

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN AGUSTÍN DE AREQUIPA**  
**FACULTAD CIENCIAS NATURALES Y FORMALES**  
**ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA**



**“CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE PELÍCULAS  
DELGADAS DE  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  OBTENIDAS POR PULVERIZACIÓN  
CATÓDICA (SPUTTERING) Y SU APLICACIÓN COMO SENSOR  
DE GLP”**

Tesis presentada por la Bachiller:

**Maria del Carmen Alvarez Solis**

Para optar el Título Profesional de:

**Licenciada en Física**

**Asesor:**

Dr. David Gregorio Pacheco Salazar

**Co-asesores:**

Dr. Fermín Fidel Herrera Aragón

Dr. Juan Carlos Romero Aquino

AREQUIPA – PERÚ  
2021

## FICHA CATALOGRÁFICA

**Maria del Carmen Alvarez Solis**

**“CRECIMIENTO Y CARACTERIZACIÓN DE  
PELÍCULAS DELGADAS DE  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  OBTENIDAS  
POR PULVERIZACIÓN CATÓDICA (SPUTTERING)  
Y SU APLICACIÓN COMO SENSOR DE GLP”**

Tesis presentada a la Facultad de Ciencias Naturales y Formales de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa para optar el Título Profesional de Licenciado en Física.

Asesor: Dr. David G. Pacheco Salazar

1. Películas delgadas 2. Pulverización catódica 3. Difracción de rayos X  
4. Espectroscopia electrónica de Barrido 5. Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis) 6. Propiedades Eléctricas y Magnéticas 7. Sensor de GLP

## **FICHA DE APROBACIÓN**

# **“Crecimiento y caracterización de películas delgadas de $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ obtenidas por pulverización catódica (Sputtering) y su aplicación como sensor de GLP”**

**Maria del Carmen Alvarez Solis**

Tesis presentada a la Escuela de Profesional de Física de la Facultad de Ciencias Naturales y Formales de la Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, para optar el Título Profesional de Licenciado en Física.

## **JURADO EXAMINADOR**

---

**Dr. Jorge Sabino Ayala Arenas (Presidente)**

---

**Mg. Amador Jorge Gonsalez Vasquez (Secretario)**

---

**Dr. David Gregorio Pacheco Salazar (Asesor)**

**Fecha de aprobación:** 15 de Enero de 2021

*A mi madre y hermana, Julia & Virginia, por el inmenso amor y paciencia, por el apoyo moral y mental, que estuvieron conmigo en los momentos más difíciles. A mis hijas Arianna y Valery por la fortaleza e inspiración para yo seguir adelante.*

## AGRADECIMIENTOS

*Un especial agradecimiento a mi asesor de tesis al Dr. David Gregorio Pacheco Salazar del Área de Películas Delgadas, por la asesoría, paciencia y ayuda en el progreso de este trabajo. Un enorme agradecimiento al Dr. Juan Carlos Romero Aquino, por su constante cooperación en el desarrollo de esta tesis.*

*Asimismo, quiero agradecer a la Universidad de Brasilia, al Instituto de Física, al Laboratorio del Dr. José A. Huamani Coaquira y al Dr. Fermín F. Herrera Aragón, por la cooperación en la realización de varias caracterizaciones de Difracción de Rayos X, Espectroscopia Uv-Vis, Microscopía Electrónica de Barrido, Espectroscopia Raman, Mediciones Eléctricas y Magnéticas realizadas a las películas delgadas. Al Dr. Jorlandio Francisco Félix por su colaboración en las medidas de Microscopía de Fuerza Atómica, igualmente reconocer su ayuda y aportes para realizar esta tesis.*

*A la Mg. Natalia Carolina Silva Gomes por proporcionarme los blancos metálicos ya confeccionados.*

*Además agradecer a mi familia por la paciencia y comprensión en todo instante, particularmente en los momentos más difíciles, a Junior por su ayuda incondicional y a Lucio.*

*Un agradecimiento a mis amigos del Área de Películas Delgadas por su ayuda en la realización y colaboración en esta tesis, en especial a la Mg. Yessy Bertha Guillen Baca, igualmente a Karla, Carlos, Antony, Cristel, Apuniano, Patricia, Carmen, Paulo, Lizz, Bill, y Sonia.*

*A la Sra. María del Pilar Fernández Cuadros, Secretaria de la Escuela Profesional de Física, por su apoyo en la documentación y trámites desde el inicio de mi carrera.*

*Por último, les doy las gracias a todas aquellas personas que aunque no hayan tenido que ver directamente con el trabajo realizado para esta tesis, me brindaron su confianza.*

*La imaginación es la cosa más maravillosa y  
asombrosamente poderosa que el humano  
tiene y puede empezar a utilizar.*

