



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Dióxido de Estaño Dopadas con Hierro al 10%.

Eduin Alexander López Patiño

Universidad Nacional de Colombia.
Facultad de Ciencias, Escuela de Física.
Medellín, Colombia.

2012

Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Dióxido de Estaño Dopadas con Hierro al 10%.

Eduin Alexander López Patiño

Tesis de investigación presentada como requisito parcial para optar al título de:

Magister en Ciencias-Física

Director:

Ph.D. JAIME ALBERTO OSORIO VÉLEZ

Universidad de Antioquia

Codirector:

Ph. D. JAIRO HUMBERTO MARÍN CADAVID

Universidad Nacional

Línea de Investigación:

Desarrollo de nuevos materiales.

Grupo de Investigación:

Grupo de Estado Solido (UdeA)

Universidad Nacional de Colombia.

Facultad de Ciencias, Escuela de Física.

Medellín, Colombia.

2012

TABLA DE CONTENIDO

		PAGINAS
1	Generalidades de Óxidos Semiconductores Magnéticos Diluidos (ODMS).	1
1.1	Introducción.	1
1.2	Semiconductores Magnéticamente Diluidos	3
1.3	Óxidos Semiconductores Magnéticos Diluidos	6
1.4	Características Dióxido de Estaño (SnO ₂).	9
1.5	Características Estructurales y Vibracionales del Dióxido de Estaño.	13
1.6	Propiedades del SnO ₂ como ODMS.	16
2	Síntesis, deposición y caracterización.	21
2.1	Síntesis.	21
2.1.1	Método Sol Gel.	22
2.1.2	Método Pechinni.	24
2.2	Deposición	30
2.2.1	Pulverización Catódica.	30
2.2.2	Tipos de magnetrones.	32
2.2.3	Modelamiento de la erosión y redeposición de la pulverización catódica.	34
2.2.3.1	Ecuación de movimiento de una partícula.	34
2.2.3.2	Ecuación de estado de la carga.	34
2.2.3.3	Ecuación de colisiones.	35
2.2.3.4	Ecuación del campo envolvente.	35
2.3	Técnicas de Caracterización.	36
2.3.1	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).	36
2.3.2	Espectroscopia Raman (RS).	38
2.3.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX).	41
2.3.4	Difracción de Rayos X (DRX).	42

2.3.5	Espectroscopia Mössbauer (MS).	45
2.3.6	Sistema de medidas de propiedades físicas (PPMS)	49
3	Procedimiento Experimental.	52
3.1	Preparación de Polvos de $\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2\text{Fe}_{0.1}$.	52
3.2	Moldeado del Blanco de $\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2\text{Fe}_{0.1}$.	54
3.3	Deposición de Películas Delgadas de $\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2\text{Fe}_{0.1}$.	56
3.4	Caracterización de las Muestras de $\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2\text{Fe}_{0.1}$.	57
3.4.1	Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).	57
3.4.2	Espectroscopia Raman (RS).	57
3.4.3	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX).	57
3.4.4	Difracción de rayos X (DRX).	58
3.4.5	Espectroscopia Mössbauer (MS).	58
3.4.6	Sistema de medidas de propiedades físicas (PPMS)	58
3.4.7	Reflectancia Difusa	59
4	Resultados y Discusiones.	60
4.1	Conformado de la Resina y Aspectos Cualitativos.	60
4.2	Caracterización de los polvos de sinterizados de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$.	63
4.2.1	Microscopía electrónica de Barrido (SEM-EDX).	63
4.2.2	Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).	68
4.2.3	Difracción de Rayos X (DRX).	70
4.2.4	Espectroscopia Raman (RS).	73
4.2.5	Espectroscopia Mössbauer (MS).	76
4.2.6	Sistema de medidas de propiedades físicas (PPMS)	78
4.2.7	Reflectancia difusa.	80
4.3	Deposición de películas delgadas de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$.	82
4.4	Caracterización de las películas delgadas de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$.	82
4.4.1	Microscopía electrónica de Barrido (SEM)	83

4.4.2	Difracción de Rayos X. (DRX).	86
4.4.3	Espectroscopia Raman (RS).	88
4.5	Análisis Global	90
4.5.1	Síntesis y caracterización de polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$	91
4.5.2	Deposición y caracterización de películas de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$	93
5	Conclusiones y Recomendaciones.	95
6	Bibliografía.	98

LISTA DE FIGURAS

	PAGINA
Figura 1.1 Esquema de una válvula de espín.	3
Figura 1.2 Representación esquemática de tres tipos de semiconductores. a) unimagnético, que presenta una serie periódica de elementos magnéticos b) unimagnéticamente diluido, que se caracteriza por una mezcla entre un semiconductor magnético y un material no magnético y c) uno no magnético, que no posee elementos magnéticos.	4
Figura 1.3 Predicción teórica de la variación de la temperatura de Curie en función a la banda de brecha de energía de varios semiconductores.	6
Figura 1.4 Valores computacionales de la temperatura de Curie para semiconductores dopados con un 5 % de Mn.	7
Figura 1.5 Cristales de casiterita incrustada en rocas de pegmatita (izquierda) y cuarzo (derecha).	10
Figura 1.6 a. Estructura cristalina del SnO ₂ tipo rutilo, b. Estructura cristalina del SnO ₂ tipo anatasa.	11
Figura 1.7 Ilustración de defectos en la estructura del SnO ₂ . a) vacancia de oxígeno, b) vacancia de oxígeno y estaño intersticial, c) un par de sustituciones de cationes M^{3+} con una vacancia de oxígeno, d) una sustitución de un ión M^{3+} con un hueco de oxígeno y e) un par de sustituciones de cationes M^{3+} con un ión peróxido.	14
Figura 1.8 Difractograma estándar de rayos X del SnO ₂ tetragonal tipo rutilo. [63]. Las flechas indican picos que no son resueltos por difractogramas tomados con estadística estándar.	14
Figura 1.9 Espectro Raman característico del SnO ₂ . Espectro tomado a una muestra comercial Merck con una pureza > 99.9%.	16
Figura 2.1 Representación esquemática de la distribución catiónica en la red del poliéster.	27
Figura 2.2 Representación esquemática del confinamiento del plasma observados en magnetrones convencionales y desbalanceados	33
Figura 2.3 Representación esquemática del proceso de pulverización catódica simulada a través del método Monte Carlo.	36
Figura 2.4 Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-stokes.	39
Figura 2.5 Esquema de un espectrómetro Raman convencional.	40

Figura 2.6	Señales producidas cuando un haz de electrones incide en una superficie.	42
Figura 2.7	Esquema de configuración básica y/o componentes principales de un difractómetro de rayos X.	43
Figura 2.8	Difractómetro de rayos X utilizado para la toma de los patrones de las diferentes muestras.	44
Figura 2.9	Esquema de la emisión, absorción y reemisión de energía.	46
Figura 2.10	Diagrama esquemático de un espectrómetro Mössbauer de transmisión. La fuente, la muestra y el detector deben estar perfectamente alineados.	49
Figura 2.11	Diagrama esquemático de un PPMS	50
Figura 3.1	Etapas del proceso sol-gel modificado para la preparación de $\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2\text{Fe}_{0.1}$. a) Precursores, b) Solución acuosa de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, c) Solución acuosa de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, d) Solución a 2 horas, e) Solución a 3 horas, f) Gel.	53
Figura 3.2	Diferentes presentaciones del material carbonaceo obtenido al someter la muestra a 200°C por 6 horas.	53
Figura 3.3	Producto sinterizado de dióxido de estaño dopado con hierro.	54
Figura 3.4	Blanco de dióxido de estaño dopado con hierro y canoa.	55
Figura 3.5	Magnetron y blanco de dióxido de estaño dopado con hierro montado en el magnetron.	55
Figura 3.6	Sistema de pulverización catódica compuesto del sistema de bombeo cámara y sistema de enfriamiento.	56
Figura 4.1	Posibles estructuras para los quelatos de ácido cítrico con: a) Sn^{2+} y Fe^{2+} [132] y b) Fe^{3+} .	61
Figura 4.2	Imágenes de polvos de SnO_2 puros obtenidos con microscopia SEM a 15 kV, spot 37, electrones reprojectados con aumentos de 1500X a y 5000X b. la imágenes respectivas para los polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$, a 600°C c. y d. y polvos tratados a 800°C y e. y f.	64
Figura 4.3	Espectros EDX para polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ tratados a 800°C en dos posiciones diferentes de la muestra.	67
Figura 4.4	Espectros infrarrojo entre $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ para las muestras en polvo de SnO_2 , el blanco de Fe y de SnO_2 dopadas con Fe obtenidos a 600°C y 800°C y sintetizado a partir de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.	69
Figura 4.5	Espectros de rayos x para ángulos entre $20\text{-}80^\circ$ correspondientes a muestras en polvo de SnO_2 , el blanco de Fe, SnO_2 dopadas con	71

	Fe obtenidos a 600°C y 800°C y sintetizado a partir de FeCl ₂ 4H ₂ O.	
Figura 4.6	Espectros Raman para número de ondas entre 200 y 1000 cm^{-1} para las muestras en polvo de SnO ₂ , el blanco de Fe, SnO ₂ dopadas con Fe obtenidos a 600°C y 800°C y sintetizado a partir de FeCl ₂ 4H ₂ O.	74
Figura 4.7	Espectros Mössbauer para velocidad entre -10 y 10 mm/s para las muestras de SnO ₂ dopadas con Fe obtenidos a 600°C a. y 800°C b.	76
Figura 4.8	Curva de campo magnético Vs. Momento magnético a 300K para polvos de Fe _{0.1} Sn _{0.9} O ₂ tratados térmicamente a 600°C.	79
Figura 4.9	Curva de temperatura vs. Momento magnético entre 20 K a 300K para polvos de Fe _{0.1} Sn _{0.9} O ₂ tratados térmicamente a 600°C.	80
Figura 4.10	Espectros de Reflectancia difusa para las muestras de SnO ₂ dopadas con Fe obtenidos a 600°C (Figura a, panel superior) y 800°C (Figura b, panel inferior).	81
Figura 4.11	Imágenes de películas delgadas de Fe _{0.1} Sn _{0.9} O ₂ b. c. y d. depositadas sobre sustratos de vidrio, silicio y titanato de estroncio, respectivamente.	83
Figura 4.12	Imágenes de películas delgadas de Fe _{0.1} Sn _{0.9} O ₂ obtenidos con microscopia SEM a 15 kV, spot 38 y 35, electrones re proyectados con aumentos de 3000X a. b. y c depositadas sobre sustratos de vidrio, silicio y titanato de estroncio.	85
Figura 4.13	Espectros de rayos x para ángulos entre 20-80° correspondientes a patrones de SnO ₂ , Fe ₂ O ₃ y películas delgadas de SnO ₂ dopado con Fe depositadas sobre sustratos de vidrio, silicio (100) y titanato de estroncio.	87
Figura 4.14	Espectros Raman para las muestras de SnO ₂ , Fe _{0.1} Sn _{0.9} O ₂ sobre vidrio tratada térmicamente a 400°C, Fe _{0.1} Sn _{0.9} O ₂ sobre Titanato de estroncio tratada térmicamente a 800°C, Fe _{0.1} Sn _{0.9} O ₂ sobre silicio (1 0 0) tratada térmicamente a 800°C y hematita.	89

LISTA DE TABLAS

	PAGINA
Tabla 1.1 Propiedades de diferentes óxidos semiconductores.	7
Tabla 4.1 Porcentajes atómicos de EDX para polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ tratados a 800°C .	67
Tabla 4.2 Parámetros de red para polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ preparados a 600°C y 800°C y para el SnO_2 Puro.	72
Tabla 4.3 Parámetros hipérfinos de espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe a temperatura ambiente para las muestras de SnO_2 dopadas con Fe a partir de SnCl_2 . Los errores estimados son de $\pm 0.02 \text{ mm/s}$ para el desvío isomérico, δ , y para el desdoblamiento cuadrupolar, Δ , y para el ancho, Γ , de $\pm 0.04 \text{ mm/s}$.	77

NOMENCLATURA

A	Catión no magnético.
A_{1g}	Activo en Raman y hace referencia al estiramiento simétrico.
A_{2g}	Modo activado a partir de la desviación de la frecuencia del modo de vibración B_{1g} .
A_{2u}	Singlete activo en el infrarrojo, modo acústico y extensión de Sn-O.
a	Parámetro de red en un sistema tetragonal.
B	Campo magnético.
B_{hf}	Campo hiperfino.
B_{1g}	Activo en Raman.
B_{2g}	Activo en Raman y estiramiento Sn-O.
B_{1u}	Modo silencioso de vibración.
C_p	Capacidad calorífica.
c	Parámetro de red axial en un sistema tetragonal.
Di	Doblete i que representa desvío isomérico.
D_{14}^{4m}	Grupos puntuales.
$\langle D_{hkl} \rangle$	Tamaño promedio del cristal.
d	Orbital difuso con número cuántico $l=2$.
d_{hkl}	Distancia interplanar de los átomos en un cristal.
E	Campo eléctrico.
E_e	Estado excitado con una energía.
E_f	Estado basal o fundamental.
$E_{fotón}$	Energía fotón.
E_g	Activo en Raman doblemente degenerado y vibración traslacional del oxígeno.
E_{gap}	Ancho de brecha de energía.
E_k	Energía sinética.

E_o	Energía de transición de fotones.
E_u	Triplete degenerado activo en el infrarrojo.
E_γ	Cuanto de energía.
f	Orbital fundamental con número cuántico $l=3$, factor de Mössbauer o valor relativo de la densidad de estados fonones óptico y acústicos.
G_{rutilo}	Grupos de rutilo.
h	Constante de Planck.
K	Nivel atómico.
L	Nivel atómico.
M	Catión magnético o catión metálico.
M_D	Masa molar del dopante.
M_{Sn}	Masa molar del Sn.
m	Masa.
N_e	Densidad electrónica del plasma.
n	Número de oxígenos para un óxido semiconductor magnéticamente diluido.
n'	Número entero.
p	Probabilidad de cambio de estado de carga.
p^H	Concentración de iones H^+ .
Q	Momento cuadrupolar.
q	Carga.
R	Radical.
R_{D-T}	Radio de giro de las impurezas.
S	Espín atómico.
T_c	Temperatura de Curie.
V	Velocidad de la partícula.
x	Fracción del metal en la muestra.

y	Fracción del metal no magnético.
z	Coordenada de posición.
α	Resina no saturada.
β	Resina no saturada.
Δ	Desdoblamiento cuadrupolar.
$\Delta\theta$	Línea de difracción corregida.
$(\Delta\theta_\varepsilon)$	Ensanchamiento experimental.
$(\Delta\theta_0)$	Ensanchamiento angular debido al equipo.
Δt	Intervalo de tiempo.
δ	Desvío isomérico.
2ε	Desvío cuadrupolar.
ζ	Fracción del dopante de la muestra.
θ	Ángulo.
I	Momento cuadrupolar eléctrico nuclear.
λ	Longitud de onda de los rayos X.
λ_D	Longitud de Debye.
$\nu()$	Modo vibracional.
Γ	Ancho.
ν	Frecuencia.
τ	Constante de tiempo.
ϕ	Campo eléctrico cerca a la superficie.
ϕ_1, ϕ_2	Campos envolventes.
ω	Ecuación de defecto de masa.
ω_M	Máxima frecuencia de los fonones.

- \square Defecto del donador.
- \square Vacancia de oxígeno.
- $\langle \sigma v_{i,k} \rangle$ Coeficiente de tasa ionización por impacto de electrones.
- $\langle \sigma v_{r,k} \rangle$ Coeficiente de tasa de recombinación.

UNIDADES.

\AA	Amstrong.
$^{\circ}\text{C}$	Grados Celsius.
cm^{-3}	Concentración.
cP	Centipoise.
eV	Electrónvoltio.
h	Horas.
$J.mol$	Energía.
$J.mol^{-1}K^{-1}$	Capacidad calórica.
K	Grados Kelvin.
kV	Kilovoltio.
keV	Kiloelectrónvoltio.
lpc	Libra por pulgada cuadrada.
mA/cm^2	Conductancia.
MHz	Mega Hertz.
μm	Micrómetros.
mm	Milímetro.
mm/s	Milímetro por segundo.
nm	Nanómetro.
s	Segundos.
$s.cm^{-1}$	Conductividad.
T	Tesla.
$Torr$	Torricelli.
W	Watt.

Agradecimientos

La presente Tesis es un esfuerzo en el cual, directa o indirectamente, participaron diferentes personas nutriendo y acompañando dicho proceso.

Agradezco al PhD. Jairo Humberto Marín Cadavid por depositar su confianza en mí, por la paciencia, por sus oportunos comentarios y por todos los aportes que dan como fruto este estudio.

Agradezco al PhD. Jaime Alberto Osorio por la credibilidad que deposito en mí, por la paciencia, por sus directrices frente al trabajo realizado y por todos los aportes que dan como resultado este estudio.

Agradezco a Jailes Beltrán quien con sus sugerencias y experiencia colaboro en el buen desarrollo de esta tesis.

Agradezco a mis parientes quienes soportan los percances relacionados a la ausencia de no dedicarles el tiempo suficiente.

Agradezco al Grupo GES y al Grupo GIGA por el soporte que de ellos tuve para llevar a buen término este trabajo.

Este trabajo lo realizo a la memoria de mi familia quienes siempre me brindaron sus mejores deseos para conmigo.

Agradezco a Dios por permitir disfrutar de la vida en sus diferentes facetas.

Gracias a todos.

Resumen

Con la realización de este trabajo se busca establecer las condiciones apropiadas para el crecimiento de películas delgadas de óxidos de estaño dopados con hierro, de tal manera que las muestras presenten una alta calidad a la vez de que exhiban características estructurales bien definidas. Para el proceso de obtención se implementará una síntesis de óxidos de estaño dopado con hierro mediante la técnica de sol-gel, a partir de los cuales se fabricarán los blancos con los cuales se crecerán las películas por medio de la técnica de pulverización catódica o técnica de *magnetron sputtering*. Para establecer las propiedades físicas y estructurales de las películas crecidas en el laboratorio, se usan diferentes técnicas de caracterización. Este estudio permite establecer el rol que juegan algunas de estas propiedades físicas en la materialización de ciertas aplicaciones industriales relacionadas con baterías de litio, celdas solares y sensores entre otros.

Palabras clave: (Dióxido de estaño, Sol-gel, Pulverización Catódica, Técnicas de Caracterización, Semiconductores Magnéticamente Diluidos (DMS), Óxidos Semiconductores (SOC)).

Abstract

In this work, the appropriate conditions for the synthesis of SnO₂ powder doped with iron to 10% by using the sol-gel route are established. The powders obtained by this method have been realized by using different spectroscopic techniques such as Raman, Mössbauer, diffuse reflectance and Fourier transform infrared as well as X-ray diffraction. The powders were used to growth thin films by magnetron sputtering technique; we have found that this system under study has a rutile crystal structure.

Keywords: (Tin dioxide, characterization techniques, sol-gel, magnetron sputtering, DMS, SOC).

Introducción

Con la realización de este trabajo se busca establecer las condiciones óptimas para el crecimiento de películas delgadas de óxidos de estaño dopados con hierro, de tal manera que las muestras presenten una alta calidad a la vez de que exhiban características estructurales bien definidas. Para el proceso de obtención se implementará una síntesis de óxidos de estaño dopado con hierro mediante la técnica de sol-gel, a partir de los cuales se fabricarán los blancos con los cuales se crecerán las películas por medio de la técnica de pulverización catódica o técnica de *magnetron sputtering*. Para establecer las propiedades físicas y estructurales de las películas crecidas en el laboratorio, se usan diferentes técnicas, tales como difracción de rayos X, Espectroscopía Mössbauer, espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier y espectroscopia Raman. Este estudio permite establecer el rol que juegan algunas de estas propiedades físicas en la materialización de ciertas aplicaciones industriales relacionadas con baterías de litio, celdas solares y sensores entre otros.

Los resultados obtenidos mediante el uso del EDX sugieren que la composición real de las muestras posee un acuerdo razonable con los porcentajes nominales y es homogénea desde el punto de vista composicional. Además, el EDX no muestra la presencia de grupos COO- y/o COOR, confirmando que con la temperatura de calcinación elegida se remueve todo el material orgánico.

Luego, se realizaron dos tratamientos térmicos a 600°C para remover los componentes orgánicos de los polvos y 800°C para sinterizar el blanco a usar en el pulverizador catódico; se observó que los tamaños promedio de celda se mantienen aproximadamente invariantes con el cambio de temperatura de 600°C a 800°C sin embargo el tamaño medio de las partículas fueron mayores para la temperatura de 600°C. Este comportamiento se atribuyó principalmente a mejoramiento de procesos de difusión del dopante en la muestra. Asimismo, se observa que el comportamiento de los parámetros cristalográficos para este material, es levemente dependiente de la

temperatura y que puede depender de otros parámetros como el radio iónico de los dopantes, respecto al Sn^{4+} , también depende de la generación de defectos en la estructura del SnO_2 , principalmente a vacancias de oxígeno y se identificó que la espectroscopia Raman y la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier como técnicas cruciales para evidenciar la presencia de fases secundarias y defectos superficiales en el SnO_2 .

En la muestra se SnO_2 dopada al 10 % con Fe y tratada a 600°C , se observó ferromagnetismo a temperatura ambiente. Este comportamiento no fue atribuido a un Fe^{3+} ordenado magnéticamente dentro la red del SnO_2 , sino a los defectos originados por el dopaje, que pueden tener un cierto grado de ordenamiento magnético y ser la fuente principal de la señal ferromagnética y tomando medidas de absorción óptica se concluye que la brecha de energía del SnO_2 disminuye al dopar este óxido con un material conductor como el hierro, además se observa que a pequeñas cantidades del dopante causan un cambio significativo en esta propiedad.

Adicionalmente, se utilizó el método de pulverización catódica para depositar películas delgadas de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$. Los resultados muestran que la metodología propuesta y desarrollada en este estudio permite obtener películas delgadas depositadas sobre diferentes sustratos.

Aquí, las microscopias electrónicas de barrido muestran que el sustrato tiene una fuerte influencia en el proceso de crecimiento y textura de la capa, en este estudio se encuentra que el vidrio, se genera un crecimiento desigual, poco homogéneo y en general con defectos acanalados orientados donde el material se fija débilmente a la superficie del sustrato. En contraste, las películas depositadas en sustratos cristalinos con características similares a la red del material dopado presentan crecimiento homogéneo sobre dichos sustratos y a partir de los rayos x tomados en las películas delgadas se encuentra que los sustratos "cristalinos" permiten un mejor crecimiento de los cristales de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$, aunque del estudio se nota que las direcciones preferenciales de crecimiento de los cristales de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ son diferentes a los que este material exhibe cuando se encuentra en polvo.

Este proyecto se llevó a cabo aprovechando la experiencia adquirida por el Grupo de Estado Sólido en la fabricación y caracterización de diferentes materiales, especialmente

óxidos magnéticos, semiconductores y superconductores orientados a la fabricación de diferentes dispositivos.

1. Capítulo 1 - Generalidades de Óxidos Semiconductores Magnéticos Diluidos (ODMS).

1.1 Introducción

Este capítulo es tomado de tesis de maestría del Master Jailes Beltrán, quién realizó su trabajo en la identificación de las condiciones apropiadas de síntesis de nanopartículas de óxidos de estaño, antimonio y niobio dopado con hierro en porcentajes de 3, 5 y 10%. La elección de éste texto se realiza debido a que el trabajo inicial del estudio requiere obtener el dióxido de estaño dopado con hierro al 10%, aplicando la técnica de sol-gel y en general las condiciones especificadas por Beltrán en su trabajo.

Los óxidos semiconductores magnéticos desarrollados en las últimas décadas, han sido usados en el desarrollo y fabricación de diferentes dispositivos. Entre las aplicaciones más representativas se pueden destacar los siguientes: dispositivos electrónicos que se basan en la manipulación de la carga del electrón, para procesar información, materiales magnéticos, que involucran la espintrónica y que se utilizan para grabar información [1]. En los últimos años ha emergido la espintrónica, que usa las características del espín del electrón en dispositivos *electrónicos* [2]. Además, circuitos integrados y dispositivos de alta frecuencia construidos con semiconductores, los cuales se aplican en el manejo de la información y las comunicaciones. Sistemas de almacenamiento de la información que se realiza por medio de grabación magnética en dispositivos como: discos duros, cintas magnéticas, discos magneto ópticos, sobre la base del espín electrónico en materiales ferromagnéticos. La importancia de desarrollar esta nueva área radica en que los dispositivos electrónicos pueden ser más pequeños, menos volátiles, ser más eficientes en el procesamiento de datos, por tanto consumen menos electricidad y son más efectivos al momento de realizar cálculos que aquellos dispositivos basados en el uso del electrón. Diferentes grupos alrededor del mundo desarrollan trabajos destinados a la

implementación y generación de nuevos dispositivos, a partir de la espintrónica, electrónica de espín o magnetoelectrónica [3-6].

Para construir un dispositivo espintrónico es necesario tener dos sistemas, uno que genere una corriente de electrones de espines polarizados y otro que registre ésta. Para generar la corriente de espines polarizada basta con pasarla a través de un material ferromagnético, éste permite filtrar los electrones uniformemente [7]. Por otro lado, si en lugar de un transistor se dispone de un filtro, este material se puede convertir en un detector sensible a los espines. Los primeros pasos hacia este tipo de sensores se dieron a finales de la década de los ochenta con el descubrimiento de estructuras ferromagneto/metal/ferromagneto que exhibían magnetorresistencia gigante (*GMR*) [8]. Un material de *GMR*, es un apilado de capas alternadas de átomos magnéticos y no magnéticos; al someter el material a un pequeño campo magnético, el sistema apilado muestra un gran cambio en la resistencia eléctrica. Este efecto se fundamenta en la dependencia de propagación del espín, lo cual provoca que la resistencia del sistema cambie al modificarse la orientación relativa de las magnetizaciones de los electrodos ferromagnéticos. Cuando dos capas ferromagnéticas están separadas por una capa paramagnética delgada, la resistencia eléctrica de la multicapa cambia dependiendo de las orientaciones de las magnetizaciones de las capas ferromagnéticas. Cuando en las capas las direcciones de las magnetizaciones son iguales, la posibilidad que tiene el electrón de difundirse a la interfaz paramagnético/ferromagnético es menor, bajo esta condición; se produce una resistencia eléctrica baja. Por otro lado, si las direcciones de las magnetizaciones de las dos capas ferromagnéticas son opuestas, el electrón con orientación de espín opuesto con respecto a la magnetización de la capa de electrones, se propaga entre ellas; en este caso la resistencia eléctrica de la multicapa aumenta con respecto al caso anterior. Además, el fenómeno *GMR* se denomina así, debido a que la resistencia eléctrica del material es más alta que los valores que muestran los materiales “comunes”, donde se observa que la resistencia eléctrica depende del ángulo formado por los vectores directores de la corriente eléctrica y la magnetización. En general esto se debe a la anisotropía magnética en el material, que puede tener un origen intrínseco relacionada a la estructura cristalina y la interacción espín-orbita o extrínseco asociado a la geometría de la muestra. Finalmente, la magnetorresistencia a temperatura ambiente se ha observado en multicapas de Co/Cu^+ [9]. También se han encontrado avances en la magnetorresistencia (*MR*) de campo bajo, la cual se implementó usando una válvula

de espín [10]. Estas válvulas consisten en sistemas de *GMR* sobre los cuales se deposita una capa adicional antiferromagnética de modo que la magnetización del electrodo ferromagnético inmediato queda anclado como consecuencia de un acoplamiento denominado *exchange bias*, así la magnetización restante del electrodo puede rotar fácilmente cuando interactúa con campos magnéticos bajos, ver figura 1.1 [11]. Desde 1997 el uso de estas válvulas se ha orientado hacia la construcción de cabezas lectoras de discos duros [12].

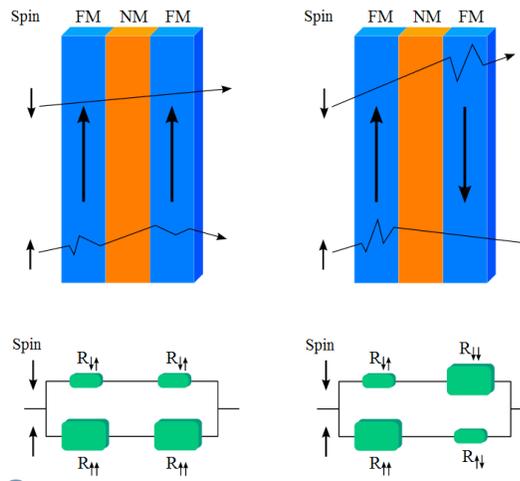


Figura 1.1 Esquema de una válvula de espín.

Otros dispositivos que han generado gran interés son los llamados uniones túnel [3-12], compuestos por electrodos ferromagnéticos separados por barreras aislantes. En este caso la *MR* se asocia a la dependencia del tunelaje del espín electrónico a través de la barrera aislante. Esto ha motivado la obtención de materiales ferromagnéticos con una banda de conducción elevadamente polarizada en espín. Como ejemplos de estos sistemas se tienen las manganitas, la magnetita, el óxido de cromo (IV). En uniones de túnel de Fe/MgO/Fe se ha encontrado un aumento de *MR* de 200% relativo al promedio de sistemas de efecto túnel [13]. Este tipo de materiales se han aplicado en sensores magnéticos que muestran mayor sensibilidad que los dispositivos *GMR* y su implementación en memorias magnéticas de acceso aleatorio (*MRAM*); que se esperan constituyan una nueva generación de memorias no volátiles que combinen la capacidad de almacenamiento y velocidad de éstas con los ciclos y potencia de lectura-escritura menores que los requeridos por las memorias *flash*, usadas hoy en día en cámaras digitales y *mp3* [14].

1.2 Semiconductores Magnéticamente Diluidos.

Otra línea importante para el desarrollo de investigación relacionada con la electrónica de espín se fundamenta en el estudio de semiconductores magnéticamente diluidos (*DMS*) [1-6], los cuales combinan propiedades como: conducción, óptica y magnética que permiten entre otras aplicaciones como la amplificación de señales, que pueden tener una importancia especial en el estudio de la corriente de espín en semiconductores. Este hecho podría facilitar la miniaturización de componentes de dispositivos electrónicos. Es así como, el objetivo de los estudios recientes en *DMS* se enfoca a materiales con propiedades ferromagnéticas que estén relacionadas a los portadores de carga en las bandas del semiconductor. En general un *DMS* ideal debe tener [15]: i) una temperatura de Curie mayor a 300K, ii) conexión estrecha entre el ferromagnetismo y la población de portadores en las bandas del semiconductor, iii) dopantes tipo *p* o tipo *n* y iv) efectos magnéticos y ópticos.

Se conoce que el magnetismo y las características semiconductores coexisten en algunos semiconductores ferromagnéticos como sales de europio (EuS), rubíes sintéticos y manganitas, cuya esquematización se muestra en la figura 1.2 [1]. Es de anotar que los semiconductores magnéticos, son incompatibles con materiales semiconductores comunes como Si o GaAs y normalmente tienen temperaturas de Curie (T_c) por debajo de los 100K.

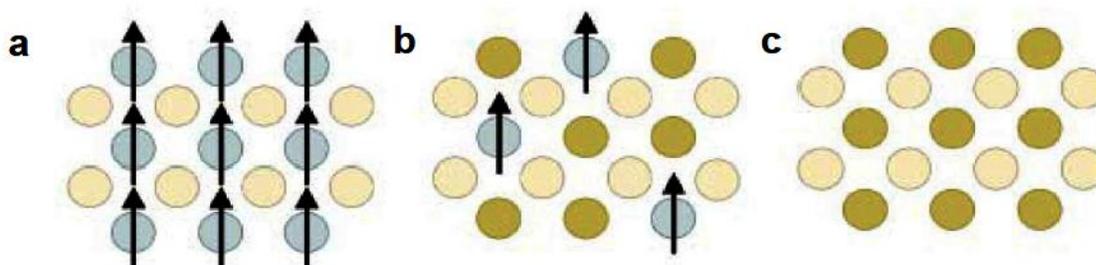


Figura 1.2 Representación esquemática de tres tipos de semiconductores. a) unimagnético, que presenta una serie periódica de elementos magnéticos b) unimagnéticamente diluido, que se caracteriza por una mezcla entre un semiconductor magnético y un material no magnético y c) uno no magnético, que no posee elementos magnéticos [1].

La utilidad de los semiconductores radica en la capacidad de doparlos con impurezas que cambien sus características. Generalmente estas impurezas hacen que el material obtenido sea un semiconductor tipo *p* o tipo *n*. En la figura 1.2, se puede tomar el

semiconductor no magnético (figura 1.2c) e introducir elementos magnéticos, para obtener compuestos intermedios entre un semiconductor no magnético y un semiconductor magnético como el observado en la figura 1.2b. Además, los *DMS* se han obtenido al dopar semiconductores con impurezas magnéticas, reemplazando un pequeño porcentaje de sus cationes, que son básicamente un metal de transición o uno de las tierras raras, por iones magnéticos. En todos los casos, el carácter magnético de éstos proviene de sus capas más externas *d* y/o *f*, los cuales contienen electrones desapareados. Estos estudios se han fundamentado en compuestos que resultan de la unión de elementos de los grupos III-V (GaAs, GaN) y II-VI (CdTe) [3-6,10] dopados con metales de transición como Co, Mn, Fe, entre otros. De acuerdo a resultados teóricos, [16], varios de estos compuestos, deberían presentar ferromagnetismo a temperatura ambiente (*RT*) debido a portadores de carga. Sin embargo, debido a que varios de estos materiales han mostrado experimentalmente una baja T_c , se ha limitado el interés para aplicarlos en la práctica a dispositivos electrónicos.

Recientemente se ha observado un progreso considerable en el diseño de *DMS* y se han explorado un número diverso de semiconductores que actúen como anfitriones y que reciban las impurezas magnéticas. En los *DMS* basados en los semiconductores compuestos de elementos de los grupos II-VI, como el CdTe o ZnSe, se pueden acomodar dopantes magnéticos. Estos han sido estudiados intensivamente porque presentan características magneto-ópticas [17]. Sin embargo, la interacción magnética en estos semiconductores está dominada por el antiferromagnetismo y por las bajas temperaturas de Curie que se encuentran alrededor de 4K, lo cual los hace poco atractivos para aplicaciones prácticas, en la industria electrónica.

Por otro lado, los *DMS* basados en los semiconductores fabricados con elementos de los grupos III-V, como GaAs o InAs son más prometedores particularmente. Cuando los iones divalentes del metal de transición sustituyen los cationes trivalentes del semiconductor. En este caso se crean huecos, que parecen influir el orden ferromagnético en estos sistemas. Las temperaturas de Curie (T_c) están alrededor de 100K, por tanto son superiores a las que se observan en los *DMS* II-VI [3-6,10].

La amplia brecha de energía de los compuestos de GaN, InN, AlN [3] y los compuestos ternarios o cuaternarios de éstos, también se han estudiado, encontrándose en la literatura aplicaciones como diodos electroluminosos, diodos láseres, detectores

ultravioleta, entre otros, estos compuestos pueden ser fácilmente dopados con impurezas que generan semiconductores tipo *n*, a concentraciones bajas del orden de 10^{17} cm^{-3} . La relevancia de estas limitaciones de dopaje se centra en identificar si el ferromagnetismo en la banda del semiconductor es inducido por los portadores y si la magnitud de éste es proporcional a la concentración.

1.3 Óxidos Semiconductores Magnéticos Diluidos.

Al comparar los óxidos semiconductores con otros materiales semiconductores, se observa que los primeros se pueden dopar con metales de transición. Esto da origen a un material con las siguientes ventajas: i) una brecha de energía ancha y adecuada para aplicaciones con luz de longitud de onda corta, ii) alta concentración de portadores tipo *n*, iii) capacidad para ser crecidos a bajas temperaturas y en una variedad de sustratos que incluyen plásticos o polímeros y iv) la durabilidad y bajo costo.

La fórmula general para un óxido semiconductor magnéticamente diluido (*ODMS*) tiene la forma



Donde *A* es un catión no magnético, *M* es un catión magnético y \square representa un defecto del donador y *n* es usualmente 1 ó 2 [18].

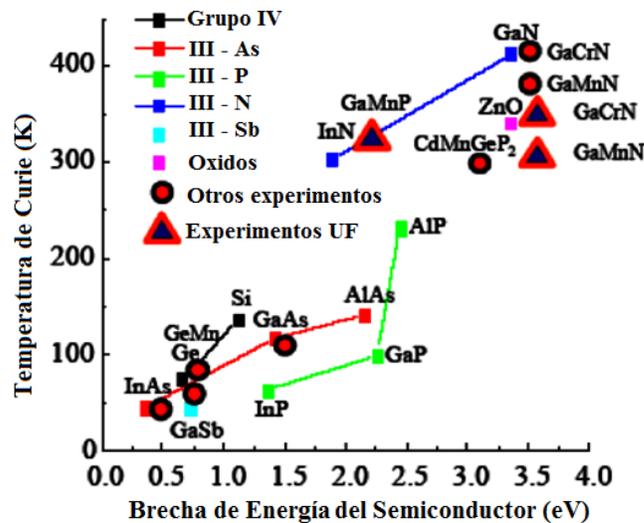


Figura 1.3 Predicción teórica de la variación de la temperatura de Curie en función de brecha de energía de varios semiconductores [16].

Siguiendo con las propiedades más comunes asociadas al ferromagnetismo en estos materiales, se pueden tener las siguientes características: i) gran parte de los óxidos son tipo n , ii) el ferromagnetismo se presenta a concentraciones que están por debajo del nivel de percolación, (la percolación hace referencia al movimiento lento de solventes a través de materiales porosos), lo cual se relaciona con el acoplamiento de los cationes vecinos más cercanos, iii) los ferromagnetos pueden ser metálicos o pueden ser semiconductores, iv) para muestras con la misma composición nominal preparadas por diferentes métodos de síntesis, las propiedades magnéticas varían, v) el momento total promedio por átomo o catión de metal de transición se acerca al momento del espín a bajas concentraciones, es decir a bajos x ; pero esto no se cumple a medida que aumenta x , probablemente causado por precipitaciones magnéticas.

Resultados teóricos obtenidos por Dietl y colaboradores [16], se basa en cálculos *ab initio* y en teoría de aproximación de densidades locales y predicen la presencia de ferromagnetismo a temperatura ambiente en el ZnO, con un dopaje tipo p , realizado con un 5 % de Mn, ver figura 1.3. Este trabajo teórico fue el primer paso para el estudio de los óxidos semiconductores magnéticamente diluidos (ODMS). Además del ZnO también se pueden considerar otros óxidos semiconductores. En la tabla 1.1 se muestran las características más relevantes para óxidos que pueden ser convertidos en ODMS. Generalmente la mayoría de los óxidos semiconductores, transparentes a la luz visible, tienen una brecha de energía alta y pueden ser dopados con portadores tipo n [3].

A partir de estos resultados, se han reportado varios estudios basados en ODMS en óxidos como el ZnO y el TiO₂, dopados con metales de transición como Fe, Mn, Co, Cr [19-29], obtenidos por diferentes vías de síntesis, principalmente por deposición de Láser Pulsado (PLD), método Sol-Gel, molienda mecánica y reacciones de estado sólido. En estos trabajos existe controversia sobre la ausencia o presencia de ferromagnetismo a 300K y en el origen de las propiedades magnéticas del material.

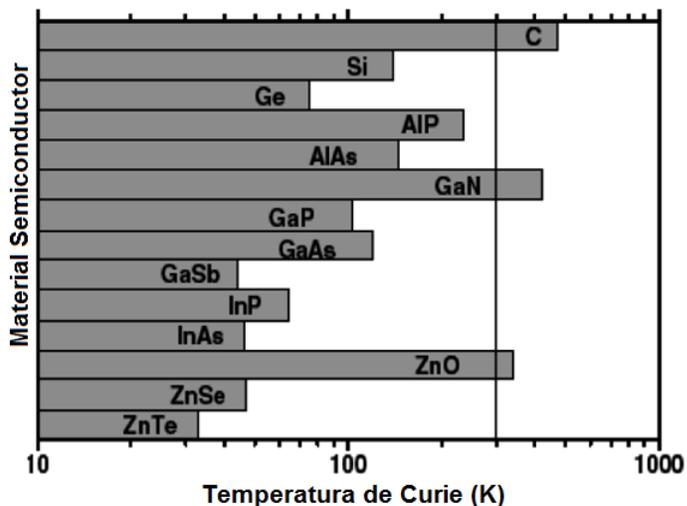


Figura 1.4 Valores computacionales de la temperatura de Curie para semiconductores dopados con un 5 % de Mn [16].

También se encuentran estudios donde los mismos compuestos dopados presentan un comportamiento no ferromagnético con metales de transición; mientras otros han encontrado comportamiento ferromagnético, presentando valores de T_c desde 30 hasta 550K, como se muestra en la figura 1.4. En los primeros ensayos, donde se muestran este comportamiento para el TiO_2 dopado con Co, tanto en su fase anatasa como rutilo, varios autores concuerdan con los resultados mencionados anteriormente, pero estudios posteriores concluyen que es posible que la co-precipitación del Co sea responsable de la señal ferromagnética de éste.

