos picos a 28.4° ((121) del α -SnWO₄) y a 28.6° ((111) del Si).

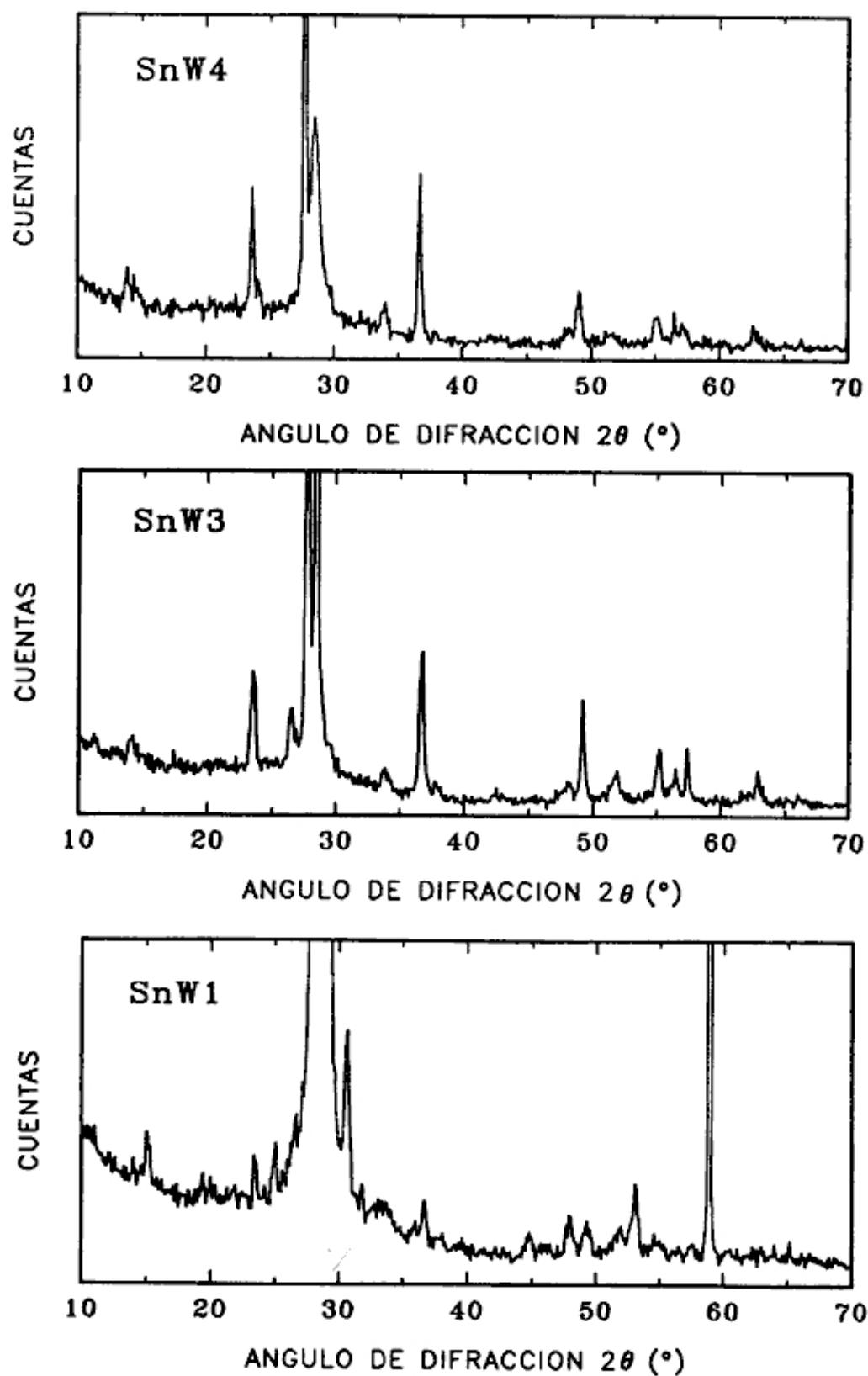


Figura 4.5 Difractogramas de rayos X de las muestras SnW4, SnW3 y SnW1 después del tratamiento térmico a 400°C en atmósfera reducida.

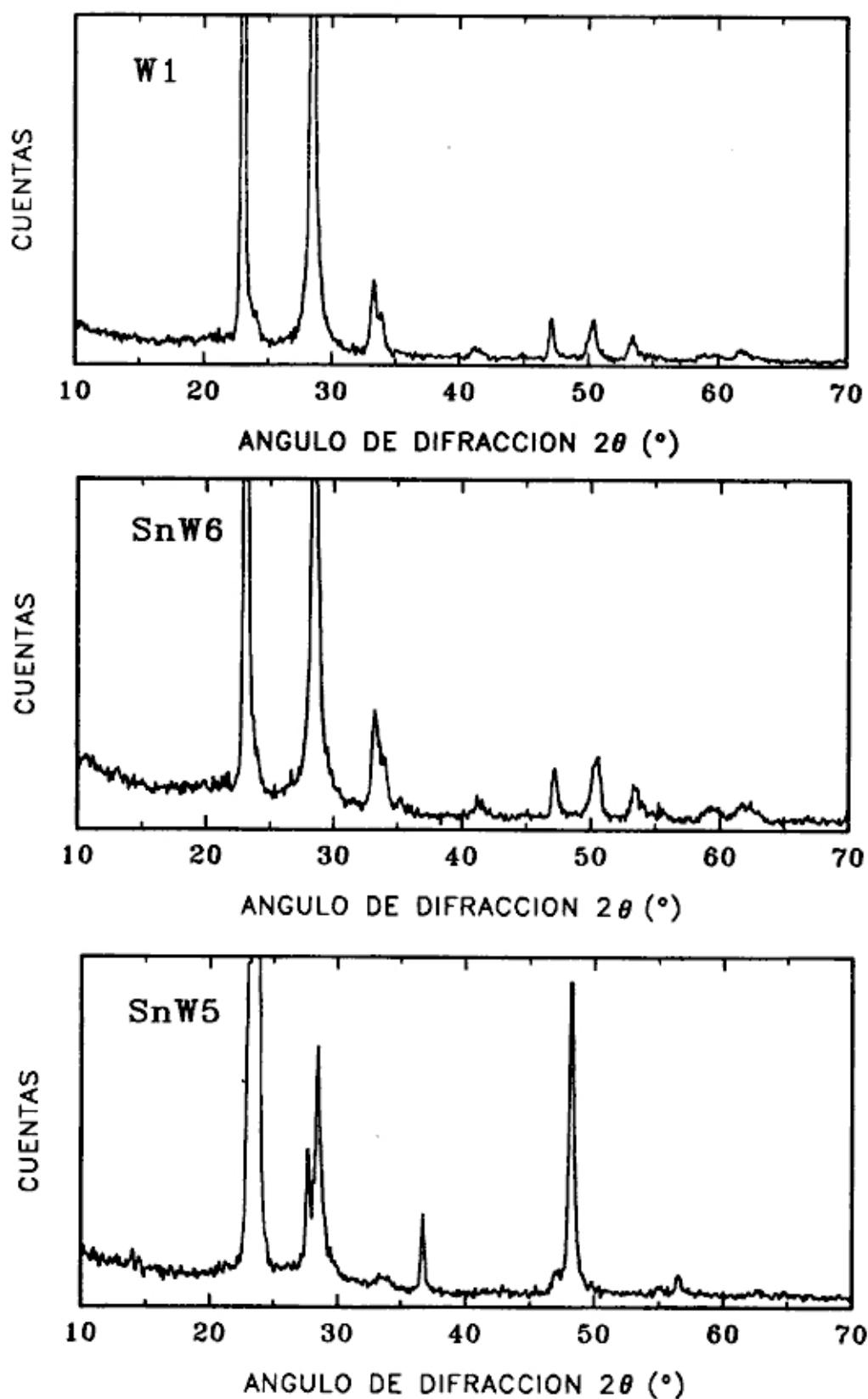


Figura 4.6 Difractogramas de rayos X de las películas delgadas W1, SnW6 y SnW5 después del tratamiento térmico a 400°C en atmósfera reducida.

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 [7, 8, 13]. 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 4.2 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 [17, 35, 37].

No existe referencias bibliográficas de los parámetros hiperfinos del $\alpha\text{-SnWO}_4$, solamente se encontró de los parámetro hiperfinos de bronce de estaño tungsteno [19]. Los parámetros hiperfinos hallados no corresponden a ninguna fase del óxido de estaño, ni a los bronce de estaño tungsteno. El desdoblamiento cuadrupolar obtenido de esta nueva fase esta en la región característica correspondiente a los compuestos de Sn^{2+} . En el tungstato de estaño el estaño esta como Sn^{2+} .

La Figura 4.7 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 (Fig. 4.8), presenta un comportamiento similar al del SnW1, solamente que el doblete correspondiente al $\alpha\text{-SnWO}_4$ es menor.