***Proctor Gallagher***

## RESUMEN

Se crecieron exitosamente películas delgadas y gruesas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ , con  $x=0.00$ ;  $0.01$ ;  $0.02$ ;  $0.03$ ;  $0.04$  y  $0.05$  por el método de pulverización catódica por corriente directa (*sputtering*). Las películas fueron depositadas durante 4 horas sobre sustratos de vidrio y silicio. El blanco metálico de Sn fue utilizada para el crecimiento de la película de  $\text{SnO}_2$  y los blancos metálicos de Sn/Fe fueron usadas para los crecimientos de las demás películas. Luego de crecidas, todas las películas fueron tratadas térmicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  en ambiente de aire por un periodo de 2 horas. La caracterización estructural por difracción de rayos-X, muestran una fase cristalina de tipo rutilo y una estructura tetragonal, sin evidencias de fases secundarias por la presencia del Fe. Por el método de Rietveld, se calcularon los parámetros de red y tamaño del cristalito, observándose que el tamaño del cristalito disminuye con el aumento de la concentración de Fe. Medidas ópticas obtenidas por Espectroscopia Ultravioleta Visible y aplicando el método de *Tauc*, mostraron que con el aumento de la concentración de Fe, el *gap* óptico tiende a aumentar. Medidas por Microscopía Electrónica de Barrido muestran un crecimiento de la películas delgadas en forma columnar. Con el mismo método, se determinó el grosor de las películas. Medidas de Microscopía de Fuerza Atómica, muestran superficies granulares con un ligero aumento de la rugosidad al variar la concentración de Fe. Las medidas eléctricas fueron realizadas para obtener la resistencia superficial. Los portadores de carga fueron obtenidos por medidas *Hall*. Se observó un cambio en el tipo de semiconductor con la presencia del Fe, es decir un cambio de tipo-n ( $\text{SnO}_2$ ) para tipo-p ( $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ), se continúa estudiando este efecto. Medidas magnéticas mostraron que a bajos campos magnéticos existe un comportamiento ferromagnéticos y a alto campo magnético un comportamiento diamagnético. Por último, se realizaron medidas de sensibilidad a la presencia del gas Licuado de Petroleo (GLP). La película de  $\text{SnO}_2$  muestran propiedades sensoras, cuando se varia la temperatura del sensor ( $80$  a  $300\text{ }^\circ\text{C}$ ). Medidas de sensibilidad a GLP a temperatura ambiente, muestra que para películas de  $\text{SnO}_2$ , la sensibilidad es del orden de  $\sim 1.01$  y para el  $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$  fue del orden de  $\sim 1.00$ . La repetibilidad de estas medidas también fueron realizadas durante ocho días consecutivos, obteniendo resultados muy cercanos, lo que indica que hubo deterioro en ambas películas durante los proceso de pruebas.

**PALABRAS CLAVES:** Películas delgadas, pulverización catódica, Difracción de rayos X, Espectroscopia electrónica de Barrido, Espectroscopia ultravioleta visible (UV-Vis), Sensor de GLP.

## ABSTRACT

Thin and thick films of  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ , with  $x = 0.00; 0.01; 0.02; 0.03; 0.04$  and  $0.05$ , were successfully grown by DC sputtering method. The films were deposited for 4 hours on glass and silicon substrates. Target Sn metallic was used for the growth of the  $\text{SnO}_2$  film and target of the Sn/Fe metallic was used for the growth of the other films. After the growth, all the films were heat treated at  $500^\circ\text{C}$  in an air environment for a period of 2 hours. The structural characterization by X-ray diffraction shows a rutile-type crystalline phase and a tetragonal structure, without evidence of secondary phases due to the presence of Fe. By the Rietveld method, the lattice parameters and crystallite size were calculated, observing that the size of the crystallite decreases with the increase in the Fe concentration. Optical measurements obtained by Visible Ultraviolet Spectroscopy and applying the *Tauc* method, showed that with the increase in the Fe concentration, the optical gap also increases.

Measured by Scanning Electron Microscopy show a growth of thin films in columnar form. With the same method, the thickness of the films was determined. Atomic Force Microscopy measurements show granular surfaces with a slight increase in roughness when varying the Fe concentration. Electrical measurements were carried out to obtain surface resistance. Charge carriers were obtained by *Hall* measurements. A change in the type of semiconductor was observed with the presence of Fe, that is, a change from type-n ( $\text{SnO}_2$ ) to type-p ( $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ ), this effect is still being studied.

Magnetic measurements showed that at low magnetic fields, there is a ferromagnetic behavior and at a high magnetic field, there is a diamagnetic behavior. Finally, sensitivity measurements were made to the presence of Liquefied Petroleum Gas (LPG). The  $\text{SnO}_2$  film shows sensing properties, when the sensor temperature is varied (from  $80$  to  $300^\circ\text{C}$ ). Sensitivity measurements to LPG at room temperature, shows that for  $\text{SnO}_2$  films, the sensitivity is of the order of  $\sim 1.01$  and for  $\text{Sn}_{0.99}\text{Fe}_{0.01}\text{O}_2$  it was of the order of  $\sim 1.00$ . The repeatability of these measurements were also performed for eight consecutive days, obtaining very close results, which indicates that there was deterioration in both films during the testing process.

**KEYWORDS:** Thin films, sputtering, X-ray diffraction, Scanning electron spectroscopy, Ultraviolet visible (UV-Vis) spectroscopy, PLG sensor.