Tabla 1.1 Propiedades de diferentes óxidos semiconductores.

Compuesto	Estructura cristalina	Conductividad ($s\ cm^{-1}$)	Tipo de portador	Brecha de Energía (eV)	Máxima concentración de portador (cm^{-3})
CuAlO_2	Hexagonal	1	<i>p</i>	3.5	1.3×10^{17}
CuGaO_2	Hexagonal	0.063	<i>p</i>	3.6	1.7×10^{18}
SrCu_2O_2	*	0.05	<i>p</i>	3.3	6.0×10^{17}
AgInO_2	Hexagonal	6	<i>n</i>	4.2	2.7×10^{19}
ZnO	Hexagonal	20	<i>n</i>	3.2	1.0×10^{21}
In_2O_3	Cúbico	10^4	<i>n</i>	3.75	1.0×10^{18}
CdSnO_4	Ortogonal	10^4	<i>n</i>	2.7	1.3×10^{17}

SnO ₂	Tetragonal	10 ⁴	<i>n</i>	3.6	8.0 x 10 ²⁰
TiO ₂	Tetragonal	*	<i>n</i>	3.0	1.0 x 10 ¹⁹
CuO ₂	Cúbico	*	<i>p</i>	2.0	1.0 x 10 ¹⁷

* No existen reportes en la literatura

En comparación con los dos óxidos anteriores, el SnO₂ y el In₂O₃ dopados con Fe, V, Co y Ni [30-39] tienen pocos trabajos donde se reporte ferromagnetismo a temperatura ambiente; al igual que en los óxidos anteriores, existe controversia acerca del hecho de encontrar ordenamiento magnético y que dicha presencia sea debida a la presencia de fases secundarias de aglomerados (*clusters*) del metal o a la formación de óxidos.

En los primeros trabajos donde se realizó co-dopaje en estos óxidos, se estudiaron las propiedades eléctricas del material [40-42] y recientemente se han estudiado las propiedades magnéticas, reportándose ferromagnetismo a temperatura ambiente del SnO₂, In₂O₃ y TiO₂, dopados con más de un elemento, normalmente, con un dopante magnético y otro dopante sin esta propiedad [43-47].

Por otro lado a nivel experimental, los resultados que se encuentran en la literatura para los ODMS no son totalmente concluyentes. Aunque es de anotar que se ha observado ferromagnetismo a temperatura ambiente, aplicando diferentes técnicas y vías de síntesis, se sugiere que los resultados tienen una afectación extrínseca que depende de la presencia de agentes foráneos o contaminantes dentro del material en estudio. Además, se han propuesto diferentes teorías y modelos para describir la interacción magnética y explicar el origen de este comportamiento. Principalmente en lo concerniente con las interacciones de intercambio y si están mediadas por huecos o electrones o si los portadores están dislocados o localizados. En conclusión, el origen del ferromagnetismo en estos sistemas no está bien definido ni entendido.

Por lo tanto, es pertinente construir una metodología que permita obtener muestras libres de impurezas y que eviten la formación de aglomerados, para poder asegurar el carácter intrínseco del ferromagnetismo observado. Después de esto, se debe identificar la naturaleza microscópica de esta interacción y desarrollar estrategias que permitan estabilizarla y controlarla.

Debido a que en este trabajo se hace énfasis en el SnO₂ dopado con Fe, este óxido se tratará en forma especial y más detallada a continuación.

1.4 Características Dióxido de Estaño (SnO_2).

El nombre dado al dióxido de estaño SnO_2 , proviene del griego *kassiteros* que significa casiterita. Es un mineral típico de las pegmatitas, esto significa que se asocia a la fase tardía de la cristalización granítica. En los granitos neumatolíticos y pegmatitas, la casiterita normalmente se encuentra acompañada de wolframita, scheelita y arsenopirita [48]. La casiterita está compuesta de un 77.6% de estaño y un 21.4 % de oxígeno, el otro porcentaje puede ser de hierro, tantalio, niobio y otros elementos. Este material es duro, denso, frágil y químicamente estable ante el ataque de ácidos. Aparece en cristales gruesos, prismáticos, normalmente en maclas pertenecientes al sistema tetragonal con variantes ditetragonales y bipiramidales. Es habitual encontrarla en forma de gránulos globulares sueltos, aunque también se puede hallar en forma acicular o con aspecto leñoso. Generalmente, hay dos clases de yacimientos uno de tipo ígneo y otro de tipo sedimentario. Los yacimientos ígneos son más productivos y se forman en procesos geológicos como intrusiones graníticas, en donde la casiterita aparece incrustada en rocas duras como las pegmatitas o inclusiones de cuarzo, ver figura 1.5; el segundo tipo de yacimiento es el resultado de la sedimentación fluvial, en la que nódulos de casiterita se asientan en lechos de río por efectos mecánicos como decantación y/o rodadura. La república popular de China posee la mayor concentración de este mineral en el mundo, en la región de Yunnan, se explota más de la mitad de la producción mundial. También son importantes a escala mundial los yacimientos de Malasia, Indonesia, Rusia, Nigeria, Brasil, Perú, Bolivia, Australia y Republica Democrática del Congo [49].

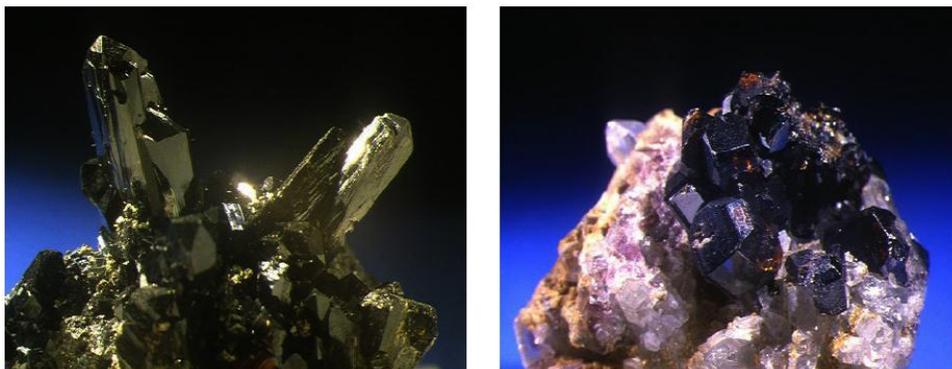
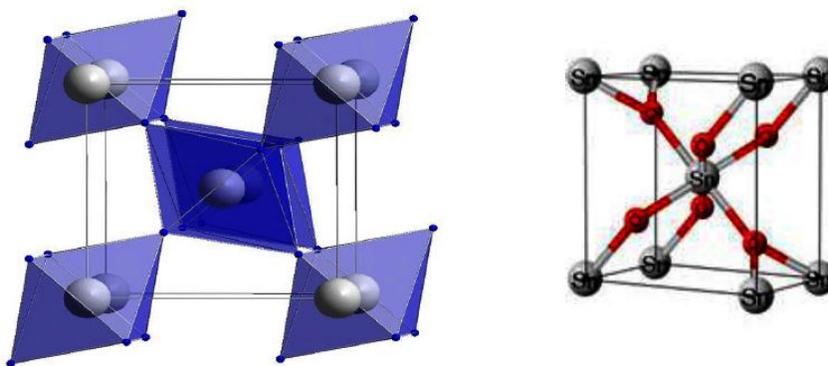
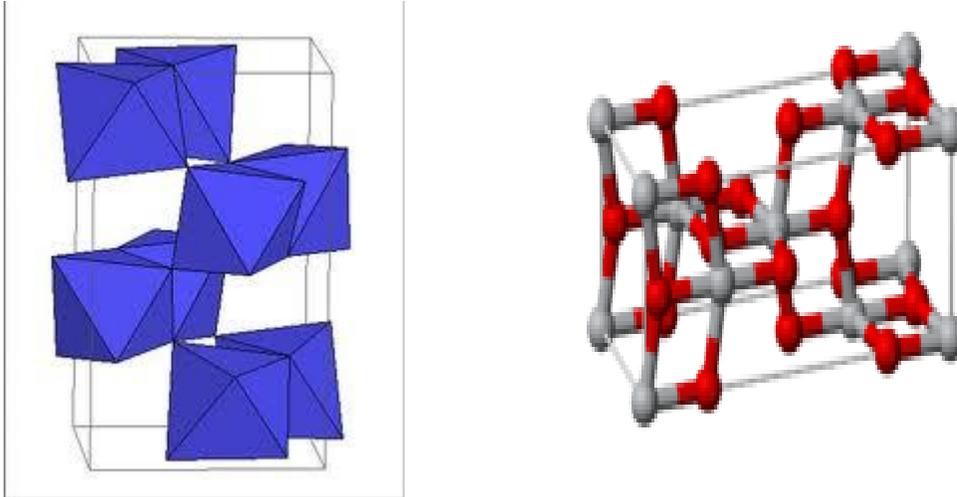


Figura 1.5 Cristales de casiterita incrustada en rocas de pegmatita (izquierda) y cuarzo (derecha) [50].

El SnO_2 como material puro, es un semiconductor transparente tipo n y debido a las vacancias de oxígeno, presenta gran estabilidad térmica, química y mecánica. La fase más estable del SnO_2 es la estructura cristalina tetragonal, perteneciente al grupo del rutilo. Esta estructura se muestra en la figura 1.6 y se caracteriza por tener un número de coordinación 6:3, en donde el empaquetamiento poco compacto, ya que cada átomo de estaño está ligado a seis átomos de oxígeno en los vértices de un octaedro ligeramente distorsionado y donde cada átomo de oxígeno está rodeado por tres átomos de estaño coplanares como vecinos más próximos y situados en los vértices de un triángulo aproximadamente equilátero. Al igual que el rutilo, la anatasa cristaliza en el sistema tetragonal. Aunque el grado de simetría sea el mismo para ambas especies, no hay ninguna relación entre los ángulos interfaciales de los dos minerales, excepto en la zona del prisma. La pirámide habitual de la anatasa, paralela a las caras que tienen exfoliación perfecta, presenta un ángulo sobre el borde polar de $82^\circ 9'$, mucho mayor que el correspondiente ángulo del rutilo ($56^\circ 52' \frac{1}{2}'$). Además, existen importantes diferencias físicas entre ambas especies minerales; la anatasa no es tan dura y es menos densa que el rutilo, y su brillo es más adamantino.



a. Estructura tipo rutilo



b. Estructura de anatasa.

Figura 1.6 a. Estructura cristalina del SnO₂ tipo rutilo, b. Estructura cristalina del SnO₂ tipo anatasa.

Geométricamente es imposible que la coordinación alrededor del estaño sea un octaedro perfecto y que la coordinación del oxígeno forme un triángulo equilátero perfecto. La estructura se puede visualizar como cadenas de octaedro de SnO₆ enlazados, donde cada uno de éstos comparte un par de aristas opuestas y las cadenas se unen compartiendo los vértices [51]. Existe otra forma metaestable del SnO₂ que posee una estructura cristalina ortorrómbica, la cual se forma a altas presiones. La casiterita presenta un sistema tetragonal correspondiente a la clase $4/m\ 2/m\ 2/m$, al grupo puntual D_{14}^{4m} y al grupo espacial p_4/mnm , con parámetros de red $a = 4,7374\ \text{Å}$ y $c = 3,1863\ \text{Å}$. A temperatura ambiente posee una energía de formación de $1,9 \times 10^3\ \text{J.mol}^{-1}$ y una capacidad calorífica $C_p = 52,59\ \text{J.mol}^{-1}\text{K}^{-1}$. La densidad del dióxido tiene un valor aproximado de $6,95\ \text{g.cm}^{-3}$, con un punto de fusión de 1630°C , una dureza de 6 a 7 en la escala de Mohs, es insoluble en agua y ácidos diluidos, pero se disuelve en hidróxidos formando estanatos [49,52]. Al igual que el óxido de zinc ZnO, el SnO₂ es un semiconductor con un ancho de brecha de energía, E_{gap} entre $3,6\ \text{eV}$ - $3,8\ \text{eV}$, es muy estable y presenta una combinación adecuada de propiedades mecánicas, químicas, electrónicas y ópticas, que permiten usarlo en un gran número de aplicaciones como: sensores de gases nocivos (como CO, hidrocarburos y ácido sulfúrico), electrodos transparentes para celdas solares (foto sensor), en la preparación de cristales líquidos, ánodos para baterías de litio, transistores en membranas de nano y ultracentrifugación, recubrimientos anticorrosivos, catálisis para conversión de etanol a CO/O₂, varistores para proteger de sobretensiones a equipos eléctricos y electrónicos [53-58]. Por otro lado, cuando el SnO₂ se dopa con ciertos

elementos como Sb, F, Nb, incrementa su conductividad eléctrica y puede llegar a ser reflectivo a la radiación infrarroja. Además, si es dopado con V y Fe, puede mejorar su actividad catalítica y también al usarse como sensor de gas, dando como resultado un material más sensible y selectivo a diferentes especies químicas. Por ejemplo, el sistema patentado más antiguo usado en la síntesis de ácidos orgánicos y de anhídridos ácido es el catalizador de óxido del estaño-vanadio que permite la oxidación de compuestos aromáticos, como benceno, tolueno, xilenos y naftalina. [52]. Recientemente, se ha mezclado con antimonio, aplicándolo a la oxidación y a la aminoxidación selectiva del propileno a acroleína, ácido acrílico y acrilonitrilo [53]. Adicionalmente, cuando se dopa con metales de transición se convierte en un candidato en la construcción de dispositivos espintrónicos u optoelectrónicos, como pantallas de cristal líquido [18].

Debido a la variedad de requerimientos tecnológicos actuales, se ha desarrollado una gran diversidad de métodos de síntesis de polvos cerámicos para tener control de la pureza química y del tamaño, distribución y morfología de las partículas que lo conforman. Las nanopartículas de óxidos de estaño han sido preparadas por diferentes métodos químicos por vía húmeda, usando técnicas como: precipitación y coprecipitación, síntesis hidrotérmal y solvotérmicas, sol-gel, *spray* pirólisis, sol gel autocombustión, polimerización compleja y método de citrato amorfo [57,59]. Además se han usado métodos físicos como: molienda mecánica a partir de SnCl_2 y compuestos como Na_2CO_3 y NaCl , con un proceso de calcinación posterior [60].

Como se mencionó anteriormente, cuando se tiene una fase cristalina de composición variable se espera que el nuevo material desarrollado, muestre propiedades propias de éste, así de acuerdo a su composición se pueden obtener o mejorar propiedades específicas como: conductividad, selectividad, magnetismo, entre otras.

La posible introducción de elementos en la red cristalina, puede ser realizada por sustitución o por posicionamiento intersticial. En el primer tipo, el átomo o ión que se introduce en la red o estructura huésped, sustituye a otro átomo o ión. En el segundo tipo, las especies se introducen y ocupan espacios vacíos entre la estructura. Estos son diferentes a los sitios correspondientes a átomos en la estructura cristalina inicial; por lo tanto ningún átomo o ión sale de esta estructura. A partir de estos dos procesos básicos se pueden considerar disoluciones sólidas más complejas al introducir iones de carga

diferente en la estructura huésped. Además, es importante tener en cuenta, que si los iones a introducir tienen mayor tamaño que los iones de la estructura cristalina, prevalece el fenómeno de sustitución [61].

Por otro lado, si la sustitución ocurre entre cationes de carga diferente, se pueden presentar las siguientes posibilidades: i) en el caso de tener un catión a sustituir en la red huésped que tenga una carga menor que el catión que sustituye se deben producir cambios adicionales para conservar la electroneutralidad, por lo tanto uno de estos mecanismos puede crear vacantes catiónicas o crear aniones intersticiales. ii) si el catión que se va a reemplazar posee una carga mayor que el catión que lo sustituye, entonces pueden crearse vacancias aniónicas o catiónicas en los espacios intersticiales con el fin de mantener un balance de cargas adecuado. En la figura 1.7 se ilustran los posibles defectos en la estructura del SnO_2 [62].

1.5 Características Estructurales y Vibracionales del Dióxido de Estaño.

Las características de tipo estructural y vibracional para el SnO_2 , se obtienen a partir de las diferentes técnicas de caracterización de materiales. En esta sección se presentan las características del SnO_2 a partir de cuatro técnicas: Difracción de rayos x (*DRX*), espectroscopia Raman e infrarroja con transformada de Fourier (*FTIR*) y espectroscopia Mössbauer.

En la figura 1.8 se muestra el patrón de *DRX* estándar del SnO_2 tetragonal tipo Rutilo. En ésta se observan los picos principales de esta fase en el rango $[20^\circ, 80^\circ]$ con los índices de Miller, pertenecientes a los planos de difracción respectivos. Las posiciones de mayor intensidad relativa a dos *theta* (2θ) se encuentran localizadas en 26.63° , 33.92° , 38.00° , 51.80° , 54.80° , 61.95° , 64.77° , 66.03° , 71.31° y 78.76° . El difractograma muestra picos de esta fase señalados con una flecha en la figura 1.8, que no se alcanzan a resolver en un difractograma convencional.

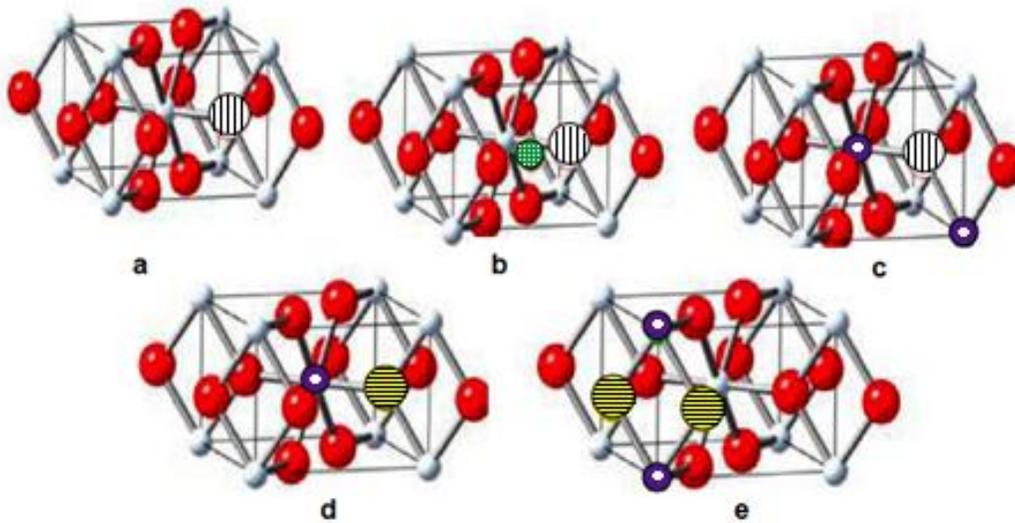


Figura 1.7 Ilustración de defectos en la estructura del SnO₂. a) vacancia de oxígeno, b) vacancia de oxígeno y estaño intersticial, c) un par de sustituciones de cationes M^{3+} con una vacancia de oxígeno, d) una sustitución de un ión M^{3+} con un hueco de oxígeno y e) un par de sustituciones de cationes M^{3+} con un ión peróxido [14].

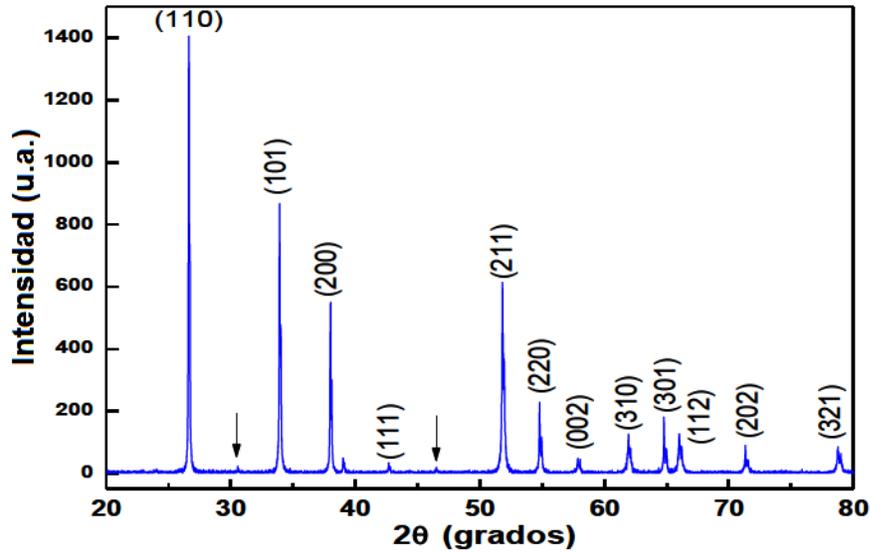


Figura 1.8 Difractograma estándar de rayos X del SnO₂ tetragonal tipo rutilo. [63]. Las flechas indican picos que no son resueltos por difractogramas tomados con estadística estándar.

Además, las espectroscopias Raman e infrarroja con transformada de Fourier, a temperatura ambiente, se utilizan para estudiar defectos y desordenes en la estructura cristalina del SnO₂. De acuerdo a la teoría de grupos, hay 18 modos Vibracionales para este material [64,65].

$$G_{\text{rutilo}} = (1A_{1g}) + (1A_{2g}) + (1B_{1g}) + (1B_{2g}) + (1E_g) + (2A_{2u}) + (2B_{1u}) + (4E_u)$$

De estos 18 modos, dos son activos en el infrarrojo, el singlete A_{2u} y el E_u que es triplemente degenerado, y cuatro son activos en Raman, A_{1g} , B_{1g} , B_{2g} , que no son degenerados y el E_g , que es doblemente degenerado. Un modo A_{2u} y dos E_u son modos acústicos [64] y poseen vibraciones ópticas transversales (TO) y vibraciones ópticas longitudinales (LO) [65]. En los modos activos del Raman, los átomos de oxígeno vibran y los átomos de Sn se encuentran en reposo [66]. Los modos A_{1g} , B_{1g} y B_{2g} vibran en el plano perpendicular al eje c , mientras que el E_g vibra en dirección paralela al eje c . Los modos A_{1g} y B_{2g} están relacionados con las vibraciones de expansión y contracción del enlace Sn-O, mientras que el modo E_g , está relacionado con la vibración del oxígeno en el plano.

El modo B_{1g} es la rotación de los átomos de oxígeno alrededor del eje c , con los seis átomos de oxígeno del octaedro participando en la vibración. Este modo es de interés en el Raman del SnO_2 . Como caso particular, cuando se presentan vacancias de oxígeno, acompañado de un desorden local en el plano (2 2 0) [67], se puede desviar la frecuencia del modo de vibración B_{1g} (que se ha reportado en diferentes longitudes de onda), lo cual activa el modo A_{2g} .

En la figura 1.9 se muestra el espectro Raman característico del SnO_2 , con los principales modos de vibración que están de acuerdo con una muestra microcristalina de rutilo. En el modo A_{2u} los átomos de Sn y oxígeno vibran en la dirección del eje c y el modo E_u , los átomos de Sn y O vibran perpendicularmente al eje c .

Los modos silenciosos corresponden a vibraciones de los átomos de Sn y O en la dirección del eje c , se simboliza por B_{1u} en el plano perpendicular a esta dirección, se simbolizan por A_{2g} .

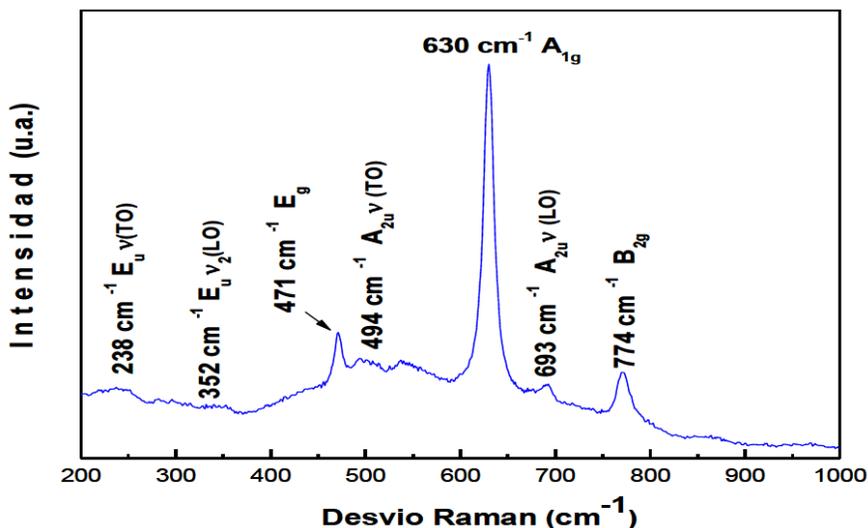


Figura 1.9 Espectro Raman característico del SnO₂. Espectro tomado a una muestra comercial Merck con una pureza > 99.9%.

La banda de absorción principal y característica para el SnO₂ en el infrarrojo está ubicada entre 600 cm^{-1} y 680 cm^{-1} y se le asigna a la vibración del grupo funcional O-Sn-O y a vibraciones Sn-O. la banda que se encuentra aproximadamente a 257 cm^{-1} y las que se encuentran dentro del rango entre 300 cm^{-1} y 320 cm^{-1} , se asignan a vibraciones Sn-O y Sn-O terminal, al igual que las encontradas dentro del rango comprendido entre 500 cm^{-1} y 560 cm^{-1} . Las vibraciones ubicadas entre 900 cm^{-1} y 1100 cm^{-1} están relacionadas a vibraciones O-H de oxígeno terminal en el enlace Sn-OH y/o se deben a agua absorbida en el óxido. Además en este compuesto se encuentran sobretonos pertenecientes a segundas vibraciones del Sn-O-Sn entre 1430 cm^{-1} y 1530 cm^{-1} [68].

De otro lado el efecto Mössbauer se observa en el ¹¹⁹Sn. Para el SnO₂ los parámetros hipérfinos que presenta el desvío isomérico y el desdoblamiento cuadrupolar son cero, lo cual es representado en el espectro como un singlete que se obvia en el texto. También se nota que el SnO₂ puede utilizarse como calibrador, cuando se usa este isótopo para realizar medidas en el equipo Mössbauer.

1.6 Propiedades del SnO₂ como ODMS.

Después de las predicciones teóricas mencionadas anteriormente, se encuentra en la literatura el aumento de los esfuerzos en la construcción de diferentes tipos de ODMS en forma de películas delgadas o como polvos. A continuación se hace una reseña histórica

sobre la preparación del SnO_2 dopado con materiales de transición. Los primeros trabajos con el SnO_2 se basaron en la preparación de blancos de $\text{Sn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$ por deposición de Láser pulsado (*PLD*) [69]. Estas películas de óxido de estaño dopadas con Fe, mostraron una T_c y una magnetización espontánea hasta 610K. El espectro Mössbauer de ^{57}Fe a temperatura ambiente, mostró que el hierro presente en la estructura huésped era Fe^{3+} de espín alto, pero las películas eran magnéticamente heterogéneas a una escala atómica, con sólo el 23 % del área perteneciente a un hierro magnéticamente ordenado. El momento ferromagnético neto por ión de hierro era de $1.8 \mu\text{B}$, lo cual era mayor que para un óxido de hierro simple con interacciones de superintercambio. Para dar explicación a la alta T_c se propuso la teoría del *Centro F*; la cual considera que al introducir los iones de hierro en la red del SnO_2 se crean vacancias de oxígeno para asegurar la electroneutralidad de carga en el sistema ($\text{Fe}-\square-\text{Fe}$). Estas vacancias de oxígeno pueden atrapar un electrón denominado *centro F*, donde el electrón ocupa un orbital que puede solaparse con los orbitales *d* de los átomos de hierro cercanos. Punnoose y colaboradores [70] preparan muestras en polvo de $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ con $0.005 < x < 0.05$, por el método de coprecipitación a partir de SnCl_2 , FeCl_2 y NH_4OH , obteniéndose que la solubilidad máxima solubilidad del hierro en la estructura es menor al 7.5 % y reportan ferromagnetismo a temperatura ambiente (*RTFM*) en el $\text{Fe}_{0.05}\text{Sn}_{0.95}\text{O}_2$. Para esta muestra el ordenamiento magnético decrece con el aumento de la temperatura debido a que los iones de hierro se difunden hacia la superficie con este aumento, disminuyendo gradualmente el ferromagnetismo. El estudio Mössbauer de este trabajo y el estudio realizado por Coey y colaboradores, a temperatura ambiente muestra que un 24 % del Fe^{3+} se ordenó ferromagnéticamente. Sin embargo, los autores proponen una teoría diferente para explicar el origen de éste ordenamiento, basándose en el metamagnetismo o relación directa entre magnetismo y estructura cristalina.

En partículas manométricas de SnO_2 dopado con Mn por co-precipitación [71], se observa que las muestras calcinadas a 800°C no presentan ferromagnetismo independiente del contenido de Mn, en contraste, las muestras sometidas a temperaturas bajas de calcinación (450°C) exhibieron ferromagnetismo a temperatura ambiente (*RTFM*) cuando el contenido del dopante fue menor al 5 %. Los resultados que se obtuvieron de este trabajo sugieren que el ferromagnetismo observado a 300K en estas partículas lo cual se correlaciona con defectos estructurales en la superficie del material. De acuerdo a una extrapolación lineal en la ley de Curie-Weiss, se puede obtener un

estimado de la existencia de interacción antiferromagnética fuerte entre los iones Mn, que es una mezcla de Mn^{3+} y Mn^{4+} . Sin embargo, las magnetizaciones fueron diferentes de cero y la curva de histéresis se observó a temperatura ambiente. Estos resultados sugieren que sólo una parte minoritaria de los espines del Mn están ferromagnéticamente acoplados y los espines de Mn restantes están desacoplados o acoplados antiferromagnéticamente. De acuerdo al modelo de polarones magnéticos enlazados (*BPM*), que se presentan cuando los defectos en la superficies exceden el límite del nivel de percolación. Estos defectos pueden solaparse con los dopantes induciendo un ordenamiento magnético entre espines, con lo cual se dice que los iones de Mn en la superficie de las nanopartículas pueden ser ferromagnéticos mediada por vacancias de oxígeno. El modelo *BPM* consiste básicamente de un gran número de impurezas magnéticas alrededor de una carga localizada como un par electrón/hueco, el cual es aplicable cuando la concentración de los portadores es menor que la concentración de impurezas magnéticas.

En películas delgadas preparadas por el método de recubrimiento de giro o *spin coating* sobre sustratos de Si [72,73] el SnO_2 se dopó con Mn y Cr, respectivamente, se observa que el Mn^{3+} y Cr^{3+} en la estructura del SnO_2 , cuando se dopa hasta un 6.3 y 18 % para cada tipo de muestra, con un límite de solubilidad para el Mn del 7.8%. Los datos de magnetización muestran que el momento magnético promedio por Mn disminuye y el campo coercitivo aumenta con el incremento del contenido de manganeso. Para películas con un 3% de Cr, el momento magnético por ión se incrementa cuando la temperatura de calcinación de $300^{\circ}C$ a $600^{\circ}C$. En ambos trabajos el ferromagnetismo observado se explica en términos del modelo *BPM*, donde las vacancias de oxígeno juegan un papel importante. En ambos estudios se descarta la interacción de intercambio mediada por portadores como el mecanismo Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (*RKKY*), donde una densidad alta de portadores móviles es necesaria para inducir el ferromagnetismo y además las mediciones de resistencia eléctrica muestran valores altos y cercanos a los que presenta un material aislante.

Hays y colaboradores [74], dopan SnO_2 con cobalto usando síntesis química y observan por espectroscopia Raman y por mediciones ópticas, que para un porcentaje mayor al 3 %, el cobalto precipita como Co_3O_4 . Para muestras menores al 1 % en Co, se observó un comportamiento ferromagnético y al aumentar este contenido se da una expansión de la red y un desorden estructural. Esta expansión puede deberse a la incorporación de Co

intersticial, que puede destruir el ordenamiento magnético. Esta discrepancia magnética entre los porcentajes de Co no es descrita, si se supone que el límite de solubilidad del Co en el SnO_2 es del 1 %, sin embargo, este fenómeno se relaciona con cambios en la presión interna del sistema.

Nomura y colaboradores, [75] prepara muestras en polvo de SnO_2 dopada con Fe por un método de sol-gel modificado, ^{57}Fe enriquecido. En una muestra calcinada a 500°C por dos horas, con un porcentaje de Fe del 10 %, los autores observan magnetización a temperatura ambiente, pero el espectro Mössbauer de ^{57}Fe a esta misma temperatura no muestra componente magnética, lo cual sugiere que el ferromagnetismo no es originado por iones de Fe^{3+} , sino que se deben a defectos magnéticos, principalmente mediados por vacancias de oxígeno. El espectro Mössbauer de esta muestra presentó dos dobletes, con parámetros que sugieren que los iones son Fe^{3+} , tienen un espín alto y se localizan en una estructura octaedral. Uno de los dobletes se asigna a iones de hierro que sustituye iones de estaño y queda con seis vecinos que son átomos de oxígeno como vecinos más cercanos, mientras el otro, se asocia a iones de hierro que reemplazan átomos de estaño, localizados cerca de vacancias de oxígeno, que pueden provenir de un factor no estequiométrico. En el estudio los autores ven poco probable la presencia de hierro intersticial, debido a la capacidad del método de síntesis utilizado en la preparación de las muestras para proporcionar una buena distribución de los iones de hierro en la red del SnO_2 .

Das y colaboradores [38] dopan SnO_2 con Fe y encuentran un límite de solubilidad de este compuesto en la estructura tipo rutilo aproximadamente de un 7.5 %. Para muestras con concentraciones menores de Fe, se le atribuye la fase $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ y para concentraciones mayores a la fase $(\text{Fe}_{1-y}\text{Sn}_y)_2\text{O}_3$, donde los iones de Sn sustituyen a los iones Fe en la matriz de la $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. Las muestras dopadas con un 3 y 5 % de hierro, no muestran características ferromagnéticas. En cambio de esto, se encuentra un comportamiento antiferromagnético que se explica por el modelo de BPM para sistemas semiconductores aislantes magnéticamente diluidos.

En otros trabajos de SnO_2 dopado con Ni [76], se encuentra ordenamiento magnético. Por otro lado, cuando se co-dopan principalmente con Fe-F [77] y Fe-Sb [78], la señal ferromagnética se incrementa y con Fe-Nb [45], la solubilidad del Fe en el compuesto aumenta hasta un 33 % y además se incrementa la señal antiferromagnética de acuerdo

a la ley de Curie-Weiss. Como se ha dicho a lo largo del texto, todavía hay controversia sobre el origen del ferromagnetismo en estos materiales, si es intrínseco o no y la explicación para describir las interacciones que conllevan al ordenamiento magnético de estas muestras. Además, la influencia del método utilizado en la preparación de las muestras, los materiales de partida, la naturaleza de los dopante, el tiempo y la temperatura de calcinación, juegan un papel importante en las propiedades finales del material, en el caso particular que da origen a este estudio es primordial el método de preparación y de caracterización del producto, tanto como polvos como en películas delgadas.

En el próximo capítulo se describen técnicas de preparación de polvos, técnicas de deposición de películas delgadas y finalmente, se presentan las técnicas de caracterización de materiales utilizadas en la síntesis y caracterización de polvos y películas delgadas de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$.

2. Capítulo 2- Síntesis, deposición y caracterización.

2.1 Síntesis.

La síntesis de óxidos u otros materiales de metales de transición y sus mezclas se compone de varios pasos, primero, se debe garantizar la uniformidad de la distribución dimensional de partículas y la homogeneidad de la muestra [79], para lo cual, hasta ahora se han utilizado dos métodos de síntesis: i) métodos mecánicos y ii) métodos químicos. El primer método toma un compuesto constituido por partículas de gran tamaño, (del orden de los milímetros y centímetros) y usa un tratamiento mecánico para obtener partículas de menor tamaño (del orden de los nanómetros o micrómetros), éstos métodos mecánicos presentan falencias en la síntesis, cuando se quiere obtener polvos homogéneos con la distribución dimensional uniforme; por lo tanto prevalecen los métodos químicos [80]. Los métodos químicos para producir óxidos metálicos cerámicos se pueden dividir en tres tipos, de acuerdo con tres estados agregados de la materia: i) reacciones en fase gaseosa, ii) reacciones de estado sólido y iii) reacciones de estado líquido [79]. Las reacciones en fase gaseosa [81,82] son poco comunes y obviadas en este capítulo. Las reacciones de estado sólido comprenden la transformación de los reactivos de partida como óxidos sólidos, hidróxidos y sales de metal (carbonatos, oxalatos, nitratos, sulfatos, acetatos, etc.) en otra fase con la composición final deseada, lo que requiere normalmente de temperaturas altas superiores a 500°C; bajo estas condiciones los átomos de las especies reactivas pueden difundirse a través de los materiales sólidos y reaccionar de una manera más efectiva. Las altas temperaturas y presiones empleadas disminuyen el tiempo de reacción de estos procesos, asegurando la ausencia de impurezas en el compuesto final [80]. Además, los procesos de estado sólido se pueden dividir en dos etapas: inicialmente se produce la nucleación y posteriormente se obtiene el crecimiento del cristal. La etapa de nucleación es normalmente difícil y lenta, lo cual está asociado a la reorganización de la red cristalina de los reactivos y al costo energético que requiere este reordenamiento estructural, que

hace necesario emplear temperaturas de reacción elevadas. Aunque, el proceso de nucleación se simplifica cuando los reactivos tienen estructura similar a la del producto, es decir cuando las distancias de enlace y ordenamientos atómicos son similares. Una vez se forman los núcleos, el crecimiento del producto está limitado por la difusión de los iones hasta finalizar la reacción. Una desventaja de este método es la posible formación de fases secundarias por reacción del producto con algún reactivo que no reacciona completamente. Para evitar este inconveniente se realizan tratamientos térmicos y moliendas sucesivos para conseguir la homogenización del producto final [80]. Las reacciones de estado líquido se pueden realizar en solventes acuosos y no acuosos y pueden ser subdivididas principalmente en: i) la precipitación y la co-precipitación ii) métodos solvotermales y iii) métodos sol-gel. En la precipitación para producir óxidos ó en la co-precipitación para formar mezclas de óxidos u óxidos dopados, las características del producto final dependen de la velocidad de nucleación y del crecimiento del cristal, lo cual está directamente relacionado, con la concentración de los solutos, el solvente utilizado, el *pH* del medio, la temperatura, la velocidad y la concentración del agente precipitante [83]. Los métodos solvotermales agrupan una serie de técnicas donde un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica. En la síntesis hidrotermal, el objetivo es alcanzar una mejor disolución de los componentes del sistema para poder disolver o hacer reaccionar especies poco solubles en condiciones habituales y agilizar los procesos de nucleación y crecimiento del cristal, los cuales dependen principalmente del solvente utilizado, el *pH*, la presión y los gradientes de temperatura empleados durante la síntesis, que se realiza en recipientes cerrados denominados autoclaves y que actúan como reactores. Un autoclave ideal para síntesis hidrotermal requiere ser inerte a los ácidos, bases y agentes oxidantes, fácil de montar y desmontar, tener suficiente longitud para obtener un gradiente de temperatura adecuado, tener ausencia de filtraciones y debe tener capacidad de alcanzar temperaturas y presión requeridas [84]. Dentro de los métodos de síntesis química más representativos y usados se encuentran el método Sol-Gel y el método Pechini, los cuales son expuestos a continuación.

2.1.1 Método Sol Gel.

El método de síntesis sol gel es un proceso químico que se encuentra dentro de la química de coloides. El método tiene varias ventajas sobre otros métodos tradicionales como son: su potencial para producir compuestos de alta pureza, con homogeneidad a escala atómica, su capacidad para reducir en gran medida las temperaturas y tiempos de tratamiento requeridos para formar el producto final y su potencial para un buen control del tamaño de partícula [85]. Los soles son dispersiones de partículas coloidales en un líquido con diámetros entre 1 y 100 *nm*, aunque este rango puede variar con el cambio de las condiciones del sistema como presión, temperatura, viscosidad del solvente, entre otras. Una vez se forma el sol, las partículas sólidas empiezan a formar agregados los cuales se hidrolizan y se polimerizan por condensación, formando retículos en donde las moléculas del solvente quedan encapsuladas, generando una estructura más viscosa conocida como gel, el cual se caracteriza por ser una red rígida interconectada con poros de dimensión submicrométrica y cadenas poliméricas, las cuales tienen en promedio longitudes más grandes que un micrómetro. El término gel abarca una diversidad de combinaciones de sustancias que pueden ser clasificadas en cuatro categorías: i) estructuras laminares ordenadas; ii) redes poliméricas covalentes completamente desordenadas; iii) redes poliméricas formadas a través de agregación física, predominantemente desordenadas y iv) estructuras desordenadas [85]. Después de mantener el gel por cierto tiempo, donde continúa la policondensación, el líquido es removido de los poros del gel mediante el secado y después se obtiene el producto mediante un tratamiento térmico adecuado. A continuación se describen los pasos a seguir en una síntesis al aplicar la técnica Sol-Gel: [85]

- i. *Mezclado* de una suspensión coloidal o sol que se forma por medio de agitación mecánica de partículas coloidales en el solvente a un *pH* determinado y en un rango de temperaturas que varían entre 40°C y 90°C normalmente.
- ii. *Condensación* de partículas coloidales hidrolizadas, que formarán una red tridimensional, lo cual se evidencia en el aumento de la viscosidad, donde las características de la red están sujetas o dependen del tamaño de las partículas. Este procedimiento se realiza mediante agitación mecánica y temperatura, que permiten la evaporación del solvente.
- iii. *Estabilización y añejamiento*: esta etapa permite obtener estructuras más “rígidas”, además se busca mantenerlas estables en el proceso de secado. El

añejamiento de un gel, también llamado sinéresis, mantiene la solución con una viscosidad constante, durante un periodo de tiempo del orden de horas ó días, cuando éste se encuentra sumergido totalmente en líquido. Durante el añejamiento la policondensación continúa junto con la reprecipitación de la red del gel aumentando el grosor de las cadenas y disminuyendo la porosidad. La fuerza del gel depende del tiempo de añejamiento y debe desarrollarse suficiente fuerza para resistir el agrietamiento durante el secado.