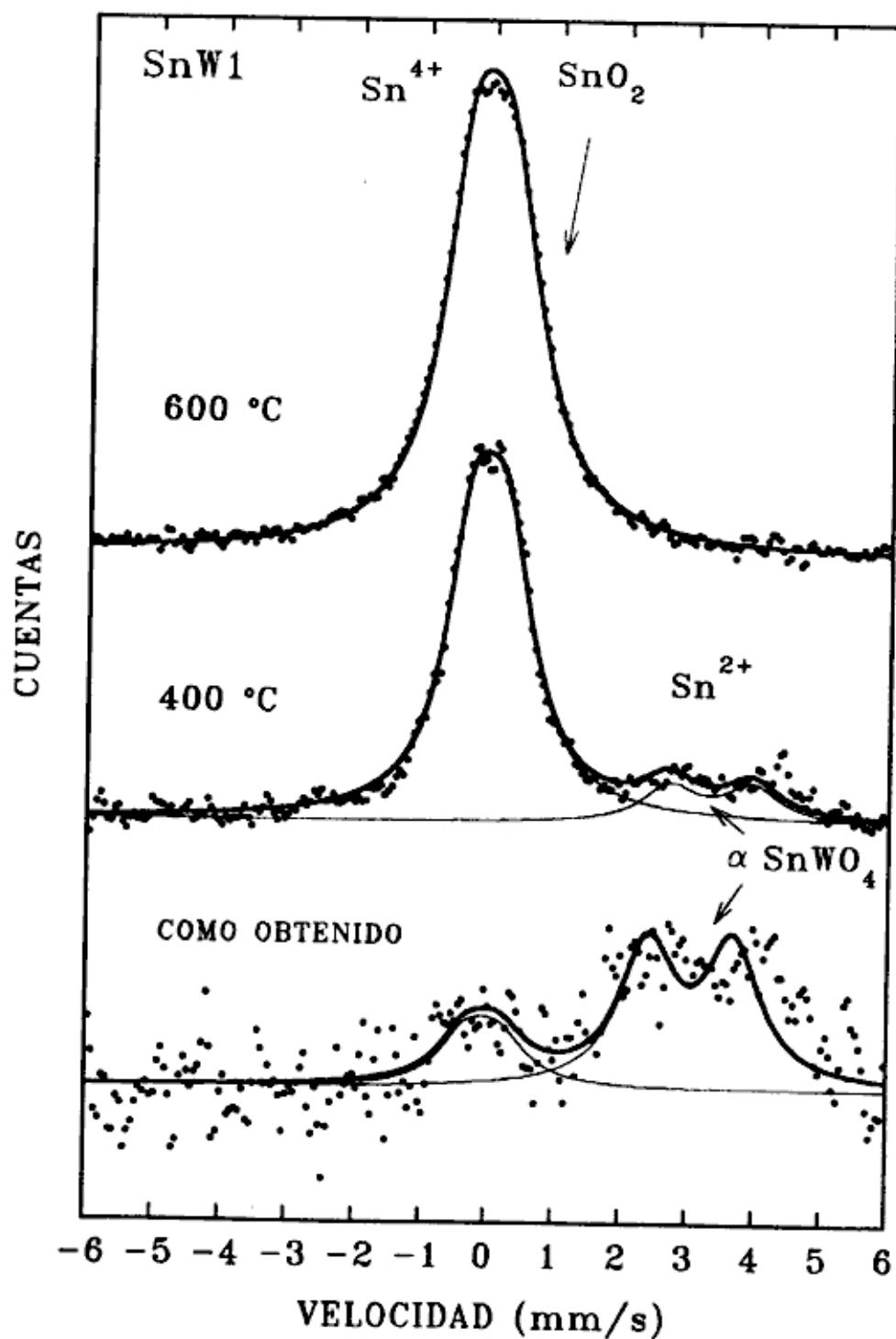


Figura 4.7 Espectros CEMS de la película delgada SnW1 "como obtenida" y después del tratamiento térmico a 400°C y 600°C en atmósfera reducida.

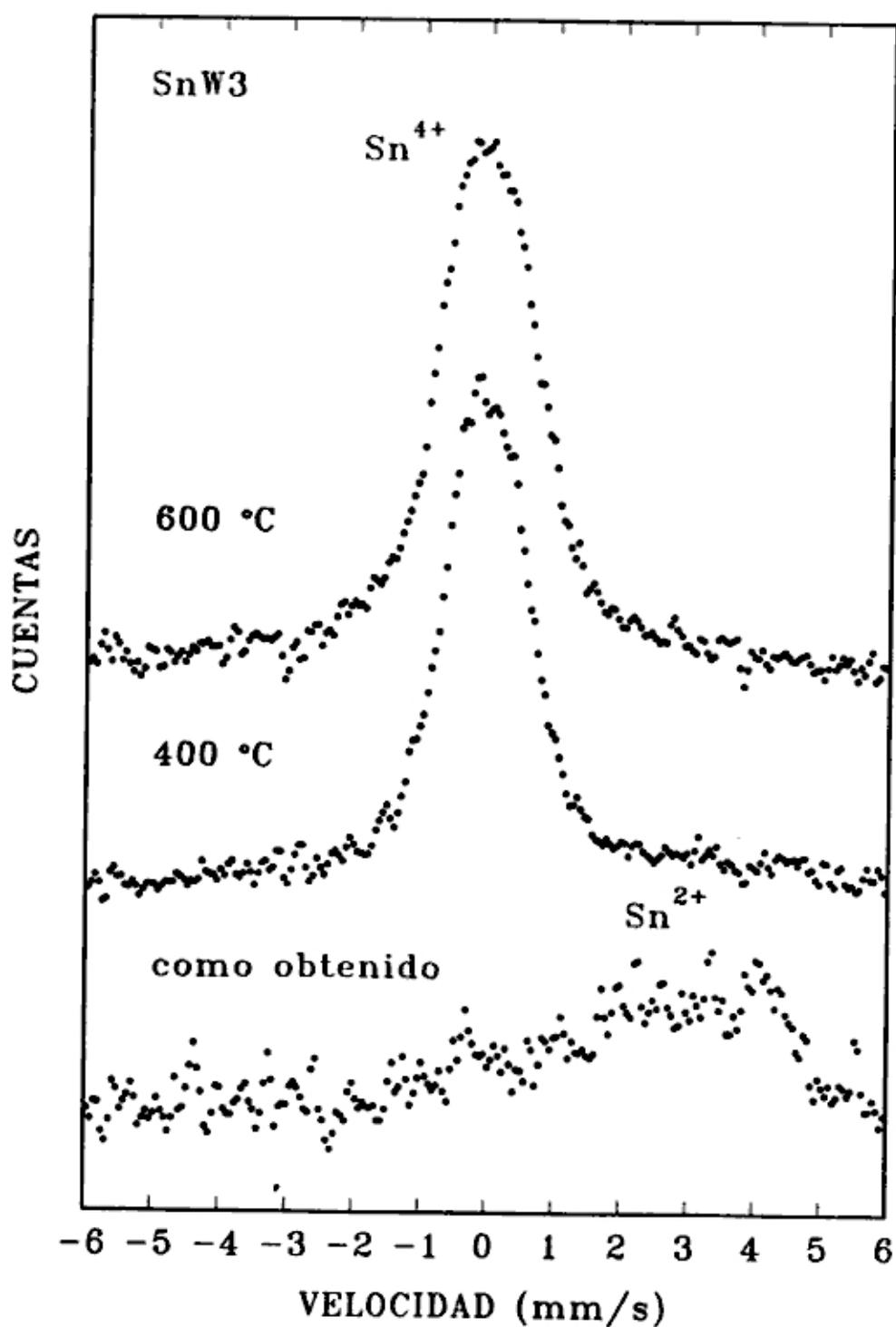


Figura 4.8 Espectros CEMS de la película delgada SnW3 "como obtenida" y después del tratamiento térmico a 400°C y 600°C en atmósfera reducida.

Las otras muestras tales como el SnW2, SnW4 y SnW5 tienen un comportamiento similar al SnW3. Como se indica en el espectro CEMS de la muestra SnW4, luego del tratamiento térmico a 400°C (Fig. 4.9), la intensidad del doblete de α -SnWO₄ es pequeña.

Los espectros CEMS de la muestra SnW6 no presentan ningún pico, porque la cantidad de estaño en esta película delgada es muy pequeña. W1 no tiene espectro CEMS debido a que no contiene estaño y para analizar un material por esta técnica, es requisito indispensable la presencia de estaño en el material.

En la Tabla 4.2 tenemos los parámetros hiperfinos de las muestras SnW1, SnW3 y SnW4. SnW1R4 y SnW1R6 significa que la muestra SnW1 ha sido sometida al tratamiento térmico a 400°C y 600°C, respectivamente. Análogamente para SnW3R4, SnW3R6 y SnW4R4, son muestras luego del tratamiento térmico a 400°C, 600°C y 400°C, respectivamente.

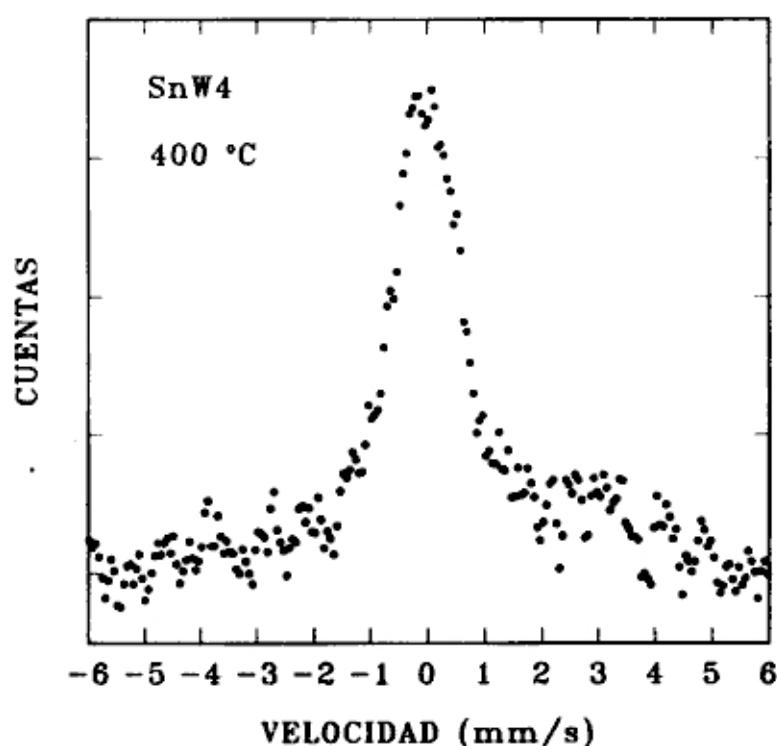


Figura 4.9 Espectro CEMS de la muestra SnW4 luego del tratamiento térmico a 400°C en atmósfera reducida.

Tabla 4.2 Parámetros Mössbauer de las películas delgadas obtenidas a partir del ajuste de los espectros CEMS.

MUESTRA	δ (mm/s)	ΔE_Q (mm/s)	Fase
SnW1	-0.05	0.50	SnO ₂ α -SnWO ₄
	3.05	1.28	
SnW1R4	-0.02	0.52	SnO ₂ α -SnWO ₄
	3.32	1.24	
SnW1R6	-0.04	0.57	SnO ₂
SnW3	-0.02	0.52	SnO ₂ α -SnWO ₄
	2.92	1.47	
SnW3R4	-0.01	0.49	SnO ₂ α -SnWO ₄
	3.25	1.29	
SnW3R6	-0.05	0.56	SnO ₂
SnW4R4	-0.01	0.53	SnO ₂ α -SnWO ₄
	3.33	1.24	

4.2.2 ESPECTROSCOPIA DE RETRODISPERSION DE RUTHERFORD (RBS) Y MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM 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 de las películas y la composición fueron calculados del ajuste de los espectros RBS de las muestras usando el programa RUMP (Rutherford Universal Manipulation Program). La tabla 4.3 muestra la composición y espesor obtenidos del ajuste de los espectros RBS de las diferentes muestras.

La figura 4.10 muestra la aparición del pico del Sn a partir de la muestra SnW6, mientras que la W1 solo muestra los picos de Si, O y W. La forma del pico de Sn en las otras muestras SnW1 (Fig. 4.11), SnW2, SnW3, SnW4 y SnW5 (Fig. 4.10) nos indica la concentración del mismo en la películas delgada. Estas muestras están compuestas de Sn, W y O. El pico del silicio es proveniente del sustrato sobre el cual se obtuvieron las películas delgadas.

Tabla 4.3 La composición y el espesor (*d*) de las películas delgadas obtenidas del ajuste de los espectros RBS.