**INDICE**

<i>RESUMEN</i> .....	<i>vii</i>
<i>ABSTRACT</i> .....	<i>viii</i>
<i>LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS</i> .....	<i>xiv</i>
<i>CAPÍTULO 1</i> .....	<i>1</i>
<i>INTRODUCCIÓN</i> .....	<i>1</i>
<i>CAPÍTULO 2</i> .....	<i>3</i>
<i>FUNDAMENTOS TEÓRICOS</i> .....	<i>3</i>
2.1. ESTRUCTURA CRISTALINA .....	<i>3</i>
2.2. ESTRUCTURA CRISTALINA DE SnO <sub>2</sub> .....	<i>8</i>
2.3. DEFECTOS DE LA MATRIZ SnO <sub>2</sub> .....	<i>10</i>
2.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X .....	<i>15</i>
2.5. MÉTODO DE RIETVELD .....	<i>16</i>
2.6. ESPECTROSCOPIA ULTRAVISIBILE (UV-Vis) .....	<i>18</i>
2.7. MECANISMOS DE DETECCIÓN DE GASES .....	<i>20</i>
2.8. TÉCNICA DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA .....	<i>22</i>
<i>CAPÍTULO 3</i> .....	<i>24</i>
<i>MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES</i> .....	<i>24</i>
3.1. UTILIZACIÓN DEL BLANCO METÁLICO DE Sn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub> .....	<i>24</i>
3.2. PREPARACIÓN DE SUSTRATOS .....	<i>25</i>
3.3. EQUIPO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA DC .....	<i>25</i>
3.4. CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE Sn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub> .....	<i>28</i>
3.5. TRATAMIENTO TÉRMICO .....	<i>29</i>
3.6. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS PARA LAS MEDIDAS ELÉCTRICAS .....	<i>30</i>
3.7. MEDIDAS DE SENSIBILIDAD .....	<i>31</i>
<i>CAPÍTULO 4</i> .....	<i>33</i>
<i>TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN</i> .....	<i>33</i>
4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX).....	<i>33</i>
4.2 ABSORCIÓN EN EL ULTRAVIOLETA VISÍBLE (UV-Vis).....	<i>34</i>
4.3 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB).....	<i>34</i>
4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.....	<i>35</i>
4.5 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (MFA) .....	<i>36</i>
4.6 MEDIDAS DE MAGNETOMETRIA POR SQUID.....	<i>36</i>
4.7 MEDIDAS DE RESISTIVIDAD EN FUNCIÓN DEL CAMPO MAGNÉTICO.....	<i>37</i>
4.8 MEDIDAS DE SENSIBILIDAD .....	<i>38</i>
<i>CAPÍTULO 5</i> .....	<i>39</i>
<i>RESULTADO EXPERIMENTAL Y DISCUSIONES</i> .....	<i>39</i>
5.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DE Sn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub> .....	<i>39</i>

5.2	CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis).....	43
5.3	CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	44
5.4	CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (MFA) .....	46
5.5	MEDIDAS ELÉCTRICAS (Van der PAUW).....	49
5.6	MEDICIONES MAGNÉTICAS .....	52
5.7	PRUEBAS SENSORIALES EN GLP .....	54
<i>CAPÍTULO 6 .....</i>		<i>59</i>
<i>CONCLUSIONES .....</i>		<i>59</i>
<i>BIBLIOGRAFIA .....</i>		<i>60</i>
APÉNDICE A .....		66
CARACTERIZACIÓN VIBRACIONAL POR ESPECTROSCOPIA RAMAN .....		66
APÉNDICE B .....		69
PRESENTACION DE POSTER - CONFERENCIA INTERNACIONAL 2020 .....		69
APÉNDICE C .....		70
CERTIFICACION DEL POSTER - CONFERENCIA INTERNACIONAL 2020.....		70
APÉNDICE D.....		71
PREMIACIÓN AL MEJOR POSTER - CONFERENCIA INTERNACIONAL 2020 .....		71
APÉNDICE E: .....		72
REDACCION DE ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN .....		72

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Red espacial y base de una estructura cristalina[18].	5
Figura 2. Parámetros de la célula unitaria [20].	6
Figura 3. Cristales de casiterita incrustada en rocas de pegmatita [24].	9
Figura 4. (a) Célula unitaria de la estructura del SnO <sub>2</sub> con la descripción de sus respectivos parámetros de redes <i>a</i> , <i>b</i> y <i>c</i> [25] . (b) Se observa los octaedros a partir del enlace de 1 átomo de Sn y 6 átomos de O[26]	10
Figura 5. Esquema representativo del cristal de SnO <sub>2</sub> , muestra los sitios en donde los defectos son introducidos en la estructura cristalina[32].	11
Figura 6. Configuración estructural de la vacancia de oxígeno en el SnO <sub>2</sub> , mostrando las posiciones de los átomos: (a) Esquema inicial, posición ideal del cristal de SnO <sub>2</sub> . (b) Después de la relajación total del centro VO <sub>2</sub> +[32].	12
Figura 7. Configuración estructural de la vacancia de estaño (V <sub>Sn</sub> ) en la matriz de SnO <sub>2</sub> mostrando las posiciones de los átomos: (a) Posición atómica cristalina ideal. (b) Después de la relajación total de las posiciones atómicas hacia el centro VS <sub>n</sub> 4 –.	13
Figura 8. Esquema de la deducción de la <i>ley de Bragg</i> [39].	15
Figura 9. Tipos de transiciones electrónicas que ocurren en los semiconductores. a) Transición indirecta o band gap indirecto, b) Transición directa o band gap directo.	19
Figura 10. Mecanismo de detección de un gas reductor [56].	21
Figura 11. Representación de pulverización catódica: (a) Esquema físico y (b) Sistema de deposición.	23
Figura 12. Blancos metálicos de Sn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (con x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04 y 0.05).	24
Figura 13. (a) Sustratos de vidrio y silicio usados para el crecimiento de las películas. (b) Posiciones de los sustratos de vidrio y silicio en el electrodo (ánodo).	25
Figura 14. Sistema de Vacío, Marca Balzer.	26
Figura 15. Elementos del equipo de la cámara de vacío para el crecimiento de películas.	26
Figura 16. Posición del sustrato y blanco metálico en el crecimiento de las películas.	27
Figura 17. Procedimiento para el crecimiento de las películas delgadas y/o gruesas de SnO <sub>2</sub> dopadas con Fe.	28
Figura 18. (a) Películas delgadas de SnO <sub>2</sub> dopado con Fe crecidas por 4 horas sobre sustrato de vidrio y silicio. (b) Horno cerámico, utilizado para tratamientos térmicos.	29
Figura 19. (a) Películas delgadas y/o gruesas antes del tratamiento térmico. (b) Después del tratamiento térmico.	29
Figura 20. Configuración eléctrica de Van de Pauw.	30
Figura 21. (a) Se muestra la película delgada con cuatro puntos finos de contacto para las medidas eléctricas. (b) Se observa el soporte electrónico y en el centro es colocada la película delgada con cuatro puntos de tinta de plata en puntos equidistante y (c) En las esquinas del soporte la soldadura de estaño y los puntos en los vértices están unidos con hilos de cobre.	31
Figura 22. Esquema del equipo de sensibilidad.	32
Figura 23. Difractómetro de Rayos-X, marca Rigaku-miniflex 300/600.	33
Figura 24. (a) Espectrofotómetro ultravioleta visible (UV-Vis). (b) Controlador del espectrómetro. .	34
Figura 25. (a) Equipo de Microscopia Electrónica de Barredura (MEB). (B) Soporte para colocar las muestras. (c) Controlador del equipo de MEB.	35
Figura 26. (a) Espectrómetro Raman. (b) Recolector de resultados.	35
Figura 27. (a) Microscopio de fuerza atómico (MFA). (b) Controlador del equipo de MFA.	36
Figura 28. (a) Magnetómetro SQUID Quantum Design MPMS 3[61]. (b) Señal paramagnético.	36