- iv. *Secado*: durante el secado el solvente es removido de los poros de la red. Este proceso se puede realizar por diferentes métodos como, secado convencional (el cual permite dos opciones, en atmósfera inerte o en atmósfera oxidante) y secado supercrítico. Los materiales que se obtienen por medio del primer método se denominan xerogeles y los obtenidos por el segundo se denominan aerogeles. Estos últimos tienen la ventaja de presentar áreas superficiales mucho más grandes que los primeros, debido a que después del secado, el sólido sigue conservando la misma estructura del gel, mientras que en el secado convencional la presión generada por el efecto capilar en los poros de la estructura del gel hace que la estructura colapse y se obtengan partículas más grandes, por lo tanto se pierde una gran parte del área superficial y con ello la probabilidad de encontrar un mayor número de defectos en la superficie del material.
- v. *Calcinación*: es un tratamiento térmico en atmosfera de aire u otro gas, con el cual se eliminan los poros del gel. La temperatura de calcinación depende considerablemente de las dimensiones de la red del poro, la conectividad de los poros y del área superficial de la muestra [18].

El método sol gel tradicional tiene como reactivos de partida a los alcóxidos; pero debido a su alto costo y alta reactividad con el agua su manipulación se hace complicada, debido a que reaccionan hasta con la humedad presente en la atmósfera y además su producción a gran escala es limitada [86,87]. Debido a esto se hace necesario buscar precursores y métodos alternativos para la obtención de muestras específicas, donde aparece el método Pechini o el método sol gel modificado o el método de nitruración que se describen a continuación.

2.1.2 Método Sol Gel.

A continuación se plantean las consideraciones teóricas relacionadas al método Pechini, identificando ventajas y desventajas del método a partir de trabajos realizados por varios autores y que se encuentran en la literatura. Finalmente, se muestran varias consideraciones teóricas y experimentales expuestas en trabajos realizados sobre el óxido de estaño, la hematita y el dióxido de estaño dopado con hierro.

Después del método “sol gel tradicional”, se han ensayado métodos similares para producir casi todos los óxidos metálicos puros, sus mezclas y óxidos dopados con diversos elementos. Se encontró que los cationes metálicos podrían formar complejos dentro de una red polimérica por medio de la poliesterificación de ácidos amino e hidroxycarboxílicos y polihidroxyalcoholes. Pechini en 1967, describió un método para producir óxidos metálicos a partir de estos materiales [88]. Este método utiliza la habilidad de ciertos ácidos policarboxílicos como cítrico, láctico y glicólico para formar quelatos con cationes metálicos procedentes de óxidos hidratados, carbonatos, acetatos, oxalatos, nitratos, cloruros, etc. Estos quelatos pueden experimentar una poliesterificación cuando se calientan con un exceso de un polihidroxyalcohol. Una vez que se remueve el exceso de solvente por calentamiento, se forma una resina sólida transparente que contiene los metales en una solución sólida. La calcinación de la resina remueve los constituyentes orgánicos dejando la composición del cerámico ó material deseado como residuo, es así como, la composición y el tamaño de partícula del producto depende de los iones presentes, de la velocidad de evaporación, del tipo de solvente y la temperatura y tiempo de calcinación [89].

Una de las descripciones modernas del método Pechini, a veces denominada polimerización compleja, consiste en la formación de quelatos metálicos con ácido cítrico u otro agente complejante, luego estos quelatos, bajo esterificación por el calentamiento y en presencia de un poliglicol, como etilenglicol, forman una resina polimérica. Dentro de esta resina los cationes se encuentran dispersados uniformemente, al calentar esta resina en aire se remueve el material orgánico y se obtiene un producto amorfo, el cual es sometido a tratamiento térmico para promover la formación del óxido cerámico. Otra descripción de síntesis tipo Pechini ó Pechini modificado son similares al procedimiento descrito anteriormente y sólo se diferencian en la definición del precursor, donde algunos autores prefieren llamarlas resina poliméricas y otros especie vítrea, *glass* o *gel* [90].

Una representación esquemática de la dispersión catiónica en la red del poliéster se muestra en la figura 2.1.

A continuación, se resumen los pasos característicos del método de síntesis tipo Pechini descrito anteriormente [18]:

- i. Primero se inicia con una disolución de sales en un solvente dado en presencia de un ácido amino ó hidroxycarboxílico y un polihidroxyalcohol.
- ii. La solución obtenida se evapora para formar una resina polimérica, o gel como precursor.
- iii. Luego sigue la descomposición de esta solución altamente viscosa para formar un producto carbonaceo amorfo.
- iv. Este producto se somete a cierta temperatura en atmósfera de aire para obtener el producto deseado.

La composición de la resina polimérica, su estabilidad, el tipo de enlace entre el metal y los aniones carboxílicos y el papel de los factores estéricos en las diferentes etapas del proceso, se discuten en un número pequeño de publicaciones [79]. Por ejemplo, Todorovsky y colaboradores encontraron que en complejos de citrato de hierro y de Itrio, usados en la obtención de óxidos de itrio-hierro se ha evidenciado la formación del complejo por medio de la espectroscopia infrarroja y de resonancia magnética nuclear (NMR) [91]. Aunque hay diferentes opiniones referentes a la naturaleza de los precursores obtenidos en la síntesis tipo Pechini, hay poca duda que el primer paso en la formación del precursor, de acuerdo a los reactivos de partida, implica la creación de una red formada por enlaces de hidrógeno entre los aniones hidroxycarboxílico [92] o posiblemente ocurran primero uniones de oxígeno o peroxo [93]. Debido a que algunas rutas sintéticas con o sin glicol no modifican las características del precursor y del producto final, el papel que desempeña éste es ambiguo. Se cree que la presencia de este alcohol favorece la esterificación del quelato. Además, durante el proceso de gelificación se pueden formar dos tipos de cadenas de poliéster principales, una formada por la condensación del ácido cítrico y el etilenglicol libre y la otra derivada del quelato y el etilenglicol. Sin embargo, se piensa que la segunda cadena de poliéster es la más importante en la distribución de los cationes en el material a dopar; aunque, es difícil separar el rol del poliéster secundario en la estructura del gel [90]. Esto depende de la relación ácido cítrico/etilenglicol y el *pH* utilizado en la síntesis, y varía la cantidad y el

peso molecular del poliéster, el cual podría afectar la distribución de los cationes en la red y a la vez la temperatura de calcinación para remover el material orgánico [94-96]. Por ejemplo, en la formación de óxidos de aluminio-hierro por medio de la técnica de sol gel tipo Pechini, sin la presencia del polihidroxyalcohol, se investigó la influencia de 19 variables. Katelnikovas y colaboradores encontraron que 8 parámetros principales afectan las características finales del producto, éstas eran el pH , la concentración y naturaleza del agente complejante, la temperatura y duración de la reacción de hidrólisis-condensación durante la gelación, la rehomogenización del precursor durante la descomposición de la materia orgánica, la temperatura y el tiempo final de calcinación [89].

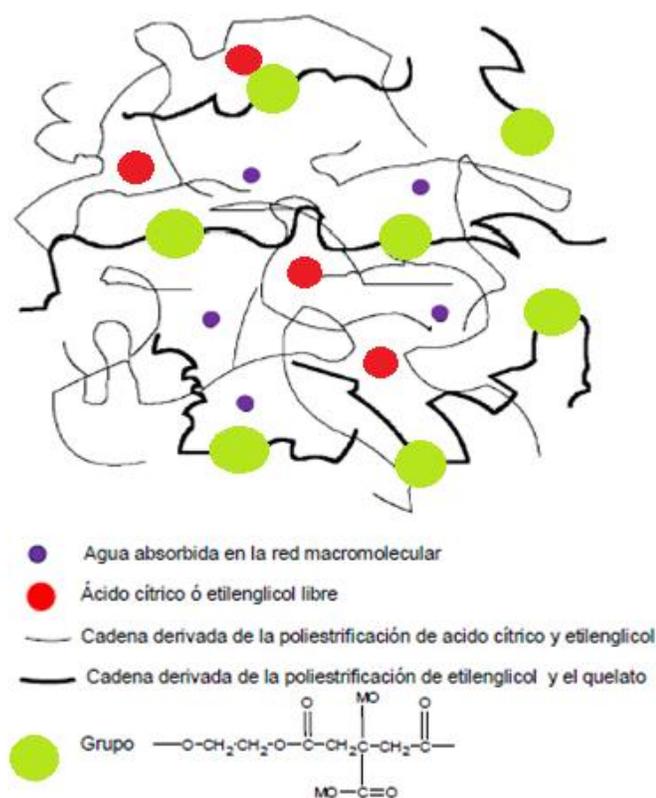


Figura 2.1 Representación esquemática de la distribución catiónica en la red del poliéster [90].

Asimismo, se han utilizado diferentes variaciones o aplicaciones derivadas del método Pechini, como la ruta del citrato amorfo donde el proceso de síntesis y la formación del gel se hace sin la presencia del glicol [58]; el método de sol gel por auto combustión, que consiste en mezclar una solución acuosa de nitrato del metal o el elemento metálico

disuelto en HNO_3 y una solución acuosa de un compuesto orgánico quelante como ácido cítrico, urea, glicina, dihidrazina ó alanina, posteriormente la mezcla se somete a agitación continua hasta que el solvente se evapora considerablemente y se presente la formación de un gel. Una vez que se forma el líquido altamente viscoso, el recipiente que contiene ésta mezcla se somete a una temperatura mayor a 200°C donde se aplica un proceso de combustión. En éste proceso el compuesto orgánico sirve como combustible para la reacción, el grupo nitrato o amino reaccionan para formar nitrógeno gaseoso, ésta reacción es exotérmica y es la responsable de la combustión del material carbonoso oxidando los compuestos orgánicos en CO_2 y H_2O , debido a que el proceso se realiza en una atmósfera de aire. El producto de esta reacción permanece como coque mezclada con el óxido y para eliminar la fracción de compuestos carbonosos que permanecen con el óxido metálico es necesario someter el sólido inicialmente obtenido a un programa de calentamiento en una atmósfera oxidante para permitir que todo el material carbonoso reaccione, dejando el óxido metálico con un alto grado de pureza cercano al 100% [87,97]. De otro lado, en procesos como el *spin coating*, que involucran la producción de películas delgadas o gruesas los precursores se someten a agitación a una temperatura determinada hasta que el solvente se evapora considerablemente lográndose que el gel adquiera una viscosidad alta, que permita una deposición sobre sustratos sostenidos en un disco rotatorio [98,99], otra técnica utilizada para este propósito se denomina *dip coating* [100,101], donde se introduce en la solución el sustrato y posteriormente se retira lentamente mediante un dispositivo pertinente para esto. En ambas técnicas el proceso se puede repetir sometiendo el sustrato, entre cada paso, a un programa de temperatura y finalmente este se calcina a una temperatura adecuada.

En el método Pechini, polimerización compleja o método del precursor polimérico, el ácido cítrico (H_3L) es el agente complejante más ampliamente utilizado [59,102-106]. Este ácido es triprótico débil y se disocia de manera gradual en la solución dependiendo del *pH* de ésta y solamente cuando el valor de *pH* de la solución está sobre 6.4, la especie L se convierte en la predominante [86]. Las reacciones de complejación entre el metal y el ácido cítrico son altamente dependientes del *pH* y son poco probables en soluciones fuertemente ácidas. Autores como Nomura y colaboradores [107] prefieren ajustar el valor de *pH* de la solución a un valor cercano a 8; por ejemplo doparon óxido de estaño con un 10 % de hierro por el método de polimerización compleja y mostraron que

las muestras en la cual el proceso de gelación se llevó a pH cercanos a 8.0 presentaron una mayor magnetización de saturación, que las muestras que se llevaron a pH ácidos. Este fenómeno puede asociarse a que soluciones a pH 8.0 forman cadenas más largas del poliéster fácilmente, (probablemente esto describe la dependencia del pH en la calcinación del precursor descrito anteriormente), mientras que en un medio ácido las cadenas poliméricas son más cortas. Las cadenas cortas se pueden oxidar fácilmente reduciendo así el número de defectos en el material, responsables de la magnetización. Las cadenas polimerizadas largas contienen más carbón y el carbón puede desempeñar un papel importante tanto en la calcinación del material carbonaceo, como en las diferentes propiedades de la muestra. Otra ventaja de ajustar el pH cerca a 8.0 es que el punto isoeléctrico del SnO_2 está aproximadamente entre un pH de 2.5-3.7 y los valores del potencial zeta son negativos y constantes a un $pH > 5.0$, entonces el grado de aglomeración puede disminuir de acuerdo al pH en que se lleve a cabo la síntesis [86].

El mecanismo de reacción de este tipo de síntesis aún es controversial, en lo que respecta a la formación de la resina o complejo polimérico. Aunque se conoce que la esterificación del ácido cítrico y el etilenglicol dependen del valor del pH , de la relación etilenglicol/ácido cítrico, relación ácido cítrico/metal y la temperatura de evaporación al que los procesos fisicoquímicos ocurren en la solución precursora.

Mosquera y Rodríguez Páez [37] realizaron un estudio de la conformación de la resina para determinar cómo varía su estructura interna con el pH , desde 1 hasta un valor de 8.0, con el tiempo de envejecimiento, la temperatura de policondensación y la viscosidad, para obtener una solución óptima para la preparación de películas delgadas. Para esto mezclaron ácido cítrico y etilenglicol en una relación 1:4. Se adicionó hidróxido de amonio al sistema y se tomaron muestras a diferentes valores de pH , que posteriormente se analizaron con *FTIR* para determinar la evolución de los grupos funcionales. El estudio básico realizado a la conformación de la resina permitió determinar que los principales fenómenos que ocurren en ésta durante el proceso son: la formación de dímeros de ácidos carboxílicos enlazados por puente de hidrógeno, donde el modo vibracional $\nu(O-Sn-O)$ se ve fortalecido a medida que se aumenta el valor del pH y el éster que se forma en la resina es del tipo no saturado α, β . Así, el estudio realizado permitió conocer más sobre la formación del compuesto tipo éster metálico y el proceso de poliesterificación. Los valores adecuados de los principales parámetros para la

conformación de recubrimientos de óxido de estaño fueron: pH 8.0, temperatura de tratamiento térmico para obtención de la resina $80^{\circ}C$ y viscosidad 110 cP .

Aunque los iones cloruros son difíciles de remover y frecuentemente afectan las propiedades del óxido, los precursores de cloruros se prefieren generalmente debido a su fácil manipulación y bajo costo [86,87]. Como se ha mencionado anteriormente, las características del óxido es dependiente de la naturaleza y la cantidad del dopante presente y se pueden obtener fases secundarias dependiendo del nivel de solubilidad del catión foráneo en la estructura del SnO_2 y a las condiciones de síntesis. En el proceso de sol gel modificado y como caso particular Pechini, para obtener una distribución homogénea de los cationes en la red cristalina del SnO_2 , las condiciones de temperatura, presión, polaridad del solvente y el pH son relevantes e influyen en las propiedades físicas y químicas del material sintetizado.

En éste estudio, donde uno de los objetivos es sinterizar el dióxido de estaño dopado con hierro, es necesario trabajar a la menor temperatura y aplicar tiempos de calcinación menores con el fin de prevenir la formación de hematita, la cual es el compuesto más estable de los óxidos de hierro y se espera que se forma a temperaturas mayores a $650^{\circ}C$.

2.2 Deposición.

Las técnicas de deposición se dividen en químicas y físicas: dentro de las técnicas químicas se encuentran técnicas como la deposición química en fase de vapor (*CVD*), técnicas solvo e hidrotermales entre otras; por otro lado, dentro de las técnicas físicas, se tienen la deposición por pulso láser (*PLD*), la pulverización catódica o *magnetron sputtering*, etc. En este estudio se usa la pulverización catódica para depositar películas delgadas de dióxido de estaño dopado al 10 por ciento con hierro y a continuación se describe dicha técnica.

2.2.1 Pulverización Catódica.

La pulverización catódica es un proceso de deposición físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de éste por iones energéticos [108], utilizado principalmente en la formación de películas delgadas sobre materiales denominados sustratos.

La pulverización catódica es causada principalmente por el intercambio o transferencia de momento lineal entre los iones del plasma y los átomos del material, debido a colisiones. Aunque las primeras colisiones empujan los átomos hacia dentro del blanco, las colisiones posteriores entre los átomos pueden tener como resultado que algunos de los átomos cerca de la superficie del blanco sean expulsados. El número de átomos expulsados de la superficie por ión incidente es el rendimiento de pulverización o *sputter yield* y es una medida importante de la eficiencia del proceso. Algunos factores que influyen en este parámetro, son la energía de los iones incidentes, sus masas y las masas de los átomos del blanco y la energía de enlace del sólido.

Los iones para el proceso de pulverización se obtienen de un plasma que se genera en el interior del equipo de pulverización. En la práctica se usa una variedad de técnicas para modificar las propiedades del plasma; entre ellas está el uso de una corriente alterna de radiofrecuencia, el uso de campos magnéticos y la aplicación de un potencial de polarización al blanco. Los átomos pulverizados, que son expulsados a fuera del blanco, no están en su estado de equilibrio termodinámico. Por tanto, tienden a condensarse de vuelta a su estado sólido al chocar con cualquier superficie en la cámara de pulverización. Esto tiene como resultado la deposición del material pulverizado en todas las superficies de la cámara.

Así mismo, el magnetrón del equipo hace uso del hecho de que un campo magnético configurado de forma paralela a la superficie del blanco restringiendo el movimiento de los electrones secundarios en las cercanías del blanco. El magnetrón se organiza de forma que un polo es posicionado en el eje central del blanco y el segundo polo forma un anillo que rodea el blanco. Atrapando los electrones en un camino que incrementa sustancialmente la probabilidad de que ocurra una colisión electrón-átomo ionizado. El incremento de la eficiencia de ionización de un magnetrón da lugar a un plasma denso en la región cercana a la superficie del blanco. Lo anterior, incrementa el bombardeo de iones sobre el blanco, dándose mayores tasas de pulverización y por tanto un mayor tasa de deposición sobre el sustrato. [109].

La pulverización catódica se usa de forma extensiva en la industria de los semiconductores para depositar películas finas de diversos materiales sobre obleas de silicio u otros sustratos. También, se usa para aplicar capas finas sobre cristales para aplicaciones ópticas. El proceso se puede llevar a cabo a temperaturas muy bajas, lo

que le hace el método ideal para depositar transistores, así como contactos en diodos *PIN*. De hecho, el uso de la pulverización catódica para depositar películas finas sobre un sustrato es una de sus aplicaciones más importantes hoy en día.

Dentro de las ventajas que ofrece esta técnica sobre otras, de los recubrimientos se encuentran las siguientes: los recubrimientos obtenidos son fuertes, presentan baja fricción, son resistentes a la corrosión y éstos pueden tener propiedades ópticas o eléctricas específicas (estas técnicas dependen de los materiales) [110]. Además, otra ventaja importante de la pulverización catódica como técnica de deposición es que las películas depositadas tienen la misma concentración que el material del blanco (si es no reactivo). Esto puede parecer sorprendente, ya que se menciona antes que el rendimiento de pulverización depende del peso atómico de las especies involucradas. Por tanto, se espera que uno de los componentes de la aleación se deposite más rápido que otros, llevando a un cambio de la concentración de la película resultante. Teniendo en cuenta que los componentes se pulverizan a velocidades diferentes, al tratarse de un fenómeno superficial la vaporización de una especie de forma preferente enriquece la superficie con átomos de las especies restantes, lo que compensa de forma efectiva la diferencia de velocidades de abrasión. Así, las películas depositadas tienen la misma composición que el blanco (si es no reactivo). Esto contrasta con las técnicas de evaporación, en la que un componente se evapora a menudo de forma preferencial, con el resultado de una película depositada con una composición distinta al material fuente (si es reactivo). Por otro lado dentro de las limitaciones del proceso se tienen: las bajas tasas de deposición, la baja eficiencia de ionización del plasma y las altas temperaturas del calentamiento del sustrato.

2.2.2 Tipos de magnetrones.

Las diferencias en diseño entre un magnetrón convencional y un magnetrón desbalanceado son pequeñas. Sin embargo la diferencia en el desempeño entre los dos tipos de magnetrón es significativa. En un magnetrón convencional el plasma es confinado fuertemente a la región cercana al blanco. Una región de plasma densa se extiende típicamente hasta 60 *mm* de distancia del blanco. El crecimiento de películas sobre un sustrato posicionado dentro de esta región estará sujeto a un bombardeo de iones que concurren a éste, los cuales pueden tener una gran influencia en la estructura y en las propiedades de la película que se está creciendo sobre el sustrato. Además, es

importante notar que los sustratos ubicados por fuera de esta región, estarán sometidos a áreas de densidad de plasma baja. Consecuentemente, la corriente de iones adecuada que evita cambios o modificaciones a la estructura de las películas debe ser menor a 1 mA/cm^2 . De otro lado, la energía de los iones que bombardean el blanco puede incrementarse mediante el aumento del voltaje negativo *bias* aplicado al sustrato. Aunque, esto puede llevar a defectos en la película e incrementa los esfuerzos en ésta, lo cual va en detrimento de las propiedades de la película [111]. A continuación, se presentan los tipos de configuraciones de magnetrones.

En un magnetrón desbalanceado el anillo externo del magneto tiene una mayor fortaleza que el polo central. En este caso, algunas de la líneas de campo magnético no se cierran entre el polo central y el polo exterior del magnetrón, sino que algunas lo hacen directamente sobre el sustrato y algunos electrones secundarios son capaces de seguir estas líneas de campo. Consecuentemente, el plasma no está confinado fuertemente en la región del blanco, sino que éste también permite el flujo hacia afuera del sustrato. Así, las corrientes de iones altas pueden ser extraídas desde el plasma sin la necesidad de aplicación de voltajes *bias* sobre el sustrato. Los primeros estudios han mostrado que en algunos diseños de magnetrones no todas las líneas de campo se cierran sobre sí mismas [112]. Sin embargo, Windows y Savvides fueron los primeros en identificar el efecto mediante un estudio sistemático donde variaron la configuración magnética de un magnetrón convencional de forma diferente [113]. En la figura 2.2 se presentan las configuraciones esquemáticas de diferentes magnetrones.

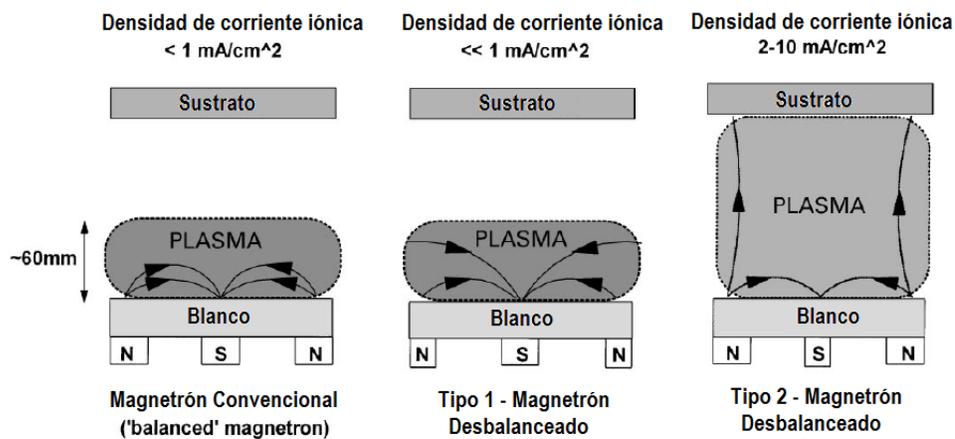


Figura 2.2 Representación esquemática del confinamiento del plasma observados en magnetrones convencionales y desbalanceados

En adición un magnetrón desbalanceado provee un alto flujo de átomos de recubrimiento, comparando la pulverización catódica normal lo cual mejora la eficiencia de las fuentes de iones. La tasa de deposición es directamente proporcional a la corriente sobre el blanco. Este tipo de magnetrón desbalanceado fue tratado anteriormente, es del tipo 2 y se muestra en la figura 2.2; por otro lado, el magnetrón tipo 1, es un caso opuesto al presentado debido a que el magneto del centro tiene mayor fortaleza que imán periférico. En este caso las líneas de campo no se cierran sobre sí mismas, además, se extienden hasta las paredes de la cámara y la densidad del plasma sobre las regiones cercanas al sustrato es baja [114].

2.2.3 Modelamiento de la erosión y redeposición de la pulverización catódica.

Dentro del modelamiento de un proceso de erosión y redeposición de la pulverización catódica, aparecen tres puntos importantes: i) la erosión del plasma sobre la superficie del blanco, ii) el crecimiento de capas superficiales redeposicionadas y iii) contaminación del material pulverizado.

La pulverización es gobernada por el proceso de erosión y redeposición donde los átomos de la superficie erosionados pueden ser redeposicionados sobre la superficie después de ser ionizados y transportados por el plasma. La tasa de erosión depende de la diferencia entre la pulverización y la redeposición, que es de un orden de magnitud menor, respectivamente. En conclusión, las ecuaciones que describen el proceso de pulverización incluyen: i) movimiento de una partícula, ii) de estado de la carga iii) de colisión y iv) la de campo envolvente, además es importante tener en cuenta la química especialmente la especies que están involucradas en el proceso. A continuación se describe brevemente cada uno de las ecuaciones que dan cuenta de la pulverización catódica.

2.2.3.1 Ecuación de movimiento de una partícula.

El movimiento de una partícula pulverizada está dado por la ley de Newton en conjunto con la fuerza de Lorentz y los términos de colisión y es

$$m \frac{dV}{dt} = q(\mathbf{E} + \mathbf{V} \times \mathbf{B}) + \left. \frac{\partial V}{\partial t} \right|_{\text{Colisiones}} \quad (2.1)$$

Donde \mathbf{V} es la velocidad de la partícula, m la masa, $q(t)$ la carga, \mathbf{E} el campo eléctrico y \mathbf{B} el campo magnético. Además la condiciones iniciales a las cuales son lanzadas las partículas de un punto (x_0, y_0, z_0) de la superficie del blanco son

$$\mathbf{V}(x_0, y_0, z_0,) = \mathbf{V}_0 \quad (2.2)$$

$$q(0) = 0 \quad (2.3)$$

Ecuación de estado de la carga.

La carga de la partícula es determinada por el uso del método Montecarlo, donde p la probabilidad de cambio de estado de carga en un intervalo de tiempo Δt .

$$p = 1 - e^{\left(\frac{-\Delta t}{\tau}\right)} \quad (2.4)$$

Donde τ es la constante de tiempo para el proceso de cambio de carga. La ecuación (2.4) sólo aplica a una partícula sujeta a una ionización causada por un electrón y para una recombinación, la constante de tiempo es

$$\tau = \frac{1}{N_e[\langle\sigma v_{i,k}\rangle + \langle\sigma v_{r,k}\rangle]}. \quad (2.5)$$

Donde $\langle\sigma v_{i,k}\rangle$ es el coeficiente de tasa ionización por impacto de electrones desde el estado de carga k al $k+1$, $\langle\sigma v_{r,k}\rangle$ es la el coeficiente de tasa de recombinación desde el estado de carga k al $k-1$ y N_e es la densidad electrónica del plasma.

Ecuación de colisiones.

Los términos de colisión que presenta la ecuación (2.1) tienen en cuenta las colisiones de partículas neutras e impurezas cargadas en el plasma. Las colisiones de iones, considerados impurezas, con los iones del plasma son tratadas con las ecuaciones de Fokker Plank que describe sistemas fuera del equilibrio [115,116]. Por otro lado, los coeficientes de colisión han sido derivados para una partícula de masa arbitraria y que es una impureza y teniendo en cuenta que el plasma es de tipo Maxwelliano dado por Terry [117]. Además, difusiones anómalas de Bohm hacen parte del término de colisiones de la ecuación (2.1).

Las colisiones de los átomos neutros con el plasma se describen usando modelos de partículas coloidales interactuando con una partícula del plasma que se toma aleatoriamente; donde esta selección se basa en la distribución de velocidad, por ejemplo a partir de la distribución térmica. El cambio en la velocidad de las partículas, que hacen parte de las impurezas, debida a la dispersión elástica con las partículas del plasma, es descrita por la formulación de Takizuka y Abe.

Ecuación del campo envolvente.

El campo eléctrico cerca a la superficie consiste generalmente de un campo envolvente y posiblemente un campo de preenvolvimiento y de forma radial. Este campo envolvente se modela con una estructura de potencial dual con una geometría de campo magnético altamente oblicuo [118] (con valor de oblicuidad de aproximadamente de 85-89° medidos a partir de la normal), el cual se puede expresar como

$$\phi(z) = \phi_1 e^{(-z/2\lambda_D)} + \phi_2 e^{(-z/R_{D-T})} \quad (2.6)$$

Donde λ_D es la longitud de Debye que es del orden de 10 μm región donde el 25% del potencial está contenido, R_{D-T} es el radio de giro de las impurezas presentes en el material que es del orden de 1 mm valor donde está contenido el 75% del potencial. El potencial envolvente total es $\phi_1 + \phi_2 \approx 3kT_e$ con T_e como la temperatura del electrón. Finalmente, al realizar una simulación teniendo en cuenta las expresiones anteriores (ecuaciones 2.1 a 2.6) y aplicando el método Monte Carlo se encuentran comportamientos que se presentan en la figura 2.3.

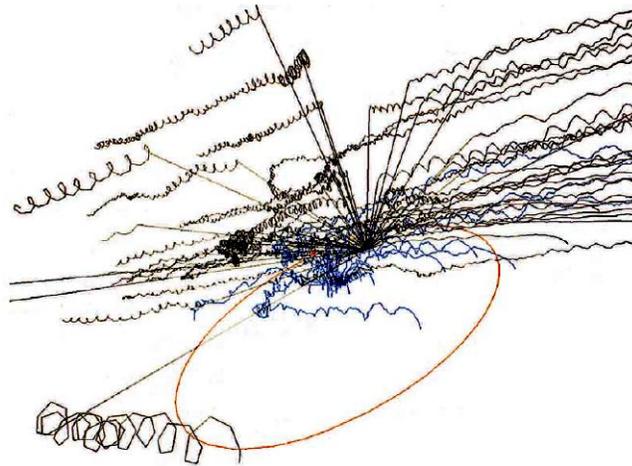


Figura 2.3 Representación esquemática del proceso de pulverización catódica simulada a través del método Monte Carlo [118].

2.3 Técnicas de Caracterización.

Las técnicas de caracterización permiten identificar las características y propiedades físicas y químicas de la sustancia que se somete a dichas caracterizaciones, a continuación se describen las técnicas aplicadas en este estudio.

2.3.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).

La espectroscopia infrarroja mide la excitación de los átomos alrededor de los enlaces que los conectan. Una molécula que contiene n átomos y a su vez es no lineal posee $3n-6$ modos de vibración fundamentales, mientras que las lineales tienen $3n-5$ [119]. En la espectroscopia infrarroja existen dos tipos de vibraciones moleculares fundamentales, las de extensión y las de flexión. Las vibraciones de extensión consisten en el movimiento rítmico a través del eje de enlace, de forma que la distancia interatómica aumenta o disminuye y las vibraciones de flexión se asocian al cambio en el ángulo de enlace entre dos átomos que comparten un átomo en común o al desplazamiento de un grupo de átomos con respecto al resto de la molécula. Estas vibraciones presentan diferentes clases de movimiento que involucran un cambio en los ángulos de enlace con respecto a un grupo de coordenadas asignadas arbitrariamente dentro de la molécula. Estas son de giro o torsión, tijereteo, balanceo y aleteo. La absorción en el infrarrojo requiere que un modo vibracional en la molécula experimente un cambio en el momento dipolar o en la distribución de carga asociada a él.

El principio de la técnica es la interacción de la molécula con la radiación electromagnética, en el rango de $10000 - 33 \text{ cm}^{-1}$, la cual es insuficiente para producir transiciones electrónicas, pero si puede inducir transiciones en los estados vibracionales y rotacionales asociados con el estado electrónico basal. De este modo la frecuencia de radiación absorbida depende de la energía de estas vibraciones y de las constantes de fuerzas de enlaces intraatómicos. La resolución de la técnica se aumenta usando espectroscopia de infrarrojo con transformada de Fourier (*FTIR*), técnica mediante la cual se promedia un gran número de espectros, proporcionando una señal mejorada e incrementando así la sensibilidad de la técnica y además permite un registro de datos más rápido [120].

Un espectro de infrarrojo es una gráfica del porcentaje de radiación absorbida versus la frecuencia de la radiación infrarroja incidente, dada en números de onda y unidades de (cm^{-1}). Esta técnica se usa principalmente para la identificación de grupos funcionales específicos en moléculas orgánicas y grupos hidroxilos, carbonatos, sulfatos, silicatos, fosfatos nitratos, etc. en compuestos inorgánicos, donde cada banda o pico está relacionada con una determinada transición vibracional, en donde la intensidad depende de la concentración de estos grupos.

Para el SnO_2 puro, dopado y co-dopado, esta técnica proporciona información para la identificación del grado de cristalinidad de las muestras, desorden local y la presencia de impurezas ó trazas en el óxido que probablemente precipitaron durante la síntesis, además se puede identificar si hubo remoción completa del componente orgánico, principalmente cuando desaparecen las bandas correspondientes a los grupos carbonilos del citrato en el espectro.

2.3.2 Espectroscopia Raman (RS).

La Espectroscopia Raman (*RS*) es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material orgánico y/o inorgánico, en cualquier estado sólido, líquido ó gaseoso, permitiendo así su identificación. La técnica se basa en el análisis de la luz dispersada por un material al incidir sobre él una fuente laser de radiación monocromática visible o infrarroja [121]. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente experimentando ligeros cambios de frecuencia (distorsión de enlaces) que son característicos del material analizado e independiente de la frecuencia de luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza sobre el material a analizar sin necesidad de ningún tipo de preparación especial y que no conlleva a ninguna alteración del la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, la técnica no es destructiva. El fenómeno conocido como efecto Raman fue descubierto por el físico Chandrasekhara Venkata Raman en el año de 1928, lo que le mereció la obtención del premio Nobel en 1931. Este científico dio nombre al fenómeno inelástico de la dispersión de la luz que permite el estudio de vibraciones y rotaciones moleculares. El análisis mediante *RS* se basa en hacer incidir un haz de luz monocromática de frecuencia ν_0 sobre una muestra cuyas características moleculares se desean determinar y examinar a partir de la luz

dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia de la luz incidente, pero una fracción muy pequeña presenta un cambio de frecuencia, estas son las frecuencias Raman, resultado de la interacción de la luz con la materia. La luz que mantiene la misma frecuencia que la luz incidente se conoce como dispersión Rayleigh y no proporciona ninguna información de la muestra. La luz que presenta diferente frecuencia a la luz incidente es la que proporciona información molecular de la muestra y es la que se conoce como dispersión Raman. Las nuevas frecuencias $+ \nu_r$ y $- \nu_r$ son características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra e independiente de la radiación incidente. Los átomos enlazados químicamente para formar moléculas y redes cristalinas, están sometidas a movimientos constantes rotacionales y vibracionales, como se describieron en la técnica de *FTIR*. A cada uno de los movimientos vibracionales y rotacionales de la molécula correspondería un valor determinado de la energía molecular (banda Raman), unos ópticamente activos y otros inactivos. Si el resultado de la interacción fotón-molécula es un fotón dispersado a una frecuencia diferente a la incidente se dice que el choque es inelástico, en este caso se pueden presentar dos casos: si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor se produce una transferencia de energía del fotón a la molécula, que después de pasar a un estado de energía no permitido, vuelve a uno permitido mayor al que tenía inicialmente, este fotón es dispersado con una frecuencia $\nu_0 - \nu_r$ y se produce la Raman Stokes; y si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor se produce una transferencia de energía de la molécula al fotón y este es dispersado con una frecuencia $\nu_0 + \nu_r$ y se produce la dispersión anti-Stokes. Cada material tendrá un valor ν_r característico de su estructura poliatómica y de la naturaleza de los enlaces químicos que la conforman. El espectro Raman recoge estos fenómenos y la gráfica se ve representada como la intensidad óptica dispersada en función de la longitud de onda. Como se observa en la figura 2.4 el espectro Raman está formado por una banda principal o Rayleigh y dos serie de bandas secundarias correspondientes a las bandas Stokes y anti-stokes situadas simétricamente a ambos lados de la banda Rayleigh.

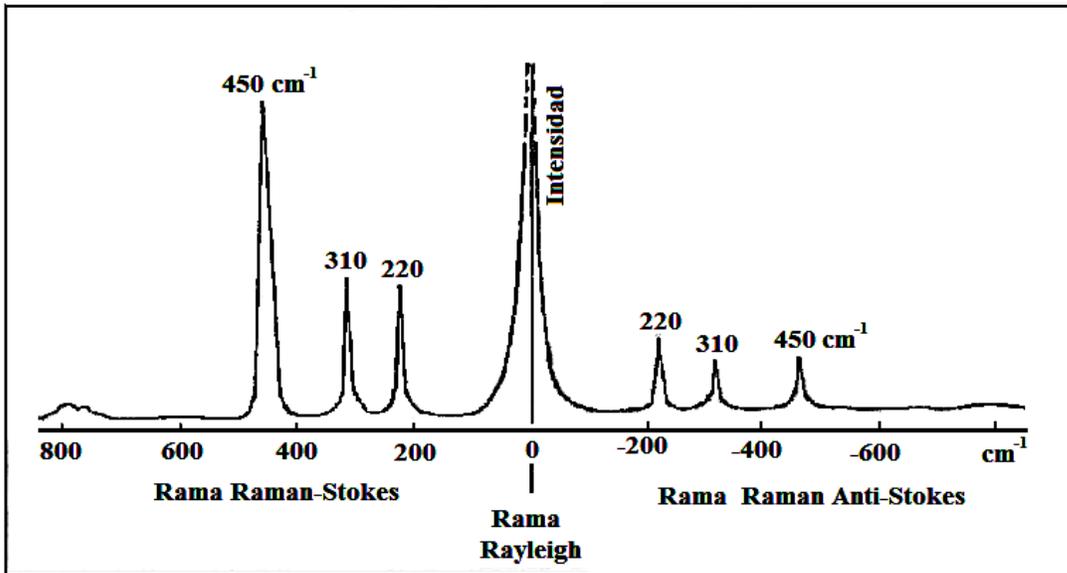


Figura 2.4 Bandas Rayleigh, Raman Stokes y Raman anti-stokes.

En la figura 2.5 se muestra el esquema de un espectrómetro Raman convencional. (1) un láser de He-Ne-632.8 nm , (2) diafragmas, (3) espejos, (4) filtro de interferencia, (5) filtro notch, (6) objetivo de microscopio, 5X, (7) muestra con opción-6, (8) microscopio y muestra, (9) lente convergente, $f=50\text{mm}$, (10) monocromador, (11) cámara CCD y (12) fuente de la CCD.[122]

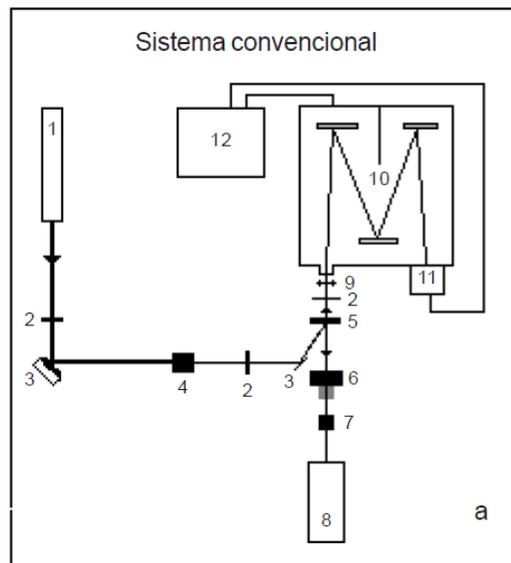


Figura 2.5 Esquema de un espectrómetro Raman convencional.