MUESTRA	W	Sn	O	d (nm)
SnW1	1.0	0.9	2.4	135
SnW2	1.0	1.0	2.7	170
SnW3	1.0	0.5	2.4	170
SnW4	1.0	0.4	3.0	150
SnW5	1.0	0.3	2.1	130
SnW6	1.0	0.1	1.7	110
W1	1.00	0.0	3.0	135

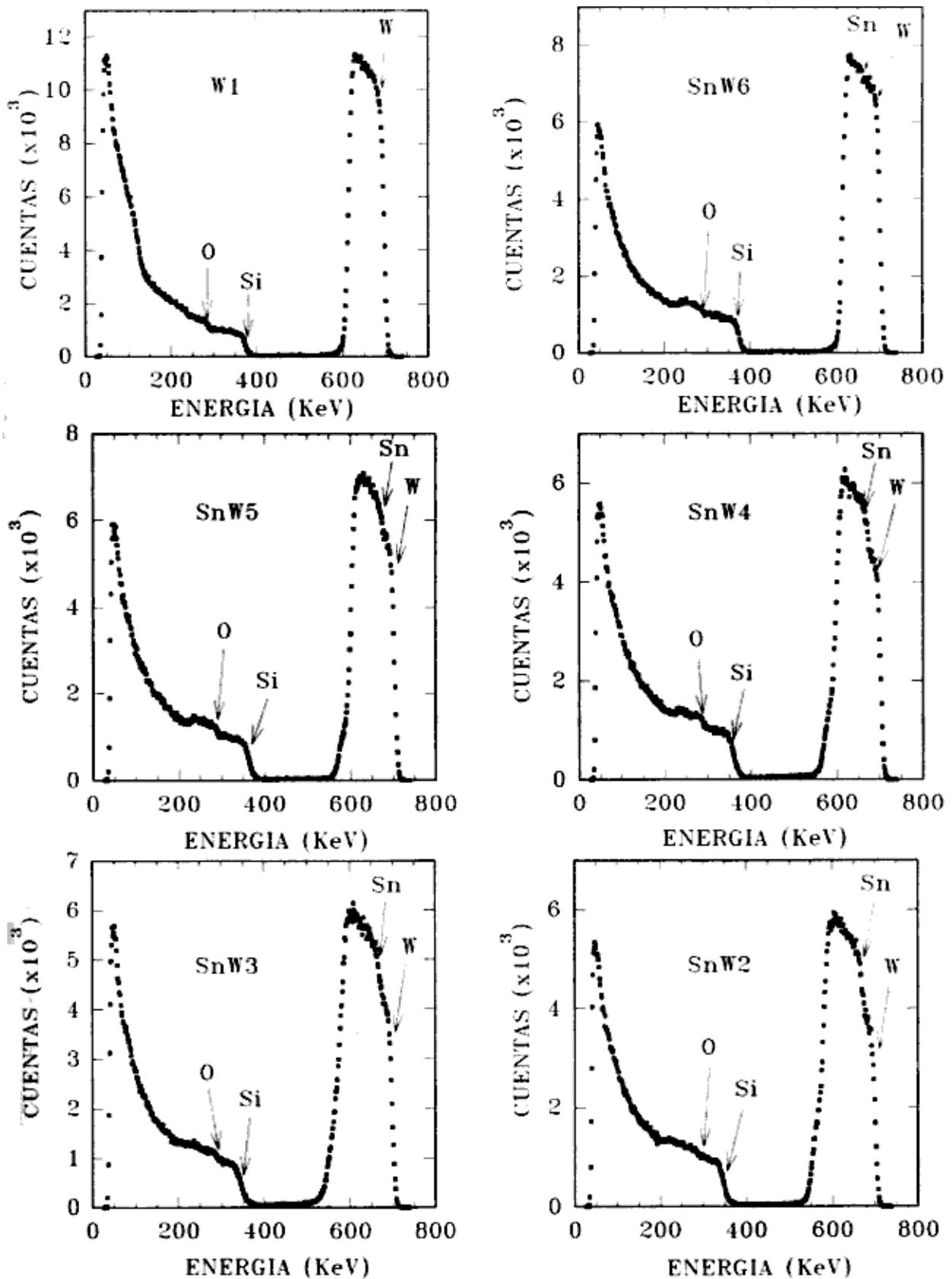


Figura 4.10 Espectros RBS de las películas delgadas W1, SnW6, SnW5, SnW4, SnW3, SnW2. La medida fue realizada usando partículas α (${}^4\text{He}^{2+}$), de 0.76 MeV.

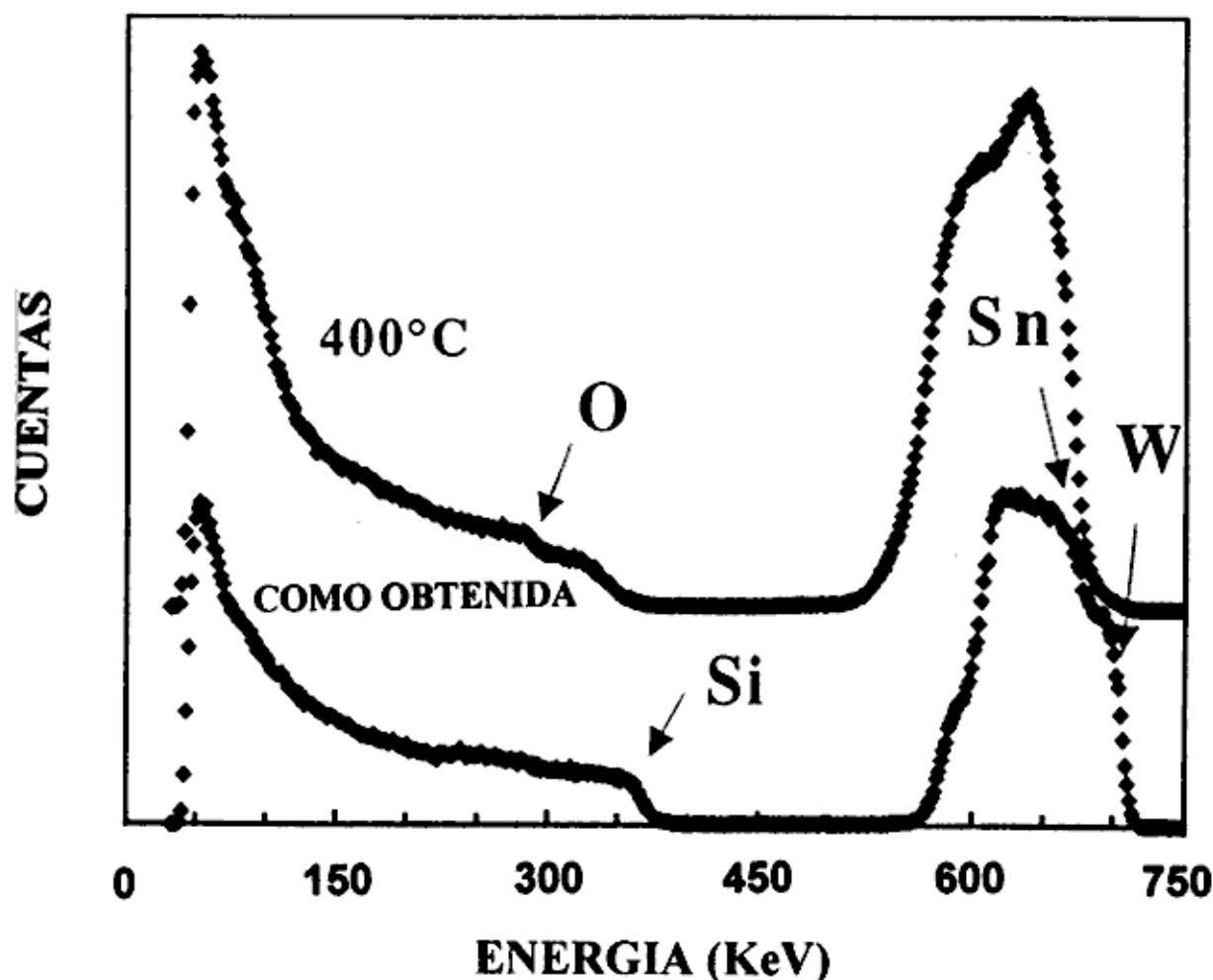


Figura 4.11 Espectros RBS de la película delgada SnW1 como obtenida y luego del tratamiento térmico a 400°C en atmósfera reducida.

La Figura 4.11 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.

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.

En adelante se caracterizarán solamente las muestras que fueron sometidas al tratamiento térmico a 400°C por 4 horas en atmósfera reducida, debido a que el estudio de las propiedades como sensor de gas de las películas delgadas se efectuarán a temperaturas de operación menores que 400°C.

Las Figura 4.12 muestran una superficie lisa del material W1 sin estaño donde se puede apreciar la presencia de una sola fase, y el tamaño de grano no se puede apreciar, porque no se pudo usar mayor magnificación, dado que los materiales no son muy conductores a temperatura ambiente. Mientras que el SnW6 con un poco de estaño (Fig. 4.13) si muestra la presencia de otra fase en la superficie, pero tampoco se puede apreciar el tamaño de grano del material. Las imágenes de las superficies de las muestras SnW1 (Fig. 4.14) y SnW3 (Fig. 4.15) nos muestran claramente la presencia de las dos fases.

La composición de las muestras se obtuvo ajustando el espectro obtenido en el microanalizador de Dispersión de Energía de Rayos X (EDS) en 3 diferentes puntos de la superficie y efectuando el promedio. También se realizó las medidas a diferentes voltajes de aceleración de los electrones a 5, 10 15 y 20 KV para tener un mejor ajuste de los datos de la concentración. La Tabla 4.4 muestra la composición de las muestras obtenidas por EDS.

Tabla 4.4 *La composición de las películas delgadas obtenidas por EDS.*

MUESTRA	W	Sn	O
SnW1	1.00	1.12	4.1
SnW2	1.00	0.65	3.7
SnW3	1.00	0.48	3.5
SnW4	1.00	0.37	3.4
SnW5	1.00	0.27	3.3
SnW6	1.00	0.03	3.1
W1	1.00	0.00	3.0

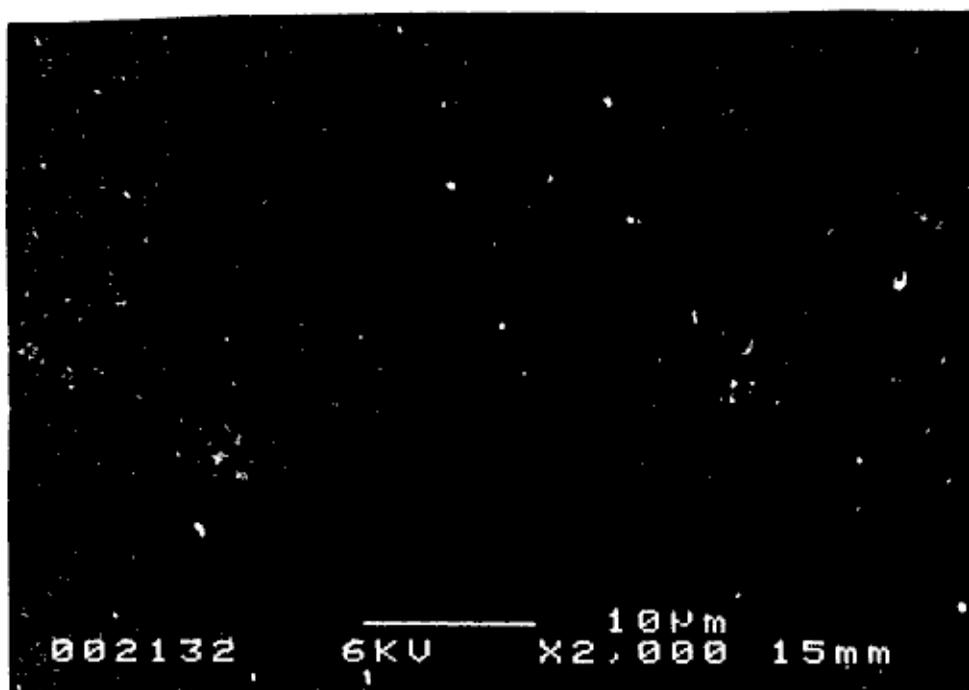


Figura 4.12 Microfotografía SEM de la superficie de WI luego del tratamiento térmico a 400°C en atmósfera reducida.