Figura 29. (a) Equipo utilizado para las medidas eléctricas. (b) Electroimán. (c) Ilustración del campo magnético atravesando en forma perpendicular a la película delgada. ....	37
Figura 30. (a) Muestra 4 posiciones para ser colocada la muestra, el cable azul es el portamuestra. (b) Equipo para medir la sensibilidad de las películas. ....	38
Figura 31. (a) Patrones de difracción de rayos-X para las películas tratadas térmicamente depositadas en diferentes concentraciones (con $x=0.00$ a $x=0.05$ ). En la parte inferior, se incluye dos patrones DRX para la película recién crecida depositada con ( $x=0.00$ y $x=0.05$ ) para una comparación. (b) Muestra la ampliación del plano [110]. (c) Refinamiento de Rietveld del patrón DRX para la película recocida de $x=0.05$ . Aquí los puntos negros representan los datos experimentales, mientras que la línea roja continua es la calculada y la línea inferior azul es la diferencia entre los datos experimentales y calculados.....	40
Figura 32. (a) y (b) Parámetros de red “ $a$ ” and “ $c$ ” en función de la concentración de Fe. (c) Evolución de volumen “ $V$ ” en función de la concentración de Fe. (d) Tamaño de grano en función de la concentración de Fe. ....	42
Figura 33. (a) $(F(R) \times hv)^2$ en función de la energía del fotón $hv$ para las películas no dopado y dopado con hierro. Se utilizó para determinar la banda prohibida óptica. Los correspondientes espectros de reflectancia vs. longitud de onda se muestran en el mismo cuadro interno. (b) Brecha de la banda óptica en función de la concentración de dopaje. Las líneas discontinuas en la figura son guiadas para el ojo.....	43
Figura 34. Microimágenes realizadas por Microscopia Electrónica de Barredura (MEB) para las películas de $Sn_{0.97}Fe_{0.03}O_2$ depositados en tiempo diferentes (a) 0.5 h, (b) 2h y (c) 4 h.....	44
Figura 35. Microimágenes de MEB en un plano de sección transversal de las películas de $Sn_{1-x}Fe_xO_2$ . (a) Para $x=0.00$ depositado por 4 horas y para las películas con $x=0.03$ depositadas en tiempos diferentes de (b) 0.5h, (c) 1h, (d) 2h, (e) 3h y (f) 4 h. ....	45
Figura 36. Dependencia del espesor con el tiempo de deposición.....	46
Figura 37. Imágenes de la topografía bidimensional de las películas de $Sn_{1-x}Fe_xO_2$ (con $x=0.00$ a $x=0.05$ ) con tiempo de deposición de 4horas. ....	47
Figura 38. Imágenes de la topografía de las películas de $Sn_{1-x}Fe_xO_2$ (con $x=0.00$ a $x=0.05$ ) depositados todos por 4h. Vista bidimensional (lado izquierdo) y vista tridimensional (lado derecho) .48	
Figura 39. Medidas de $V(I)$ aplicada a la película $Sn_{0.95}Fe_{0.05}O_2$ depositados por 4 horas.....	49
Figura 40. Portadores de carga en función de la concentración de Fe para las películas de $Sn_{1-x}Fe_xO_2$ (con $x=0.00$ a $x=0.05$ ).....	50
Figura 41. Resistencia superficial en función de la concentración de Fe. ....	51
Figura 42. (a) Magnetización ( $M$ ) en función del campo magnético aplicado ( $H$ ) a una temperatura de 300K para las películas de $Sn_{1-x}Fe_xO_2$ (con $x=0.00$ a $x=0.05$ ) en un campos de $-10 \leq H \leq 10$ kOe. (b) Se observa el grafico $M(H)$ para campos de $-2 \leq H \leq 2$ kOe. ....	53
Figura 43. Respuesta de la resistencia eléctrica de las películas de $SnO_2$ depositados por 4 h. Las pruebas de sensibilidad de la película de $SnO_2$ fue realizada en diferentes temperaturas: (a) 80 °C, (b) 192°C, (c) 205 °C y (d) 300 °C todas en flujo de GLP. La flecha roja muestra la entrada de GLP. ....	55
Figura 44. Sensibilidad en la película de $SnO_2$ en flujo de GLP a diferentes temperaturas 80, 192, 205 y 300 °C.....	56
Figura 45. (a) Respuesta de la resistencia eléctrica de la película de $SnO_2$ en función del tiempo y (b) un seguimiento de la sensibilidad media durante ocho días consecutivos. (c) Respuesta de la resistencia eléctrica de la película con $x=0.01$ de Fe en función del tiempo y (d) un seguimiento de la sensibilidad media durante siete días. Para ambas pruebas sensoriales se realizo en presencia del GLP. ....	57