El equipo consta de una fuente de luz monocromática intercambiables (laser He-Ne y laser Ar) conectada a una fibra óptica (F.O.) de excitación que guía la luz hasta el cabezal óptico, el cual se focaliza sobre la muestra. La luz dispersada por la muestra se recoge sobre a través del mismo cabezal óptico y mediante la F.O. de colección es guiada hasta el monocromador que la separa espacial y espectralmente y un detector de carga acoplada (CCD) transforma, los fotones de luz dispersada en señal eléctrica digital y el espectro es remitido al computador desde el cual se visualiza y se controlan los datos. Para nuestras muestras sintetizadas, esta técnica reforzará la información arrojada por *FTIR*, proporcionando información adicional acerca del grado del cristalinidad de las muestras, desorden local y la presencia de impurezas o trazas en el óxido que no se puedan detectar en el *FTIR*, debido al posible solapamiento de bandas de los diferentes óxidos.

2.3.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX).

El Microscopio Electrónico de Barrido es un instrumento que permite la observación y el análisis de superficies. Las imágenes se obtienen por medio de un sistema óptico electrónico, las cuales se basan en el hecho de que todo punto de la superficie de una muestra alcanzada por un haz de electrones de alta energía (*KeV*) da origen a un conjunto de señales, como electrones secundarios, rayos X, electrones retroproyectados y electrones Auger, todos debido a la fluorescencia de rayos X, los cuales se esquematizan en la figura 2.6 [123]. Estas señales que pueden ser detectadas independientemente, son convertidas en pulsos electrónicos y luego ampliadas convenientemente. Además, si con alguna de estas señales ampliadas se modula la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos se tendrá en la pantalla un registro visual de las variaciones de la señal elegida para los puntos de la muestra que son barridos por el haz electrónico. Las zonas claras y oscuras sobre las pantallas constituyen la imagen que proporciona el *SEM*. Cada una de las imágenes correspondientes a las diferentes señales genera información sobre la superficie y la estructura de la muestra estudiada. En esta técnica se requiere que las muestras sean conductoras, debido a que la circulación de los electrones permite minimizar los problemas asociados a la acumulación de carga. Además, las muestras que son buenas conductoras eléctricas también, son buenas conductoras del calor, lo que minimiza su degradación térmica. Debido a que la mayoría de las muestras biológicas y varios minerales son aislantes, se requiere una

preparación adicional de la muestra; entre ellas, la más común implica el recubrimiento de la superficie de la muestra con una película metálica delgada de oro (Au).

La señal que se detecta en este modo corresponde a los electrones secundarios emitidos por la superficie de la muestra. El sistema también cuenta con un detector para realizar microanálisis que permite la determinación de la composición elemental de toda clase de muestras. En esta técnica se mide directamente la energía de rayos X característicos, emitidos como resultado de la interacción de la muestra con un haz de electrones de alta energía y se denomina Espectrometría de Rayos X por Energía Dispersiva (EDX). La identificación de los elementos se centra en la determinación de los fotones X característicos emitidos.

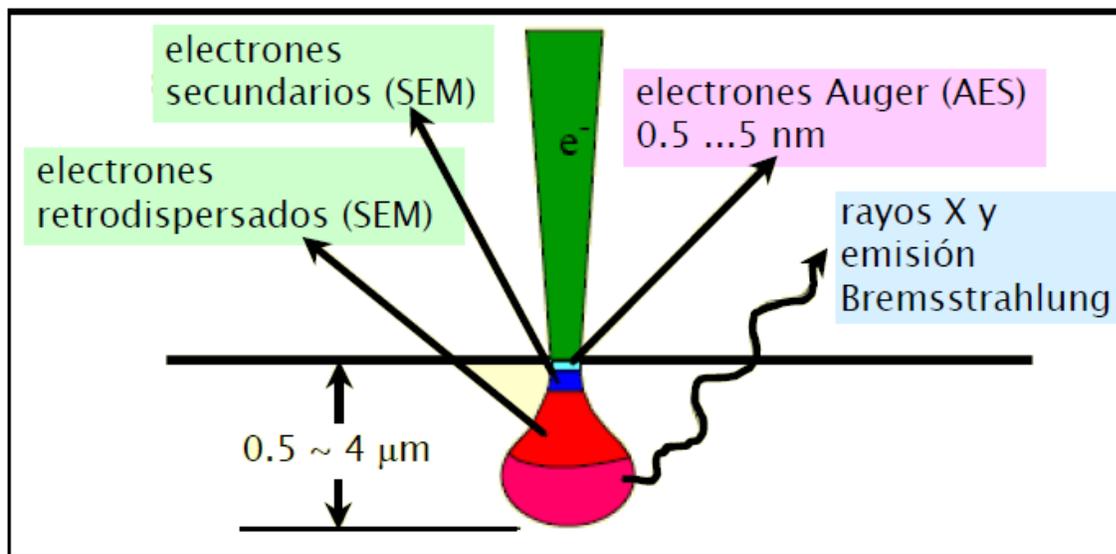


Figura 2.6 Señales producidas cuando un haz de electrones incide en una superficie.

El análisis químico localizado es alrededor del orden de $1 \mu\text{m}^3$. La SEM proporciona imágenes en la franja de aumentos desde 20 a 300000X, que nos da información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos, además nos da un análisis químico localizado con lo cual se puede obtener la composición química de la muestra.

2.3.4 Difracción de Rayos X (DRX).

Los rayos X son radiación electromagnética de longitud de onda corta producida por el frenado de electrones de energía elevada o por transiciones electrónicas de electrones que se encuentran en los orbitales internos. Los rayos X se obtienen principalmente de

cuatro maneras: i) por bombardeo de un blanco metálico con un haz de electrones de energía elevada, ii) por exposición de una sustancia a un haz de rayos X primario donde se busca generar un haz secundario de fluorescencia de rayos X, iii) utilizando una fuente radioactiva cuyo proceso de desintegración da lugar a una emisión de rayos X y iv) a partir de una fuente de radiación sincrotrón. La difracción de rayos X es la dispersión que ocurre entre la interacción del vector eléctrico de la radiación X y los electrones del átomo de la materia. Cuando los rayos X son dispersados por el entorno de un cristal, tienen lugar interferencias (destruktivas y constructivas) entre estos rayos, dando lugar a la difracción [123,124].

La información que es presentada en un espectro de rayos X proviene del efecto acumulado de la dispersión producida cuando un haz de radiación X atraviesa los átomos del cristal, que se encuentran en su superficie formando un ángulo θ . Los requisitos para obtener un espectro de rayos X de un material son: i) que la distancia entre las capas de átomos sea aproximadamente el mismo que la longitud de onda de la radiación incidente y ii) que los centros de dispersión estén distribuidos uniformemente en el espacio o sea tener una estructura cristalina perfecta libre de tensiones. La distancia interplanar de los átomos d_{hkl} y el ángulo θ se relacionan por medio de la ecuación de Bragg:

$$n'\lambda = d_{hkl}\text{sen}\theta \quad (2.2)$$

Donde λ es la longitud de onda de los rayos X y n' es un número entero, θ es el ángulo de incidencia del haz respecto a los planos cristalográficos y d_{hkl} es la distancia interplanar. La figura 2.7 muestra los componentes esenciales de un difractómetro. Este consta de una fuente, un monocromador, un detector y un procesador de señal y un dispositivo de lectura. A partir la recolección de rayos reflejados de diferente energía se obtiene un espectro que se caracteriza por una serie de picos identificados por la intensidad y ancho de los picos; esta técnica proporciona una información completa acerca de la proporción relativa de un compuesto en una mezcla, de las tensiones promedio acumuladas en el cristal y acerca de las características estructurales del material.

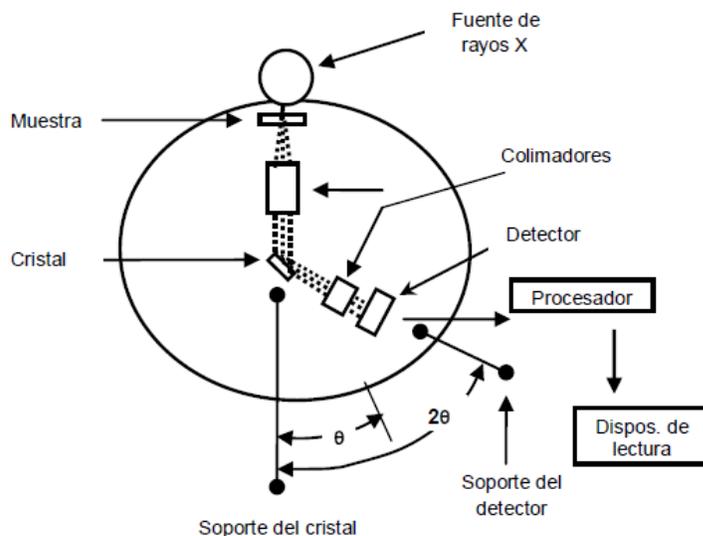


Figura 2.7 Esquema de configuración básica y/o componentes principales de un difractómetro de rayos X.

La técnica permite identificar y cuantificar las fases presentes en la muestra, detectar impurezas en la matriz, estudiar propiedades e imperfecciones o defectos cristalográficos. Además, da información acerca del ordenamiento y tamaño del cristal, también da cuenta de parámetros estructurales como longitud de celda unitaria y finalmente, de la posición de los picos de difracción se puede extraer el grado de sustitución isomórfica entre los cationes. El tamaño promedio del cristal $\langle D_{hkl} \rangle$ se determina a partir de la ecuación de Scherrer:

$$\langle D_{hkl} \rangle = \frac{0.9 \lambda}{\Delta\theta \cos \theta} \frac{180}{\pi} \quad (2.3)$$

donde λ es la longitud de onda de los rayos X y $\Delta\theta$ es la línea de difracción corregida, correspondiente al ancho a la altura media del pico, medida en radianes. La corrección $\Delta\theta$ consiste en restar al ensanchamiento experimental ($\Delta\theta_\epsilon$), el ensanchamiento angular debido al equipo ($\Delta\theta_0$), dependiendo del tipo de función a la cual se ajustan los picos de difracción (gaussiana, lorentziana, pseudo voigt, etc.). El equipo utilizado para estas medidas se muestra en la figura 2.8.

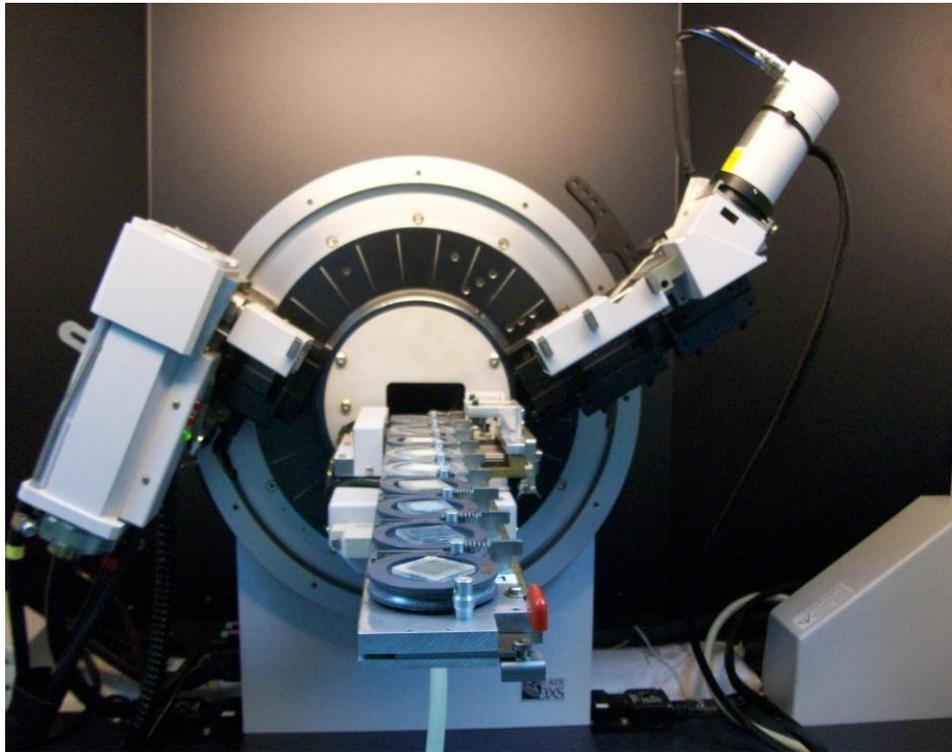


Figura 2.8 Difractómetro de rayos X utilizado para la toma de los patrones de las diferentes muestras [18].

La caracterización de una muestra se realiza con el ajuste del difractograma, con ayuda de programas, a partir de la comparación de patrones de sustancias puras y cristalinas. El método requiere del conocimiento aproximado de la estructura cristalina y de las fases presentes en la muestra. Para esto, el método Rietveld se ha vuelto un método efectivo para extraer información estructural y cristalográfica detallada a partir de los datos obtenidos de los patrones de difracción de rayos X de las muestras analizadas.

2.3.5 Difracción de Rayos X (DRX).

La Espectroscopia Mössbauer (*MS*) se define como la emisión y absorción resonante de radiación gamma sin pérdida de energía por retroceso por un núcleo en un estado sólido radioactivo. La *MS* fue descubierta por el científico alemán Rudolf Mössbauer en 1957. En la actualidad se conocen cerca de 100 transiciones nucleares en 80 isótopos distribuidos en 43 elementos en los que se presenta el efecto Mössbauer, sin embargo cerca del 80 % de los trabajos sobre *MS* se han realizado utilizando ^{57}Fe .

Cuando un átomo emisor posee uno o más electrones ocupando niveles de mayor energía, este se encuentra en el estado excitado con una energía E_e , en poco tiempo, ellos regresan a su estado basal o fundamental E_f , de menor energía, emitiendo de esta manera una radiación electromagnética de energía cuantizada. Bajo ciertas condiciones, esta radiación puede ser absorbida por otro átomo absorbente de la misma especie en su estado fundamental, presentándose el fenómeno de absorción resonante de la radiación electromagnética [125,127]. Esto se muestra en la figura 2.9. El sentido inverso de este proceso determina la emisión resonante. Después de producirse la absorción resonante por el átomo absorbente, éste permanece en el estado excitado por el tiempo de vida media τ y luego decae al estado fundamental por emisión ó conversión interna en un proceso de desexcitación que lleva a cabo una reemisión de la radiación electromagnética en todas sus direcciones. Este proceso se denomina fluorescencia resonante. Debido a que también se ha observado en el núcleo atómico niveles de energía cuantizados, puede esperarse que la absorción resonante de la radiación también ocurra en el núcleo, así que se pueden sustituir los niveles atómicos o electrónicos ($E_{fotón}=E_k = E_e - E_f = h\nu$) por niveles de energía nuclear.

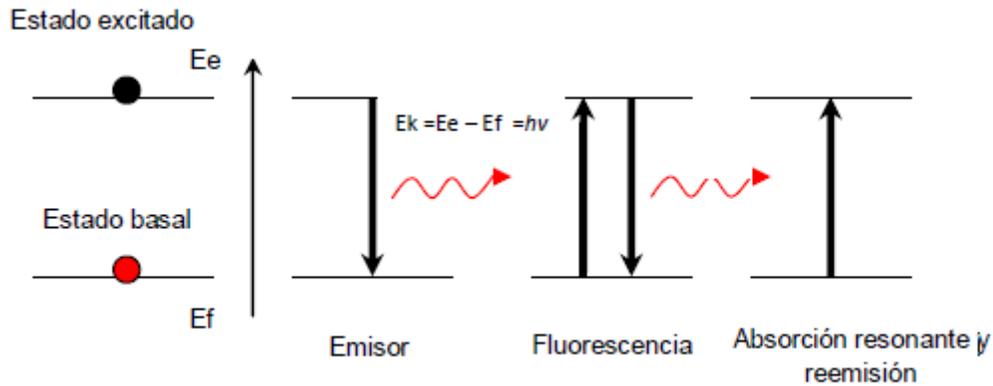


Figura 2.9 Esquema de la emisión, absorción y reemisión de energía.

Siendo de esta manera las transiciones del orden de KeV (fotones γ de energía $E\gamma$) en vez de eV , de manera que: $E_k = E_e - E_f = E\gamma$, por lo tanto se habla de emisión, absorción y fluorescencia nuclear. La emisión/absorción nuclear resonante de rayos gamma ocurre con muy baja probabilidad en átomos aislados (como en el estado líquido y gaseoso), debido a la pérdida de energía por los efectos de retroceso, ya sea en el proceso de emisión o absorción. El efecto Mössbauer se explica bajo la consideración de que los átomos absorbentes o emisores forman parte de una red cristalina. Así, la pérdida de

energía por retroceso y el posible intercambio de energía con la red están gobernados por la dinámica del sólido cristalino. De manera que el momento de retroceso, en lugar de ser transferido a un solo núcleo, como en el caso de átomos libres, es más bien transferido a todo el cristal y el intercambio de energía con la red se da en múltiplos de cuantos de energía asociado a los fonones.

La energía de retroceso impartida a todo el cristal resulta despreciable debido al gran número de átomos presentes en un sólido cristalino. Un parámetro que mide esta posibilidad es el "factor Mössbauer, f ". Se denomina factor f a la probabilidad de emisión o absorción resonante sin pérdida de energía por retroceso, es decir, f es la proporción de eventos favorables para que ocurra el efecto Mössbauer o sea la emisión y absorción simultánea de fotones f sin retroceso de los núcleos y sin ensanchamiento Doppler. En resumen: i) f aumenta cuando la temperatura disminuye, ii) f es significativo, si el átomo Mössbauer se encuentra en una red cristalina más rígida o sea $f=1$; mientras que para líquidos y gases a temperatura ambiente $f=0$, iii) f disminuye rápidamente con el aumento de la energía de los fotones asociados a la transición E_o . Las transiciones gamma aptas para el efecto Mössbauer deben estar asociadas a medias vidas relativamente largas ($t \gg 10^{-7}$ s) y deben estar por debajo de $E_\gamma = 150$ keV, aún trabajando a temperaturas del cero absoluto. Esto limita el empleo de isótopos para la MS.

Así mismo, se tiene que el área total del espectro Mössbauer es proporcional al f del átomo absorbente; de esta forma un cambio en el valor del factor f modificará el área de absorción del espectro Mössbauer, dando información sobre alteraciones o cambios en el sitio que ocupa el átomo Mössbauer. A continuación se describen las interacciones hipérfinas [127]

Interacciones hipérfinas. Los núcleos se encuentran bajo la acción de campos eléctricos y magnéticos, creados por los electrones del mismo átomo y por cationes vecinos. El núcleo Mössbauer, además de estar cargado positivamente y poseer un tamaño finito, tiene un momento magnético que interactúa con los campos eléctricos y magnéticos del entorno produciendo pequeñas alteraciones en los niveles de energía del sólido al que pertenecen. Estas interacciones en que participan los núcleos se llaman interacciones hipérfinas. Estas interacciones pueden ser medidas por la MS debido a que los anchos naturales de los rayos gamma permiten resolver diferencias en energías de la misma magnitud. [128]

Las interacciones consideradas en la espectroscopia Mössbauer son tres:

- i. El desvío isomérico δ , es la manifestación de la interacción monopolar eléctrica, que resulta de la interacción electrostática entre la carga nuclear distribuida en un volumen finito y la distribución de cargas electrónicas dentro del núcleo, que son principalmente electrones s , provocando un corrimiento positivo de los niveles de energía atómica. El desvío isomérico proporciona la información acerca del estado de oxidación y de spin como del número de coordinación del átomo estudiado. Para reportar las medidas de desvío isomérico en MS se toma como referencia el del Fe metálico o Hematita; es decir, referido al centro de simetría del espectro de un estándar a temperatura ambiente.
- ii. La interacción electrostática entre el gradiente de campo eléctrico y el *momento cuadrupolar eléctrico nuclear* I , descrita por el *desvío cuadrupolar* 2ϵ o por el *desdoblamiento cuadrupolar* Δ . Un núcleo con $I \geq 1/2$ tiene una distribución de carga no esférica y en consecuencia tiene un momento cuadrupolar Q . La interacción cuadrupolar resulta de la interacción entre el momento cuadrupolar eléctrico nuclear con el gradiente de campo eléctrico (*EFG*) en el núcleo, producida por una distribución asimétrica de carga alrededor del núcleo. Esto origina el desdoblamiento de los niveles de energía nucleares, en otras palabras, la carga distribuida asimétricamente alrededor del núcleo atómico (electrones, iones y dipolos) generan un gradiente de campo eléctrico que difiere de cero en el sitio del núcleo atómico. El desdoblamiento cuadrupolar refleja cambios en el estado de oxidación y el número de coordinación del hierro y también cambios en el tipo de ligando, reforzando la información proporcionada por el desvío isomérico. [129,130]
- iii. La interacción magnética entre el momento magnético nuclear y el campo magnético externo al núcleo es llamada interacción Zeeman nuclear que depende del *campo hiperfino* (B_{hf}). Es la interacción magnética hiperfina entre el espín atómico S y el espín nuclear I . Esta interacción provee información acerca de la valencia y las propiedades magnéticas del compuesto. [125,129,130]

El espectro Mössbauer y aspectos instrumentales.

Un espectro Mössbauer es una gráfica de la transmisión de rayos gamma contra la velocidad del emisor ó fuente de éstos. Hay situaciones en que un espectro a temperatura ambiente exhibe un singlete o un doblete, indicando que a esa temperatura no hay magnetismo en la muestra, pero si se toma el espectro a bajas temperaturas, puede dar lugar a un ordenamiento de los espines de la muestra. Para la espectroscopia Mössbauer, la fuente de emisión contiene el isótopo radiactivo ^{57}Co (incorporado en una matriz metálica sólida como Rh, Pd ,Cr, etc.), el cual decae a ^{57}Fe (con un tiempo de semi desintegración de 270 días) al nivel excitado con $I = 5/2$. El decaimiento es del 9.8% de la desintegración de ^{57}Co que da lugar a la emisión de fotones γ con una energía de 14.41 keV.

El equipo Mössbauer es bastante simple y barato. Consta de una fuente en nuestro caso ^{57}Co en una matriz de Rh, que emite los rayos gamma los cuales penetran la muestra o absorbente que está ubicado entre la fuente y el detector. Por otro lado, la velocidad de la fuente es controlada por medio de un motor lineal, una electrónica de manejo y un generador de funciones. De esta manera, la velocidad y por consiguiente la emisión de rayos gamma, es barrida linealmente con aceleración constante desde valores negativos hasta positivos en forma cíclica. Se requiere además de un detector que sea capaz de seleccionar las energías de interés. Para este propósito el pre-amplificador, amplificador lineal y un analizador monocanal seleccionan los rayos gamma deseados en la presencia de otros rayos gamma con energías más altas o bajas que las de rayos Mössbauer. El analizador multicanal es usado para acumular el espectro. El canal activado esta sincronizado con la velocidad de la fuente de tal manera que a cada canal le corresponde a un valor específico de velocidad. En la figura 2.10 se muestra un esquema del equipo requerido. Adicionalmente, se requieren de varios programas para ajustar los espectros Mössbauer y así obtener la información del espectro. Algunos de estos programas son comerciales y otros son de libre circulación, en el medio académico. Dado que es necesario conocer la velocidad a la cual se mueve la fuente en el momento de registrar un MS a fin de realizar un buen ajuste del mismo, también se requiere de un programa de calibración. [129,130]

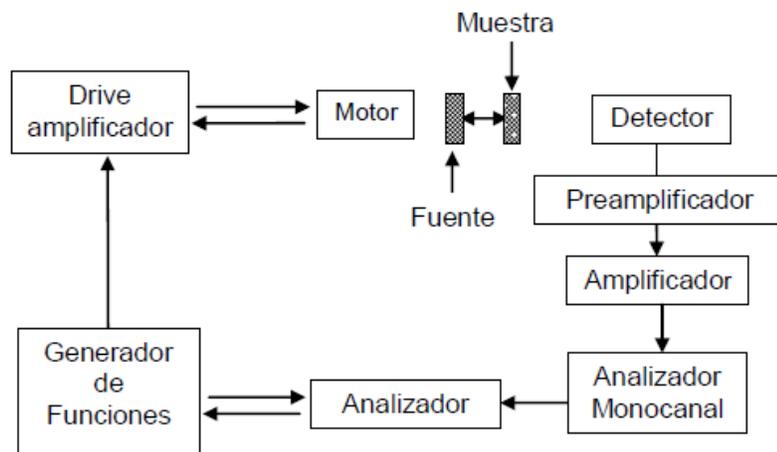


Figura 2.10 Diagrama esquemático de un espectrómetro Mössbauer de transmisión. La fuente, la muestra y el detector deben estar perfectamente alineados.

2.3.6 Sistema de Medidas de Propiedades Físicas. (PPMS).

El *PPMS* (*Physical Property Measurement System*), realiza medidas sobre una variedad de muestras (en forma de pastilla, polvo, monocristal, película delgada, entre otras) sobre un amplio rango de temperaturas y en presencia de campo magnético aplicado. El sistema *PPMS* se puede configurar para realizar medidas de: capacidad calorífica, magnetometría y aplicaciones de transporte térmico y eléctrico.

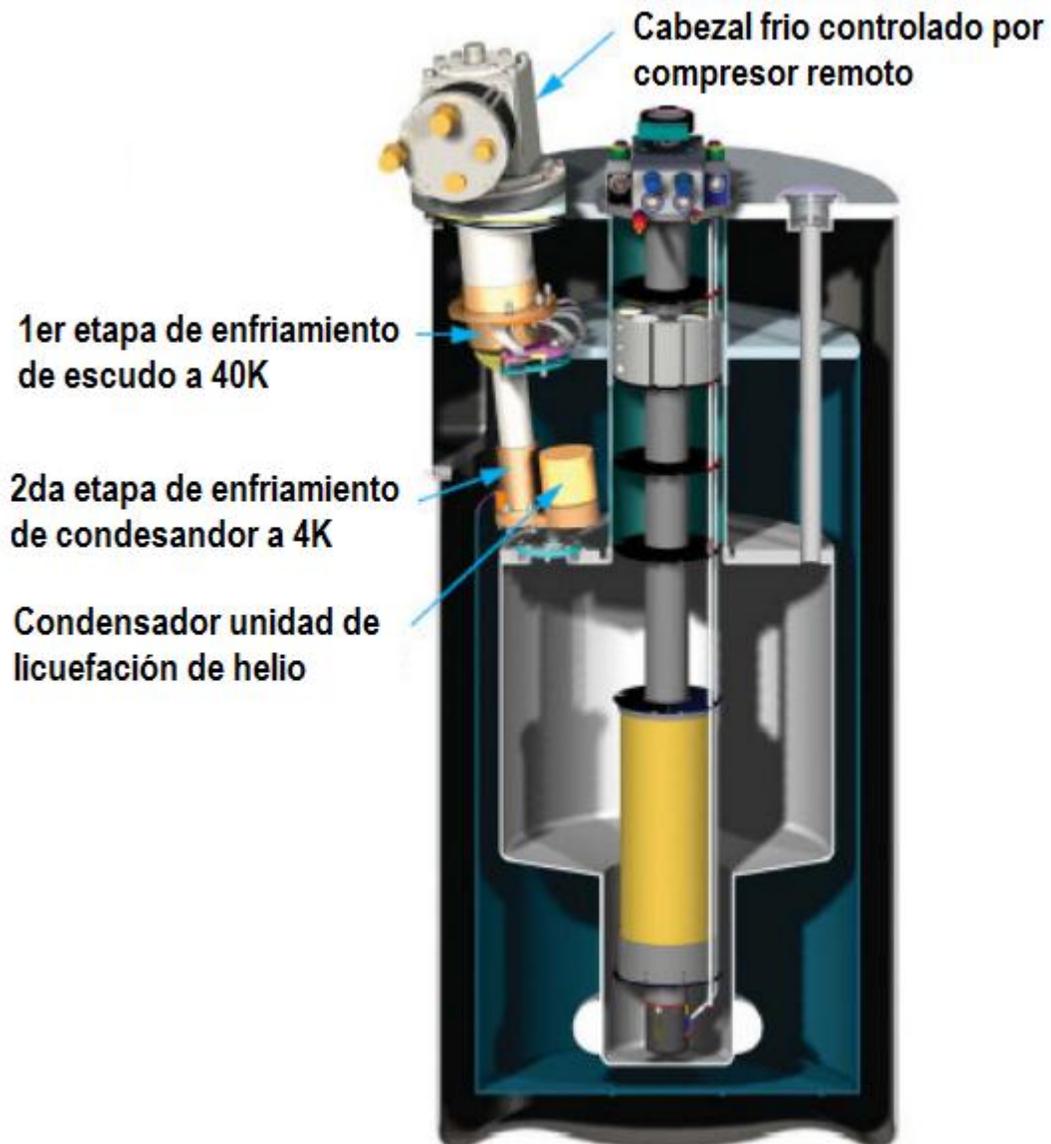


Figura 2.11 Diagrama esquemático de un PPMS.

La versatilidad del equipo *PPMS* permite realizar los siguientes tipos de medidas en un rango de temperaturas de 1.9 K a 350K y en presencia de campo magnético hasta un valor de 9 Tesla:

- i). Resistividad DC en un rango de corriente entre 5 nA y 5 mA, con una sensibilidad de 20 nV.
- ii) Transporte AC (ACT) en un rango de corriente comprendido entre 10 μ A hasta 2 A, con una sensibilidad de 1 nV a una frecuencia de 1 KHz y ofrece un rango de frecuencia entre

1 Hz hasta 1 KHz , con las cuales se pueden realizar medidas como: resistividad, coeficiente Hall, curvas I-V (corriente-voltaje) y corriente crítica.

iii) Magnetización DC/AC (*VSM, ACMS*) en un rango de temperatura, desde 1.9 K hasta 350 K, un rango de frecuencia AC, que puede variar entre 10 Hz hasta 10 KHz y un rango de amplitud del campo AC, que varía desde 2 mOe hasta 15 Oe . Dentro de las medidas que se pueden realizar están *medidas de magnetización DC* en un rango que varía entre 2.5E-05 emu y 5 emu con una corriente que cubre el intervalo (2.5E-08 Am^2 , 5.0E-03 Am^2) y *medidas de susceptibilidad AC* a 2.0E-08 emu , (2.0E-11 Am^2) a 10 KHz .

iv) Transporte térmico (*TTO*) a una presión de alto vacío ($\sim E-04$ Torr), un rango de Temperatura que varía entre 1.9 – 350 K, una rango de variación de campo desde 0 – 9 *Teslas* cuando $T > 20$ K y los tipos de medidas que se pueden obtener son Termopotencia (coeficiente Seebeck), conductividad térmica, resistividad eléctrica, figura de mérito termoeléctrico.

v) Capacidad calorífica (*HC*) a una presión de alto vacío ($\sim E-04$ Torr), donde el peso de la muestra debe estar entre 1 - 200mg y ofrece una sensibilidad de 10 nJ/K a 2 K.

3. Capítulo 3- Procedimiento Experimental.

En este capítulo se describe el procedimiento para realizar la síntesis para obtener los polvos de dióxido de estaño dopado con hierro al 10%, el moldeado de éste, la deposición de las películas delgadas y finalmente la caracterización.

3.1 Preparación de Polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$.

Antes de describir el procedimiento seguido para realizar la síntesis del material dopado es importante aclarar que se denomina blancos de hierro y estaño al material obtenido a partir del cloruro de hierro y cloruro de estaño, respectivamente, y siguiendo el procedimiento de la técnica sol gel que se describe más adelante. Los materiales sintetizados son la hematita o blanco de hierro y el dióxido de estaño.

Para preparar los polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ se utilizan como precursor de estaño $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (pureza, 99.99%) y como fuente de hierro $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (pureza, 99.99%). Primero, se preparan soluciones acuosas 0.01 Molar de estos precursores con una relación metal/ácido cítrico 1:3. Esta solución se calienta hasta 65°C y a esta temperatura se agrega etilenglicol con una relación molar 5:1 con respecto al ácido cítrico con el objetivo de promover la policondensación; luego se agrega gota a gota NH_3 5.0 molar hasta que el pH llega a 7.0. El proceso de polimerización-gelación se realiza entre 80°C y 90°C manteniendo la agitación constante, hasta lograr la formación de una solución altamente viscosa después de cuatro horas (cuando la cantidad de solución es de 400ml), que presenta un color amarillo dado principalmente por el agente dopante, en la figura 3.1 se observa la evolución del proceso [18].

El gel se calienta a 200°C durante 6 horas con el fin de eliminar el agua residual y para lograr descomponer el gel; como resultado se obtiene un producto carbonaceo amorfo que se observa en la figura 3.2.

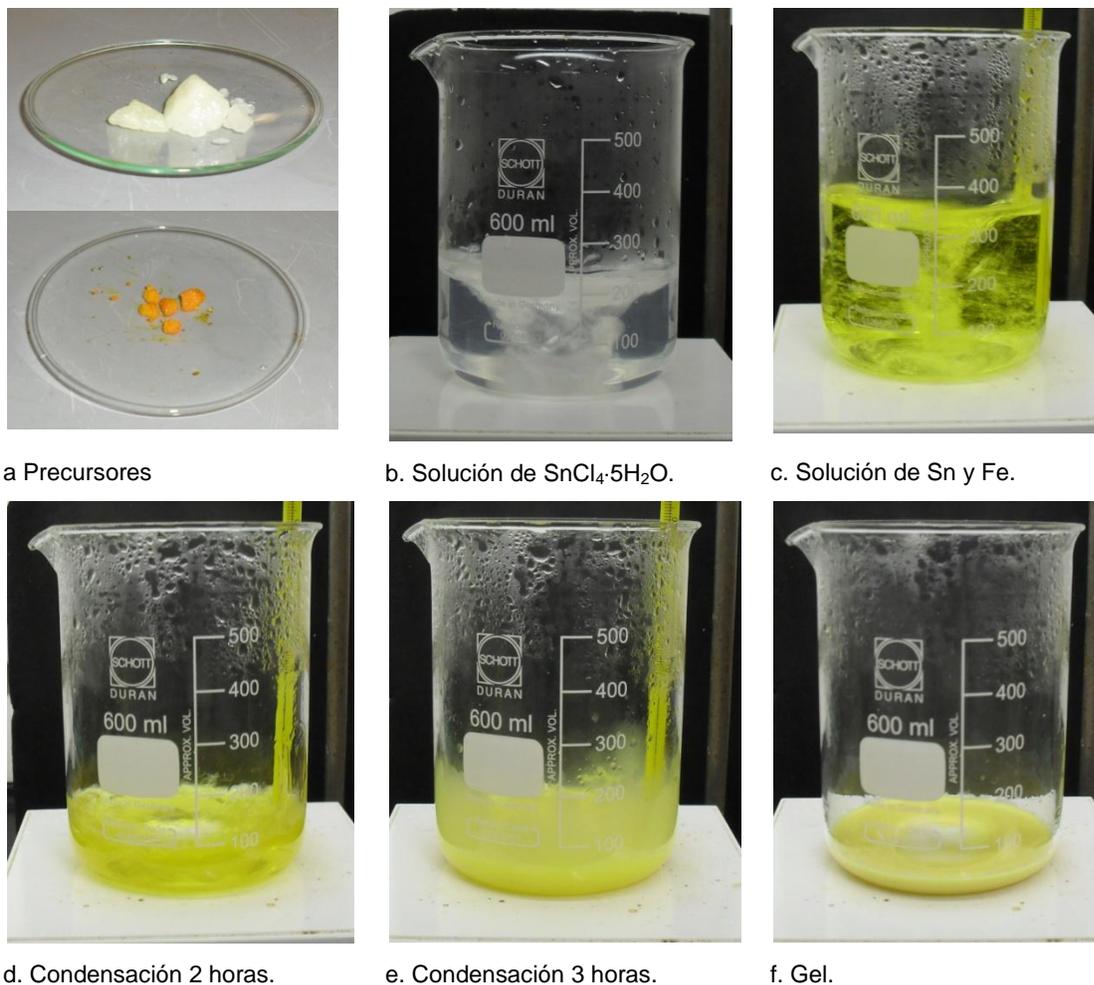


Figura 3.1 Etapas del proceso sol-gel modificado para la preparación de $\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2\text{Fe}_{0.1}$. a) Precursores, b) Solución acuosa de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, c) Solución acuosa de $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, d) Solución a 2 horas, e) Solución a 3 horas, f) Gel.

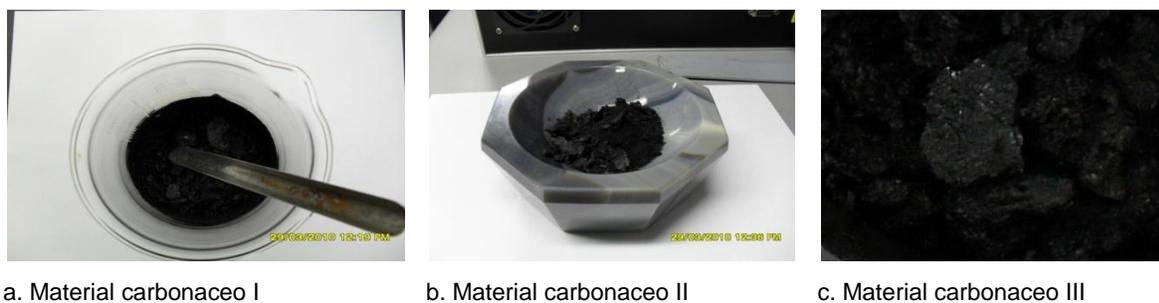


Figura 3.2 Diferentes presentaciones del material carbonaceo obtenido al someter la muestra a 200°C por 6 horas.

Luego el material carbonaceo se masera y pulveriza durante 20 minutos en un mortero de ágata, a continuación, se calcina a 600°C por 24 horas, incrementando la temperatura a una tasa de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ desde la temperatura ambiente y se obtiene un producto final de color naranja, que se muestra en la figura 3.3. El horno es cilíndrico horizontal con flujo de aire constante.



Figura 3.3 Producto sinterizado de dióxido de estaño dopado con hierro.

3.2 Moldeado del Blanco de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$.

Después de obtener los polvos de dióxido de estaño dopado con hierro aplicando el método de sol-gel modificado, se toman siete (7) gramos de este material y se tamiza haciéndolo pasar por una malla número 50, lo cual significa que el tamaño de partícula máximo que pasa por la malla es de $300\ \mu\text{m}$, después los polvos se muelen en un molino universal, usando siete bolas de ágata, una frecuencia de $100\ \text{rpm}$ durante dos horas haciendo pausas de media hora cada hora, con el fin de homogeneizar el material.

A continuación, los siete gramos se introducen en un pastillador, el cual es colocado en una prensa, donde los polvos se someten a tres rampas de presión de $500\ \text{lpc}$ (o libras por pulgada cuadrada), $1000\ \text{lpc}$ y $1500\ \text{lpc}$, manteniendo la presión de cada rampa por 5 minutos y subiendo a cada rampa a una tasa de $500\ \text{lpc}/\text{min}$, luego se sube a $1800\ \text{lpc}$ y se mantiene la presión sobre el sistema durante $20\ \text{min}$, finalmente, se descarga la presión del sistema lentamente a una tasa de $50\ \text{lpc}/\text{min}$ y se obtiene una pastilla en forma de disco, de una pulgada de diámetro y de $4\ \text{mm}$ de altura.

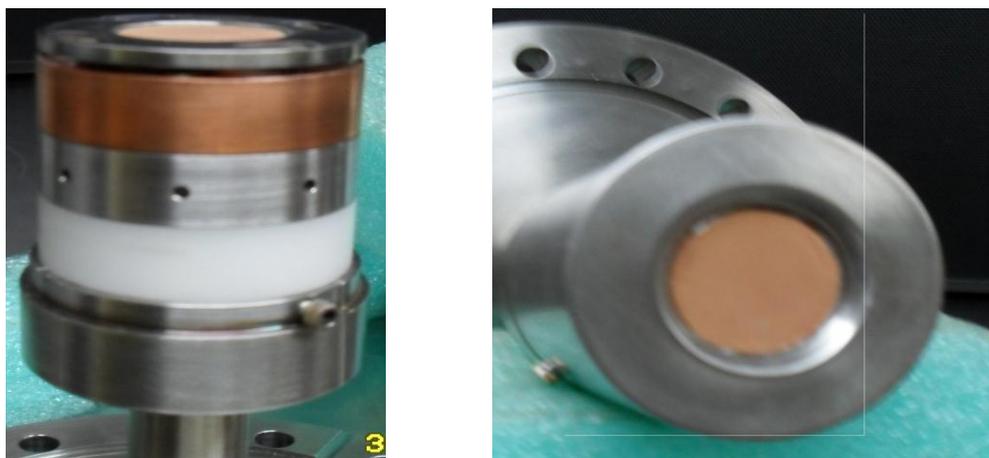
Inmediatamente, después de extraer el blanco del pastillador, se somete a un tratamiento térmico en el horno mencionado anteriormente. El tratamiento térmico se compone de dos rampas una a 150°C , que permite evaporar toda la humedad presente en la muestra y una a 800°C que sinteriza el blanco, generando una mejor adherencia entre las

partículas de la pastilla. La tasa de incremento de temperatura es de $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y los tiempos de duración de las rampas son 2 horas y 48 horas respectivamente.