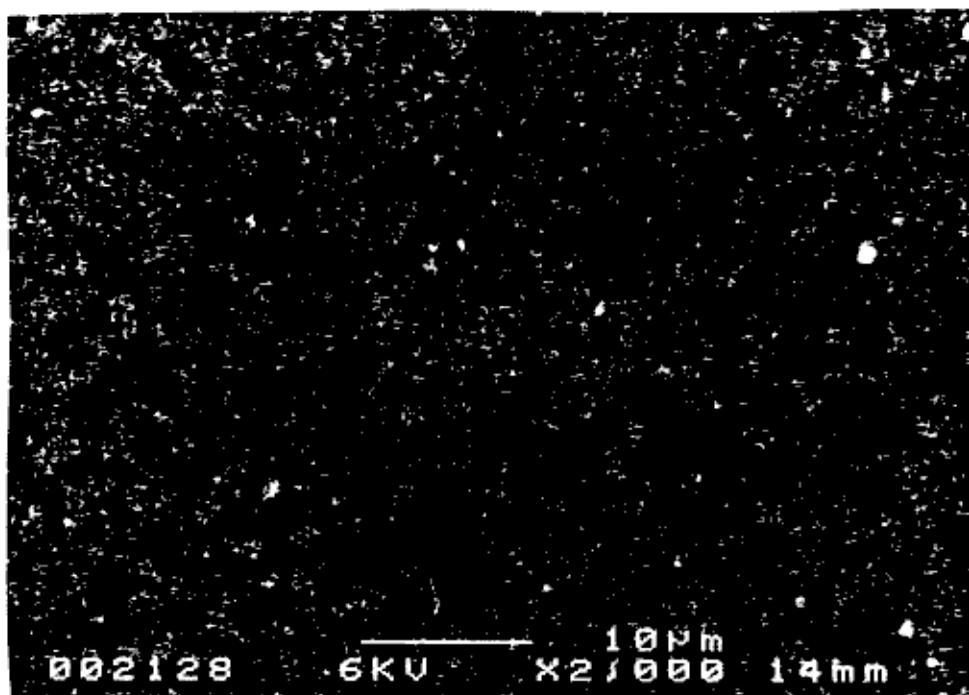


Figura 4.13 Microfotografía SEM de la superficie de SnW6 luego del tratamiento térmico a 400°C en atmósfera reducida.



Figura 4.14 Microfotografía SEM de la superficie de SnW1 luego del tratamiento térmico a 400°C en atmósfera reducida.



Figura 4.15 Microfotografía SEM de la superficie de SnW3 luego del tratamiento térmico a 400°C en atmósfera reducida.

4.2.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA (AFM)

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

En las imágenes AFM de las muestras si se pueden apreciar el tamaño de grano de las muestras. El tamaño de grano de la muestras: SnW1 (Fig. 4.18) es alrededor de 100 nm, SnW2 (Fig. 4.19) es 180 nm, SnW3 (Fig. 4.20) es 200 nm. Estas muestran además la presencia de otra fase sobre la cual crecieron los granos.

La topografía de la superficie de W1 (Fig. 4.21) es lisa y los granos no están bien definido como en las muestras anteriores. La imagen de la superficie de la muestra que contiene poco estaño SnW6 (Fig. 4.22) también es lisa, pero se puede apreciar que el tamaño de grano es de alrededor 180 nm. De las imágenes AFM y de los espectros de difracción de rayos X se puede concluir que la base del material obtenido presumiblemente es SnO₂ sobre el cual crece otra fase mas cristalizada que correspondería al α -SnWO₄.

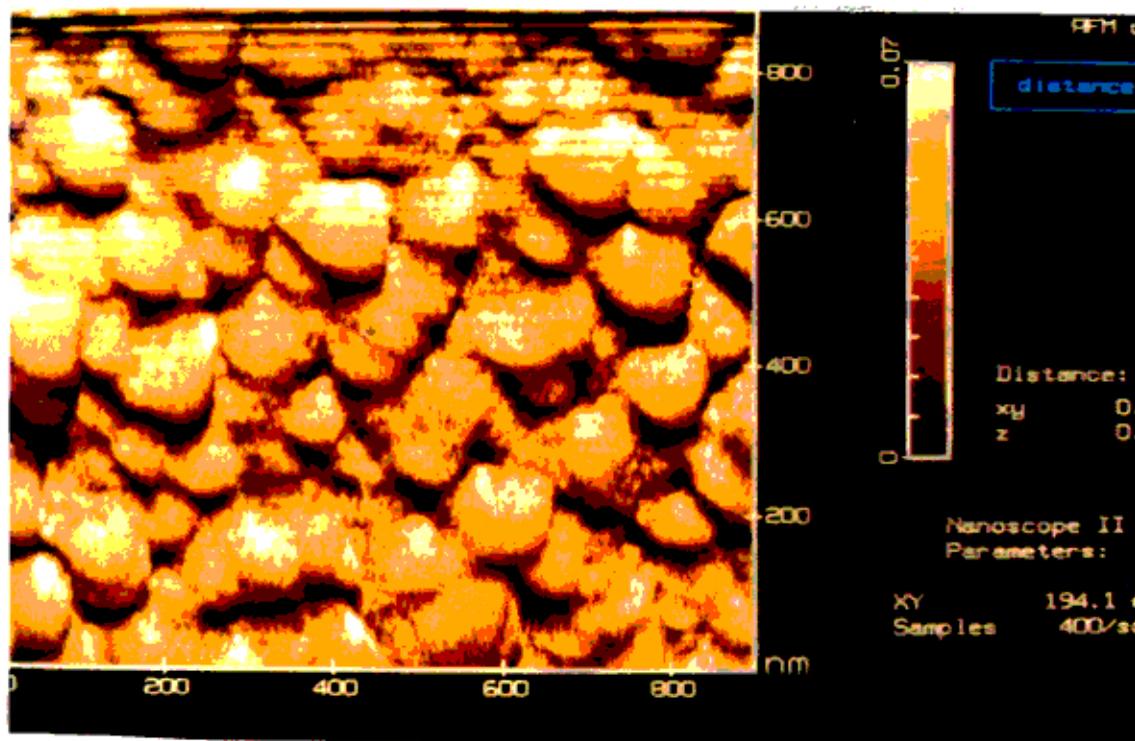


Figura 4.18 Imagen de AFM de la superficie de SnW1 luego del tratamiento térmico a 400°C en atmósfera reducida mostrando el tamaño de grano.

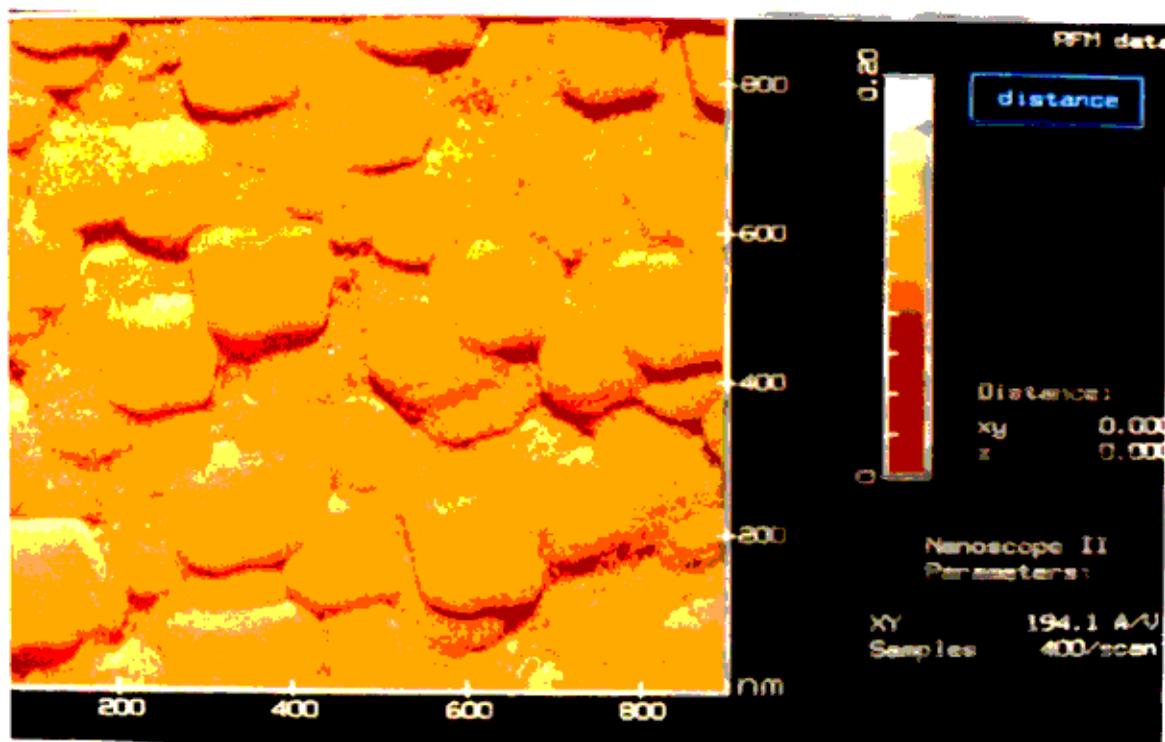


Figura 4.19 Imagen de AFM de la superficie de SnW2 luego del tratamiento térmico a 400°C en atmósfera reducida mostrando el tamaño de grano.