**LISTA DE TABLAS**

Tabla 1. Sistemas cristalinos que surgen de las combinaciones posibles de los parámetros de redes [17].....4

Tabla 2. Combinación de los siete sistemas cristalinos y redes de Bravais correspondientes a las posibles disposiciones de los átomos en las células unitarias [20]. .....7

Tabla 3. Los 14 tipos de red en tres dimensiones. ....8

Tabla 4. Coordenadas de las posiciones P1 a P10 en función de los parámetros de redes a y c de la célula unitaria y el parámetro interno u [32]. .....12

Tabla 5. Lista de los parámetros obtenidos del refinamiento de Rietveld de los datos de DRX para las películas de SnO<sub>2</sub> dopado con Fe tratadas térmicamente. ....41

Tabla 6. Parámetro de rugosidad calculados para una área de ~100 μm<sup>2</sup> de las películas.....49

Tabla 7. Los resultados de las medidas eléctrica de las películas de Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> todas crecidas por 4 h.....52

**LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS**

°	Grados
μm	Micrómetro
Ω	Ohmio
A	Amperio
θ	Teta (ángulo)
β	Ancho total de media altura del pico de DRX
<i>a, c, u</i>	Parametros de red del SnO <sub>2</sub>
<i>Kα, Kβ</i>	Radiaciones en experimento de difracción de rayos-X
<i>D</i>	Diámetro medio
<i>r</i>	Radio de la nanopartícula
<i>M<sup>n+</sup></i>	Íon de metal M con valencia n <sup>+</sup>
°/min	Grados por minuto
A/m	Amperio por metro
cc/min	Centímetros cúbicos por minuto
cm	Centímetros
cm <sup>3</sup>	Centímetro cúbico
h	Hora
cm <sup>-1</sup>	centímetro elevado a la menos uno
m	Metro
°C	Grados Celsius o centígrados
DRX	Difracción de rayos-X
emu/cm <sup>2</sup>	Unidad eletromagnética por centímetro cuadrado
eV	Electronvoltio
g/mol	Gramo por mol
J	Joule
V <sub>o</sub>	Vacancia de oxígeno
K	Grados kelvin
KHz	Kilo hertz
KOe	Kilo-oersted

## LISTA DE ABREVIATURAS Y SIGLAS

---

kV	Kilovoltio
mA	Miliamperios
mbar	Milibar
Å	Ángstrom
Mm	Microscópio
mV	Milivoltio
nm	Nanómetro
Oe	Oersted
$\mu_B$	Magnéton de Bohr
s	Segundo
mW	Milivatios
<i>T</i>	Teslas
T	Temperatura
x	Contenido de Fe en la matriz SnO <sub>2</sub>
v	Voltio
E <sub>g</sub>	Banda prohibida o gap de energia
$\lambda$	Longitud de onda
u.a.	Unidades arbitrarias
M(H)	Magnetización en función del campo magnético H
UV-VIS	Espectroscopia ultravioleta - visible
MEB	Microscópio electrónico de barrido
MFA	Microscopia de fuerza atómica
SQUID	Superconductor Quantum Interference Device
V	Volt
W	Watt
Pa	Pascal
g	Gramo
ppm	Partes por millón
E <sub>g</sub> , A <sub>1g</sub> , B <sub>2g</sub> y E <sub>u</sub>	Modos vibracionales
GLP	Gas licuado de petróleo
S	Sensibilidad de las películas

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

Desde la llegada de los sensores de gases a base de óxidos semiconductores, los esfuerzos de investigación se han centrado en la aplicación de la detección de diferentes tipos de gases [1, 2]. Estos sensores de gas presentan un gran impacto para diversas aplicaciones, como en la industria automotriz, la industria petrolera y aplicaciones domésticas. Actualmente, las demandas de detección y monitorización de sensores de gases tóxicos o inflamables que funcionan a menor temperatura, viene en aumento debido a su bajo costo de fabricación [3]. En consecuencia, los esfuerzos de investigación se han fortalecido en todo el mundo para desarrollar sensores para gases inflamables [4], como el gas licuado de petróleo (GLP) que es altamente inflamable y comúnmente usado en hogares, automóviles e industrias. Dado que es potencialmente explosivo, es necesario desarrollar sensores económicos para evitar posibles accidentes que podrían llevar a pérdidas humanas y materiales [5]. Cabe resaltar que las fugas de gas GLP y los peligros asociados con la liberación de este gas en la naturaleza han llevado a una creciente preocupación en el mundo relacionada con la contaminación del aire, especialmente el metano (principal componente del GLP), que es uno de los principales gases de efecto invernadero, lo que contribuye significativamente al calentamiento global y cambios climáticos atmosféricos [6]. En los últimos años, las películas delgadas de SnO<sub>2</sub> con y sin dopantes se han vuelto cada vez más populares para la detección de gas debido a su facilidad de fabricación y sensibilidad [7]. Sin embargo, el desarrollo de este material sufre el problema de la alta temperatura de trabajo [8]. La sensibilidad del material se puede mejorar aumentando las áreas superficiales a fin de proporcionar más sitios de superficie disponibles para ser adsorbido más oxígeno e interactúe con los gases que circulan. Su resistencia eléctrica depende de las vacancias de oxígeno en la red y los gases adsorbidos en la superficie o en los límites de los granos [9]. Existen varias técnicas para hacer crecer películas delgadas y/o gruesas de estaño sin dopar y dopado, como sol-gel [10], evaporación térmica [11], pirolisis por pulverización [12], pulverización catódica [13] y deposición química en fase de vapor (CVD) [14]. Entre estas



## INTRODUCCIÓN

---

diversas técnicas de deposición, la calidad y propiedades de las películas depositadas dependen principalmente de los parámetros del proceso como: la temperatura del sustrato, limpieza del sustrato, distancia del sustrato – blanco metálico, presión, recocido posterior, espesor de la película, morfológicas superficial, tamaño de grano, etc [15].