Figura 3.4 Blanco de dióxido de estaño dopado con hierro y canoa.

A continuación, se describe el proceso de pegado del blanco: i) se lija el blanco para disminuir su diámetro en aproximadamente 0.5 mm , su cara lateral o cara cilíndrica y se lija la canoa hasta obtener una superficie limpia de óxido de cobre, ambos pueden ser lijados inicialmente con papel de lija número 180 o mayor ii) se cubren con pintura de plata, la superficie del blanco o pastilla que va a tener contacto con la cuna y la superficie interna de la cuna; iii) inmediatamente, la pastilla y la canoa se someten a un tratamiento térmico a 200°C durante 6 horas y con una tasa de aumento de temperatura ambiente a la rampa de 200°C de $2^{\circ}\text{C}/\text{min}$ con el fin de evaporar agente volátiles indeseables, iv) nuevamente, se lijan el blanco y la cuna de cobre, (con lija número 220 o mayor) para emparejar las rugosidades y nuevamente se cubren con pintura de plata ambos materiales, seguidamente se unen las dos superficies aplicando una presión leve y uniforme con los dedos enguantados preferiblemente, v) a continuación se aplica el mismo tratamiento térmico del paso iii). En este punto, se tiene preparado el blanco, que se ubica el magnetrón del pulverizador catódico y que se muestra en la figura 3.5.



a Magnetrón

b. Blanco posicionado en el magnetrón

Figura 3.5 Magnetrón y blanco de dióxido de estaño dopado con hierro montado en el magnetrón.

3.3 Deposición de Películas Delgadas de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$.

El proceso de deposición se realiza en un pulverizador catódico que consta de un magnetrón de 1 pulgada de diámetro de la marca Kurt Lesker con fuente de radio frecuencia de 13.6 MHz, y con un sistema de bombeo turbomolecular Alcatel-2700, como se muestra en la figura 3.6.



Figura 3.6 Sistema de pulverización catódica compuesto del sistema de bombeo cámara y sistema de enfriamiento.

Antes de iniciar el proceso de deposición la cámara del pulverizador se limpia y se purga. Luego se ubica el blanco en el magnetrón y se realiza un proceso de pre-deposición inicial o *presputtering*, donde se inicia el proceso de limpieza y curado del blanco a potencia de trabajo en el pulverizador de 15W, 20W y 25W. En cada potencia, se encuentran las condiciones de estabilización del sistema, usando parámetros de control como la frecuencia reflejada del generador de radiofrecuencias, donde se busca que este valor sea el mínimo posible, en cada caso. Al finalizar, el procedimiento de predeposición, se ubican los sustratos (vidrio, silicio (100) y titanato de estroncio) dentro de la cámara del pulverizador, para iniciar el proceso de deposición de películas.

Las películas se crecieron en un los diferentes sustratos, a temperatura ambiente en atmósfera de argón (100%), con una presión de trabajo $3.40E-3 \text{ Torr}$, a una potencia de $20W$ y con un tiempo de deposición de $3.5h$, luego de retirar las películas se realiza la caracterización.

3.4 Caracterización de las Muestras de $Fe_{0.1}Sn_{0.9}O_2$.

Las muestras se caracterizan usando diferentes técnicas espectroscópicas como Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier, espectroscopia Raman, espectroscopia Mössbauer, difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido.

3.4.1 Espectroscopia de Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).

Para tomar los espectros infrarrojo se usa un equipo SHIMADZU 8400S con transformada de Fourier, con un detector DLATGS. Las muestras se tratan en pastillas de KBr y se hacen medidas en un rango de 450 a 4000 cm^{-1} , con un error experimental aproximadamente de 4 cm^{-1} .

3.4.2 Espectroscopia Raman (RS).

Los diferente espectros Raman se toman en un micro Raman HORIBA JOBINYVON, el cual cuenta con un microscopio OLYMPUS BX41 LabRAM HR, a una longitud de onda de 632.81 nm , con un detector CCD. Las muestras en polvo se colocaron en porta muestras de vidrio, asegurando una superficie lisa, en un rango de 200 a 1000 cm^{-1} , con un error experimental aproximadamente de 4 cm^{-1} .

3.4.3 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM-EDX).

Para observar la morfología y la composición de las muestras se utilizó un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM 6490 equipado con un espectrómetro EDX JED 2300. El voltaje de aceleración fue de 20 KeV . Las muestras en polvo se colocaron sobre una cinta de carbono conductora en un porta muestra y se metalizaron con un recubrimiento de oro para mejorar la conductividad. Las muestras que contenían Nb se hicieron en carbono, debido a que la energía dispersiva de este átomo coincidía con la del oro.

3.4.4 Difracción de rayos X (DRX).

Los patrones de difracción se midieron en un BRUKER AVANCED 8.0, con fuente de Cu ($K\alpha$) ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$) en una geometría Bragg-Brentano. Las muestras en polvo fueron depositadas y niveladas a ras con el porta muestra, el cual estaba montado en un disco rotatorio. Este procedimiento se hace para asegurar una superficie lisa y una homogeneidad de la muestra en la toma de datos. Las condiciones de medida fueron 35 mA y 2.0 kV con un tiempo de 3s y un paso de 0.02° , en un rango de 20° - 80° en 2θ . Los difractogramas se analizan usando el programa MAUD [131], el cual combina el método Rietveld y un análisis con transformada de Fourier. Este programa permite determinar los parámetros de cristalinidad de la celda, tamaño promedio del cristalito y abundancia de las fases presentes. Los parámetros de red se ajustaron suponiendo un modelo isotrópico y una textura arbitraria.

3.4.5 Espectroscopia Mössbauer (MS).

Para estudiar las propiedades eléctricas, magnéticas y estructurales de los productos, por medio de la cuantificación de las interacciones hipérfinos, se preparan absorbentes delgados de aproximadamente 15 mg de muestra. Los espectros Mössbauer de ^{57}Fe por transmisión, se toman a temperatura ambiente, utilizando una fuente de ^{57}Co con 100 mCi de actividad inicial, inmersa en una matriz de Rh. El valor del desvío isomérico y la escala de velocidad fue calibrada respecto al $\alpha\text{-Fe}$ a 300K, ($\delta=0.12$). En ambas medidas se utilizó una señal triangular para controlar la velocidad de la fuente que se movía con aceleración constante. Las diferentes muestras se ajustan con el programa MOSF, basado en un modelo independiente de distribución de campos hipérfinos o desdoblamientos cuadrupolares.

3.4.6 Sistema de Medidas de Propiedades Físicas (PPMS).

El PPMS (*Physical Property Measurement System*) Quantum Design PPMS® EverCool-III®, realiza medidas sobre una variedad de muestras (en forma de pastilla, polvo, monocristal, película delgada, entre otras) sobre un amplio rango de temperaturas y en presencia de campo magnético aplicado.

La versatilidad del equipo PPMS permite realizar los siguientes tipos de medidas en un rango de temperaturas de 1.9 a 350K y en presencia de campo magnético hasta un valor

de 9 *Tesla*. Para el estudio se utiliza el módulo de magnetización DC/AC (*VSM*, *ACMS*) y el módulo de transporte térmico (*TTO*).

3.4.7 Reflectancia Difusa (RD).

La espectroscopia ultravioleta-visible o espectrofotometría ultravioleta-visible (*UV/VIS*) es una espectroscopia de fotones y una espectrofotometría. Utiliza radiación electromagnética (luz) de las regiones visible, ultravioleta cercana (*UV*) e infrarroja cercana (*NIR*) del espectro electromagnético. La radiación absorbida por las moléculas desde esta región del espectro provoca transiciones electrónicas que pueden ser cuantificadas.

La espectroscopia *UV*-visible se utiliza para identificar algunos grupos funcionales de moléculas. El principio de la espectroscopia ultravioleta-visible involucra la absorción de radiación ultravioleta – visible por una molécula, causando la promoción de un electrón de un estado basal a un estado excitado, liberándose el exceso de energía en forma de calor. La longitud de onda (λ) comprende entre 190 y 800 *nm*.

4. Capítulo 4 - Resultados y Discusiones.

En este capítulo se muestran y analizan los resultados obtenidos en el proceso de síntesis, deposición de películas delgadas y caracterización de dióxido de estaño dopado al diez por ciento con hierro. Dentro de los análisis que se realizan están: difracción de rayos X, que permite determinar el crecimiento preferencial o específico de los polvos y películas del $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$, además se pueden obtener los parámetros de red; espectroscopia Raman y espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier, necesaria para identificar la presencia y la pureza del material que se está sintetizando y depositando; espectroscopia Mössbauer, que permite identificar la presencia de hierro y la fase en que se encuentra en la muestra, la reflectancia difusa que permite estimar la brecha de energía del material sinterizado y finalmente, medidas de propiedades físicas como el momento magnético vs. el campo magnético, para identificar las propiedades ferromagnéticas del material sintetizado.

4.1 Conformado de la Resina y Aspectos Cualitativos.

Durante el proceso de investigación realizado en éste trabajo de grado en tendiente a la obtención de polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$, lo primero que se debió hacer fue la obtención de quelatos metálicos. Es bien sabido que dependiendo del estado de oxidación de los cationes, pueden obtenerse diferentes estructuras posibles. Para el caso bajo análisis, los cationes presentes en la estructura y los cuales son responsables de su estabilidad, provienen del estaño y el hierro con valencias +2 y +3 (Sn^{2+} y del Fe^{3+} [132] respectivamente). Una representación esquemática de las diferentes estructuras se muestra en la figura 4.1.

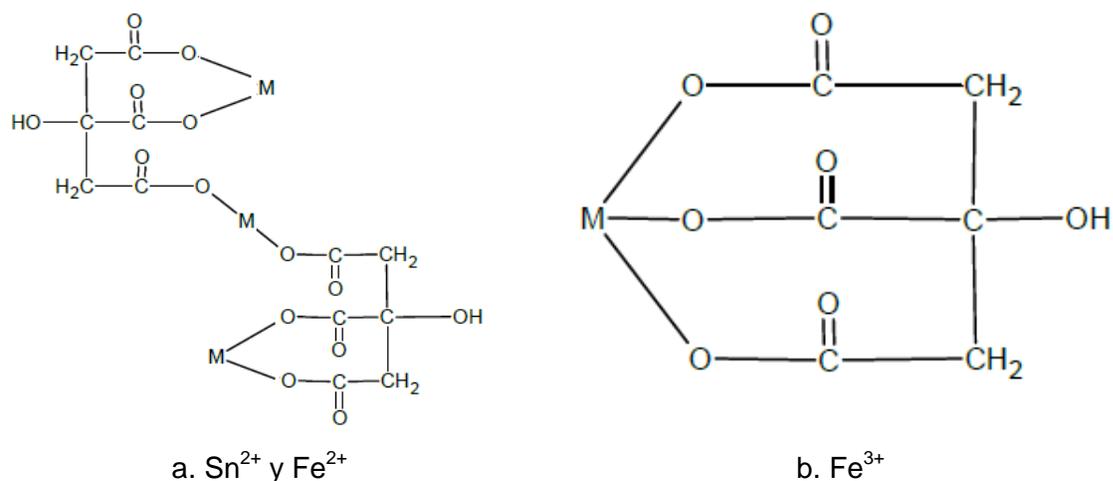
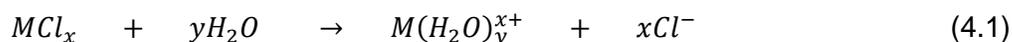
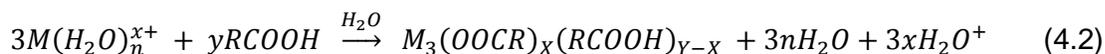


Figura 4.1 Posibles estructuras para los quelatos de ácido cítrico con: a) Sn^{2+} y Fe^{2+} [132] y b) Fe^{3+} [18].

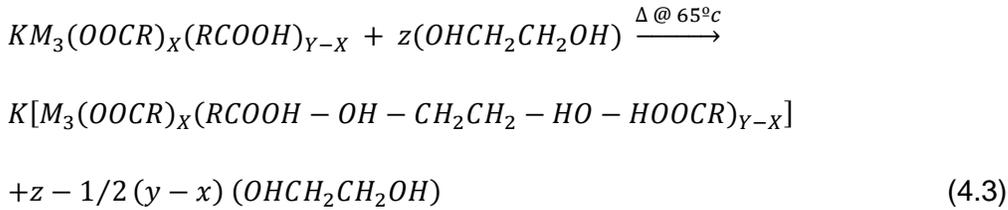
Las condiciones utilizadas para la obtención de polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$, en este trabajo de investigación fueron similares a las empleadas por Mosquera y Rodríguez Páez, adicionalmente, se tuvo en cuenta los protocolos utilizados en las referencias [133] sobre el uso de las técnicas *FTIR* y resonancia magnética (*NMR*) para determinar la estructura y la formación de las cadenas poliméricas, cuyo proceso de formación se describe a través de la siguiente reacción química [91,134].



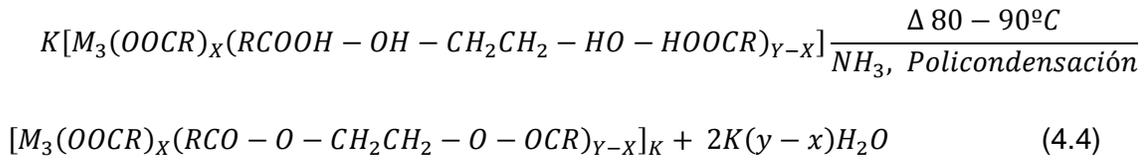
En esta ecuación M representa al catión metálico y x y y son las fracciones de los reactivos o productos. Posteriormente se agregó ácido cítrico teniendo especial cuidado de conservar las estructuras de los diferentes quelatos y de garantizar la estequiometría de la reacción resultante, que se puede describir o expresar del siguiente modo [18]:



Donde R representa el radical que en este caso es el ácido cítrico. Posiblemente, el gel obtenido, puede estar unido por puentes de hidrógeno complejos intermoleculares entre los grupos OH del ácido cítrico y sus respectivos grupos carboxílicos. No obstante, también es posible llegar a encontrar ácido cítrico libre en el medio. En síntesis, al tener varios complejos de este tipo y al agregar etilenglicol la reacción química que puede ocurrir con mayor probabilidad es la siguiente [18]:



Al adicionar NH_3 y aumentar la temperatura tiene lugar la reacción de poliesterificación por condensación, la cual finaliza con la formación del gel [18].



En este punto es necesario manifestar que la formación del poliéster entre el etilenglicol y el ácido cítrico libre también es posible. A partir de la información consignada anteriormente, se puede llegar a explicar la formación y distribución catiónica de las cadenas poliméricas, que se han representado esquemáticamente en la figura 2.1, del capítulo 2. Los criterios más aceptados para la formación de la red polimérica [93] por puentes de oxígeno ó uniones mediadas por puentes de oxígeno [93], de la forma $[M_3(OOCR)_x(RCO - O - CH_2CH_2 - O - OCR)_{y-x}]_K$.

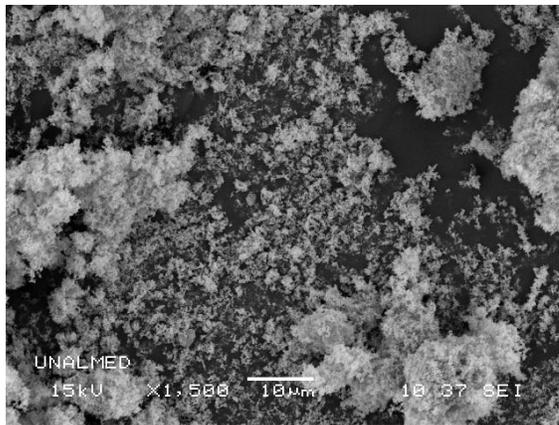
La fase previa a la obtención de las muestras, corresponde a un proceso de calentamiento con el fin de remover el material orgánico presente, debido a que su presencia deteriora las propiedades deseadas. Las muestras obtenidas se caracterizan por poseer un color naranja el cual se debe a la presencia del dopante de hierro. La intensidad del color naranja puede incrementarse aumentando la concentración del dopante. y disminuyendo la temperatura del tratamiento térmico. De igual modo, la existencia de defectos en la muestra cambia sutilmente la energía, produciéndose transiciones que pueden llegar a absorber en el visible. Con el aumento del dopante en la matriz de óxido de estaño, se aumenta la concentración de los portadores. De tal modo que las transiciones de excitación tienden a ser más fáciles y en consecuencia los cambios debidos a la absorción de la partícula, se dan a longitudes de onda más larga. Por lo tanto, el material tiende a emitir en un color más oscuro [135].

4.2 Caracterización de los polvos de sinterizados de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$.

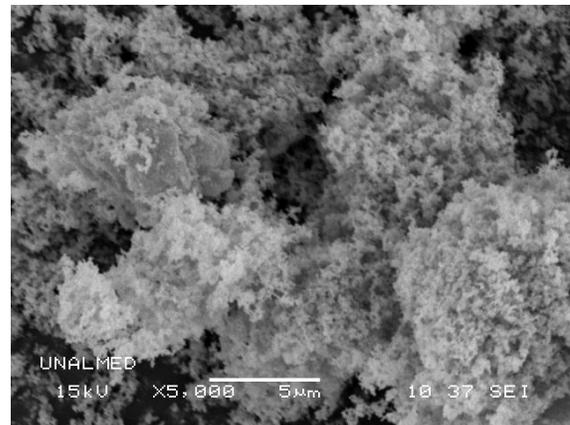
Los resultados obtenidos al caracterizar el dióxido de estaño dopado con hierro, mediante las técnicas microscópicas como electrónica de barrido, infrarroja con transformada de Fourier, Raman, espectroscopia Mössbauer así como la reflectancia difusa, difracción de rayos X y medidas de momento magnético vs. campo magnético y mediadas de momento magnético vs. temperatura, enfriando con presencia de campo y sin presencia de éste, (*FC*) y (*ZFC*) respectivamente.

4.2.1 Microscopía electrónica de Barrido (SEM-EDX).

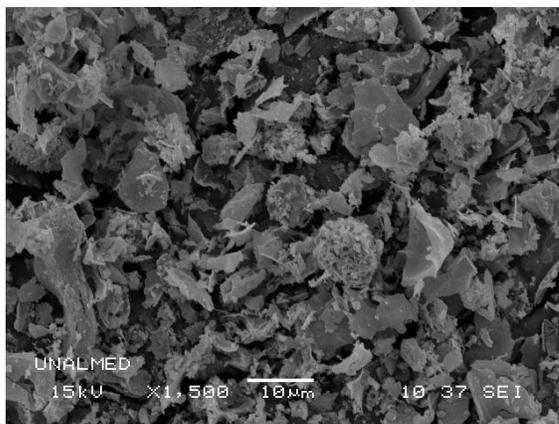
En la figura 4.2 se muestran las micrografías *SEM* para un conjunto amplio de muestras en polvo de SnO_2 y SnO_2 dopadas al 10% con hierro y las cuales fueron tratadas a las temperaturas de 600°C y 800°C . Las imágenes 4.2 a, c y e fueron obtenidas con un aumento de 1500X mientras que las imágenes restantes b, d y f se obtuvieron con una amplificación de 5000X, donde un elemento constante en todo este conjunto de imágenes es la irregularidad que exhiben las partículas o polvos de las muestras SnO_2 y de SnO_2 dopadas con Fe al 10 % tratadas a 600°C y 800°C . A partir de las figuras 4.2 a y b el SnO_2 presenta aglomerados con tamaño de partículas muy pequeños, los cuales son menores a una micra. A partir de las figuras 4.2 c y d, se puede observar que el $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ tratado a 600°C se caracteriza por poseer partículas con una morfología similar a una concha y en láminas angulosas, donde la distribución del tamaño de partículas no es homogénea, también se logra notar la formación de ciertos aglomerados en forma esférica. Adicionalmente, en las figuras 4.2 e. y f. se puede notar que la distribución de tamaño de partícula es más homogénea que en las microscopias obtenidas del tratado $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ a 600°C . Esta distribución de tamaño de grano se puede asociar a la presencia del dopante y a la temperatura de tratamiento la cual permite que se formen aglomerados y en general partículas de tamaño variable.



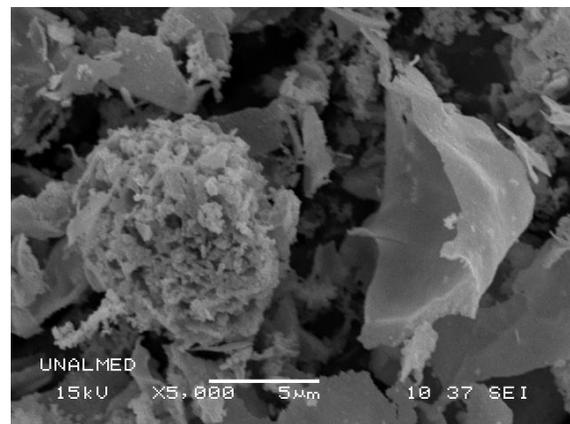
a SnO₂ puro aumento a 1500X



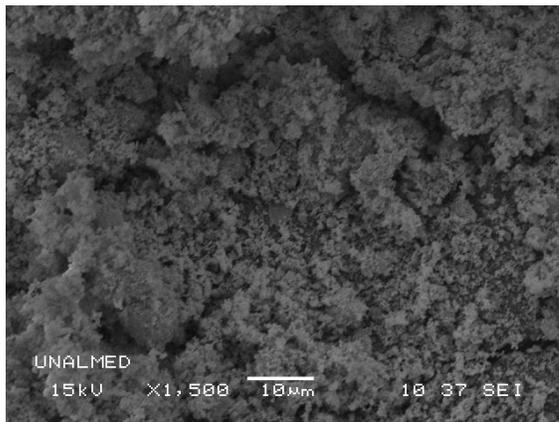
b SnO₂ puro aumento a 5000X



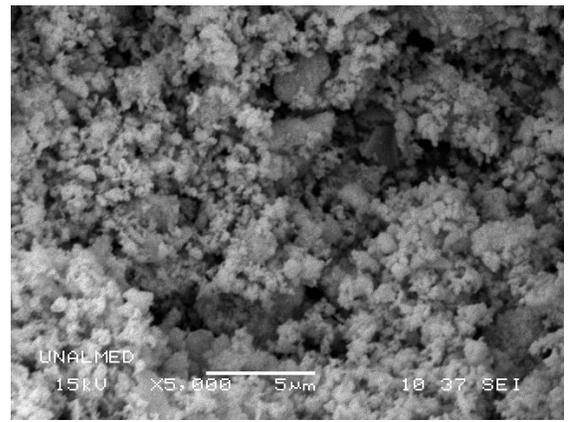
c Fe_{0.1}Sn_{0.9}O₂ tratado a 600°C a 1500X



d Fe_{0.1}Sn_{0.9}O₂ tratado a 600°C a 5000X



e Fe_{0.1}Sn_{0.9}O₂ tratado a 800°C a 1500X



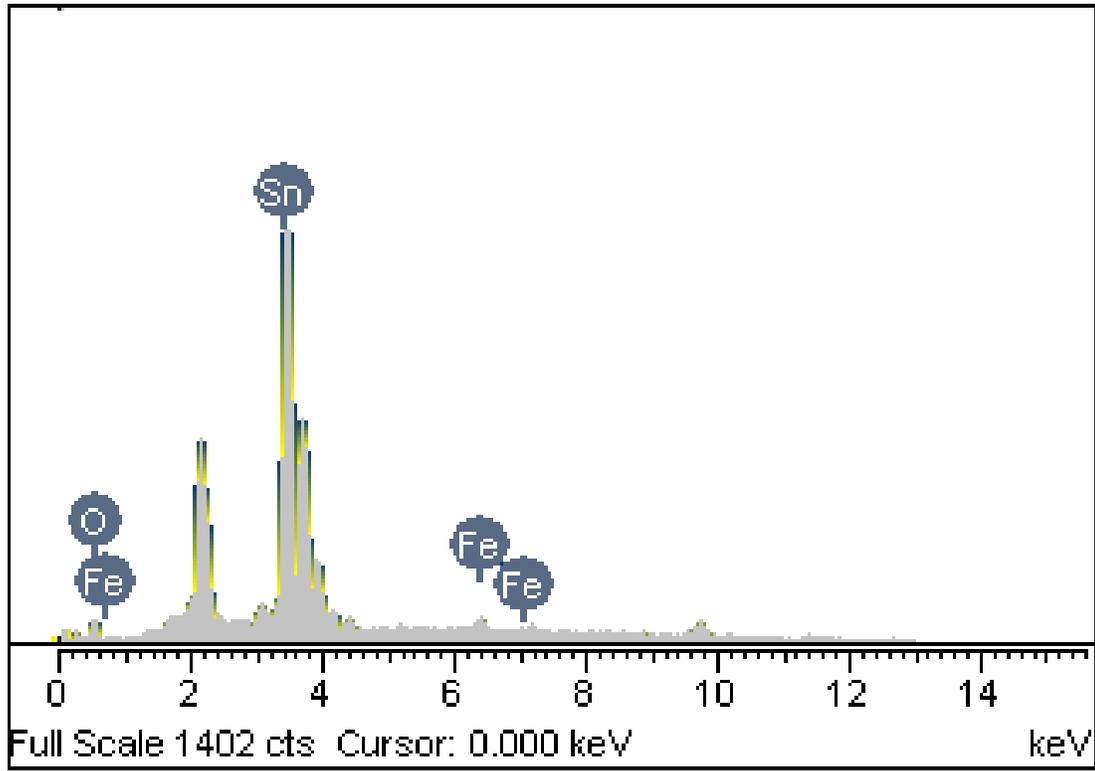
f Fe_{0.1}Sn_{0.9}O₂ tratado a 800°C a 5000X

Figura 4.2 Imágenes de polvos de SnO₂ puros obtenidos con microscopia SEM a 15 kV, spot 37, electrones reprojectados con aumentos de 1500X a y 5000X b. la imágenes respectivas para los polvos de Fe_{0.1}Sn_{0.9}O₂, a 600°C c. y d. y polvos tratados a 800°C y e. y f.

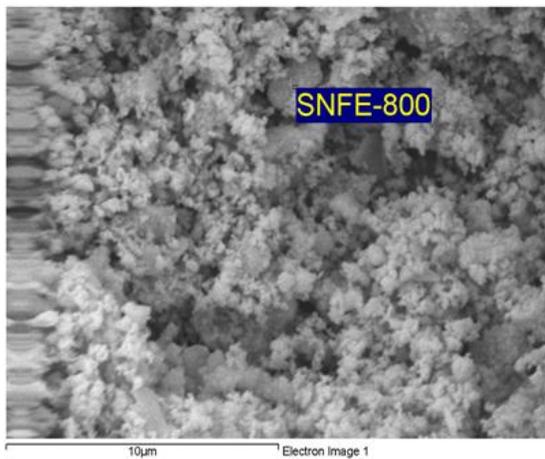
La existencia de los aglomerados en estas imágenes de *SEM*, no constituyen motivo de preocupación, debido a que en rigor constituyen una confirmación experimental de los resultados obtenidos por Lessing [19] que establece la imposibilidad de obtener polvos sin aglomeraciones a través de la calcinación de un polímero rígido como precursor. Leite y colaboradores [20] concluyeron que el tamaño de las partículas obtenidas por el método Pechini debe estar relacionado con el crecimiento de partícula durante la descomposición térmica del precursor y que éste es controlado por el llamado crecimiento de cuello entre las partículas como por el movimiento adicional tanto de la frontera de grano de las partículas. Tay y Leesing [19] han encontrado que muchos polímeros promueven la formación de aglomerados compactos debidos al proceso de calcinación, ya que el calor generado durante la combustión, produce descomposición del material orgánico.

En la figura 4.3 se muestran los *EDX* correspondientes a las muestras de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$, tratadas a 800°C y tomadas a 5000X de aumento. El pico a 2.1 *KeV* que se observa en las figuras 4.3 a y c corresponde al Au que se utilizó durante la preparación de las muestras previo a la medición en el *SEM*. Los picos restantes están asociados con los diferentes elementos que conforman las muestras. Un aspecto general de estas curvas está asociado al hecho de que en ellas no se evidencia la existencia de ninguno de los elementos usados durante el proceso de síntesis. Adicionalmente, es importante anotar que no se observa la presencia de Cl, lo cual sugiere la eliminación de NH_4Cl mientras se realizó el proceso de gelación.

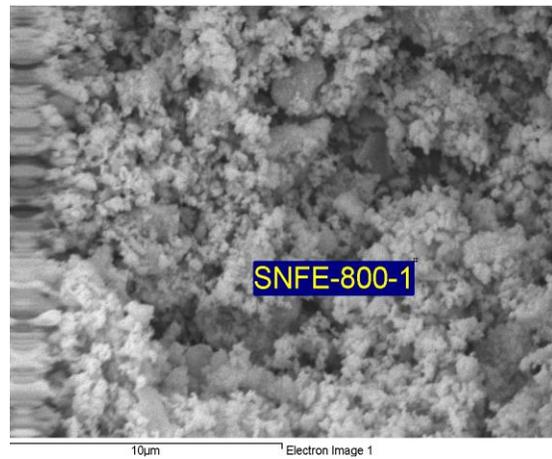
La tabla 4.1 presenta los porcentajes atómicos de hierro y estaño, de polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$, tratadas a 800°C , para posiciones geométricas diferentes de la muestra. Un vistazo sobre los valores encontrados permiten establecer que la composición de la muestra, varía de punto a punto.



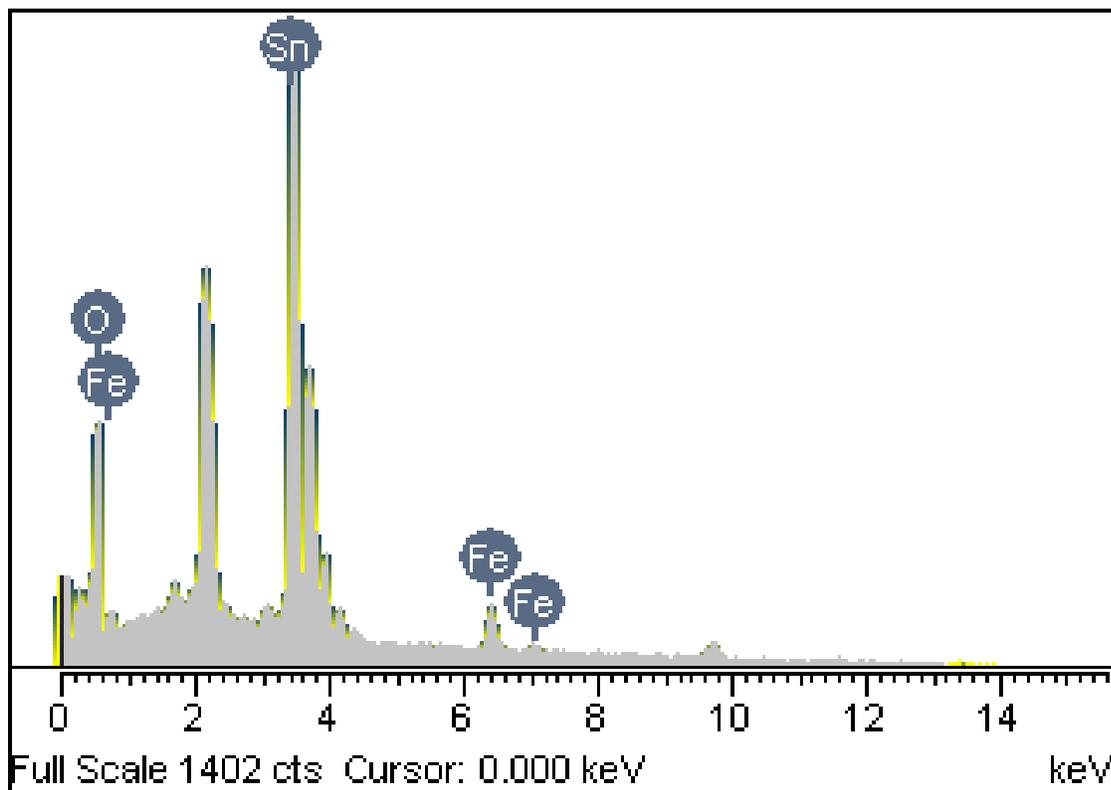
a. Espectro EDX polvos de $Fe_{0.1}Sn_{0.9}O_2$



b. Imagen de la región medida $Fe_{0.1}Sn_{0.9}O_2$



d. Imagen de la región medida $Fe_{0.1}Sn_{0.9}O_2$



d. Imagen de la región medida $Fe_{0.1}Sn_{0.9}O_2$

Figura 4.3 Espectros *EDX* para polvos de $Fe_{0.1}Sn_{0.9}O_2$ tratados a $800^\circ C$ en dos posiciones diferentes de la muestra.

Los resultados obtenidos a partir del *EDX* tomado en la posición que establecida en la figura 4.3 a. indica una presencia de hierro del 4.18% y 60.81 % para el estaño, similarmente para la posición que muestra la figura 4.3 c es de 5.18 % para el hierro y 24.47 % para el estaño. Las variaciones en las concentraciones de hierro en los dos puntos pueden deberse al pequeño volumen que censa el dispositivo del *SEM* en cada punto de la muestra, a una falta de homogenización durante el proceso o a ambas. Debido a los cuidados tenidos durante la preparación, se considera que el segundo factor, en caso de existir, tiene una menor incidencia

Tabla 4.1 Porcentajes atómicos de *EDX* para polvos de $Fe_{0.1}Sn_{0.9}O_2$ tratados a $800^\circ C$.

Porcentaje atómico	Fe K	Sn L
Muestra Figura 4.3a	4.18	60.81

Muestra Figura 4.3c	5.18	24.47
---------------------	------	-------

4.2.2 Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).

Esta técnica permite la caracterización de grupos funcionales y de estructuras de materiales. En el caso particular del SnO_2 , se ha encontrado que este presenta varias bandas las cuales están relacionadas con sobretonos y combinaciones de las vibraciones OH, Sn–O y Sn–O–Sn. El rango en el que se localizan estas bandas se ubica entre 4000-800 cm^{-1} ya que por debajo de los 800 cm^{-1} aparecen solo las bandas debidas a las vibraciones fundamentales de la red. Las diferencias en las asignaciones de las bandas reportadas en la literatura [151] pueden deberse a varios factores como: i) naturaleza de la muestras (polvos, suspensión coloidal, etc.) y el número de coordinación del metal, ii) la estequiometría del óxido y los dopantes, es decir, la presencia de defectos intrínsecos, iii) la presencia de impurezas, fases secundarias y/o defectos extrínsecos, por ejemplo los presentes en el ambiente iv) la forma, el tamaño y la agregación de las partículas y, v) la concentración de los grupos hidroxilos [151].

En la sección anterior se mostró el *SEM*, y su respectivo análisis, realizado a los polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$, donde se observaron agregados y variabilidad en el tamaño de las partículas que conforman la muestra tratada a 600°C. Similarmente, en la muestra tratada a 800°C se observa en menor grado las características de los polvos tratados a 600°C. Por tanto, se espera que las bandas del espectro *FTIR* se desplacen con respecto a las bandas asignadas.

En la figura 4.4 se muestran los espectros infrarrojo entre 2000-400 cm^{-1} para las muestras en polvo de SnO_2 , el blanco de Fe, SnO_2 dopadas con Fe obtenidos a 600°C y 800°C y sintetizado a partir de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. A partir de esta figura es posible establecer que el espectro del SnO_2 presenta bandas a 471, 614 y 973 cm^{-1} . La primera ubicada en 471 cm^{-1} se asocia con una vibración de estiramiento Sn-O en donde los átomos de Sn y de O vibran en la dirección del eje *c* correspondiente al modo A_{2u} (TO) [152-154]. La segunda banda correspondiente a 610 cm^{-1} se atribuye a una vibración del enlace Sn-O, en donde el Sn y el oxígeno vibran en un plano perpendicular al eje *c*, perteneciente al modo E_u (TO). Con relación a la afirmación anterior, no existe consenso por parte de la comunidad científica mundial, ya que algunos autores prefieren asociar la existencia de estas bandas con vibraciones simétricas y antisimétricas de extensión del enlace O-Sn-O

[155-156]. La última banda la de 973 cm^{-1} , se relaciona a vibraciones de flexión Sn–OH, terminal o Sn–O de superficie [149-153,157]. Los resultados anteriores contrastan con los que se desprenden del espectro *FTIR*. Las vibraciones de flexión se caracterizan por un cambio en el ángulo entre dos enlaces y son de cuatro tipos: de tijereteo, de balanceo, de aleteo y de torsión.

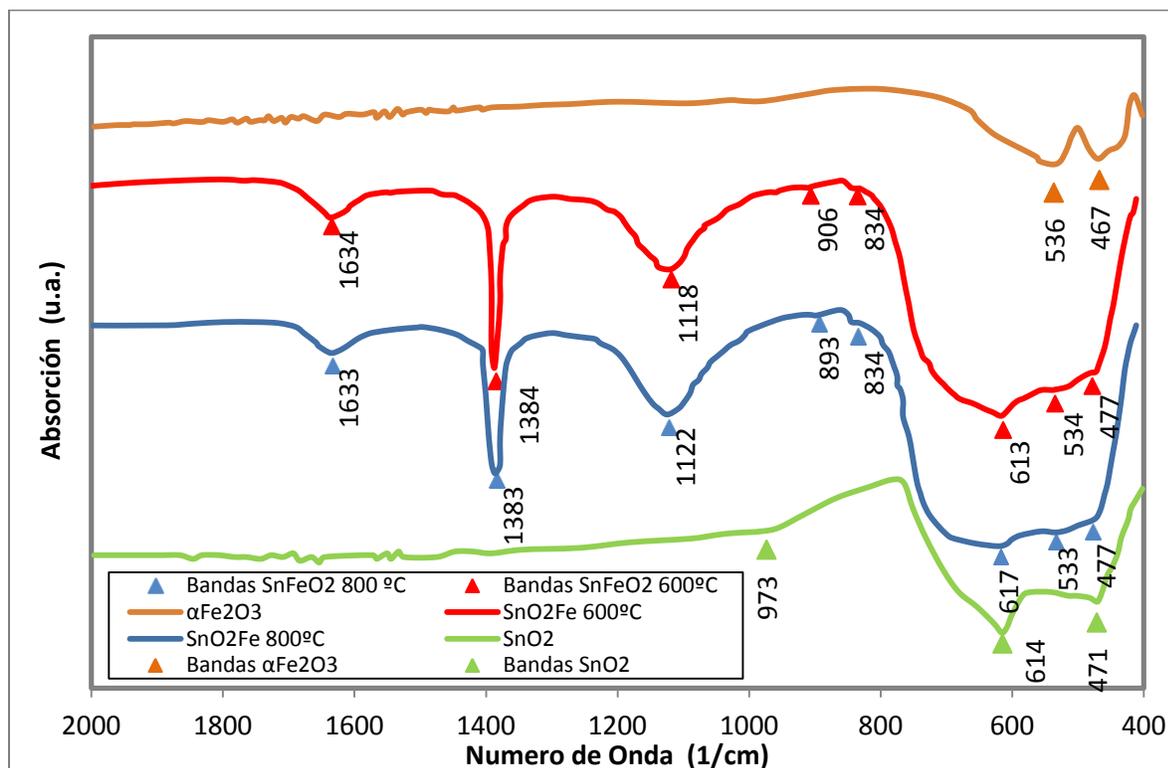


Figura 4.4 Espectros infrarrojo entre $2000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$ para las muestras en polvo de SnO₂, el blanco de Fe y de SnO₂ dopadas con Fe obtenidos a 600°C y 800°C y sintetizado a partir de FeCl₂·4H₂O.

De esta muestra preparada con el FeCl₂·4H₂O, debido a que ésta presenta vibraciones de extensión simétricas y antisimétricas del Fe–O a 536 y 467 cm^{-1} , éstas se atribuyen al óxido de Fe, ya que son típicas de la hematita [158,159]. Es importante recordar que las muestras se prepararon a partir de FeCl₂·4H₂O y SnCl₂·2H₂O y que una de ellas fue tratada a 600°C y la otra a 800°C . A medida que se incrementa la temperatura de 600°C a 800°C , no se evidencian cambios apreciables en el desplazamiento de las bandas de

vibración principales. En los compuestos dopados con Fe la banda débil a 973 cm^{-1} es más intensa para el Fe que para el SnO_2 aunque en los espectros a 600°C y 800°C aparecen otras bandas nuevas y débiles en 906 cm^{-1} y 834 cm^{-1} y 893 cm^{-1} , respectivamente, lo cual permite inferir una disminución en las flexiones Fe-OH o Fe-O de superficie para este compuesto y que probablemente pueden estar relacionadas a una vibración Fe-O (absorción de modos locales del Fe), lo que generalmente puede conllevar a inducir un desorden local dentro de la red [160]. Es importante notar que dentro de estos espectros infrarrojos no se observan bandas entre $1750\text{-}1600\text{ cm}^{-1}$ pertenecientes a grupos COO- y/o COOR [161], lo que permite concluir que no hay presencia de carbón. Este resultado es importante, debido a que es una confirmación de que la temperatura de calcinación utilizada durante el proceso de obtención de los polvos, es capaz de remover todo el material orgánico.