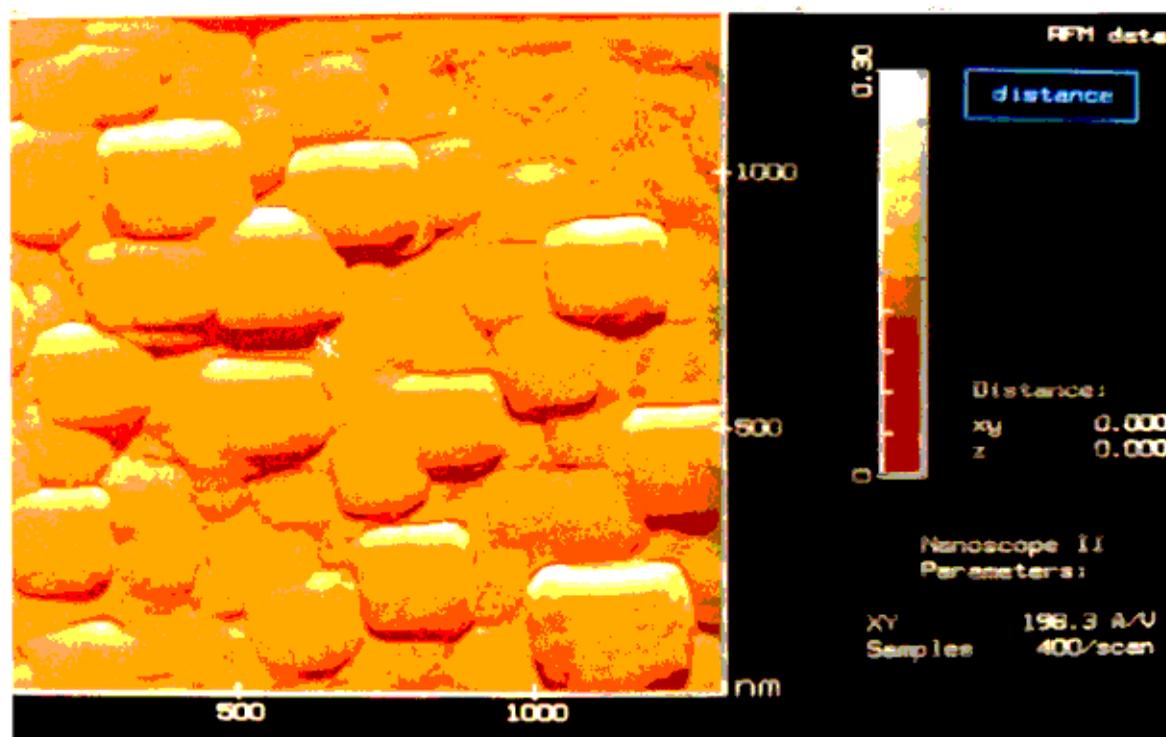


Figura 4.20 Imagen de AFM de la superficie de SnW3 luego del tratamiento térmico a 400°C en atmósfera reducida mostrando el tamaño de grano.

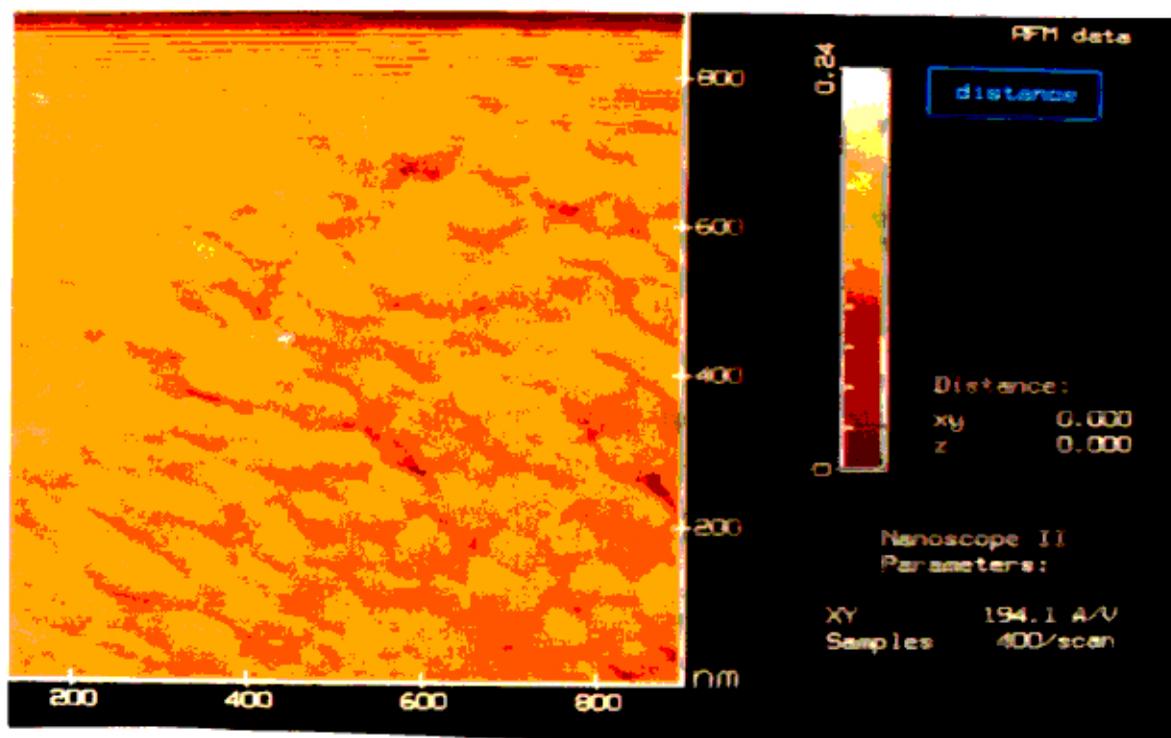


Figura 4.21 Imagen de AFM de la superficie de SnW6 luego del tratamiento térmico a 400°C en atmósfera reducida mostrando el tamaño de grano.

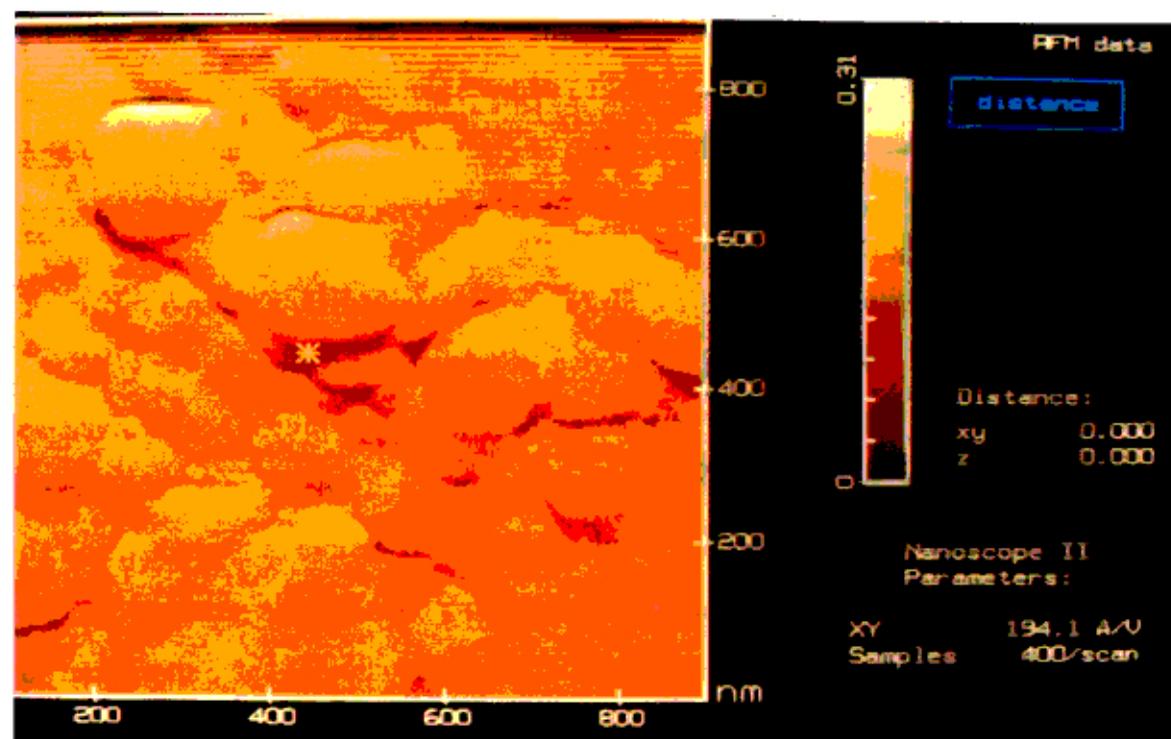


Figura 4.22 Imagen de AFM de la superficie de W1 luego del tratamiento térmico a 400°C en atmósfera reducida mostrando el tamaño de grano.

4.3 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 evaporó 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 montó sobre un sustrato de Alúmina (Al_2O_3) que tenía 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. Posteriormente el sensor se montó en la cámara para efectuar medidas de sus propiedades como sensor de gas.

Para el estudio de las propiedades de los materiales expuestos a gases se utilizó un equipo automático [26] 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°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. 4.23) 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°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 4.23(b) muestra que el coeficiente de temperatura de la conductancia en nitrógeno es menor que en aire sintético.

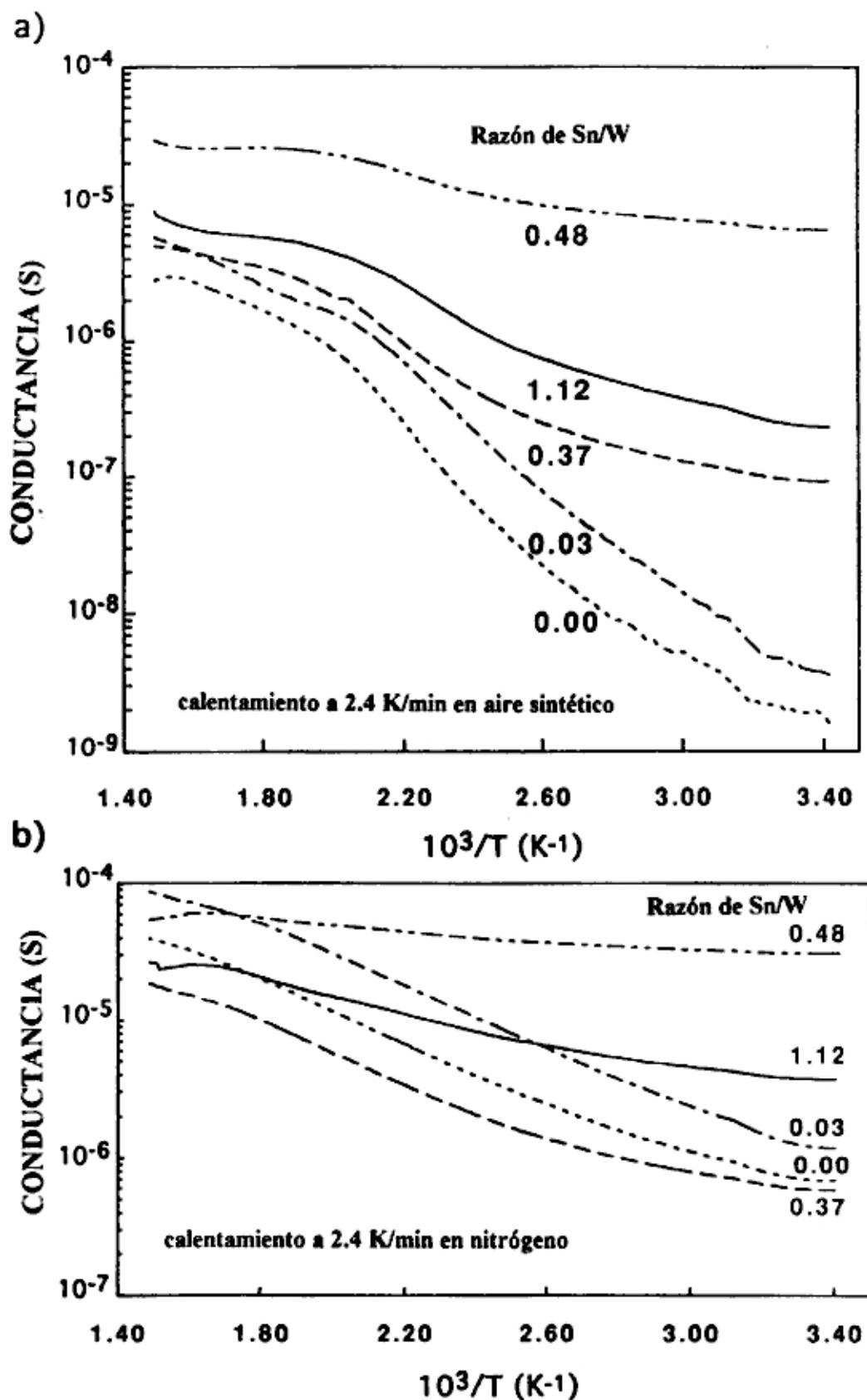


Figura 4.23 Conductancia de las diferentes películas delgadas Sn_xWO_y , de la Tabla 4.4 (x es la razón de Sn/W) medido (a) en aire sintético y (b) en nitrógeno como una función de la inversa de la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 400 °C.