Este trabajo tiene como objetivo crecer y caracterizar películas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ , obtenidas por pulverización catódica, la aplicación será para desarrollar sensores para la detección de GLP, donde estos sensores trabajaran a la temperatura ambiente lo que bajaría enormemente su precio de fabricación.

## CAPÍTULO 2

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS

#### 2.1. ESTRUCTURA CRISTALINA

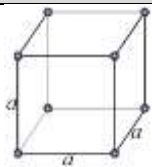


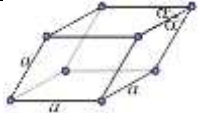
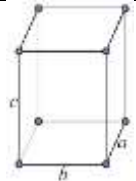
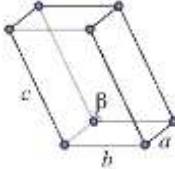
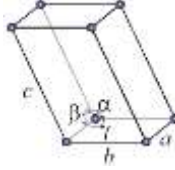
Los metales como todos los elementos químicos, están conformados por átomos. Para muchos propósitos es útil y válido considerar a los átomos como esferas rígidas. En los materiales en estado líquido, los átomos se encuentran en movimiento aleatorio, no guardan posiciones fijas. Cuando los materiales se solidifican al ser enfriados, el movimiento aleatorio atómico cesa. En estado sólido los átomos pueden adquirir un ordenamiento definido tridimensional, por eso se dice que tiene una estructura cristalina (cristales). Pero cuando algunos materiales no presentan ordenamiento al ser solidificado, su estructura es desordenada, se dice que son amorfos. Todos los metales forman cristales en estado sólido. De los materiales amorfos el vidrio es el ejemplo clásico. Algunos materiales pueden ser amorfos o cristalinos, según como son enfriados. En un metal sólido, estas esferas o átomos se agrupan en el espacio en arreglos regulares, ordenados, repetitivos [16].

Asimismo, un cristal es un tipo de sólido de estructura regular. Este patrón consiste en un arreglo periódico, denominado estructura cristalina. Una forma de representar esto es mediante una red. Cada nudo de esta red cristalina tiene exactamente el mismo número y arreglo de nudos vecinos. Esta propiedad es la que genera el orden macroscópico característico del cristal. Al mismo tiempo hace posible dividir la red en unidades menores, bloques de construcción repetitivos que al agruparse en tres dimensiones reproduce la estructura completa del cristal. Esta unidad repetitiva se llama “célula unitaria”. La célula unitaria puede describirse por la longitud de sus lados y los ángulos entre los mismos. Podrían imaginarse células unitarias de una enorme variedad de formas. Sin embargo, sólo algunos de estos arreglos son capaces de encajar o rellenar el espacio tridimensional por completo[17].

De hecho, existen sólo siete disposiciones de la célula unitaria (ver Tabla 1). Estas células

unitarias características se les denomina como sistemas cristalinos y los cristales son clasificados en base a ellos[17].

Tabla 1. Sistemas cristalinos que surgen de las combinaciones posibles de los parámetros de redes [17].

Sistema cristalino	Relación axial	Ángulos interaxiales	Geometría de la célula unitaria
Cúbico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Hexagonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$	
Tetragonal	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Romboédrico	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$	
Ortorrómbico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	
Monoclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	
Triclínico	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	

Estos conjuntos definidos de elementos de simetría que corresponden con los siete modelos

posibles de relaciones axiales tal como se describe, también se conoce como los siete sistemas cristalinos (ver Figura 1) y por conjunto de elementos de simetría. En la Figura 1 se puede observar que las relaciones tienen carácter de restricción: ( $=$ ) tiene que ser equivalente, ( $\neq$ ) no necesita ser equivalente por simetría. Otra característica es que tienen que pertenecer al mismo sistema los cristales que admiten la elección del mismo tipo de parámetros cristalográficos. Además cada sistema se caracteriza por la existencia de determinados elementos de simetría [18].

Por otro lado, un sólido común contiene un orden grandeza de  $10^{23}$  átomos/cm<sup>3</sup>. Para comunicar los arreglos espaciales de los átomos en un cristal, está claro que no es necesario especificar la posición de cada átomo. Es necesario definir red y base:

- **Red:** Es una colección de puntos llamados puntos de red, los cuales se arreglan en un patrón periódico de tal manera que los entornos de cada punto en la red sean idénticos.
- **Base:** Es un grupo de uno o más átomos localizados en una manera particular respecto uno de otro y asociados con cada punto de red.