4.2.3 Difracción de Rayos X (DRX).

La difracción de rayos X es una técnica ampliamente usada para determinar las estructuras cristalinas presentes en un compuesto, para el caso particular de muestras puras de SnO_2 y dopado con hierro y del blanco del Fe III. Los respectivos espectros se muestran en la figura 4.5. Todos los patrones de difracción de los compuestos anteriores se han ajustado introduciendo la fase casiterita (SnO_2). En éstos patrones, no se observaron ni se identificaron picos pertenecientes a otras fases como la romarchita (SnO) [162,163] o la fase metaestable ortorrómbica del SnO_2 [164,165]. Además, en los difractogramas de las muestras dopadas no se detectó la presencia de picos de hematita ni de ninguna otra fase de hierro. Es importante señalar que al incrementar la temperatura de 600°C a 800°C no se observaron desplazamientos de los picos de Bragg, del Fe y lo que se observa es que éstas se caracterizan por ser similares, sugiriendo muestras de cristalinidad similar. De los patrones de difracción se observa que no hay un plano preferencial de crecimiento de los cristales debido a la presencia del dopante en la red. Este hecho es un indicativo de que los patrones siguen el mismo comportamiento y la misma tendencia. De otro lado, el parámetro a y el volumen de celda se incrementan levemente al aumentar la temperatura de 600°C a 800°C , y el parámetro c permanece constante al incrementar la temperatura, pero se nota que aumenta la magnitud de ambos parámetros con respecto a los valores de la muestra pura, como lo muestra la Tabla 4.2. Este hecho muestra que el sistema es más sensible en la dirección del

parámetro a . Resultados similares fueron obtenidos por Nomura y colaboradores [166] al sintetizar muestras de SnO_2 dopadas con Fe, a partir de un método similar, utilizando $^{57}\text{Fe}_2\text{O}_3$ como material dopante, calcinando los precursores a 600°C por $6h$. Este resultado se constituye en una prueba que avala el procedimiento empleado en la realización del trabajo de investigación y la calidad de los resultados obtenidos.

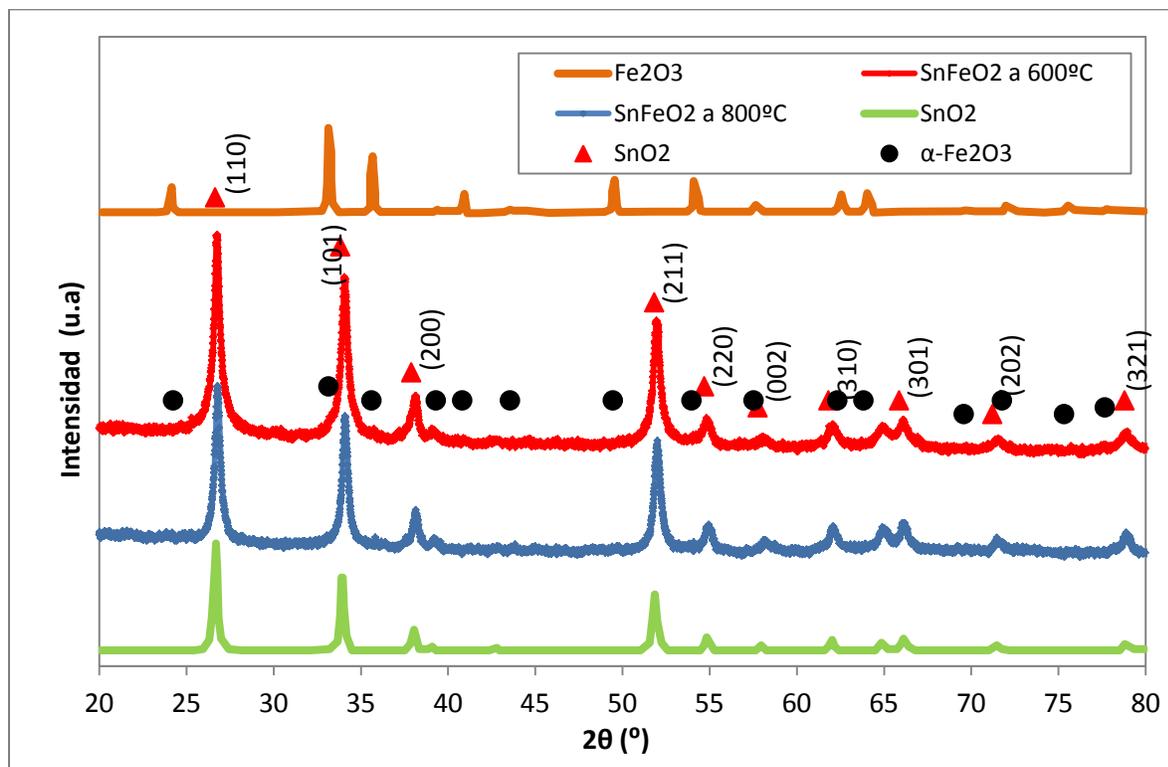


Figura 4.5 Espectros de rayos x para ángulos entre $20\text{-}80^\circ$ correspondientes a muestras en polvo de SnO_2 , el blanco de Fe, SnO_2 dopadas con Fe obtenidos a 600°C y 800°C y sintetizado a partir de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

A partir de las curvas exhibidas en la figura 4.5, también se puede observar que las muestras presentan picos pequeños, los cuales se pueden asociar a la hematita para $\theta = 64^\circ$. Considerando que el radio iónico del Sn^{4+} con un número de coordinación 6 es de (0.69 \AA) y que este es mayor que el radio iónico del hierro Fe^{3+} en coordinación 6 y de espín alto (0.64 \AA) [36], la tendencia normal y esperada, con la incorporación del dopante, es una reducción en los parámetros de celda del SnO_2 y un desvío de los picos a ángulos menores, tal como la han reportado Punnose y Liu [163,167]. En la referencia [168] Das y colaboradores han encontrado que al dopar SnO_2 con Fe, por el método de co-precipitación, los parámetros de red presentan una disminución con el incremento de

la cantidad de hierro adicionado, pero al llegar al 7.5 % estos incrementan. Estos resultados sugieren que el nivel de solubilidad del Fe, cuando se usa este método, es menor al 7.5 %, lo cual se evidencia por *DRX* de alta resolución, lo cual conlleva a la formación de hematita dopada con estaño, $\alpha\text{-}[(\text{Fe}_{2-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3]$, como segunda fase de esta concentración de hierro [165]. Se puede pensar que el Fe, en los polvos sinterizados, se presenta en dos formas, la primera, es que está incorporado dentro de la matriz del SnO_2 , ya sea en forma sustitucional, intersticial o segregado, a través de la formación de una fase secundaria y la segunda, que se presenta en agregados o *clusters*, debido a la presencia de picos pequeños asociada a la hematita para $\theta = 64^\circ$. Esta técnica aunada al *FTIR* permite avanzar en el entendimiento de la disposición del Fe dentro de la estructura cristalina y las posibles fases que presenta el material como es el caso de fases primarias como la casiterita y fases secundarias como la hematita dopada con estaño.

Punnose y colaboradores utilizan el método de co-precipitación y reportan que al aumentar la temperatura el Fe tiende a segregarse hacia la superficie a partir de los 600°C [163]. En estas muestras, lo más probable es que alguna parte de todo el Fe adicionado, esté formando la fase o fases secundarias. Quizá haya Fe dentro de la estructura, como sustituyente y al superar su límite de solubilidad, éste tienda a segregarse a la superficie como lo sugiere Punnose, dando lugar a la formación de fases secundarias y más cristalinas a medida que se incrementa la temperatura.

Tabla 4.2 Parámetros de red para polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ preparados a 600°C y 800°C y para el SnO_2 Puro.

Sustancia	Parámetro a (Å)	Parámetro c (Å)
SnO_2 Puro	4.737	3.186
$\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ tratado a 600°C	4.744	3.187
$\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ tratado a 800°C	4.747	3.187

Uno de los resultados más importantes que pueden obtenerse mediante un análisis de *DRX* es el asociado con la determinación de los parámetros de red. En la Tabla 4.2, se han tabulado y listado los parámetros de celda a y c de las muestras ajustadas. Un simple vistazo sobre estos datos, permite concluir que todos los dopantes causan una distorsión de la red, del SnO_2 .

En la muestra de SnO₂ no se identificó fase alguna diferente a la casiterita tipo rutilo, mientras que el blanco de Fe (III) muestra picos de difracción correspondientes a la hematita, pero con un menor tamaño del cristal. Esto sugiere que el estado de oxidación y el tipo de precursor pueden afectar las propiedades morfológicas, estructurales y cristalinas del compuesto final, durante el proceso de formación de las cadenas poliméricas, las mismas que luego se trataron térmicamente. para obtener el Fe_{0.1}Sn_{0.9}O₂. De la figura 4.5 se observa que a medida que se aumenta la temperatura de 600°C a 800°C, los picos de difracción no presentan un cambio aparente en ancho intensidad o ángulo de desfase, indicando una posible incorporación del Fe en la estructura, lo cual es perfectamente posible debido a la diferencia de los radios iónicos.

4.2.4 Espectroscopia Raman (RS).

Esta es una técnica espectroscópica usada en química y física de la materia condensada para estudiar modos de baja frecuencia como los vibratorios, rotatorios, y otros. Se basa en los fenómenos de dispersión inelástica, o dispersión Raman, de la luz monocromática, generalmente de un láser en el rango de luz visible, el infrarrojo cercano, o el rango ultravioleta cercano.

El espectro Raman de partículas nanométricas de SnO₂, se puede dividir en dos grupos. Un grupo de picos pertenecientes a partículas cristalinas y microcristalinas o del sólido y otro grupo que le corresponden a modos fonónicos de superficie y a efectos del tamaño de partícula. Estos últimos modos normalmente dominan cuando el tamaño del cristal es suficientemente pequeño y sólo se observan en nanoestructuras de SnO₂ que pueden resultar de un desorden local intrínseco del óxido y a sitios vacantes dentro de la red [169,170]. En la figura 4.6 se exhiben los espectros Raman para las muestras de SnO₂, del blanco de Fe (II) y del SnO₂ dopado con Fe y tratado a 600°C y 800°C, respectivamente.

El espectro del SnO₂ muestra modos vibracionales de varios grupos; el primer grupo se localiza en 627 cm⁻¹ (A_{1g} que hace referencia a estiramiento simétrico del Sn-O), 765 cm⁻¹ (B_{2g} que es estiramiento Sn-O) y a 470 cm⁻¹ (E_g, vibración traslacional del oxígeno), [151,153,171-173]. El segundo grupo de modos corresponden a vibraciones que se ubican a 687 cm⁻¹ (A_{2u} vLO, correspondiente a la extensión de Sn-O), 498 cm⁻¹ (A_{2u} vTO),

354 cm^{-1} (E_u ν_2 LO), 242 cm^{-1} (E_u ν TO) y una centrada a 282 cm^{-1} (E_u ν LO). [151,171,172-174]. El blanco de Fe, como se observa en el patrón de DRX, presenta picos característicos de la hematita, a la cual le corresponden dos vibraciones A_{1g} y $5E_g$, mientras que los modos A_{1g} están ubicados a 226 y 498 cm^{-1} , las demás son vibraciones E_g . Todas estas bandas se pueden atribuir a extensiones simétricas y antisimétricas Fe-O [159,175]. Sin embargo es importante destacar que la interacción entre el haz y la muestra puede generar la formación de fases de hematita en los polvos.

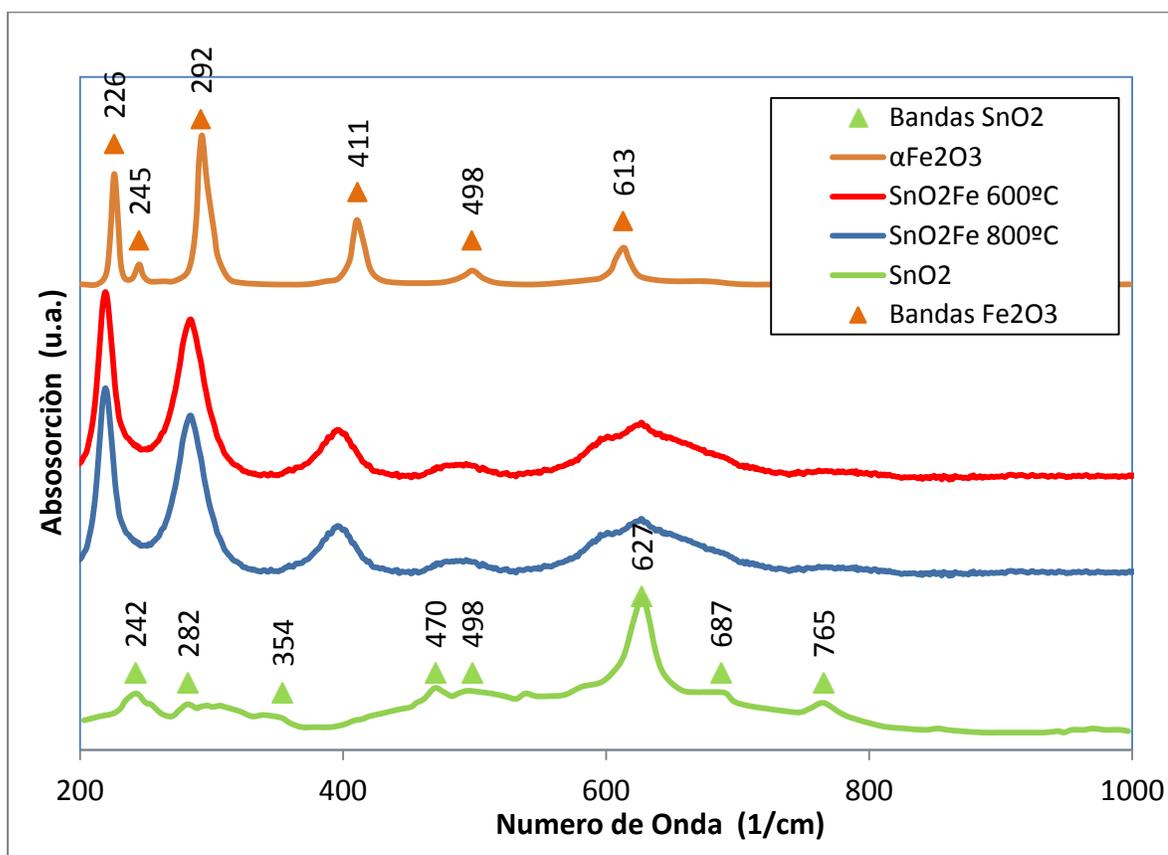


Figura 4.6 Espectros Raman para número de ondas entre 200 y 1000 cm^{-1} para las muestras en polvo de SnO_2 , el blanco de Fe, SnO_2 dopadas con Fe obtenidos a 600°C y 800°C y sintetizado a partir de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$.

Un aspecto característico del espectro Raman para las muestras dopadas al 10 % con Fe y tratadas a 600°C y 800°C es la desaparición de las bandas ubicadas a 242 , 354 , 687 y 765 cm^{-1} mientras que la banda a 627 cm^{-1} se desplaza a la izquierda del espectro, con una pérdida de intensidad. Además, son evidentes las bandas correspondientes a la hematita, desplazadas a longitudes de onda menores que las del blanco de Fe, presentando picos representativos y residuales de SnO_2 . Los espectros Raman de las

muestras tratadas a 600°C y 800°C los picos de la fase de hierro se desplazan levemente a longitudes de onda menores y se vuelven más anchas con respecto al espectro del blanco del hierro, lo cual indica una reducción en la cristalinidad y el tamaño de partícula de estas dos muestras. Al aumentar la temperatura de los polvos de 600°C a 800°C se observa que ambos espectros son iguales, lo que obliga a concluir que el efecto de la temperatura sobre la cristalinidad y el tamaño de las muestras son realmente despreciables. Estos resultados sugieren que en las muestras sometidas a 600°C y 800°C, el dopante pudo haberse segregado a la superficie, tal como lo aseguro Punnose estando presentes las fases de $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ y $\alpha[(\text{Fe}_{2-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3]$, siendo esto una consecuencia del desplazamiento de las bandas de hematita en comparación con el blanco de Fe. A menor concentración de Fe es posible que se forme una menor cantidad de hematita y por ende esté menos dopada con Sn^{4+} . Al incrementar el contenido de Fe en la composición, existe la posibilidad de que haya una cantidad mayor de esta fase y en consecuencia exista un mayor contenido de Sn^{4+} dentro de la estructura, lo cual generaría el desplazamiento de los modos vibracionales observados. Esta hipótesis podría explicar el comportamiento en los parámetros de red que arrojaron los resultados de DRX y la razón por la cual la solubilidad del Fe a partir de SnCl_2 , con el método usado en esta tesis, es menor al 10 %. Las bandas de hematita predominan en las muestras dopadas al 10 % de Fe, debido a la alta intensidad intrínseca del espectro Raman del óxido de hierro [176]. Comparando los resultados de las técnicas FTIR, DRX y Raman, para la muestra $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$, se puede evidenciar que esta última técnica resulta más apropiada a la hora de indicar la presencia de impurezas en el SnO_2 .

Para entender algunos modos vibracionales que aparecen en estos espectros (802-874 cm^{-1}) y que no pertenecen a ninguno de los compuestos sintetizados, puede utilizarse la ecuación de defecto de masa para establecer la predicción de modos locales vibracionales de los dopantes [167,64]:

$$\omega = \omega_M \left(\frac{1-f\varepsilon}{1-\varepsilon} \right)^{1/2} \quad (4.1)$$

Donde, ω_M es la máxima frecuencia de los fonones (627 cm^{-1}), ε es $1-M_D/M_{\text{Sn}}$, M_D es la masa molar del dopante y M_{Sn} es la masa molar del Sn y f es el valor relativo de la densidad de estados fonones óptico y acústicos, el cual toma un valor de 0.72 para el TiO_2 . Esta selección se basa en la suposición que tanto el TiO_2 como el SnO_2 tienen una

densidad de estados fonónicos idénticos y la misma estructura de rutilo. De esta ecuación se puede calcular los modos locales vibracionales para cada uno de los dopantes, dando como resultado 719 cm^{-1} para Fe. Esto conduce a que si se supone una solución sólida en las diferentes muestras, existe la posibilidad de la aparición de nuevos modos locales vibracionales a frecuencias mayores, en aquellas muestras de SnO_2 dopadas con elementos de menor masa.

4.2.5 Espectroscopia Mössbauer (MS).

Los espectros Mössbauer de ^{57}Fe a temperatura ambiente, del blanco de Fe^{3+} y de las muestras de SnO_2 dopadas con Fe al diez por ciento y tratadas térmicamente a 600°C y a 800°C se muestran en la figura 4.7 y sus parámetros están listados en la Tabla 4.3.

En la figura 4.7 a. se observan los mejores ajustes de la componente paramagnética de las muestras dopadas con Fe, a demás dichos ajustes se logran con dos dobletes y un sexteto en la muestra que se trata térmicamente a 600°C y con dos dobletes para la muestra que se trata a 800°C , sus parámetros se reportan en la tabla 4.3 y sugieren que la incorporación del Fe es de alto espín, en un estado de oxidación 3^+ , que se localiza en un ambiente octaedral. Para el primer caso que se observa en la figura 4.7 a., el ajuste del sexteto posee parámetros hiperfinos similares asociados a la presencia de Fe^{3+} y se atribuyen a una fase de hematita o estructuras de hierro arregladas que generan ferromagnetismo en la muestra. [177].

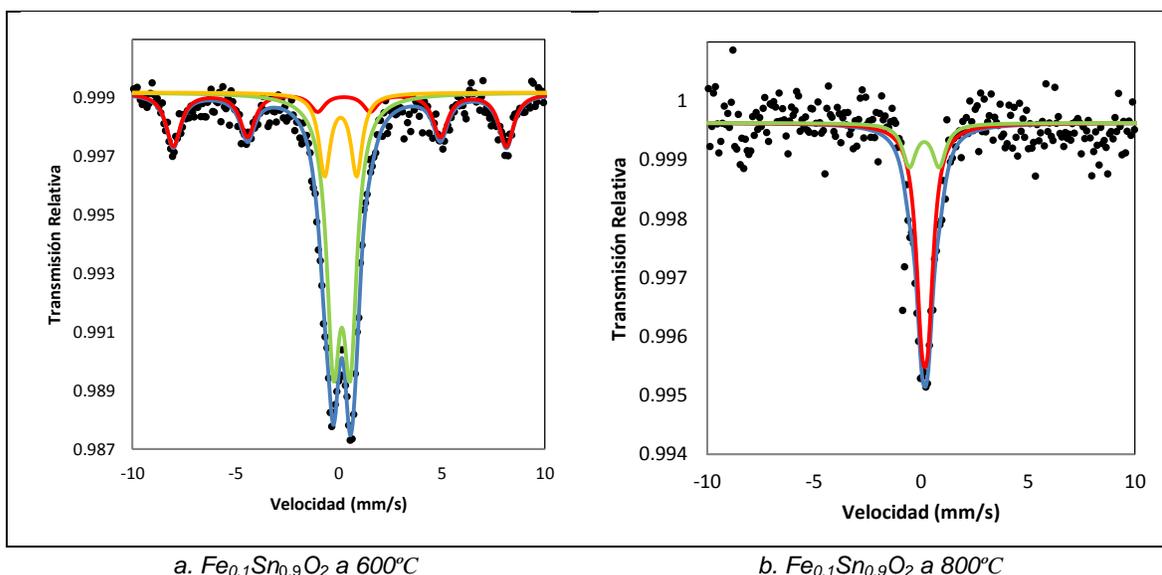


Figura 4.7 Espectros Mössbauer para velocidad entre -10 y 10 mm/s para las muestras de SnO_2 dopadas con Fe obtenidos a $600^\circ C$ a. y $800^\circ C$ b.

Adicionalmente, esta muestra exhibe dos dobletes: el doblete 1 ($D1$) que presenta desvíos isoméricos, δ , entre $0.15mm/s < \delta < 0.20mm/s$ y un desdoblamiento cuadrupolar, Δ , entre $0.71mm/s < \Delta < 0.87mm/s$, mientras el doblete 2 ($D2$) exhibe $0.09mm/s < \delta < 0.15mm/s$ y $1.54mm/s < \Delta < 1.55mm/s$. Para el caso que se observa en la figura 4.7 b, la necesidad del segundo doblete es evidente por la forma ancha de la componente paramagnética en su parte inferior y mejora considerablemente el ajuste. El análisis de los espectros Mössbauer para esta componente muestra que el doblete 1 ($D1$) que presenta desvíos isoméricos, δ , entre $0.32mm/s < \delta < 0.36mm/s$ y un desdoblamiento cuadrupolar, Δ , entre $0.85mm/s < \Delta < 0.89mm/s$, mientras el doblete 2 ($D2$) exhibe $0.29mm/s < \delta < 0.33mm/s$ y $2.02 mm/s < \Delta < 2.10mm/s$. La presencia de estas dos componentes sugiere que hay dos tipos de Fe con un ambiente químico diferente, el primero localizado en un ambiente octaedral con menor vacancia de oxígeno a su alrededor y el segundo junto a un número mayor de vacancias. Además, se observa que el sexteto que se usa para ajustar el espectro de los polvos a $600^\circ C$, no se observa en el espectro a $800^\circ C$ esto sugiere que los arreglos de estructuras de hierro que produce ferromagnetismo en la muestra son destruidas por el aumento de la temperatura. De acuerdo a Nomura y colaboradores se propone que el $D1$, con el menor valor desdoblamiento cuadrupolar, el Fe^{3+} está menos distorsionado y lejos de los defectos estructurales (como vacancias de oxígeno); mientras en el $D2$, hay un mayor desdoblamiento cuadrupolar y el Fe está más distorsionado y cerca de los defectos [162]. El hecho de la desaparición de

Es claro de los espectros de FTIR y Raman que existen distorsiones en la red cristalina del material lo cual refuerza la propuesta realizada a partir de los resultados obtenidos de la espectroscopia Mössbauer; adicionalmente, el DRX muestra que el material posee varios planos preferenciales de crecimiento y que los parámetros de red fueron afectados por el cambio en la temperatura, lo cual sugiere de nuevo la distorsión del Fe en la estructura.

Tabla 4.3 Parámetros hipérfinos de espectroscopia Mössbauer de ^{57}Fe a temperatura ambiente para las muestras de SnO_2 dopadas con Fe a partir de $SnCl_2$. Los errores estimados son de $\pm 0.02 mm/s$ para el desvío isomérico, δ , y para el desdoblamiento cuadrupolar, Δ , y para el ancho, Γ , de $\pm 0.04 mm/s$.

Muestra	Componente	δ (mm/s)	Δ (mm/s)	B (T)	Γ (mm/s)	A (%)
α Fe ₂ O ₃	Sexteto	0.37	-0.20	51.7	0.41	100
Fe _{0.1} Sn _{0.9} O ₂ a 600°C	<i>D1</i>	0.16	0.82		0.79	55.5
	<i>D2</i>	0.55	0.15		0.67	15.6
	Sexteto	0.18	-0.18	50.1	0.78	28.9
Fe _{0.1} Sn _{0.9} O ₂ a 800°C	<i>D1</i>	0.16	0.34		0.64	81.4
	<i>D2</i>	0.28	0.12		0.72	18.6

Los resultados de los diferentes ajustes se encuentran listados en la tabla 4.3, donde se observa que el desdoblamiento cuadrupolar y el ancho aumentan a medida que se incrementa la temperatura de 600°C a 800°C. Estos resultados indican que para estas muestras y con una alta probabilidad, al aumentar la temperatura se presentan cambios en el número de vacancias y el desorden local en la vecindad de los iones Sn⁴⁺, en donde el Fe se encuentra distribuido en la estructura del SnO₂, produciendo una solución sólida Fe_xSn_{1-x}O₂.

A partir de la tabla 4.3 se puede ver que, la muestra que fue tratada a 800°C, posee mayores valores en estos parámetros hiperfinos, lo cual sugiere un menor desorden local y estructural al incrementar la temperatura. La muestra tratada térmicamente a 800°C se ajusta con una componente magnética debida a la introducción de una segunda fase sugiriendo la presencia de fases de hematita distorsionadas. Adicionalmente, los parámetros hiperfinos, presentes en la tabla 4.3, ratifican la formación de una hematita distorsionada dopada con Sn⁴⁺ [71]. El mejor ajuste de la muestra tratada a 600°C se logra con un sexteto y dos dobletes, el sexteto posee parámetros hiperfinos similares al del blanco de Fe (II). El sexteto se le atribuye a una fase de hematita y posiblemente a iones Fe³⁺ que se ubican cerca a iones Sn⁴⁺ producto de una hematita dopada [71]. De acuerdo a las áreas relativas del *D1* y el *D2*, hay mayor cantidad de iones Fe³⁺ que se localizan junto a vacancias de oxígeno y éstos disminuyen al incrementar la temperatura de 600°C a 800°C, posiblemente debido a la formación de fases secundarias tales como: Fe_xSn_{1-x}O₂, α Fe₂O₃, y α (Fe_{2-x}Sn_x)O₃.

4.2.6 Sistema de Medidas de Propiedades Físicas (PPMS).

Los polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ tratados térmicamente a 600°C muestran los bucles, bien definidos, de la histéresis cuando se realiza la medición de campo magnético (H) y momento magnético (M) a una temperatura de 300K como se observa en la figura 4.8. La coercitividad es aproximadamente 75 Oe lo cual concuerda con lo encontrado por Punnose y colaboradores [30], Liu y colaboradores [159] y Sakuma y colaboradores [37]. Además, en la figura 4.8, a temperatura ambiente los datos de M vs. H de los polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$, muestran una componente lineal superpuesta a una magnetización ferromagnética de saturación; adicionalmente, se observa que la relación de remanencia (M_r/M_s) es pequeña de 0.13 y un valor de susceptibilidad magnética de $1.71\text{E-}07\text{ emu/Oe}$ para este material; estos resultados pueden ser asociados a la homogeneidad del agente dopante en la muestra y claramente la evidencia principal que causa la respuesta ferromagnética observada en el material es el hierro presente en éste, como se evidencia de la espectroscopia Mössbauer realizada a esta muestra que sugieren la presencia de fases impuras en el material que claramente inducen una respuesta magnética de éste. Además, los espectros FTIR y Raman muestran modos vibracionales asociados a enlaces del Fe-O y Fe-Sn que permiten sugerir que el material ofrece una respuesta magnética.

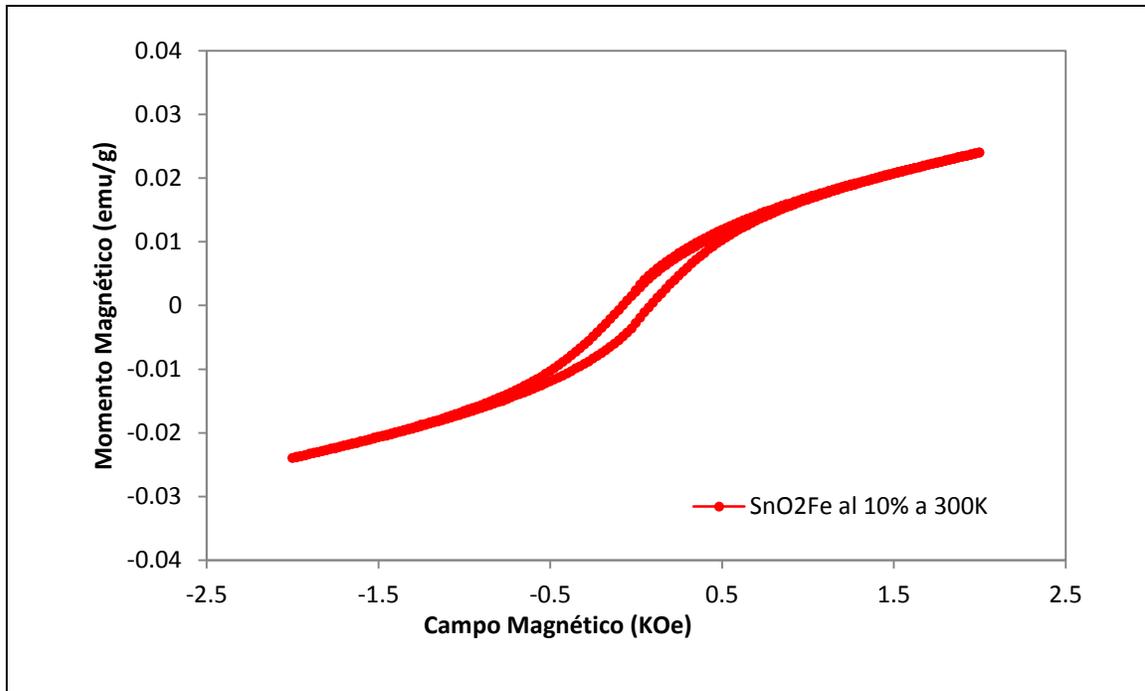


Figura 4.8 Curva de campo magnético vs. Momento magnético a 300K para polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ tratados térmicamente a 600°C .

Adicionalmente, en la figura 4.9 muestra las curvas de las muestras bajo las condiciones de enfriando con campo (*FC*) y enfriando sin campo (*ZFC*) y en un rango de temperatura de 20 K a 300 K . Ambas curvas muestran un ordenamiento ferromagnético en el rango de temperaturas donde se realizaron las medidas, la cual sigue la ley modificada de Curie-Weiss $\chi = \chi_0 + C/(T + \theta)$ donde el χ_0 representa la contribución ferromagnética, $C = N\mu^2/3k$ (N es el número magnético de iones por g en la muestra, μ , es el momento magnético del ión) y θ es la temperatura de Curie.

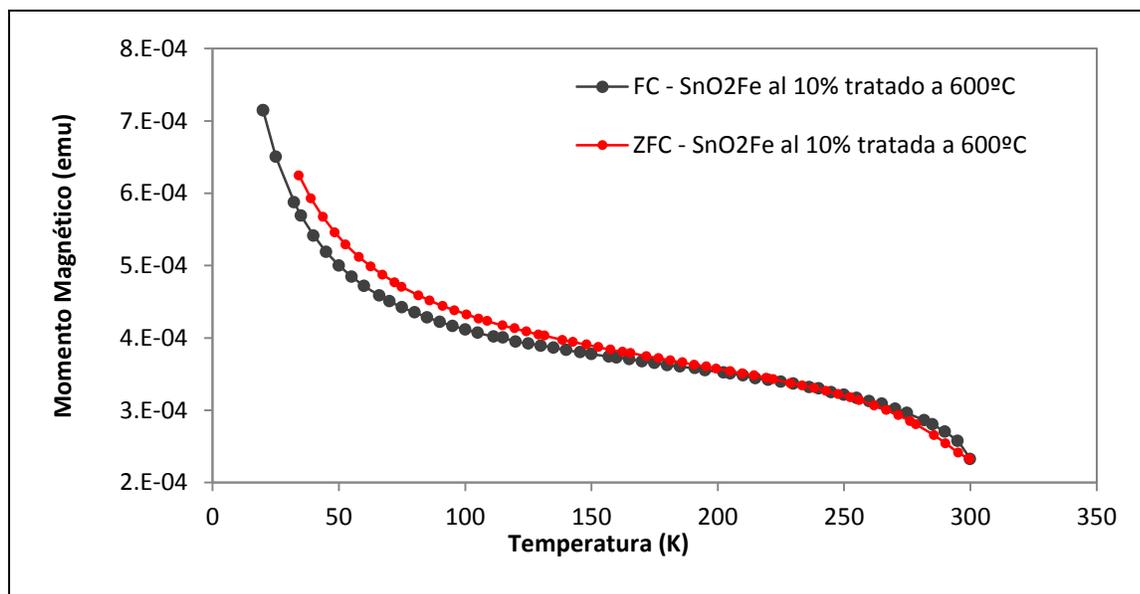


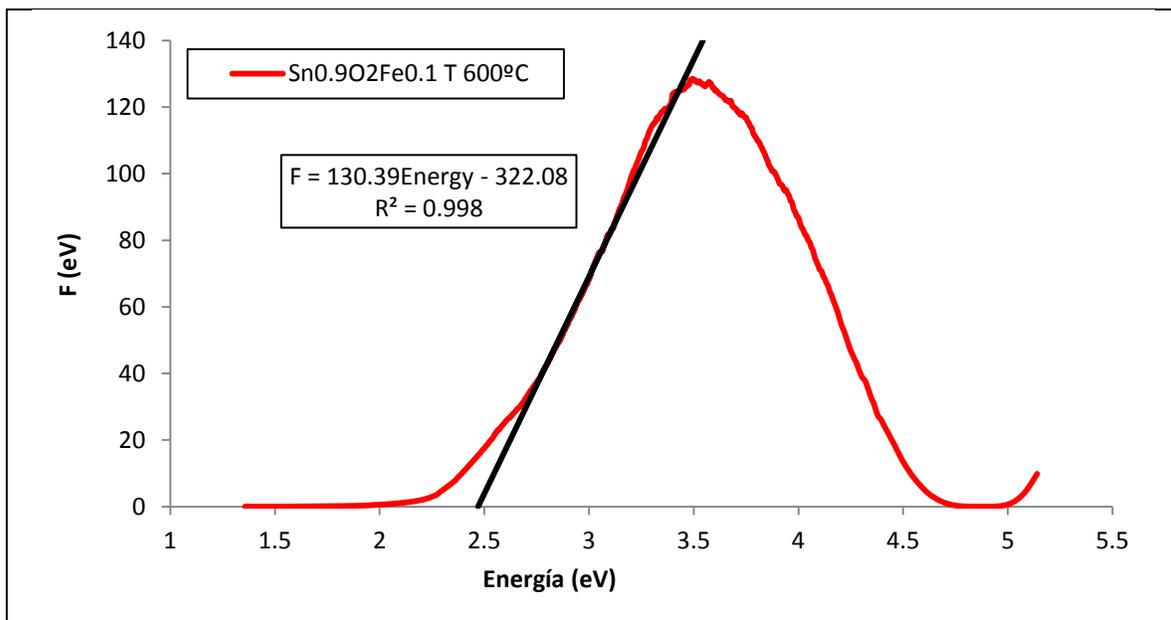
Figura 4.9 Curva de temperatura vs. Momento magnético entre 20 K a 300K para polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ tratados térmicamente a 600°C.

Además, se observa que la temperatura de Curie y el comportamiento paramagnético de la muestra se encuentra por encima de 300K. De otro lado las pequeñas diferencias entre las curvas a (FC) y (ZFC) pueden ser descritas mediante el modelo de portadores mediadores y por el modelo de polaron magnético de borde, que se usan para explicar el origen de ferromagnetismo en semiconductores magnéticos diluidos y aislante magnético diluido, respectivamente [16,71].

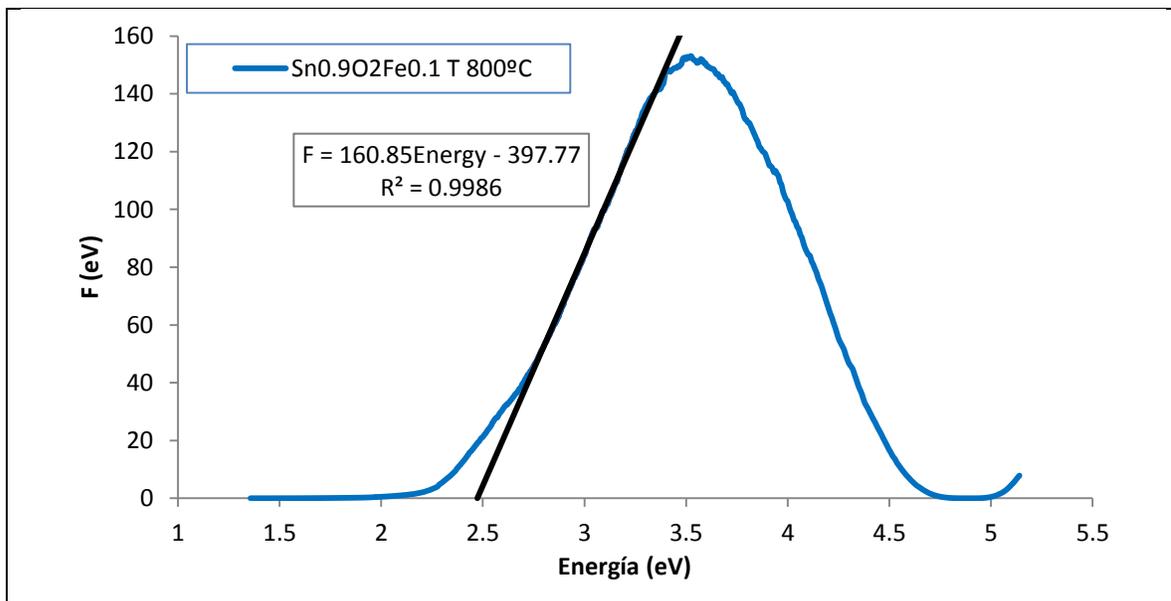
4.2.7 Reflectancia difusa.

Esta técnica permite obtener la brecha de energía prohibida de las muestras bajo estudio, y de los polvos tratados a 600°C y 800°C se obtuvieron valores iguales de 2.47 eV, respectivamente para cada una de sus brechas de energía prohibida. Se observa que los valores de la brecha son menores al que registra el SnO_2 puro cuyo valor es de 3.6 eV [180]. Este comportamiento era de esperarse debido fundamentalmente a que está ligado al mejoramiento en la cristalinidad de los polvos de $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$ al aumentarse y que la presencia de hierro, debido a su comportamiento conductor, el cual es el de acercarse más al techo de la banda de valencia o al fondo de la banda de conducción.

En la figura 4.10 se observan las transformadas de Kubelka Munk [178,179] para los espectros de reflectancia difusa, que se realizan a temperatura ambiente, para los polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ que fueron obtenidas previamente mediante tratamiento térmico a las temperaturas de 600°C y 800°C , respectivamente.



a. Brecha de energía para $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ tratado a 600°C



b. Brecha de energía para $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ tratado a 800°C

Figura 4.10 Espectros de Reflectancia difusa para las muestras de SnO_2 dopadas con Fe obtenidos a 600°C (Figura a, panel superior) y 800°C (Figura b, panel inferior).

4.3 Deposición de películas delgadas de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$.

Durante las últimas décadas se han usado diferentes técnicas de deposición. Para la obtención de películas delgadas de diferentes materiales y sobre diferentes sustratos, siendo una de las más ampliamente usadas la de pulverización catódica. En desarrollo de esta tesis, el $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ se depositó sobre tres diferentes sustratos: vidrio amorfo, sílice (1 0 0) y titanato de estroncio con el propósito de establecer la incidencia de estos materiales sobre las diferentes propiedades de la película, es decir, cristalinidad de la película y su correlación con lo exhibido por los polvos, textura, espesor, entre otros.