La muestra SnW4 que tiene una razón Sn/W de 0.37 muestra un comportamiento diferente al SnW1 (Fig. 4.25), en este caso la variación de G/Go 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.

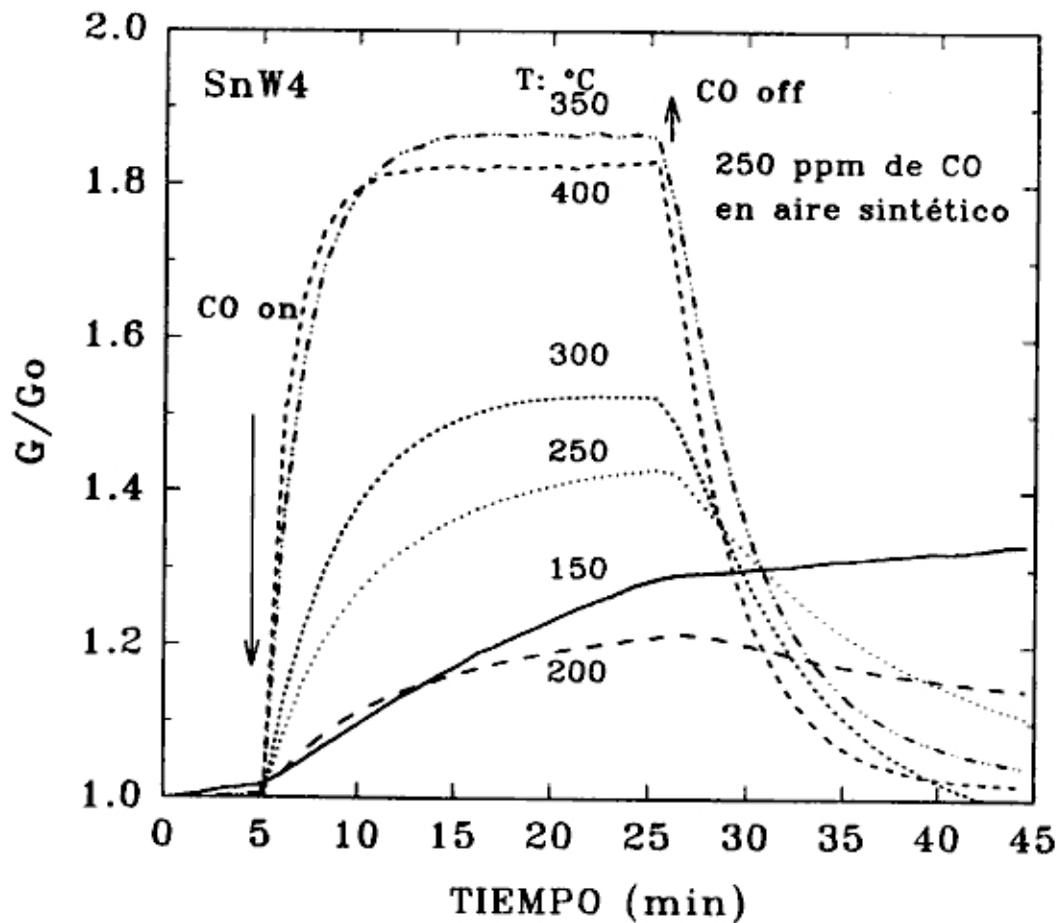


Figura 4.25 Respuesta de la conductancia normalizada G/Go de la muestra SnW4 a 250 ppm de CO en aire sintético a las temperaturas de 150, 200, 250, 300, 350 y 400°C. Go es la conductancia inicial antes del ingreso de CO.

El comportamiento de las diferentes películas delgadas de Sn_xWO_y (Fig. 4.26) ante la exposición de 250 ppm de CO en aire sintético, a diferentes temperaturas muestra, que al sensibilidad G_g/Go (Go/G_g) depende de la concentración de estaño en el material. Aquí Go 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.

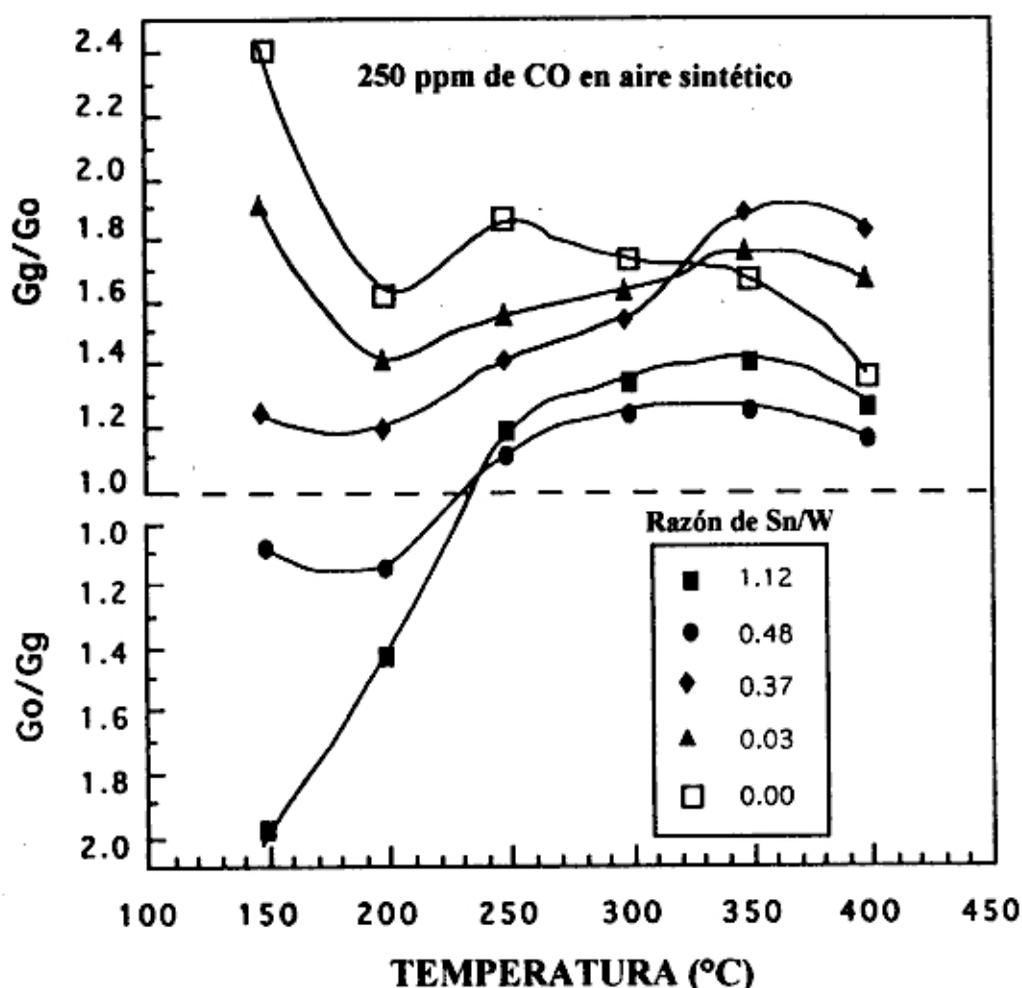


Figura 4.26 Sensibilidad G_g/Go (y Go/G_g) de las diferentes películas delgadas Sn_xWO_y (Tabla 4.4) a 250 ppm de CO en aire sintético a diferentes temperaturas de operación. Go es la conductancia inicial medida en aire sintético y G_g es la conductancia cuando esta expuesta 15 minutos a CO.

Este inusual doble comportamiento de la película delgada de SnW1 permanece para diferentes concentraciones de CO como se puede ver en la Figura 4.27, 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.

El comportamiento de la películas delgadas de tungstato de estaño ante NO, también presenta un comportamiento inusual (Fig. 4.28). 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.