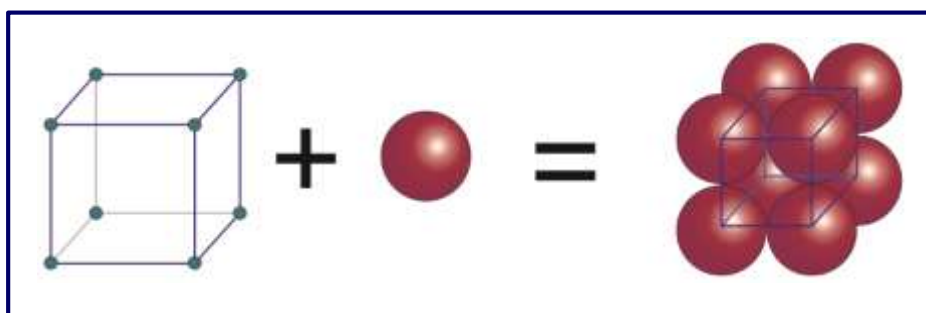


Figura 1. Red espacial y base de una estructura cristalina[18].

La base debe contener al menos un átomo, pero puede contener muchos átomos de uno o más tipos. Se obtiene una estructura cristalina colocando los átomos de la base en cada punto de red (estructura cristalina = red + base) (ver Figura 1). Existen cinco maneras distintas de arreglar los puntos en dos dimensiones para que cada punto tenga entornos idénticos. A estos arreglos tridimensionales únicos de puntos de red se les conoce como **redes de Bravais** nombrado en honor de *Auguste Bravais* (1811-1863) [19].

### 2.1.1 DESCRIPCIÓN DE LAS REDES DE BRAVAIS

Un cristal es un sólido ordenado en tres dimensiones donde el orden del cristal se debe al ordenamiento de una unidad fundamental con una geometría básica, denominada célula unitaria, que se repite y cuyo empaquetamiento define la simetría del cristal. Para definir las características externas de un cristal se emplean las coordenadas geométricas. Los ejes de referencia  $x$ ,  $y$ ,  $z$  son denominados ejes cristalográficos. Estas unidades tienen asociados parámetros de la célula y/o parámetros cristalográficos, que son las longitudes  $a$ ,  $b$ ,  $c$  y los ángulos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  que forman la célula y coinciden con los ejes cristalográficos  $x$ ,  $y$ ,  $z$  (ver Figura 2).

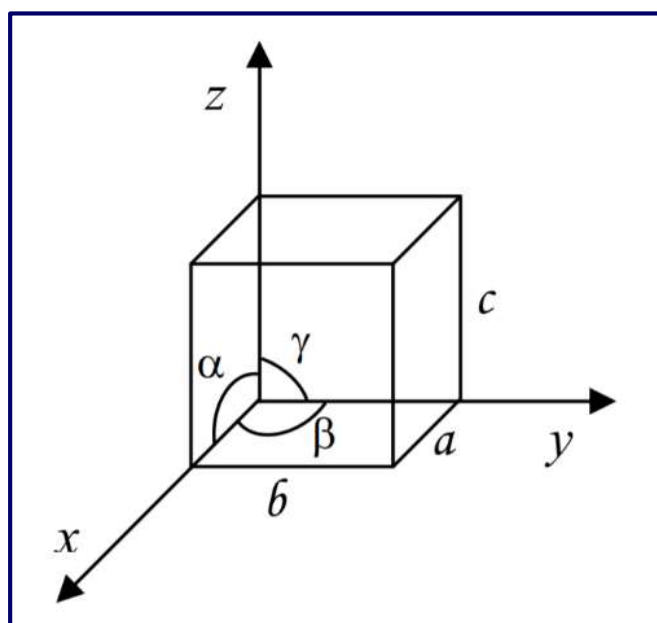
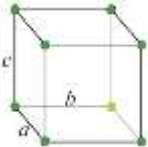
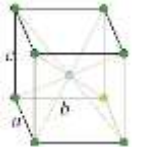
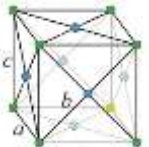
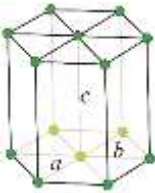
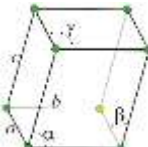
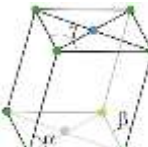
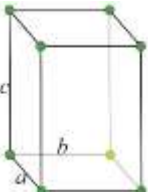
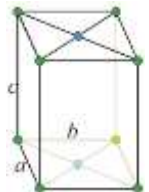
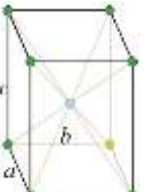
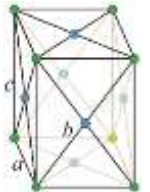
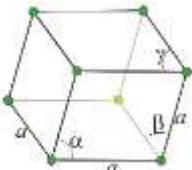
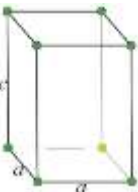
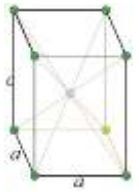
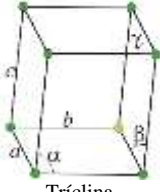


Figura 2. Parámetros de la célula unitaria [20].

Los cristales pueden clasificarse, en función de los ejes de rotación e inversión que poseen, en siete sistemas cristalinos o sistemas de ejes cristalográfico. Cada sistema cristalino, poseerá entidades imaginarias, formadas por un átomo o un grupo de átomos denominadas puntos reticulares. Sólo existen 14 posibilidades, conocidas como redes de Bravais, para distribuir los puntos reticulares en el sistema cristalino y que presente en las diversas posiciones el mismo entorno (ver Tabla 2). Se muestran los sistemas cristalinos, con las diversas redes de Bravais posibles [20].

Tabla 2. Combinación de los siete sistemas cristalinos y redes de Bravais correspondientes a las posibles disposiciones de los átomos en las células unitarias [20].