4.4 Caracterización de películas delgadas de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$.

Si bien la implementación de la ruta química en húmedo, para la obtención de polvos constituye en sí misma una meticulosa y dispendiosa labor, la fabricación del blanco y el posterior crecimiento de las películas delgadas con sus respectivas caracterizaciones, también requieren de gran paciencia y cuidado. En la figura 4.11 se observan las películas de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ depositadas sobre vidrio b., silicio (1 0 0) c., y sobre titanato de estroncio d. A simple vista se observan que las películas depositadas sobre vidrio y titanato de estroncio son translúcidas contrario a lo observado en la película sobre silicio (1 0 0) que es reflectiva. Esto muestra la influencia que tiene el sustrato sobre las características del material depositado, para este caso particular se ve un efecto de tipo óptico asociado a la estructura cristalina del silicio (1 0 0).



a. Conjunto de películas de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$

b. $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ sobre vidrio.c. $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ sobre Si(100).d. $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ sobre TiSr.

Figura 4.11 Imágenes de películas delgadas de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ b. c. y d. depositadas sobre sustratos de vidrio, silicio y titanato de estroncio, respectivamente.

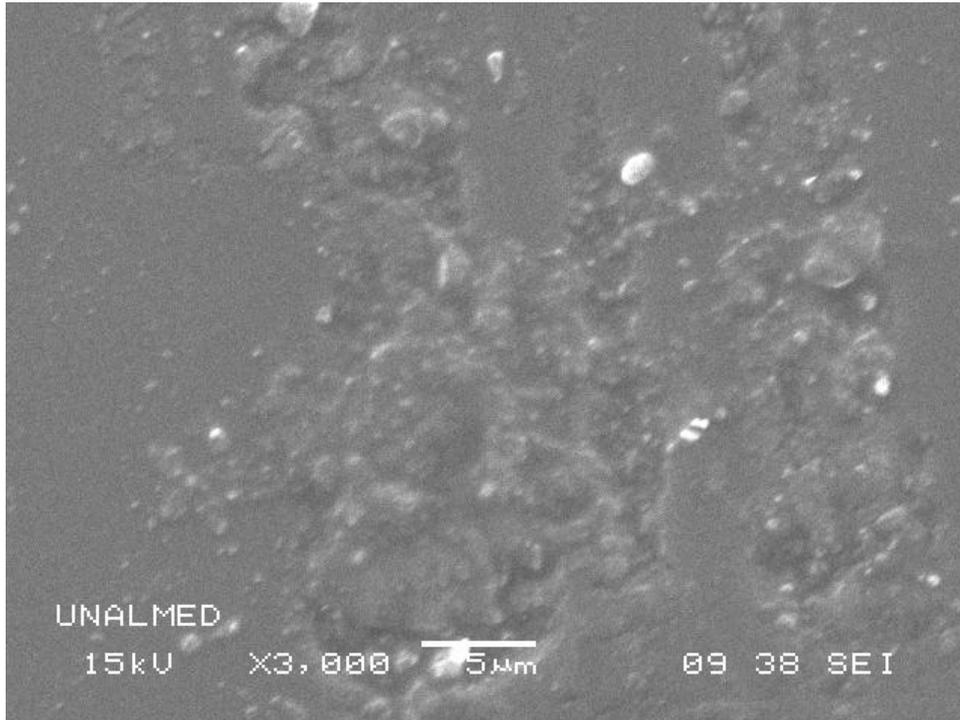
Para el caso particular del análisis de las películas, se usaron diferentes técnicas como microscopía electrónica de barrido, difracción de rayos x, Microscopía Raman, cuyos principales resultados se describen a continuación.

4.4.1 Microscopía electrónica de Barrido (SEM).

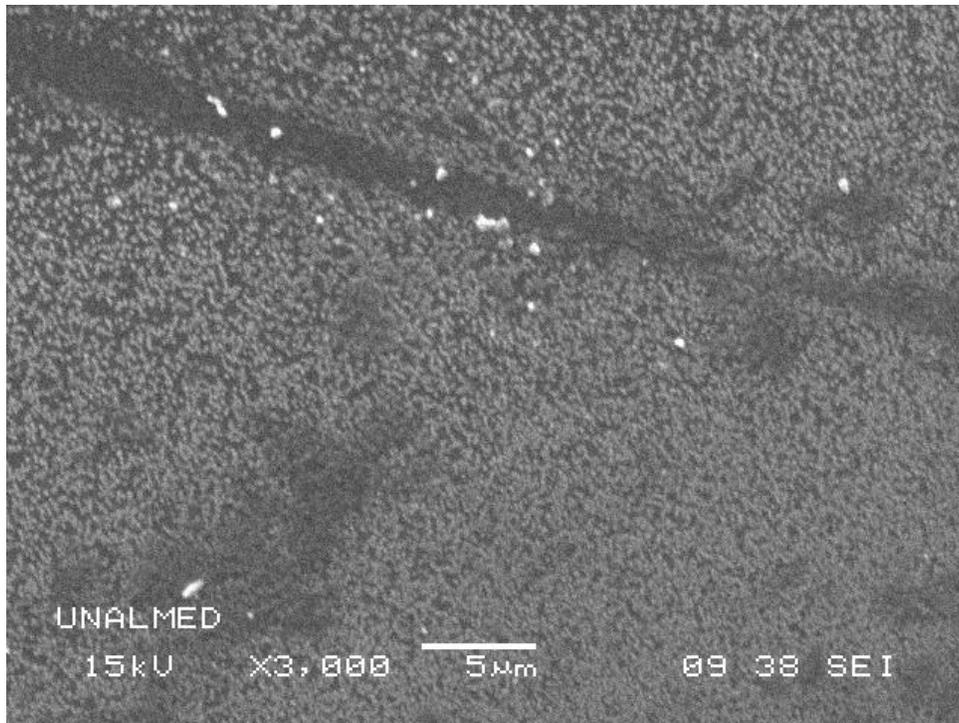
En la figura 4.12 se muestran las micrografías SEM para un conjunto de películas delgadas de SnO_2 dopadas al 10% con hierro depositadas sobre tres sustratos, vidrio, silicio (1 0 0) y titanato de estroncio; donde la película depositada en el sustrato de vidrio fue tratada térmicamente a 450°C y las demás fueron tratadas a 600°C durante 12 horas. Las imágenes 4.12 a, b y c fueron obtenidas con un aumento de 3000X. La figura 4.12 a muestra la película de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ depositada sobre vidrio donde se observan dos tipos de zonas salpicadas por pequeñas gotas alargadas, estas regiones se diferencian debido a que una zona es lisa u homogénea a este aumento y ésto sugiere una buena adherencia de la película al sustrato, en la otra zona se observan canales o rugosidades orientadas, donde el ancho y largo de dichos canales es variable y en general aleatorio en la muestra analizada.

Ahora, la figura 4.12 b. presenta la película de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ depositada sobre silicio (1 0 0), esta micrografía fue tomada cerca de la zona de transición entre el sustrato y la película; se observa un tamaño de partícula de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ homogéneo y de tamaños manométricos. También, la figura 4.12 c. muestra la película delgada de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ depositada sobre titanato de estroncio, tomada en una zona donde la película se

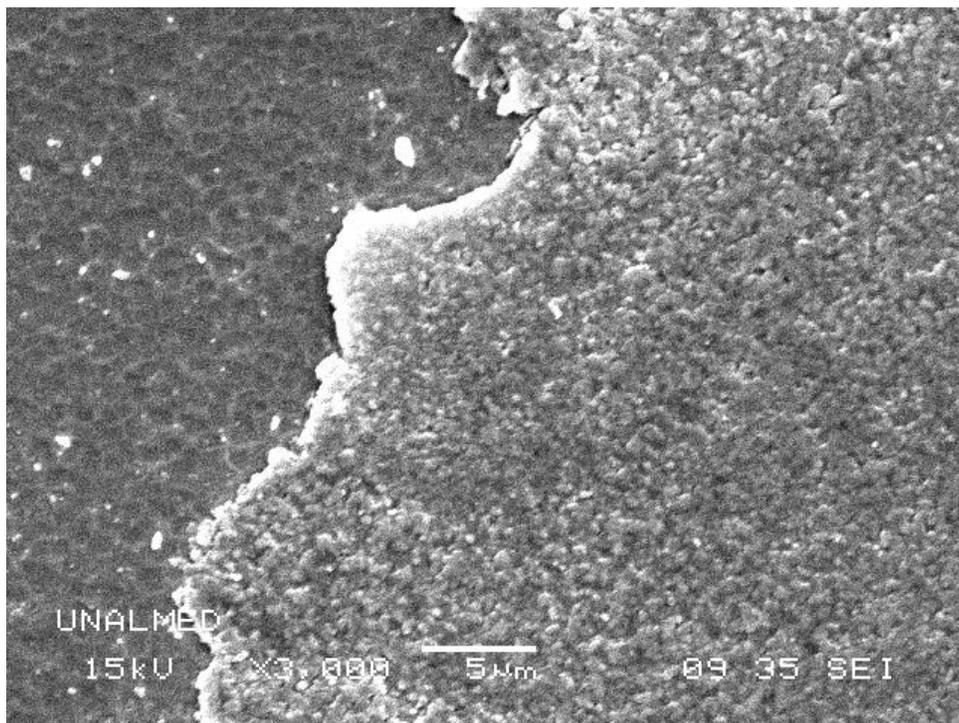
despegó del sustrato. Claramente, se nota la película depositada sobre el sustrato, que presenta una textura rugosa conformada por granos de tamaños similares, que se encuentran fusionados conformando una capa continua hacia el lado derecho de la figura.



a Película de Fe_{0.1}Sn_{0.9}O₂ sobre vidrio amorfo aumentado a 3000X



b. Película de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ sobre silicio (1 0 0) a 3000X



c Película de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ sobre titanato de estroncio a 3000X

Figura 4.12 Imágenes de películas delgadas de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ obtenidos con microscopia *SEM* a 15 kV, spot 38 y 35, electrones reprojectados con aumentos de 3000X a. b. y c depositadas sobre sustratos de vidrio, silicio y titanato de estroncio respectivamente.

En general, de las figuras 4.12 a, b y c se observa que un sustrato amorfo como el vidrio causa que la película depositada pierda características texturales como homogeneidad. De otro lado se observa que la técnica de deposición por pulverización catódica aunada a un tratamiento térmico mejora la homogeneidad del recubrimiento (si es el caso) o de la película delgada, debido a que el tamaño de los granos depositados es nanométrico y el tratamiento térmico permite la unión o fusión de estos granos.

4.4.2 Difracción de Rayos X. (DRX).

Como se expresó en la sección 4.2.3 la difracción de rayos X permite determinar las estructuras cristalinas presentes en un compuesto, para el caso particular de muestras puras de SnO_2 , de Fe II y de películas delgadas de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ sobre sustratos de vidrio, silicio (100) y titanato de estroncio. Los respectivos espectros se muestran en la figura 4.13. En éstos patrones, no se observaron ni se identificaron picos pertenecientes a otras fases como la del SnO [162,163] o la fase anatasa del SnO_2 [164]. Además, en los difractogramas de las muestras dopadas no se detectó la presencia de picos de hematita ni de ninguna otra fase de hierro, excepto para la película depositada sobre el sustrato de titanato de estroncio, donde se observa dos hombros que se relacionan a esta fase aproximadamente en 41° y 44° , constatándose la presencia de hierro sobre la película y sugiriendo la formación de hematita en la muestra debidos, posiblemente, a migración del hierro hacia la superficie de la película, donde puede enlazarse con oxígenos del medio. Adicionalmente, de los patrones de difracción se observa que no hay un plano preferencial de crecimiento de los cristales, esto causado por la presencia del dopante en la red y/o por la influencia de la red cristalina del sustrato. Este hecho se observa claramente, al comparar los tres espectros de las películas depositadas sobre vidrio, silicio y titanato de estroncio.

Así, se conoce que el sustrato de vidrio es amorfo y por lo tanto se espera que el crecimiento preferencial de cualquier material depositado sobre éste, siga esta tendencia, sin embargo se observa un plano de crecimiento en un ángulo 2θ de 44° , asociado posiblemente a un crecimiento de hematita. Además, el espectro de la película

depositada sobre silicio (1 0 0) presenta picos importantes en 61.3° y 68.8° correspondientes al sustrato y se observa crecimiento del SnO_2 en las direcciones (2 2 0) y (3 0 1) en 54.2° y 65.5° respectivamente.

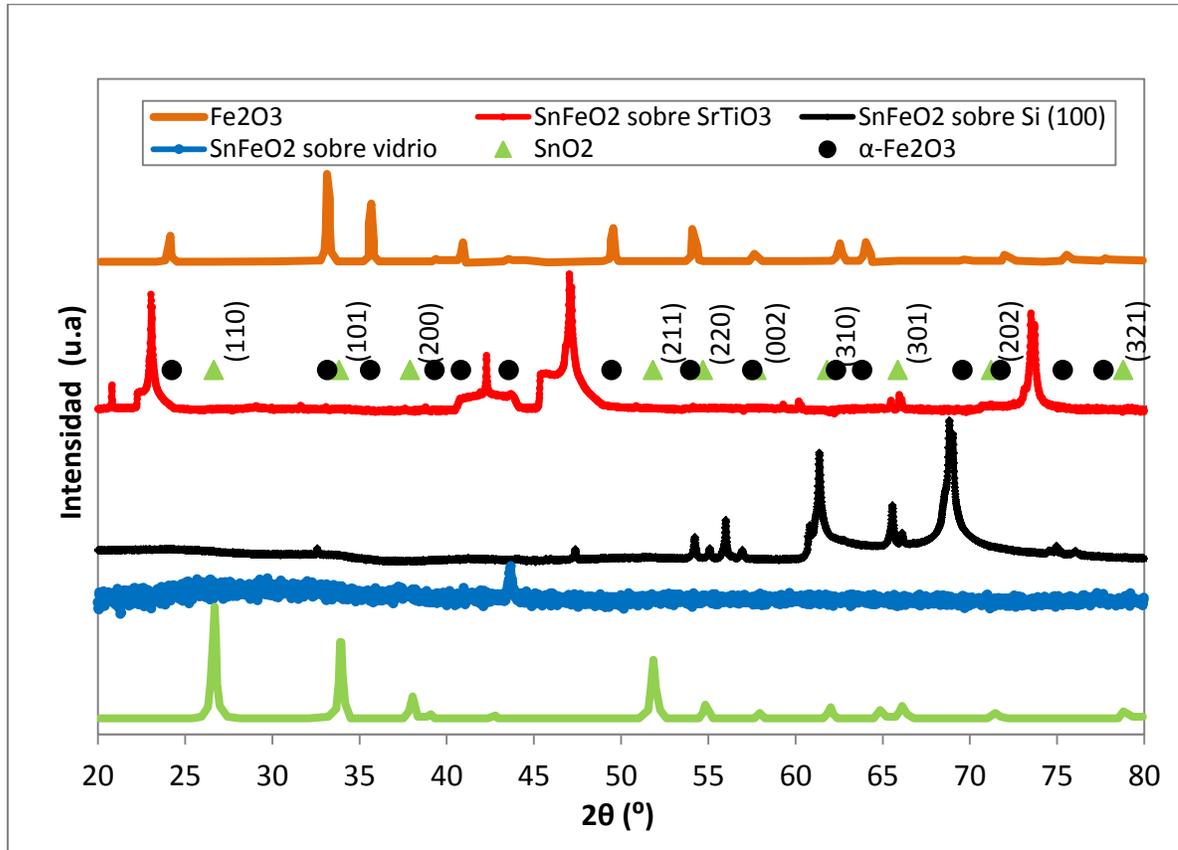


Figura 4.13 Espectros de rayos x para ángulos entre 20 - 80° correspondientes a patrones de SnO_2 , Fe_2O_3 y películas delgadas de SnO_2 dopado con Fe depositadas sobre sustratos de vidrio, silicio (1 0 0) y titanato de estroncio.

Adicionalmente, en el espectro de la película depositada sobre el titanato de estroncio se observan tres picos sustanciales relacionados al sustrato en 23.0° , 47.0° y 73.5° , dos picos de la fase hematita, que fueron descritas anteriormente y un pico en 66° relacionado al SnO_2 asociado a la dirección de crecimiento (3 0 1). Claramente se observa el efecto del sustrato en el crecimiento de la película, evidenciando que si el sustrato es amorfo no habrá un crecimiento preferencial del material que se deposita, también este hecho se sustenta desde los resultados obtenidos del SEM realizado sobre las películas. De otro lado la difusión del hierro a través de la película $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ puede generar hematita al exponerse éste al oxígeno del ambiente.

Adicionalmente, en estas muestras, lo más probable es que alguna parte de todo el Fe adicionado, esté formando fases secundarias. Quizá haya Fe dentro de la estructura, como sustituyente y al superar su límite de solubilidad, éste tienda a segregarse a la superficie como lo sugiere Punnose, hacia el sustrato o hacia la superficie, si se extiende este hecho que encuentra Punnose, dando lugar a la formación de fases secundarias y más cristalinas dependiendo del sustrato usado o la reactividad del ion que está en contacto con el ambiente

En la muestra de SnO_2 no se identificó fase alguna diferente a la casiterita tipo rutilo, mientras que el blanco de Fe (III) muestra picos de difracción correspondientes a la hematita, pero con un menor tamaño del cristal. Esto sugiere que el estado de oxidación, el tipo de blanco o blancos y el sustrato pueden afectar las propiedades morfológicas, estructurales y cristalinas del compuesto final, durante el proceso de deposición. De la figura 4.13 se observa que a medida que se “aumenta” la cristalinidad de los sustratos, los picos de difracción del SnO_2 y el Fe_2O_3 presentan un cambio aparente en ancho intensidad o ángulo de desfase, indicando una posible incorporación del Fe en la estructura, lo cual es perfectamente posible debido a la diferencia de los radios iónicos, por tanto este es otro efecto que puede atribuirse al sustrato y a la movilidad de los iones brindada por el tratamiento térmico.

4.4.3 Espectroscopia Raman (RS).

Los espectros Raman de las películas delgadas de dióxido de estaño dopado con hierro al 10 por ciento, se pueden dividir en dos grupos. Un grupo de picos pertenecientes a partículas microcristalinas o del *bulk* y otro grupo al cual corresponden modos fonónicos de superficie y efectos del sustrato y aglomerados que se puedan formar en las películas. Estos últimos modos poseen una gran probabilidad de dominar cuando el tamaño del cristal es pequeño y se tienen partículas de tamaño nanométrico de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ debidos al desorden local intrínseco del dióxido dopado, a sitios vacantes dentro de la red [169, 170] y/o el efecto de los diferentes sustratos sobre el crecimiento y en general las propiedades físicas del dióxido dopado.

La figura 4.14 muestra los espectros Raman para las muestras de SnO_2 , $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ sobre vidrio tratada térmicamente a 450°C , $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ sobre Titanato de estroncio

tratada térmicamente a 800°C , $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ sobre silicio (1 0 0) tratada térmicamente a 800°C y hematita.

En la sección 4.2.4 se describen los modos vibracionales para el espectro del SnO_2 y los modos de la hematita. El espectro Raman de la película depositada sobre vidrio muestra los principales modos de vibración en 491 cm^{-1} y 603 cm^{-1} , asociados al sustrato [181], además, el pico en 431 cm^{-1} y 709 cm^{-1} se asocia a modos de vibración vidrio y, el pico en 491 cm^{-1} se asocia a superposiciones de los modos de vibración del $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ y el SnO_2 . De otro lado, el titanato de estroncio presenta picos o modos de vibración en 170 cm^{-1} , un pico débil en 264 cm^{-1} y un pico fuerte en 545 cm^{-1} relacionados al titanato de estroncio. El espectro Raman de la película depositada sobre el titanato de estroncio muestra un pico en 626 cm^{-1} asociado al SnO_2 [182].

Además, el espectro Raman de la película de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ sobre silicio, presenta dos picos en 306 cm^{-1} y 536 cm^{-1} asociados a los modos de vibración principales del sustrato Si (1 0 0) [183], asimismo, se observan picos en 238 cm^{-1} y 626 cm^{-1} que se relacionan a los modos de vibración del SnO_2 , corroborando la presencia del material dopado sobre los sustratos de vidrio, titanato de estroncio y silicio (1 0 0).

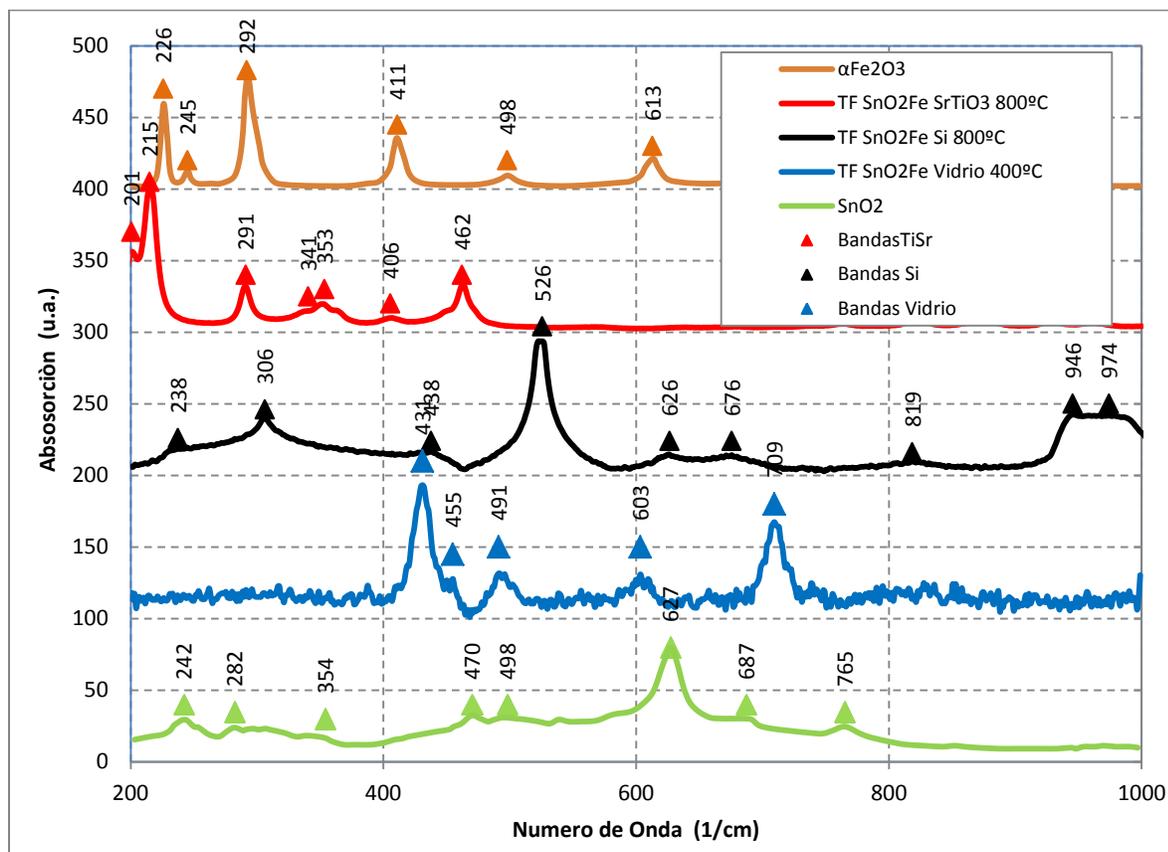


Figura 4.14 Espectros Raman para las muestras de SnO₂, Fe_{0.1}Sn_{0.9}O₂ sobre vidrio tratada térmicamente a 400°C, Fe_{0.1}Sn_{0.9}O₂ sobre Titanato de estroncio tratada térmicamente a 800°C, Fe_{0.1}Sn_{0.9}O₂ sobre silicio (1 0 0) tratada térmicamente a 800°C y hematita.

De la figura 4.14 se evidencia la influencia del sustrato sobre la desaparición de y deformación de bandas asociadas al Fe_{0.1}Sn_{0.9}O₂, en el caso de la película depositada sobre vidrio no se observan bandas en las posiciones asignadas al SnO₂ o al Fe₂O₃, aunque se presentan bandas cercanas a dichas posiciones como la banda en 491 cm⁻¹ que puede estar asociada a un corrimiento exagerado de las bandas 498 cm⁻¹ del SnO₂ y de Fe₂O₃, debido posiblemente a que la deformación que sufre la estructura al depositarse sobre este sustrato, inhibe los modos vibracionales de estos materiales. Ahora, observando el espectro de la película depositada sobre el titanato de estroncio se presentan bandas asociadas al SnO₂ en 353 cm⁻¹ y un posible corrimiento de la banda de 470 cm⁻¹ a 462 cm⁻¹ y bandas asociadas al Fe₂O₃, en 291 cm⁻¹ y 406 cm⁻¹ lo cual sugiere un mejor ordenamiento del material depositado al cambiar de un sustrato amorfo como el vidrio a un sustrato cristalino, además la presencia de las bandas de la hematita

especialmente en 291 cm^{-1} sugieren la formación de fases secundarias como hematita dopada con estaño. La presencia de éstas fases secundarias se relaciona a agregados de hierro que se presentan en la muestra por efectos de inhomogeneidad del blanco que se pulveriza o debidos a segregación del hierro hacia la superficie de la película donde puede enlazarse con oxígenos del ambiente mientras se realiza, por ejemplo, el tratamiento térmico que para este caso partícula fue de 800°C . Finalmente, en la película depositada sobre Si (1 0 0), se observan bandas en 238 cm^{-1} y 626 cm^{-1} asociadas al SnO_2 lo cual indica la presencia del material depositado sobre el sustrato mencionado, además no se observa la presencia de fases asociadas al hierro, aunque el DRX si muestra la presencia de este elemento, lo anterior sugiere la inhibición de los modos de vibración simétricos del Fe_2O_3 o la incorporación del hierro dentro de la estructura del SnO_2 .

4.5 Análisis Global.

Esta sección se divide en dos partes la primera relacionada al proceso de síntesis y caracterización de los polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ y la segunda, hace referencia al proceso de deposición y caracterización de las películas delgadas de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ sobre sustratos de vidrio, Si (1 0 0) y titanato de estroncio.

4.5.1 Síntesis y caracterización de polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$.

El proceso experimental se basó en un método sol gel de polimerización compleja llamado método Pecchini modificado, donde se utilizó ácido cítrico y etilenglicol para generar reacciones de complejación-polimerización-gelación. Las reacciones esperadas son: de complejación del metal y el ácido cítrico las cuales se asocian al estado de oxidación del catión, donde se espera que los cationes con mayor grado de oxidación se asocien con un mayor número de ácido cítrico para formar cadenas poliméricas. Debido a que el ácido cítrico está en exceso en la solución, los quelatos compuestos por el catión de menor estado de oxidación van a tener mayor ácido cítrico libre que permite formar cadenas poliméricas secundarias con el etilenglicol, que también se encuentra en exceso en relación al ácido cítrico; luego se espera que estas cadenas se unan con la cadena primaria, mediante el proceso de polimerización.

En trabajos sobre producción de óxidos de circonio dopado con cerio, se observó que la aglomeración de cristales se incrementa con la disminución de la relación ácido cítrico/etilenglicol [96]. En la síntesis para la obtención de los polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ se utilizó la misma relación ácido cítrico/etilenglicol, donde la mayor cantidad de etilenglicol residual, puede disminuir el tamaño de las partículas del material sinterizado, lo cual es una ventaja adicional que se obtiene al aplicar este método de síntesis debido a que se requiere tener un material homogéneo e isotrópico para garantizar una deposición de películas uniformes. Adicionalmente, el tratamiento térmico primario debido a la síntesis garantiza la evaporación de los materiales no deseados en los polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ como el cloro, carbón, entre otros.

Cabe anotar que los polvos se sintetizaron a 600°C pero el blanco usado en el pulverizador catódico fue calcinado o sinterizado a 800°C para garantizar su integridad principalmente; a estas dos temperaturas se tomaron muestras en polvo de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ y se realizaron *DRX* observándose cambios despreciables en las dimensiones de la red, lo cual sugiere que no hay un efecto significativo de cambio en las dimensiones de la celda por el cambio en la temperatura de 600°C y 800°C . También, del *DRX* se observa que los patrones de difracción de los polvos a 600°C es idéntico al patrón del material que tiene un tratamiento térmico adicional a 800°C . Adicionalmente, en la sección 4.2.1 se mostró el *SEM* de los polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$, donde se observaron agregados y variabilidad en el tamaño de las partículas que conforman la muestra tratada a 600°C . Similarmente, en la muestra tratada a 800°C se observa en menor grado las características de los polvos tratados a 600°C . Además, las bandas de los espectros *FTIR* y Raman mostrados en la sección 4.2.2 y 4.2.4 apoyan este resultado debido a que las bandas se mantienen aproximadamente en las mismas posiciones tanto a 600°C como a 800°C .

De otro lado, de los espectros de *DRX*, *FTIR* y Raman es importante notar que existen distorsiones en la red cristalina del material que son sustentados por los resultados de los diferentes ajustes realizadas por espectroscopia Mössbauer, que se encuentran listados en la tabla 4.3, donde se observa que el desdoblamiento cuadrupolar y el ancho aumentan a medida que se incrementa la temperatura de 600°C a 800°C . Estos resultados indican que para estas muestras y con una alta probabilidad, al aumentar la temperatura se presentan cambios en el número de vacancias y el desorden local en la vecindad de los iones Sn^{4+} , en donde el Fe se encuentra distribuido en la estructura del

SnO_2 , produciendo una solución sólida $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$. Además, de acuerdo a las áreas relativas del $D1$ y el $D2$, hay mayor cantidad de iones Fe^{3+} que se localizan junto a vacancias de oxígeno y éstos disminuyen al incrementar la temperatura de 600°C a 800°C , posiblemente debido a la formación de fases secundarias tales como: $\text{Fe}_x\text{Sn}_{1-x}\text{O}_2$, $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, y $\alpha(\text{Fe}_{2-x}\text{Sn}_x)\text{O}_3$. Finalmente, de las medidas magnéticas con (FC) y sin (ZFC) enfriamiento de campo, sugieren que el material presenta un comportamiento paramagnético. En el rango de temperaturas comprendido entre 20K y 300K .

Además, los polvos de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ tratados térmicamente a 600°C muestran los bucles, bien definidos, de la histéresis cuando se realiza la medición de campo magnético (H) y momento magnético (M) a una temperatura de 300K , donde muestran una componente lineal superpuesta a una magnetización ferromagnética de saturación; adicionalmente, se observa que la relación de remanencia (M_r/M_s) es pequeña de 0.13 para este material y su coercitividad es aproximadamente 75 Oe estos resultados pueden ser asociados a la homogeneidad del agente dopante en la muestra y claramente la evidencia principal que causa la respuesta ferromagnética observada en el material es el hierro presente en éste, como se evidencia de la espectroscopia Mössbauer realizada a esta muestra que sugieren distorsión de las fases de hierro en el material que claramente inducen una respuesta magnética de éste.

4.5.2 Deposición y caracterización de películas de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$.

La pulverización catódica es un proceso de deposición físico en el que se produce la vaporización de los átomos de un material sólido denominado "blanco" mediante el bombardeo de éste por iones energéticos [108], utilizado principalmente en la formación de películas delgadas sobre materiales denominados sustratos. Los iones para el proceso de pulverización se obtienen de un plasma que se genera en el interior del equipo de pulverización. Así mismo, el magnetrón del equipo hace uso del hecho de que un campo magnético configurado de forma paralela a la superficie del blanco restringiendo el movimiento de los electrones secundarios en las cercanías del blanco. [109].

La pulverización catódica se usa de forma extensiva en la industria de los semiconductores para depositar películas finas de diversos materiales sobre obleas de

silicio u otros sustratos. También, se usa para aplicar capas finas sobre cristales para aplicaciones ópticas. El proceso se puede llevar a cabo a temperaturas muy bajas, lo que le hace el método ideal para depositar transistores, así como contactos en diodos *PIN*. De hecho, el uso de la pulverización catódica para depositar películas finas sobre un sustrato es una de sus aplicaciones más importantes hoy en día.

Dentro de las ventajas que ofrece esta técnica sobre otras, de los recubrimientos se encuentran las siguientes: los recubrimientos obtenidos son fuertes, presentan baja fricción, son resistentes a la corrosión y éstos pueden tener propiedades ópticas o eléctricas específicas (estas técnicas dependen de los materiales) [110]. Además, otra ventaja importante de la pulverización catódica como técnica de deposición es que las películas depositadas tienen la misma concentración que el material del blanco (si es no reactivo).

En desarrollo de esta tesis, el $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ se depositó sobre tres diferentes sustratos: vidrio amorfo, sílice (1 0 0) y titanato de estroncio con el propósito de establecer la incidencia de estos materiales sobre las diferentes propiedades de la película, es decir, cristalinidad de la película.

De la microscopia electrónica de barrido se observa que los sustratos antes mencionados influyeron fuertemente en la textura y cristalinidad de la película. El sustrato de vidrio es amorfo y esta característica fue transmitida a la película de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ análogamente, los sustratos de sílice (1 0 0) y titanato de estroncio generaron cierto grado de cristalinidad en la muestra y forzaron la muestra a crecer en planos cristalinos diferentes a los que presenta el material cuando está en polvo. Esta hipótesis es sustentada por los resultados obtenidos del *DRX* donde se muestra que para la película depositada sobre el sustrato de vidrio no existe un plano preferencial de crecimiento asociado al $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ sin ningún pico asociado; contrario a lo observado en las películas depositadas sobre los sustratos de sílice (1 0 0), donde se observa crecimiento del SnO_2 en las direcciones (2 2 0) y (3 0 1) en 54.2° y 65.5° respectivamente y titanato de estroncio que presenta dos picos de la fase hematita, que fueron descritas en la sección 4.4.2. y un pico en 66° relacionado al SnO_2 asociado a la dirección de crecimiento (3 0 1). También, este efecto del sustrato sobre la película se evidencia en los espectros Raman, donde se observa que el espectro de la película depositada sobre vidrio se observa el pico en 491 cm^{-1}

asociado a superposiciones de los modos de vibración del $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$ y el SnO_2 . De otro lado, el titanato de estroncio presenta picos o modos de vibración en 626 cm^{-1} asociado al SnO_2 [182] y el espectro Raman de la película de $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$ sobre silicio, presenta picos en 238 cm^{-1} y 626 cm^{-1} que se relacionan a los modos de vibración del SnO_2 . Claramente, se observa que el sustrato preferencia algunos modos de vibración del $\text{Fe}_{0.1}\text{Sn}_{0.9}\text{O}_2$.

Adicionalmente, en estas muestras, lo más probable es que alguna parte de todo el Fe adicionado, esté formando fases secundarias. Probablemente, exista Fe dentro de la estructura, como sustituyente y al superar su límite de solubilidad, éste tienda a segregarse a la superficie como lo sugiere Punnose, hacia el sustrato o hacia la superficie, si se extiende este hecho que encuentra Punnose, dando lugar a la formación de fases secundarias y más cristalinas dependiendo del sustrato usado o la reactividad del ion que está en contacto con el ambiente.

5. Conclusiones y recomendaciones

5.1 Conclusiones

Entre las conclusiones que se obtuvieron de la realización de este estudio se encuentran las siguientes.

Se utilizó el método Pechini modificado para preparar SnO_2 dopado con Fe al 10%. Los resultados obtenidos mediante el uso del EDX sugieren que la composición real de las muestras posee un acuerdo razonable con los porcentajes nominales y es homogénea desde el punto de vista composicional. Además, el EDX no muestra la presencia de grupos COO- y/o COOR, confirmando que con la temperatura de calcinación elegida se remueve todo el material orgánico.

Se realizaron dos tratamientos térmicos a 600°C para remover los componentes orgánicos de los polvos y 800°C para sinterizar el blanco a usar en el pulverizador catódico; se observó que los tamaños promedio de celda se mantienen aproximadamente invariantes con el cambio de temperatura de 600°C a 800°C sin embargo el tamaño medio de las partículas fueron mayores para la temperatura de 600°C . Este comportamiento se atribuyó principalmente a mejoramiento de procesos de difusión del dopante en la muestra.

Se observa que el comportamiento de los parámetros cristalográficos para este material, es levemente dependiente de la temperatura y que puede depender de otros parámetros como el radio iónico de los dopantes, respecto al Sn^{4+} , también depende de la generación de defectos en la estructura del SnO_2 , principalmente a vacancias de oxígeno.

Se identificó que la espectroscopia Raman y la espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier como técnicas cruciales para evidenciar la presencia de fases secundarias y defectos superficiales en el SnO_2 .

En la muestra se SnO₂ dopada al 10 % con Fe y tratada a 600°C, se observó ferromagnetismo a temperatura ambiente. Este comportamiento no fue atribuido a un Fe³⁺ ordenado magnéticamente dentro la red del SnO₂, sino a los defectos originados por el dopaje, que pueden tener un cierto grado de ordenamiento magnético y ser la fuente principal de la señal ferromagnética.

Las medidas de absorción óptica permiten concluir que la brecha de energía del SnO₂ disminuye al dopar este óxido con un material conductor como el hierro, además se observa que a pequeñas cantidades del dopante causan un cambio significativo en esta propiedad.

Se utilizó el método de pulverización catódica para depositar películas delgadas de Fe_{0.1}Sn_{0.9}O₂. Los resultados muestran que la metodología propuesta y desarrollada en este estudio permite obtener películas delgadas depositadas sobre diferentes sustratos.

Las microscopias electrónicas de barrido muestran que el sustrato tiene una fuerte influencia en el proceso de crecimiento y textura de la capa, en este estudio se encuentra que el vidrio, se genera un crecimiento desigual, poco homogéneo y en general con defectos acanalados orientados donde el material se fija débilmente a la superficie del sustrato. En contraste, las películas depositadas en sustratos cristalinos con características similares a la red del material dopado presentan crecimiento homogéneo sobre dichos sustratos.

A partir de los rayos X tomados en las películas delgadas se encuentra que los sustratos “cristalinos” permiten un mejor crecimiento de los cristales de Fe_{0.1}Sn_{0.9}O₂, aunque del estudio se nota que las direcciones preferenciales de crecimiento de los cristales de Fe_{0.1}Sn_{0.9}O₂ son diferentes a los que este material exhibe cuando se encuentra en polvo.

También, se observa de la espectroscopia Raman la presencia del Fe_{0.1}Sn_{0.9}O₂ sobre los sustratos de vidrio, silicio (1 0 0) y titanato de estroncio.

Finalmente, los datos de M vs. H tomados a 300 K de los polvos de Fe_{0.1}Sn_{0.9}O₂, muestran una componente lineal superpuesta a una magnetización ferromagnética de saturación; aunado a una relación de remanencia (M_r/M_s) pequeña; estos resultados pueden ser asociados a la homogeneidad del agente dopante en la muestra, adicionalmente, las curvas de M vs. T , enfriando con campo (FC) y enfriando sin

presencia de campo (*ZFC*) muestran una variación paramagnética, la cual sigue la ley modificada de Curie-Weiss.

5.2 Recomendaciones

De otro lado, entre las recomendaciones y trabajo futuros que se pueden depender a partir de este estudio se tienen

Hacer medidas Mössbauer de ^{57}Fe a bajas temperaturas para observar la variación de las propiedades y transiciones magnéticas con la temperatura y la posible formación de partículas superparamagneticas.

Crear películas delgadas de las muestras realizando variación de propiedades o condiciones que afecten el proceso como la atmósfera, temperatura, tiempo de deposición, potencia de deposición, entre otras, para posibles aplicaciones futuras.

Realizar las caracterizaciones desde el punto de vista mecánico y eléctrico que mejoren el entendimiento de las propiedades del material y su posible comportamiento bajo ambientes específicos de trabajo como por ejemplo altas temperaturas y altas presiones.

Obtención de las propiedades eléctricas como resistividad con el fin de desarrollar aplicaciones del material como sensor de algunos gases como CO y CH₄. Además, visualizar el método para realizar aplicaciones como semiconductor tipo *n* en celdas solares y como material de recubrimiento.

Bibliografía

6.

- [1] H. Ohno. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*. Vol 281 (1998). Pages 951-956.
- [2] Das Sarma. Spintronics *American Scientist*. Vol 89 (2001). Page 516.
- [3] S. J. Pearton, C. R. Abernathy, M. E. Overberg, G. T. Thaler, D. P. Norton, N. Theodoropoulou, A. F. Hebard, Y. D. Park, F. Ren, J. Kim, L. A. Boatner,. Wide band gap ferromagnetic semiconductors and oxides. *Applied Physics*. Vol 93 (2003). Page 1.
- [4] S.J. Pearton, W.H. Heo, M. Ivill, D.P. Norton and T. Steiner,. Dilute magnetic semiconducting oxides. *Semiconductor Science Technology*. Vol 19 (2004). Pages 59-74.
- [5] W. Prellier, A. Fouchet and B. Mercey,. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status. *Journal of Physics: Condensed Matter*. Vol 15 (2003). Page 1583.
- [6] R. Janisch, P. Gopal and N.A. Spaldin,. Transition metal-doped TiO_2 and ZnO - present status of the field. *Journal of Physics: Condensed Matter*. Vol 17 (2005). Page 657.
- [7] D. Rubi: Nuevos óxidos metálicos ferromagnéticos. Memoria presentada al trabajo de Doctorado en Ciencias Físicas. Universidad de Barcelona, España.2006.
- [8] M.N.Baibich, J.M.Broto, A. Fert, Nguyen Van Dau, F.Petroff, P Etienne, G. Creuzet, A. Friederich and J. Chazelas,. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Physical Review Letter*. Vol 61 (1988). Page 2472.