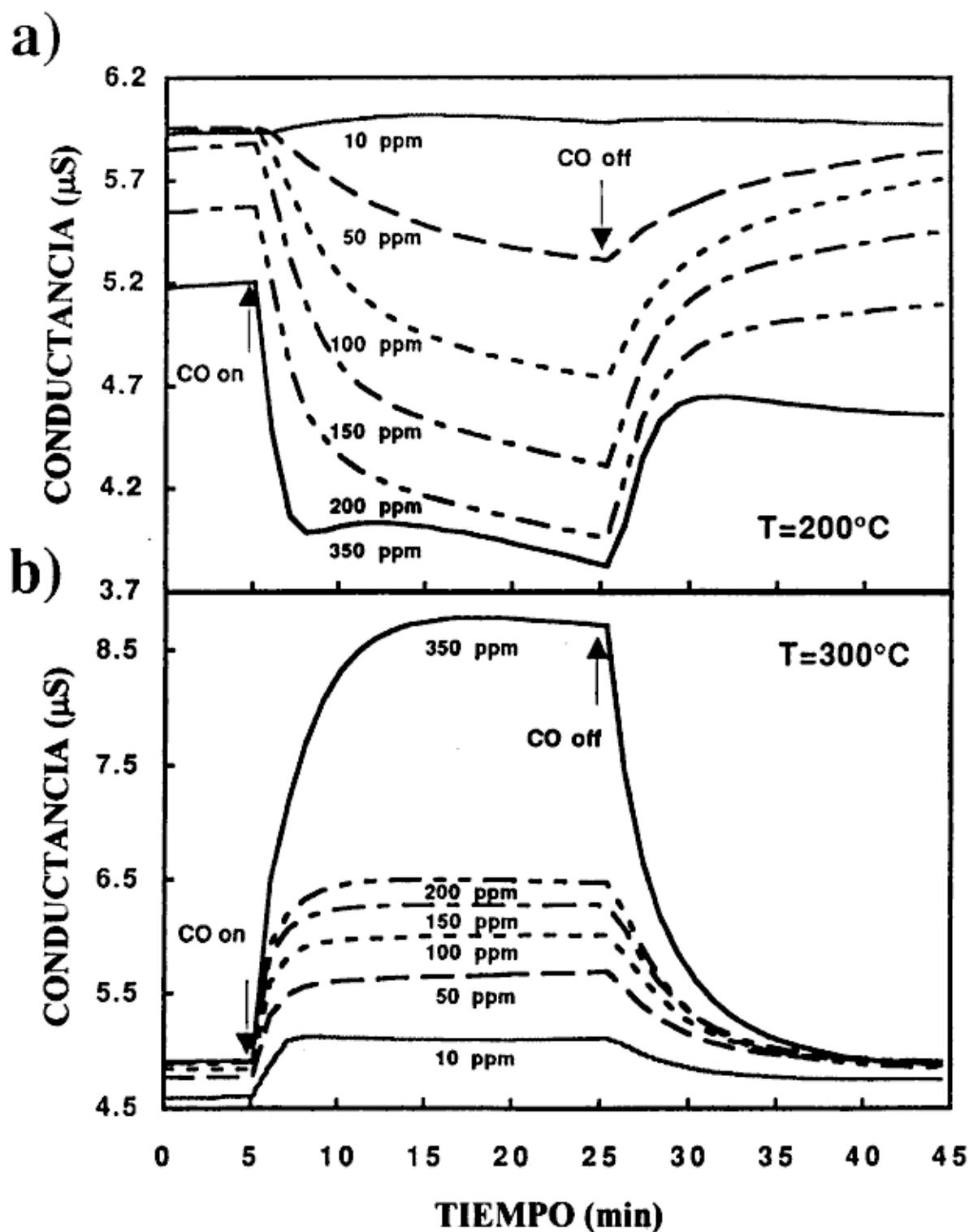


Figura 4.27 Variación de la conductancia de la muestra SnW1 ($\alpha\text{-SnWO}_4$) a diferentes concentraciones de CO en aire sintético (a) a 200°C y (b) 300°C.

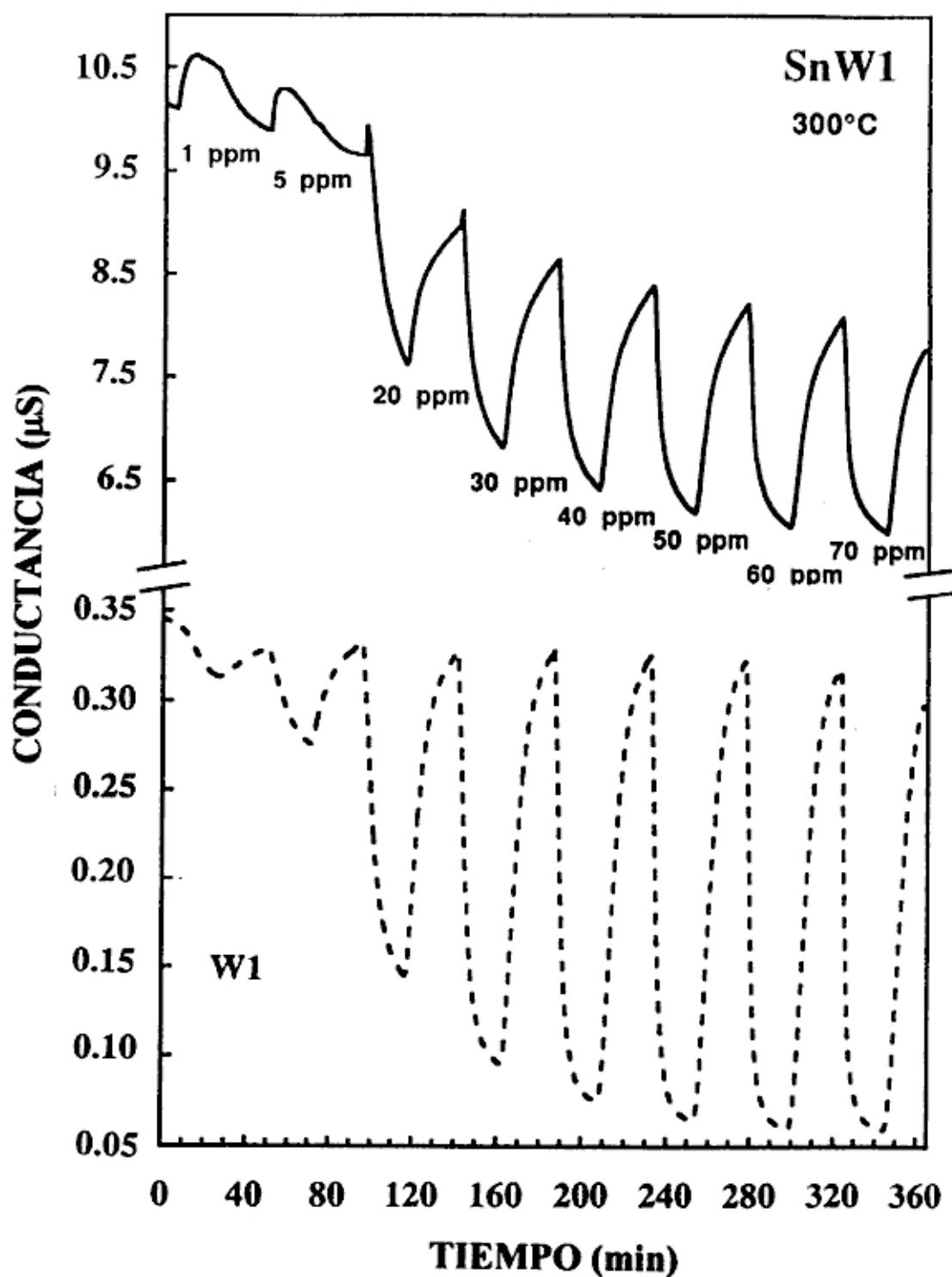


Figura 4.28 Variación de la conductancia de las muestras SnW1 (α -SnWO₄) y W1 (WO₃) a diferentes concentraciones de NO (1-70 ppm) en aire sintético a 300°C.

5. DISCUSION

En este capítulo se discutirá algunos aspectos relevantes de los resultados obtenidos, básicamente referidos a la composición y estructura del Sn_xWO_y y las propiedades como sensor de gas a CO y NO en aire sintético de las muestras obtenidas por co-sputtering.

5.1 COMPOSICION Y ESTRUCTURA DE LAS PELICULAS DELGADAS

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 d.c. aplicada al blanco de estaño y la temperatura del sustrato, puesto que la potencia r.f. 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 d.c. 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 [14, 15] la mezcla SnO y WO_3 se somete a un tratamiento térmico en una ampolla previamente evacuada y sellada.

Las composiciones halladas usando RBS (Tabla 4.3) y EDS (Tabla 4.4) tienen ciertas diferencias. Los valores obtenidos por RBS tienen una precisión de una cifra decimal debido a que la energía de partículas alfa usada fue bastante baja (0.76 MeV). Pero la identificación de las muestras están en el

mismo orden en ambos resultados. Los resultados EDS son más confiables debido a que para cada material se hicieron varias medias en diferentes puntos del material y a diferentes valores del voltaje de aceleración de los electrones. Pero RBS es bastante sensible para determinar pequeñas cantidades de estaño, la Fig. 4.10 muestra que el SnW6 detecta la presencia de estaño, mientras que en EDS la cantidad hallada está en el límite de detección del equipo. RBS es muy efectivo para detectar la presencia de impurezas en la superficie de la muestra en estudio.

Las películas delgadas obtenidas son amorfas (Fig. 4.3); 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 a SnO₂ u WO₃. Las otras muestras contienen menor cantidad de α -SnWO₄ de acuerdo a la concentración de estaño en la película delgada.

La espectroscopía Mössbauer detecta la presencia de α -SnWO₄ en los materiales "como obtenidos" (Fig. 4.7 y 4.8); solamente SnW6 no presenta esta fase. A diferencia del SnO₂ donde el estaño está 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 espectroscopía 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.

5.2 EXPOSICION A GASES

Las curvas de arrhenius (Fig. 4.23) obtenidas en la presencia de aire sintético y nitrógeno, nos indican que la presencia de oxígeno en la atmósfera juega un rol importante en la conductancia del material obtenido. Un incremento del contenido de Sn en las películas incrementan la conductividad del mismo a temperatura ambiente.

Las propiedades como sensor de gas de las películas delgadas de Sn_xWO_y son muy diferentes a las de SnO_2 y WO_3 . Un estudio de la respuesta a gases de un gran grupo de óxidos semiconductores fue dado por Moseley et. al. [20]. 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 [20, 21] 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 $\alpha\text{-SnWO}_4$. Según la bibliografía encontrada existen materiales que presentan comportamientos inusuales como el $\text{BaSn}_{0.9}\text{Zr}_{0.1}\text{O}_3$ a

varias concentraciones de H₂S [20, 21]; SnO₂ a tetracloruro de carbono (CCl₄) a diferentes temperaturas de operación [38], y CdS a 100 ppm de CO a diferentes temperaturas [34].

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. 4.24) 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. 4.26). Mientras que las otras muestras SnW4 (Fig. 4.25), SnW5, SnW6 y W1 no presentan este doble comportamiento ante la presencia de CO en la atmósfera a diferentes temperaturas de operación (Fig. 4.26).

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. 4.28), 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. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

En este último capítulo presentaremos las conclusiones obtenidas del trabajo realizado. Así mismo se dan sugerencias para continuar en esta línea de investigación.

6.1 CONCLUSIONES

- Películas delgadas de Sn_xWO_y de diferentes concentraciones de Sn fueron obtenidas por co-sputtering reactivo en una atmósfera de 11% O_2 / Ar, donde el tungsteno estuvo sometido a un potencial r.f. y el estaño a un potencial d.c. Las películas delgadas obtenidas son amorfas; para la cristalización se sometieron a un tratamiento térmico a 400°C durante 4 horas. Un tratamiento térmico a 600°C produce la descomposición de las mismas. La película delgada obtenida a 150 W de potencia en ambos blancos tiene la estructura policristalina del α - SnWO_4 después del tratamiento térmico a 400 °C en atmósfera reducida.
- Las diferentes concentraciones de Sn/W en las películas delgadas fueron obtenidas variando de los parámetros de sputtering, tales como la potencia d.c. aplicada al estaño y la temperatura del sustrato. Para potencias d.c. menores aplicada al estaño producen concentraciones menores de Sn/W en la muestra. Mientras que a mayor temperatura del sustrato se obtuvo menor concentración de Sn/W.
- La caracterización y composición del material se realizó mediante Difracción de Rayos X (XRD), Espectroscopía de Retrodispersión de Rutherford (RBS), Espectroscopía Mössbauer de Electrones de Conversión (CEMS), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM y EDS) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

- La espectroscopía Mössbauer muestra que el estaño en el α -SnWO₄ esta en forma divalente Sn²⁺, los parámetros hiperfinos de este material no han sido reportados anteriormente en la literatura. Los parámetros hiperfinos del α -SnWO₄ son: $\delta=3.32$ mm/s y $\Delta E_Q=1.24$ mm/s.
- En las películas delgadas que tenían composiciones mayores de 0.4 de estaño en el material se encontró un inusual doble comportamiento a diferentes temperaturas y concentraciones de CO. Usualmente, 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 de la película delgada del α -SnWO₄. A concentraciones menores que 10 ppm de CO, desaparece este inusual comportamiento.
- El doble comportamiento a CO depende mucho de la composición del material; para materiales con una razón Sn/W menores que 0.4 este doble comportamiento desaparece.
- En el caso de la respuesta a NO en aire se encontró un inusual doble comportamiento, a diferentes concentraciones del gas, en todas la películas delgadas que contenían algo de estaño. Comúnmente el NO actúa como un gas oxidante incrementando la conductancia de un semiconductor tipo n. Sin embargo, a concentraciones menores que 5 ppm, el NO actúa como un gas reductor disminuyendo la conductancia de la película delgada.
- La presencia de Sn²⁺ juega un rol muy importante para determinar las propiedades como sensor de las películas delgadas de tungstato de estaño. En el SnO₂ el estaño esta como Sn⁴⁺. Esto produce que este nuevo material tenga un inusual comportamiento.