-
- [9] S.S. Parkin, Z.G. Li and D.J. Smith,. Giant Magnetoresistance in Antiferromagnetic Co/Cu Multilayers. Applied Physics Letter. Vol 58 (1991). 2010.
- [10] T. Dietl,. Ferromagnetic Semiconductors. Semiconductor Science Technology. Vol 17 (2002). Page 377.
- [11] J. M. Daughton, J. Brown, R. Beech, A. Pohm, and W. Kude,. Nanocomputing by field-coupled nanomagnets. IEEE Transactions on Magnetics. Vol 30 (1994). Page 4608.
- [12] [http://www.nytimes.com/2001/08/21/science/pPhysical/21RESE.html?ex=999372469&Spin Could Be Quantum Boost for Computers](http://www.nytimes.com/2001/08/21/science/pPhysical/21RESE.html?ex=999372469&Spin%20Could%20Be%20Quantum%20Boost%20for%20Computers). By kenneth Chang.
- [13] S.J. Pearton, D.P. Norton, M.P. Ivill, A.F. Hebard, J.M. Zavada, W.M. Chen, and J.A. Buyanova,. Ferromagnetism in transition-metal doped ZnO. Journal Electronics Materials. Vol 36 No.4 (2007). Page 462
- [143] S.S. Parkin, C. Kaiser, A. Panchula, P.M. Rice, B. Hughes, M. Samant, and S.-H. Yang,. Giant tunnelling magnetoresistance at room temperature with MgO (100) tunnel barriers. Nature Materials. Vol 3 (2004). Page 862-867.
- [154] <http://www.motorola.com/mediacenter/news>. Octubre 8 de 2003.
- [165] J.M.D. Coey: Dilute Ferromagnetic Oxides. Lectures Notes PHysic. Vol 678 (2005). Page 185.
- [176] T. Dietl, H.Ohno, F. Matsukura, J. Cibert and D. Ferrand,. Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. Science. Vol 287 (2000). Pages 1019-1022.
- [187] Furdyna J. Diluted magnetic semiconductors. Journal Applied PhHysics. Vol 64 (1988). Page 29.
- [18] J. Beltrán. Síntesis y caracterización de SnO₂ dopado con Fe y codopado con Fe-Sb y Fe-Nb. Universidad de Antioquia. Tesis de Maestría. 2010.

- [19] T. Fukumura, Z. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, M. Kawasaki,. An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO. Applied PHysic Letter. Vol 75 (1999). Pages 3366-3368.
- [20] T. Fukumura, Z. Jin, M. Kawasaki, T. Shono, T. Hasegawa, S. Koshihara, H Koinuma,. Magnetic properties of Mn-doped ZnO. Applied PHysics Letter. Vol 78 (2001). Pages 958-960.
- [21] Z. Jin, T. Fukumura, M. Kawasaki, K. Ando, H. Saito, T. Sekiguchi, Y.Z. Yoo, M. Murakami, Y., Matsumoto, T. Hasegawa, H. Koinuma,. High throughput fabrication of transition-metal-doped epitaxial ZnO thin films: A series of oxide-diluted magnetic semiconductors and their properties. Applied PHysical Letter. Vol 78, (2001). Pages 3824-3826.
- [22] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma,. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. Science. Vol 291 (2001). Pages 854-856.
- [23] K. Ueda, H. Tabata, T. Kawai,. Atomic ordering in the $\text{LaFe}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ solid solution film. Applied PHysic Letter. Vol 79 (2001). Pages 988-990.
- [24] Diaconu, H. Schmidt, H. Hochmuth, M. Lorenz, G. Benndorf, P. Esquinazi, M. Grundmann,. Weak ferromagnetism in textured $\text{Zn}_{1-x}(\text{TM})_x\text{O}$ thin films. Thin Solid Films. Vol 486 (2005). Page 117.
- [25] H. J. Lee, S. Y. Jeong, C. R. Cho, and C. H. Park,. Study of diluted magnetic semiconductor: Co-doped ZnO. Applied PHysic Letter. Vol 81 (2002). Pages 4020-4022.
- [26] P. Xiaoyan, J. Dongmei, L. Yan, and M. Xueming,. Structural characterization and ferromagnetic behavior of Fe-doped TiO_2 powder by high-energy ball milling. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol 305 (2006). Pages 388-391.

- [27] K. M. Reddy, A. Punnoose,. Occurrence and stability of ferromagnetism in chemically synthesized cobalt doped TiO₂. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. Vol 18 (2007). Pages 1137.
- [28] Y. Wang, L. Sun, L.G. Kong, J.F. Kang, X. Zhang, R. Q. Ha,. Hydrogenation-Induced Room-Temperature Ferromagnetism in Co-Doped ZnO Nanocrystals. Journal Electroceramics. Vol 16 (2006). Page 389-391.
- [29] M. Diaconu, H. Schmidt, H. Hochmuth, M. Lorenz, G. Benndorf, J. Lenzner, D. Spemann, A. Setzer, K. W. Nielsen, P. Esquinazi, M. Grundmann,. UV optical properties of ferromagnetic Mn-doped ZnO thin films grown by PLD. Thin Solid Films. Vol 486 (2005). Page 117.
- [30] A. Punnoose, J. Hays, A. Thurber, M. H. Engelhard, R. K. Kukkadapu, C. Wang, V. Shutthanandan, and S. Thevuthasan,. Development of high-temperature ferromagnetism in SnO₂ and paramagnetism in SnO by Fe doping. Physical Review B. Vol 72 (2005). Page 054402.
- [31] K. Nomura, C.A. Barrero, J. Sakuma and M. Takeda,. Room-temperature ferromagnetism of sol-gel-synthesized Sn_{1-x}⁵⁷Fe_xO_{2-δ} powders. Physical Review B. Vol 75 (2007). Page 184411.
- [32] X. Li, C. Xia, G. Pei, X. He,. Synthesis and characterization of room-temperature ferromagnetism in Fe- and Ni-co-doped In₂O₃. Journal of Physics and Chemistry and Solids. Vol 68 (2007). Page 1836.
- [33] N. H. Hong, J. Sakai,. Ferromagnetic V-doped SnO₂ thin films. Physica B. Vol 358 (2005). Page 265.
- [34] J. He, S. Xu, Y.K. Yoo, Q. Xue, H.C. Lee, S. Cheng, X.D. Xiang, G.F. Dionne, I. Takeuchi,. Room temperature ferromagnetic n-type semiconductor in (In_{1-x}Fe_x)₂O_{3-σ}. Applied Physics Letters. Vol 86 (2005). Page 52503.
- [35] G. Peleckis, X.L. Wang, S.X. Dou,. Ferromagnetism in Mn-doped In₂O₃ oxide. Journal of Magnetism and Magnetic Materials. Vol 301 (2001). Page 308.

- [36] J.F. Liu, M.F. Lu, P. Chai, L. Fua, Z.L. Wang, X.Q. Cao, J. Meng,. The magnetic and structural properties of hydrothermal-synthesized single-crystal $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ nanograins. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol 317 (2007). Page 1.
- [37] J. Sakuma, K. Nomura, C. Barrero, M. Takeda,. Mössbauer studies and magnetic properties of SnO_2 doped with ^{57}Fe Thin Solid Films. Vol 515 (2007). Page 8653.
- [38] R. Adhikari, A K. Das, D. Karmakar, T.V. Chandrasekhar Rao, J. Ghatak,. Structure and magnetism of Fe-doped SnO_2 nanoparticles. *Physical Review B*. Vol 78 (2008). Page 024404.
- [39] P. Archer, V. Pavle, R. Steve, M. Heald, and R. Daniel,. Low-Temperature Activation and Deactivation of High-Curie-Temperature Ferromagnetism in a New Diluted Magnetic Semiconductor: Ni^{2+} -Doped SnO_2 . *Journal of the American Chemical Society*. Vol 127 (2005). Page 14479.
- [40] V. A. Govorov, A. M. Abakumov, M. G. Rozova, A. G. Borzenko, S. Yu. Vassiliev, V. M. Mazin, M. I. Afanasov, P. B. Fabritchnyi, G. A. Tsirlina, and E. V., Antipov,. $\text{Sn}_{2-2x}\text{Sb}_x\text{Fe}_x\text{O}_4$ Solid Solutions as Possible Inert Anode Materials in Aluminum Electrolysis. *Chemistry of Materials*. Vol 17 (2005). Page 3004.
- [41] A. Martinelli, M. Ferretti,. Decomposition of $(\text{Sn}_{2x}\text{Fe}_{1-x}\text{Sb}_{1-x})\text{O}_4$ solid solutions with $x \leq 0.50$. *Materials Research Bulletin*. Vol 38 (2003). Page 1629.
- [42] M. A. Ponce, R. Parra, M. S. Castro, C. M. Aldao,. Conductance analysis of (Co, Nb, Fe)-doped SnO_2 thick film gas sensors. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. Vol 18 (2007). Page 1171.
- [43] T. Hitosugi, G. Kinoda, Y. Yamamoto, and Y. Furubayashi, K. Inaba, Y. Hirose, K. Nakajima and T. Chikyow, T. Shimada and T. Hasegawa,. Carrier induced ferromagnetism in Nb doped Co: TiO_2 and Fe: TiO_2 epitaxial thin film. *Journal of Applied Physics*. Vol 99 (2006). 08 M121.

- [44] X. Li, C. Xia, G. Peia, X. He,. Synthesis and characterization of room-temperature ferromagnetism in Fe- and Ni-co-doped In₂O₃. Journal of Physics and Chemistry of Solids. Vol 68 (2007). Page 1836.
- [45] Wang Yu, Pang Guangsheng, Chen Yan, Jiao Shihui, Wang Dong, Feng Shouhua,. Preparation and magnetic properties of Fe³⁺ Nb⁵⁺ co-doped SnO₂. Journal of Solid State Chemistry. Vol 181 (2008). Page 217.
- [46] A. Thurber, J. Hays, K. M. Reddy, V. Shutthanandan, A. Punnoose,. Fluorine doping in dilute magnetic semiconductor Sn_{1-x}Fe_xO₂. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. Vol 18 (2007). Page 1151.
- [47] Y.K. Yoo, Q. Xue, H.C. Lee, S. Cheng, X.D. Xiang, G.F. Dionne, S. Xu, J. He, Y.S. Chu, S.D. Preite, S.E. Lofland, I. Takeuchi,. Bulk synthesis and high-temperature ferromagnetism of (In_{1-x}Fe_x)₂O_{3-σ} with Cu co-doping. Applied. Physics Letters. Vol 86 (2005). Page 042506.
- [48] P.J. Smith,. Chemistry of tin. Blackie academic & professional. Second edition. New York (1997).
- [49] <http://webmineral.com/data/Cassiterite.shtml>
- [50] <http://ruff.info/cassiterite/display=default/R040017>.
- [51] NO ESTASmart L.E., Elaine, Moore E.A., Hall W. y Keynes M,. Química del Estado Sólido. Addison-Wesley. Group Pearson. U.S.A. (1995)
- [52] Greenwood N.N and Earnshaw A,. Chemistry of the Elements. Butterworth-Heinemann. A division of Reed Educational and Professional Publishing Ltd. Second edition. Oxford, Great Britain (1997).
- [53] N. Ballarini, F. Cavani, P. Marion, N. Tonielli, F. Trifiro,. The role of V in rutile-type Sn/V/Nb/Sb mixed oxides, catalysts for propane ammoxidation to acrylonitrile. Catalysis Today. Vol 142 (2009). Page 170.
- [54] C.T.Wang, M.T. Chen,. Synthesis of vanadium-doped tin oxide nanocrystallites for CO gas sensing. Materials Letters. Vol 63 (2009). Page 389.

- [55] J. Chen, J. Wang, F. Zhang, D. Yan, G. Zhang, R. Zhuo and P. Yan,. Structure and photoluminescence property of Eu-doped SnO₂ nanocrystalline powders fabricated by sol–gel calcination process. *Journal of Physics D: Applied Physics*. Vol 41 (2008). Page 105306.
- [56] J. Zhang and L. Gao,. Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol–gel method. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol 177 (2004). Page 1425.
- [57] M. V. Vaishampayan, R. G. Deshmukh, P. Walke, I.S. Mulla,. Fe-doped SnO₂ nanomaterial: A low temperature hydrogen sulfide gas sensor. *Materials Chemistry and Physics*. Vol 109 (2008). Page 230
- [58] M. Bhagwat, P. Shah, V. Ramaswamy,. Synthesis of nanocrystalline SnO₂ powder by amorphous citrate route. *Materials Letters*. Vol 57, (2003). Page 1604.
- [59] M.M. Bagheri-Mohagheghia,b, N. Shahtahmasebia, M.R. Alinejada, A. Youssefic, M. Shokoh-Saremid,. The effect of the post-annealing temperature on the nanostructure and energy band gap of SnO₂ semiconducting oxide nano-particles synthesized by polymerizing–complexing sol–gel method. *Physica B*. Vol 403 (2008). Page 2431.
- [60] K. Galatsis, L. Cukro, W. Wlodarski, P. McCormick, K. Kalantar-zadeh, E. Comini, G. Sberveglieri,. p- and n-type Fe-doped SnO₂ gas sensors fabricated by the mechanochemical processing technique. *Sensors and Actuators B*. Vol 93 (2003). Page 562.
- [61] María Tena Gomez. Tesis Doctoral. Síntesis y Caracterización de Disoluciones Sólidas $M_{III}_xTi_{1-2x}M_{V}_xO_2$. Universitat Jaume I Departamento de Ciencias Experimentales. Área de Química Inorgánica (1992).
- [62] C. B. Fitzgerald, M. Venkatesan, L.S. Dorneles, R. Gunning, P. Stamenov, J.M.D. Coey, P.A. Stampe, R.J. Kennedy, E.C. Moreira, and U.S. Sias,. Magnetism in dilute magnetic oxide thin films based on SnO₂. *Physical Review B*. Vol 74 (2006). Page 115307.
- [63] <http://rruff.info/cassiterite/display=default/R040017>.

- [64] M. Batzill, U. Diebold,. The surface and materials science of tin oxide. Progress in Surface Science. Vol 79 (2005). Page 47.
- [65] J.Taylor, H Smith, R. Nicklow, M Wilkinson,. Lattice Dynamics of Rutile. PHysical Review B. Vol 3 (1971). Page 3457
- [66] O. Lupan, L. Chow, G. Chaic, A. Schulte, S. Park, H. Heinrich,. A rapid hydrothermal synthesis of rutile SnO₂ nanowires, Materials Science and Engineering B. Vol 157 (2009). Pages 101-497
- [67] Z.W Chen, J.K.L. Lai, C.H. Shek,. Insights into microstructural evolution from nanocrystalline SnO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition. PHysical Review B. Vol 70 (2004). Page 165314.
- [68] D. Amalric-Popescu, F. Bozon-Verduraz,. Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂. Catalysis Today. Vol 70 (2001). Page 139.
- [69] J. M. D. Coey, A. P. Douvalis, C. B. Fitzgerald, and M. Venkatesan,. Ferromagnetism in Fe-doped SnO₂ thin films. Applied PHysics Letters. Vol 84 No 8 (2004). Page 1332.
- [70] A. Punnoose, J. Hays, A. Thurber, M. H. Engelhard, R. K. Kukkadapu, C. Wang, V. Shutthanandan, and S. Thevuthasan,. Development of high-temperature ferromagnetism in SnO₂ and paramagnetism in SnO by Fe doping. PHysical Review B. Vol 72 (2005). Page 054402.
- [71] Z.M. Tian, S.L. Yuan, J.H. He, P. Li, S.Q. Zhang, C.H. Wang, Y.Q. Wang, S.Y. Yin, L. Liu,. Structure and magnetic properties in Mn doped SnO₂ nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method. Journal of Alloys and Compounds. Vol 466 (2008). Page 26.
- [72] Y. Xiao , S. Ge, L. Xi, Y. Zuo, X. Zhou, B. Zhang, L. Zhang, C. Li, X. Han, Z. Wen,. Room temperature ferromagnetism of Mn-doped SnO₂ thin films fabricated by sol-gel method. Applied Surface Science. Vol 254 (2008). Page 7459.

- [73] NO ESTA Y. Zuo, S. Ge, L. Zhang, S. Yan, X. Zhou, Y. Xiao, J Alloys Comp. In press (2009).
- [74] J. Hays, A. Punnoose, R. Baldner, M. H. Engelhard, J. Peloquin, and K. M. Reddy,. Relationship between the structural and magnetic properties of Co-doped SnO₂ nanoparticles. Physical Review B. Vol 72 (2005). Page 075203.
- [75] K. Nomura, C. A. Barrero, J. Sakuma, and M. Takeda,. Room-temperature ferromagnetism of sol-gel-synthesized Sn_{1-x}⁵⁷Fe_xO_{2-δ} powders. Physical Review B. Vol 75 (2007). Page 184411.
- [76] P. Archer, P. V. Radovanovic, S. M. Heald, and D. R. Gamelin,. Low-Temperature Activation and Deactivation of High-Curie-Temperature Ferromagnetism in a New Diluted Magnetic Semiconductor: Ni²⁺-Doped SnO₂. Journal of the American Chemical Society. Vol 127 (2005). Page 14479.
- [77] A. Thurber, J. Hays, K. M. Reddy, V. Shutthanandan, A. Punnoose,. Fluorine doping in dilute magnetic semiconductor Sn_{1-x}Fe_xO₂. Journal of Materials Science: Materials in Electronics. Vol 18 (2007). Page 1151.
- [78] K. Nomura, C. A. Barrero, K. Kuwano, Y. Yamada, T. Satio, E. Kuzmann,. ⁵⁷Fe Mössbauer study of sol-gel synthesized Sn_{1-x-y}Fe_xSb_yO_{2-δ} powders. Hyperfine Interactions. Vol 191(2009). Page 25.
- [79] S. Ririllov, I. Romanova, and I. Farbun,. Synthesis of Mixed Oxides Using Polybasic Carboxylic Hydroxy and Amino-Acid Routes: Problems and Prospects. Institute for Sorption and Problems of Endoecology, kyiv, Ukraine. I. Barsukov et al. New Carbon Based Materials for Electrochemical Energy Storage Systems Springer (2006) 495.
- [80] José Francisco Rivaudilla Fernández. Tesis de doctorado Facultad Química. Departamento de Química Física Magnetotransporte y Resonancia de Spin Electrónico en Manganitas. Universidad Santiago de Compostela. Santiago de Compostela. España. 2001.

- [81] T. Gao, T. Wang, Mater., Vapor phase growth and optical properties of single-crystalline SnO₂ nanobelts. *Materials Research Bulletin*. Vol 43 (2008). Page 836.
- [82] V. Jiménez, A. González, J. Espinos, A. Justo, A. Fernández., Synthesis of SnO and SnO₂ nanocrystalline powders by the gas phase condensation method. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol 31 (1996). Page 29.
- [83] D. Skoog, A. West, Donald M, F Holler., *Química Analítica*. Sexta edición. Mc Graw Hill Interamericana. México 1995.
- [84] www.joseluismesarueda.com/pdf/master/2/TEMA_2.pdf
- [85] L. Hench And J. West., The Sol-Gel Process. *Chemical Reviews*. Vol 90 (1990). Page 33.
- [86] J. Zhang, L. Gao., Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol 177 (2004). Page 1425.
- [87] J. Zhang, L. Gao. Antimony-doped tin oxide nanocrystallites prepared by a combustion process. *Materials Letters*. Vol 58 (2004). Page 2730.
- [88] Pechini M.,. Method of Preparing Lead and Alkaline Earth Titanates and Niobates and Coating Method Using the Same Form a Capacitor, U.S.Pat. # 3330697, July 11, 1967
- [89] A. Katelnikovas, J. Barkauskas, F. Ivanauskas, A. Beganskiene, A. Kareiva., Aqueous sol-gel synthesis route for the preparation of YAG: Evaluation of sol-gel process by mathematical regression model. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol 41 (2007). Page 193.
- [90] S. Qiu, H. Fan, X. Zheng., Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ powders synthesized by Pechini method: Effect of molecular weight of polyester on the phase and morphology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol 42 (2007). Page 21.
- [91] D. Todorovsky, D. Dumanova, R Todorovska, M. Getsova., Preparation and Characterization of Yttrium-iron Citric Acid Complexes. *Croatica Chemical Acta*. Vol 75 (2002). Page 155.

- [92] N. Petrova, Todorovsky, I. Mitov, G. Tyuliev,. Synthesis and characterization of yttrium-aluminum-iron and yttrium-cerium-iron citric complexes. *Journal of Rare Earths*. Vol 26 No 3 (2008). Page 307
- [93] S. Solopan, A. Belous, O. V'yunov, and L. Kovalenko,. BaTi_{1-x}Sn_xO₃ Solid Solutions: Solid-Phase and Sol-Gel Syntheses and Characterization. *Russian Journal of Inorganic Chemistry*. Vol 53 No 2 (2008). Page 157.
- [94] R. da Silva, M. Basso, A. Hernandez,. Synthesis of non-agglomerated Ba_{0.77}Ca_{0.23}TiO₃ nanopowders by a modified polymeric precursor method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol 42 (2007). Page 173.
- [95] M. Galceran, M. Pujol, M. Aguiló, F. Díaz,. Sol-gel modified Pechini method for obtaining nanocrystalline KRE(WO₄)₂ (RE = Gd and Yb). *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol 42 (2007). Page 79.
- [96] M. Rezaei, M. Alavi, S. Sahebdehfar, Zi-Feng Yan,. Synthesis of ceria doped nanozirconia powder by a polymerized complex method. *J Porous Mater*. Springer Science+Business Media, LLC 2008.
- [97] L. Fraigi, D. Lamas , and N. Walso,. Novel method to prepare nanocrystalline SnO₂ powders by a gel-combustion process. *NanoStructured Materials*. Vol 11 No 3 (1999). Page 311.
- [98] T. Giraldi, M. Escote, M. Bernardi, Bouquet, E. Leite, E. Longo, J. Varela,. Effect of Thickness on the Electrical and Optical Properties of Sb Doped SnO₂ (ATO) Thin Films. *Journal of Electroceramics*. Vol 13 (2004). Page 159
- [99] Y. Zuo, S. Ge, L. Zhang, S. Yan, X. Zhou, Y. Xiao,. Room temperature ferromagnetism of Sn_{1-x}Cr_xO₂ films fabricated by sol-gel method. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol 475 (2009). Page 60
- [100] M. Bernardia, L. Soledade, I. Santosb, E. Leitea, E. Longo, J. Varela,. Influence of the concentration of Sb₂O₃ and the viscosity of the precursor solution on the electrical and optical properties of SnO₂ thin films produced by the Pechini method. *Thin Solid Films*. Vol 405 (2002). Page 228.

- [101] S. Tiwari, J. Adhikary, T. Singh, R. Singh,. Preparation and characterization of sol-gel derived yttria doped zirconia coatings on AISI 316L. *Thin Solid Films*. Vol 517 (2009). Page 4502.
- [102] C. Zhang, X. Shen, J. Zhou, M. Ping, K. Cao,. Preparation of spinel ferrite NiFe₂O₄ fibres by organic gel-thermal decomposition process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol 42 (2007). Page 95.
- [103] H. Taguchi, S. Yamasaki, M. Nagao, Y. Sato, K. Hirota , O. Yamaguchi,. Synthesis of perovskite-type (La_{1-x}Ca_x)CoO₃ at low temperature using ethylene glycol and citric acid. *Journal of Materials Science*. Vol 41 (2006). Page 7978.
- [104] A. Simoes, L. Cavalcante, C. Riccardi, J. Varela, E. Longo,. Ferroelectric and dielectric behaviour of Bi_{0.92}La_{0.08}FeO₃ multiferroic thin films prepared by soft chemistry route. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol 44 (2007). Page 269.
- [105] K. Werde, G. Vanhoyland , D. Mondelaers, H. Rul , M. Van Bael, J. Mullens, L. Van Poucke,. The aqueous solution-gel synthesis of perovskite Pb(Zr_{1-x}Ti_x)O₃ (PZT). *Journal of Materials and Science*. Vol 42 (2007). Page 624.
- [106] K. Kouril , V. Chlan, H. Stepankova, P. Nová, K. Knizek, J. Hybler, T. Kimura, Y. Hiraoka, J. Bursik,. Hyperfine interactions in magnetoelectric hexaferrite system. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol 322 (2010). Page 1243.
- [107] J. Sakuma, K. Nomura, C. Barrero, M. Takeda,. Mössbauer studies and magnetic properties of SnO₂ doped with ⁵⁷Fe. *Thin Solid Films*. Vol 515 (2007). Page 8653.
- [108] R. Behrisch,. *Sputtering by Particle bombardment*. Springer, Berlin. Primera edición. 1981. ISBN 978-3540105213
- [109] P.J. Kelly, R.D. Arnell,. *Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications*. *Vacuum*. Vol 56 (2000). Pages 159-172

- [110] S.M. Rossnagel, W.D. Sproul, K.O. Legg,. Sputter Deposition. In: Opportunities for Innovation: Advanced Surface Engineering. Switzerland: Technomic Publishing Co., 1995
- [111] Musil J, Kadlec S,. Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances. Vacuum. Vol 40 (1990). Page 435
- [112] Nyaiesh AR,. Reactive magnetron sputtering of titanium and its oxides. Thin Solid Films. Vol 77 (1981). Pages 86-267
- [113] Window B, Savvides N,. Charged particle fluxes from planar magnetron sputtering sources. Journal of Vacuum Science and Technology A. Vol 4 (1986). Pages 196-202,NO ESTA Window B, Savvides N,. Journal of Vacuum Science and Technology A. Vol 4 (6) (1986). Page 453,NO ESTA Savvides N, Window B,. Journal of Vacuum Science and Technology A. Vol 4 (8) (1986). Page 504
- [114] O'Brien J, Arnell RD,. The Production and Characterisation of Chemically Reactive Porous Coatings of Zirconium via Unbalanced Magnetron Sputtering. Surface and Coatings Technology. Vol 86-87 (1996). Pages 200 206
- [115] J.M. Ortiz de Zarate and J.V. Sengers. Hydrodynamic Fluctuations in Fluids and Fluid Mixtures. Elsevier. 2006
- [116] D. Forster,. Hydrodynamic Fluctuations, Broken Symmetry, and Correlation Functions. Harper Collins. 1994, Chacón, G. Sobre la Aproximación del Término de Colisión de la Ecuación de Boltzmann Relativista. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias (Física). México D. F., Mayo 2007
- [117] W.K. Terry, Interaction of impurity ions with a weakly non Maxwellian simple hydrogenic plasma, PHysics of Fluids B, Vol 2 (1990) Page 1944.
- [118] J.N. Brooks and D.N. Ruzic,. Modeling and analysis of surface roughness effects on sputtering, reflection and sputtered particle transport. University of Illinois. Elsevier B.V. USA (1990)
- [119] Nakamoto K,. Infrared and Raman Spectra of Inorganic and Coordination Compounds. Ed. John Wiley & Sons. New York. 1997.

- [120] Rubinson K.A, Rubinson J.F,. Análisis Instrumental. Ed. Pearson Educación. 2000.
- [121] Ya. S. Bobovich and A.V. Bortkevich,. Stimulated resonance Raman scattering (review). Sovietic Journal Quantum Electronics, 1977. Vol 7, Pages 269-284.
- [122] Sato, R.Y., Medina, C.; Medina, J., Reyes, C.F,. Aplicación de la espectroscopia Raman para la caracterización de pesticidas orgánicos. Revista internacional de contaminación ambiental. Vol 20 número 001. Universidad Nacional Autónoma de México. Distrito federal. Mexico. Pages 17-24.
- [123] D. Skoog, A. Holler, F. James, C., Stanley,. Principios de Analisis Instrumental. Sexta edición. Cengage Learning. Mexico 2008
- [124] D. Skoog, J. Leary,. Análisis instrumental. Editorial McGraw Hill. Interamericana de España. S.A.1994.
- [125] H. Frauenfelder,. The Mössbauer Effect. W. A. Benjamin. New York, 1962.
- [126] G. Vandergrift and B. Fultz, Guy (July 1998),. The Mössbauer effect explained. American Journal of PHysics (AAPT). Vol 66 (7) Pages 593–596.
- [127] J. Hesse, J. (January 1973),. Simple Arrangement for Educational Mössbauer-Effect Measurements. American Journal of PHysics (AAPT). Vol 41 (1): Pages127–129.
- [128] Leonard Eyges, Leonard (October 1965),. PHysics of the Mössbauer Effect. American Journal of PHysics (AAPT) Vol 33 (10): Pages 790–802.
- [129] N.N. Greenwood y T.C. Gibb,. Mössbauer Spectroscopy. Chapman & Hall, London. 1971.
- [130] G.K. Shenoy y F.E. Wagner,. Mössbauer Isomer Shifts, Eds. North Holland Publishing Company. Amsterdam. 1978.
- [131] MAUD,. Materials Analysis Using Diffraction, by L. Lutterotti, 2002 Version: 1.84, <http://www.ing.unitn.it/~maud/>.

- [132] M. Bhagwat, P. Shah, V. Ramaswamy,. Synthesis of nanocrystalline SnO₂ powder by amorphous citrate route. *Materials Letters*. Vol 57 (2003). Page 1604.
- [133] A. Mosquera, J. Rodriguez-Paez,. Obtención de nano-estructuras bi-dimensionales de SnO₂ utilizando el método pechini: estudio de la conformación de la resina. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio Artículo*. Vol 47 (5) (2008). Page 278
- [134] N. Petrova, D.Todorovsky, I. Mitov, G. Tyuliev,. Synthesis and characterization of yttrium-aluminum-iron and yttrium-cerium-iron citric complexes. *Journal of Rare Earths*. Vol 26 No. 3 (2008). Page 307
- [135] F. Bai, Y. He, P. He, Y. Tang, Z. Jia,. One-step synthesis of monodispersed antimony-doped tin oxide suspension. *Materials Letters*. Vol 60 (2006). Page 3126
- [136] Greenwood N.N and Earnshaw A,. *Chemistry of the Elements*. Butterworth-Heinemann. A division of Reed Educational and Professional Publishing Ltd. Second edition. Oxford. Great Britain (1997).
- [137] E. Rodrigues, P. Olivi,. Preparation and characterization of Sb-doped SnO₂ films with controlled stoichiometry from polymeric precursors. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol 64 (2003). Page 1105.
- [138] M.Tena, S. Sorlí, M. Llusar, J. Badenes, A. Forés, G. Monrós,. Study of Sb-doped SnO₂ Gray Ceramic Pigment with Cassiterite Structure. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*. Vol 631 (2005). Page 2188.
- [139] P. Baker, R.Sanderson,. A. Crouch, Sol gel preparation and characterisation of mixed metal tin oxide thin films. *Thin Solid Films*. Vol 515 (2007). Page 6691.
- [140] C. Zhang, X. Shen, J. Zhou, M. Ping, K. Cao,. Preparation of spinel ferrite NiFe₂O₄ fibres by organic gel-thermal decomposition process. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol 42 (2007). Page 95.
- [141] S. Mathur, H. Shen,. Structural and Physical Properties of La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ Prepared at Low-Temperature via a Modified Sol-Gel Method. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol 25 (2002). Page 147.

- [142] T. Razpotnik, V. Francetci, J. Macek,. Preparation of NiO/YSZ powders using a pechini-type method. *Materiali In Tehnologije*. Vol 40, (2) (2006). Page 69.
- [143] L.Fraigi, D.Lamas, N. Walsöe de Reca,. Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO₂ powders. *Materials Letters*. Vol 47 (2001). Page 262.
- [144] R. Parra, J. Rodríguez, J. Varela, M. Castro,. The influence of the synthesis route on the final properties of SnO₂-based varistors. *Ceramics International*, Vol 34 (2008). Page 563.
- [145] D. de Melo, M. Santos, I. Santos, L. Soledade, M. Bernardi, E. Longo, A. Souza,. Thermal and structural investigation of SnO₂/Sb₂O₃ obtained by the polymeric precursor method. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. Vol 87, (3) (2007). Page 697.
- [146] K. Werde, G. Vanhoyland, D. Mondelaers, H. Den Rul, M. Van Bael, J. Mullens, L.C Van Poucke,. The aqueous solution-gel synthesis of perovskite Pb(Zr_{1-x}, Ti_x)O₃ (PZT). *Journal of Materials Science*. Vol 42 (2007). Page 624.
- [147] P. Lessing,. Mixed-cations oxide powders via polymeric precursors. *American Ceramic Society Bulletin*. Vol 68(1989). Page 1002
- [148] E. Leite , J. Varela, E. Longo, C. Paskocimas,. Influence of Polymerization on the Synthesis of SrTiO₃: Part II. Particle and Agglomerate Morphologies. *Ceramics International*. Vol 21 (1995). Page 153.
- [149] S. Qiu, H. Fan, X. Zheng,. Pb(Zr_{0.95}Ti_{0.05})O₃ powders synthesized by Pechini method: Effect of molecular weight of polyester on the phase and morphology. *Journal of Sol-Gel Science and Technology*. Vol 42 (2007). Page 21.
- [150] D.Popescu, F.Bozon-Verduraz,. Infrared studies on SnO₂ and Pd/SnO₂, *Catalysis Today*, Vol 70 (2001) Page 139.
- [151] M. Batzill, U. Diebold,. The surface and materials science of tin oxide. *Progress in Surface Science*. Vol 79 (2005). Page 47.

- [152] L. Abello, B. Bochu, A. Gaskov, S. Koudryavtseva, G. Lucazeau, M. Roumyantseva,. Structural Characterization of Nanocrystalline SnO₂ by X-Ray and Raman Spectroscopy. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol 135 (1998). Page 85.
- [153] G. Kozma, A. Kukovecz, Z. Konya,. Spectroscopic studies on the formation kinetics of SnO₂ nanoparticles synthesized in a planetary ball mill. *Journal of Molecular Structure*. Vol 834–836 (2007). Page 430.
- [154] J. Chen, J. Wang, F. Zhang, D. Yan, G. Zhang, R. Zhuo, P. Yan,. Structure and photoluminescence property of Eu-doped SnO₂ nanocrystalline powders fabricated by sol–gel calcination process. *Journal of Physics D: Applied Physics*. Vol 41 (2008). 105306 (5pp).
- [155] R. Wei, K. Du, X. Gong, Q. Chen, Z. Tang, J. You, L. Li, H. Yang,. Optical properties of carbon fiber/SnO₂ core-shell structure prepared by surface modification and precipitation process in aqueous solution. *Applied Surface Science*. Vol 255 (2009). Page 6464.
- [156] P. Manjula, L. Satyanarayana, Y. Swarnalatha, S. Manorama,. Raman and MASNMR studies to support the mechanism of low temperature hydrogen sensing by Pd doped mesoporous SnO₂. *Sensors and Actuators B: Chemical*. Vol 138 (2009). Page 28.
- [157] S. Music, G. Santana, G. Smit, V. Garg,. ⁵⁷Fe Mössbauer, FT-IR and TEM observations of oxide phases precipitated from concentrated Fe(NO₃)₃ solutions. *Croatica Chemica Acta*. Vol 72 (1999). Page 87.
- [158] Philadelphia, PA: Sadtler Laboratory Research,. The infrared spectra handbook of inorganic compounds, (1984). R. A. Nyquist and R. O. Kagel *Infrared Spectra of Inorganic Compounds*
- [159] J. Liu, M. Lu, P. Chai, L. Fu, Z. Wang, X. Cao, J. Meng,. The magnetic and structure properties of hydrothermal synthesized single-crystal Sn_{1-x}Fe_xO₂ nanograins. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol 317 (2007). Page 1.

- [160] J. Zhang, Lian Gao,. Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol 177 (2004). Page 1425.
- [161] Z. Deng, F. Tang, D. Chen, X. Meng, L. Cao, and B. Zou,. A Simple Solution Route to Single-Crystalline Sb₂O₃ Nanowires with Rectangular Cross Sections. *Journal of Physical Chemistry B*. Vol 110 (2006). Page 18225.
- [162] A. Punnoose, J. Hays, A. Thurber, M. H. Engelhard, R. K. Kukkadapu, C. Wang, V. Shutthanandan, and S. Thevuthasan,. Development of high-temperature ferromagnetism in SnO₂ and paramagnetism in SnO by Fe doping. *Physical Review B*. Vol 72 (2005). Page 054402.
- [163] H. Ávila, J.E. Rodríguez-Páez,. Solvent effects in the synthesis process of tin oxide. *Journal of Non-Crystalline Solids*. Vol 355 (2009). Page 885.
- [164] Y. Zhang, J. Tang, X. Hu,. Controllable synthesis and magnetic properties of pure hematite and maghemite nanocrystals from a molecular precursor. *Journal of Alloys and Compounds*. Vol 462 (2008). Page 24.
- [165] K. Nomura, C. A. Barrero, J. Sakuma, and M. Takeda,. Room-temperature ferromagnetism of sol-gel-synthesized Sn_{1-x}⁵⁷Fe_xO_{2-δ} powders. *Physical Review B*. Vol 75 (2007). Page 184411.
- [166] <http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.pHp>
- [167] K. Das, R. Adhikari, D. Karmakar, T.V. Chandrasekhar Rao, J. Ghtak,. Structure and Magnetism of Fe doped SnO₂ nanoparticles. *Physical Review B*. Vol 78 (2008). Page 024404.
- [168] <http://rruff.info/chem=Sb/display=default/R050654>.
- [169] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J. Morante a, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel,. Morphological analysis of nanocrystalline SnO₂ for gas sensor applications. *Sensors and Actuators B*. Vol 31 (1996). Page 1.

- [170] X. Mathew, J. Enriquez, C. Mejía, G. Contreras, M. Cortes, J. Toledo, J. Hays, A. Punnoose,. Structural modifications of SnO₂ due to the incorporation of Fe into the lattice. *Journal of Applied Physics*. Vol 100 (2006). Page 073907.
- [171] A. Bouaine, N. Brihi, G. Schmerber, C. Ulhaq-Bouillet, S. Colis, A. Dinia,. Structural, Optical, and Magnetic Properties of Co-doped SnO₂ Powders Synthesized by the Coprecipitation Technique. *Journal of Physical Chemistry C*. Vol 111 (2007). Page 2924.
- [172] O. Lupan, L. Chow, G. Chaic, A. Schulte, S. Park, H. Heinrich,. A rapid hydrothermal synthesis of rutile SnO₂ nanowires. *Materials Science and Engineering B*. Vol 157 (2009). Page 101
- [173] O. Lupan, L. Chow, G. Chai, H. Heinrich, S. Park, A. Schulte,. Growth of tetragonal SnO₂ microcubes and their characterization. *Journal of Crystal Growth*. Vol 311 (2008). Page 152.
- [174] F. Owens,. Ferromagnetic resonance observation of a phase transition in magnetic field-aligned. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. Vol 321 (2009). Page 2386.
- [175] Z. W. Chen, J. Lai, C. Shek,. Insights into microstructural evolution from nanocrystalline SnO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition. *Physical Review B*. Vol 70 (2004). Page 165314.
- [176] S. Gilliam, J. Jensen, A. Banerjee, D. Zeroka, S. Kirkby, C. Merrow,. A theoretical and experimental study of Sb₄O₆: vibrational analysis, infrared, and Raman spectra. *Spectrochimica Acta part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. Vol 60 (2004). Page 425.
- [177] C. Rodríguez, A. Cabrera, L. Errico, C Adán, F. Requejo, M. Weissmann, S. Stewart,. Local structure and magnetic behaviour of Fe-doped TiO₂ anatase nanoparticles: experiments and calculations. *Journal of Physics: Condensed Matter*. Vol 20 (2008). Page 135210.

- [178] William E. Vargas and Gunnar A. Niklasson,. Applicability conditions of the Kubelka-Munk theory. *Applied Optics*. Vol 36 (1997). Pages 5580-5586.
- [179] James H Nobbs. Kubelka—Munk,. Theory and the Prediction of Reflectance. Wiley. Vol 15 (1985). Pages 66–75
- [180] M.-M. Bagheri-Mohagheghi, N. Shahtahmasebi, M.R. Alinejad, A. Youssefi, M. Shokooch-Saremi,. The effect of the post-annealing temperature on the nano-structure and energy band gap of SnO₂ semiconducting oxide nano-particles synthesized by polymerizing–complexing sol–gel method. *Physics B*. Vol 403 (2008). Pages 2431–2437.
- [181] Manual de espectros Raman, Laboratoire des Sciences de la Terre ENS-Lyon, Francia. 2000-2002.
- [182] A. A. Sirenko, I. A. Akimov, J. R. Fox, A. M. Clark, Hong-Cheng Li, Weidong Si, and X. X. Xi. Observation of the First-Order Raman Scattering in SrTiO₃ Thin Films. *Physical Review Letters*. 1998. Vol 82, pages 4500-4503
- [183] Y. Kanzawa, M. Fujii, S. Hayashi, K. Yamamoto. Preparation and Raman study of B-doped Si microcrystals. *Materials Science and engineering*. Elsevier. A217/218 (1996) pages 155-158