- El inusual doble comportamiento de este nuevo material, lo hace potencialmente interesante para ser usado como sensor de gas de CO. La utilización de dos sensores del mismo material a diferentes temperaturas de operación puede mejorar la selectividad respecto a CO, porque esta inusual respuesta se presenta solamente para el caso del CO.
- La teoría existente de los sensores de gas semiconductores no puede explicar nuestros resultados experimentales obtenidos, entonces es necesario construir una teoría que pueda explicar nuestros resultados experimentales.

6.2 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

- Para construir un modelo que explique el inusual comportamiento del α -SnWO₄ es necesario realizar algunas medidas in-situ. Se puede hacer medidas de Mössbauer cuando están expuestas a CO a diferentes temperaturas y así podremos tener información del estado de oxidación del Sn. Medida del Efecto Hall antes y después de la introducción del CO en la cámara, nos permitirá determinar si hay un cambio de tipo n a p del material. Otra medida que se puede realizar es espectroscopía infrarroja en una cámara donde el material está expuesto a CO a diferentes temperaturas de operación para determinar como el CO se adsorbe en la superficie.
- Este material puede obtenerse por la técnica de sinterizado en vacío a partir de SnO y WO₃, se puede estudiar el comportamiento de este material ante CO a diferentes temperaturas. Usando la técnica de estampado (screen printing) se pueden obtener películas gruesas y así poder obtener información si es un fenómeno superficial o de todo el sólido.
- Usando la técnica de rocío pirolítico a partir de dos soluciones como tetracloruro de estaño pentahidratado (SnCl₄.5H₂O) disuelto en etanol y ácido tungsténico (H₂WO₄) diluido en amoníaco se podrían obtener películas delgadas de

tungstato de estaño. Ya que por separado se obtienen SnO_2 y WO_3 , respectivamente.

- * La necesidad de mejorar y entender el mecanismo que gobierna los sensores de gas semiconductores, hace necesario continuar con esta línea de investigación combinando técnicas simples de microelectrónica como el estampado para la impresión del calentador y los electrodos. El material sensible se puede obtener usando rocío pirolítico o estampado.

REFERENCIAS

1. **Advani, G.N.**, y **Jordan, A.G.**, "Thin films SnO₂ as solid state gas sensors", *J. Electronic Materials*, **9** (1) (1980) 29-49.
2. **Anderson, J.C.**, "Conduction in thin semiconductor films", *Advanc. Phys.*, **19** (1970) 311-338.
3. **Bowen, D.K.**, y **Hall, C.R.**, "Microscopy of Materials", The Macmillan Press Ltd., Inglaterra, 1975.
4. **Caperhart, T.W.**, y **Chang, S.C.**, "The interaction of tin oxide films with O₂, H₂, NO, and H₂S", *J. Vac. Sci. Technol.*, **18** (2) (1981) 393-397.
5. **Castillejo, M.**, "Detección Cualitativa de CO₂ y O₂ con Películas Delgadas de SnO₂", Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima, 1994.
6. **Coles, G.S.**, "Empleo de óxido de estaño (IV) como material detector selectivo de gases", *El Estaño y sus aplicaciones*, No. **158** (1988) 8-10.
7. **Collins, G.S.**, **Kachnowski, T.**, **Benczer-Koller, N.**, y **Pasternak, M.**, "Application of the Mössbauer effect to the characterization of an amorphous tin-oxide system", *Phys. Rev. B*, **19** (3) (1979) 1369-1373.
8. **Cordey-Hayes, M.**, "An interpretation of the Mössbauer spectra of some inorganic tin compounds in terms of the oxidation state of the tin atom", *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26** (1964) 915-923.
9. **Cullity, B.D.**, "Elements of X-ray difraccction", Addison-Wesley Company, INC., 1978.
10. **Chu, W.K.**, **Mayer, J.W.**, y **Nicolet, M-A.**, "Backscattering Spectrometry", Academic Press, USA, 1978.
11. **Göpel, W.**, "New materials and transducers for chemical sensors", *Sensors and Actuators B*, **18-19** (1994) 1-21.

12. **Granqvist, C.G.** y **Niklasson, G.A.**, "Thin Film Thechnology", Physics Department, Chalmers University of Technology, Gothenburg, Sweden, 1987.
13. **Greenwood, N.N.**, y **Gibb, T.C.**, "Mössbauer Spectroscopy", London, Chapman and Hall Ltd., 1971.
14. **Jeitschko, W.**, y **Sleight, A.W.**, "Synthesis, properties and crystal structure of β -SnWO₄", *Acta Cryst.* **B28**, (1972) 3174-3178.
15. **Jeitschko, W.**, y **Sleight, A.W.**, " α stannous tungstate: properties, crystal structure and relationship to ferroelectric SbTaO₄ type compounds", *Acta Cryst.* **B30**, (1974) 2088-2094.
16. **Kocache, R.**, "Gas sensors", *Sensor Review*, **14** (1) (1994) 8-12.
17. **Leja, E.**, **Korecki, J.**, **Krop, K.**, y **Tool, K.**, "Phase composition of SnO_x thin films obtained by reactive sputtering", *Journal de Physique, Colloque C2*, Supplement au No 3, Tome **40**, (1979) C2-408.
18. **McAleer, J.F.**, **Moseley, P.T.**, **Norris, J.O.W.**, y **Williams, D.E.**, "Tin dioxide gas sensors", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, **83** (1987) 1323-1346.
19. **McColm, I.J.**, **Steadman, R.**, y **Howe, A.**, "Preparation, structure, and Mössbauer spectra of tin tungsten bronzes", *J. Sol. State Chem.*, **2** (1970) 555-562.
20. **Moseley, P.T.**, **Norris, J.O.W.** y **Williams, D.E.**, (Eds.), "Techniques and Mechanisms in Gas Sensing", Adam Hilger, Bristol/New York, 1991.
21. **Moseley, P.T.**, "New trends and future prospects of thick- and thin-film gas sensors", *Sensors and Actuators B*, **3** (1991) 167-174.
22. **Moseley, P.T.**, y **Tofield, B.C.**, (Eds.), "Solid State Gas Sensors", Adam Hilger, Bristol/New York, 1987.
23. **Oyabu, T.**, "Sensing characteristics of SnO₂ thin film gas sensor", *J. Appl. Phys.*, **533** (4), 1982, 2785-2787.

24. **Pink**, Treitinger, L., y Vité, L., "Preparation of fast detecting SnO₂ gas sensors", *Jpn. J. Appl.*, **19** (3) (1980) 513-517.
25. **Power Difraccion File**, Smarthmore Metod, Joint Committe on Powder Standars, 1978.
26. **Romppainen**, P., "Electrical Studies on the Response Characteristics of Tin Dioxide-based Semiconductor Gas Sensors", Tesis de Doctorado, Universidad de Oulu, Departamento de Ingenieria Eléctrica, Finlandia, 1988.
27. **Rosales**, C., "Estudio Espectroscópico de Fénomenos de la Superficie Usando los Electrones de Conversión de la Espectroscopia Mössbauer", Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de Ingenieria, Facultad de Ciencias, Lima, 1987.
28. **Samson**, S., y Fonstadt, C.G., "Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals", *J. Appl. Phys.*, **44** (1973) 4618-4621.
29. **Sanjinés**, R., Lévy, F., Demarne, V., y Grisel, A., "Some aspects of the interaction of oxigen with polycrystalline SnO_x thin films", *Sensors and Actuators B*, **1** (1990) 176-182.
30. **Sberveglieri**, G., Benussi, P., Coccoli, G., Groppelli, S., y Nelli, P., "Reactively sputtered indium tin oxide polycrystalline thin films as NO and NO₂ gas sensors", *Thin Solid Films*, **186** (1990) 349-360.
31. **Sberveglieri**, G., (Ed.), "Gas Sensors", Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, Holanda, 1992.
32. **Seiyama**, T., Kato, A., Fujiishi, K., y Nagatani, M., "A new detector for gaseous components using semiconductive thin films", *Anal. Chem.*, **34** (11) (1962) 1502-1503.
33. **Seiyama**, T., y Kagawa, S., "Study on a detector for gaseous components using semiconductive thin films", *Anal. Chem.*, **38** (8) (1966) 1069-1073.

34. **Smyntyna**, V.A., Golovanov, V., Kashulis, S., Mattogno, G., y Viticoli, S., "Dependence of sensitivity and reproducibility of CdS oxygen sensors", *Sensors and Actuators B*, **18-19** (1994) 460-463.
35. **Soares**, M.R., Dionisio, P.H., Baumvol, I.J.R., y Schreiner, W.H., "Influence of sputtering parameters on composition and crystallinity of tin oxide", *Thin Solid Films*, **214** (1992) 6-16.
36. **Solis**, J.L., "Investigación de Películas Delgadas de SnO_x Como Sensores de Gas", Tesis de Licenciatura, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Lima, 1992.
37. **Stjerna**, B., Granqvist, C.G., Seidel, A., y Haggstrom, L., "Characterization of rf-sputtered SnO_x thin films by electron microscopy, Hall-effect measurement, and Mössbauer spectrometry", *J. Appl. Phys.*, **68** (12) (1990) 6241-6245.
38. **Torvela**, H., Pijolat, C., y Lalauze, R., "Dual Response of tin dioxide gas sensors characteristic of gaseous carbon tetrachloride", *Sensors and Actuators B*, **4** (1991) 445-450.
39. **Vossen**, J.L., y Kern, W., Ed., "Thin Film Process II", Academic Press Inc., Usa, 1991.
40. **Windischmann**, H., y Mark, P., "A model for the operation of a thin-film SnO_x conductance modulation carbon monoxide sensor", *J. Electrochem. Soc.*, **126** (4) (1979) 627-633.
41. **Zemel**, J.N., "Theoretical description of gas film interaction SnO_x", *Thin Solid Films*, **163** (1988) 189-202.