Sistema Cristalino	Redes de Bravais			
Cúbico				
	Simple	Centrada en el cuerpo	Centrada en las caras	
				
Hexagonal	Hexagonal			
Monoclínico				
	Simple	Centrada en las bases		
Ortorrómbico				
	Simple	Centrada en las bases	Centrada en el cuerpo	Centrada en las caras
				
	Romboédrico	Romboédrica		
Tetragonal				
	Simple	Centrada		
Triclínico				
	Triclina			

Asimismo, los grupos de simetría puntuales de tres dimensiones exigen los cuatro diferentes tipos de redes relacionados (ver Tabla 3). Todas ellas se han agrupado por conveniencia en sistemas clasificados de acuerdo con siete tipos de células, que son triclínica, monoclínica, ortorrómbica, tetragonal, cúbica, trigonal y hexagonal. La división en sistemas se expresa en función de la relación axial que describen las células [21].

Tabla 3. Los 14 tipos de red en tres dimensiones.

Sistema	Numero de redes	Restricciones sobre los ejes y angulos de la celda convencional
Triclínico	1	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 / \alpha \neq \beta \neq \gamma$
Monoclínico	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 / \alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$
Ortorrómbico	4	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 / \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Tetragonal	2	$a_1 \neq a_2 \neq a_3 / \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Cúbico	3	$a_1 = a_2 = a_3 / \alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	1	$a_1 = a_2 = a_3 / \alpha = \beta = \gamma < 120^\circ \neq 90^\circ$
Hexagonal	1	$a_1 = a_2 \neq a_3 / \alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$

De acuerdo a su naturaleza los cuerpos pueden ser amorfos o cristalinos. En los cuerpos amorfos el paso del estado líquido a sólido es gradual. Por ejemplo el vidrio sólido, si se calienta va ablandándose y pasa poco a poco al estado líquido. La transición inversa será completamente suave, el vidrio líquido en la medida que baja la temperatura se va haciendo cada vez más espeso hasta que finalmente se “solidifica”[22].

## 2.2. ESTRUCTURA CRISTALINA DE SnO<sub>2</sub>

El nombre dado al dióxido de estaño SnO<sub>2</sub>, proviene del griego *kassiteros* que significa casiterita. Es un mineral típico de las pegmatitas, esto significa que se asocia a la cristalización granítica. En los granitos neumatólicos y pegmatitas, la casiterita normalmente se encuentra acompañada de wolframita, scheelita y arsenopirita[23]. 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 (ver Figura 3). Este material es duro, denso, frágil y químicamente estable ante la inserción de ácidos. Aparece en cristales gruesos, prismáticos, normalmente en mezclas pertenecientes al sistema tetragonal con variantes ditetragonales y bipiramidales[24].

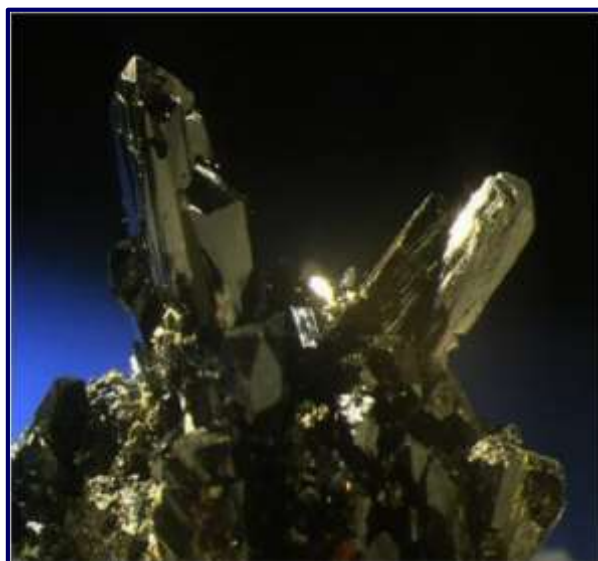


Figura 3. Cristales de casiterita incrustada en rocas de pegmatita [24].

El  $\text{SnO}_2$  como material puro, es un semiconductor transparente tipo  $n$  y debido a las vacancias de oxígeno, presenta gran estabilidad térmica, química y mecánica. Además cuenta con una fase estable con una estructura cristalina tetragonal, perteneciente al grupo rutilo (ver Figura 4). Esta estructura cristalina contiene átomos metálicos en coordinación octaédrica y oxígeno en coordinación planar, es decir se caracteriza por tener un número de coordinación 6:3 para catión y anión, respectivamente (octaedro y triángulo), cada átomo de estaño está enlazado a seis átomos de oxígeno en los vértices de un octaedro y donde cada átomo de oxígeno está rodeado por tres átomos de estaño en las esquinas como vecinos más próximos y situados en los vértices de un triángulo equilátero[24]. Asimismo, el  $\text{SnO}_2$  es un semiconductor de conductividad tipo  $n$  con un amplio *gap* de energía ( $E_g \approx 3.65 \text{ eV}$ ) [27].

Por otro lado, su célula primitiva es clasificada en el grupo espacial  $D_{4h}^{14}$  y está formada por una estructura rutilo con:  $(a,0,0)$ ;  $(0,b,0)$  e  $(0,0,c)$  siendo los vectores con sus parámetros de redes  $a=b=4.737 \text{ \AA}$ ,  $c=3.186 \text{ \AA}$ , con una relación de  $c/a=0.673$ [28].

Cabe resaltar que un cristal real no puede considerarse como una red cristalina perfecta sin imperfecciones como pueden ser impurezas, dislocaciones de planos, defectos puntuales como vacancias, átomos en los intersticios, daños por la radiación entre otros[29].



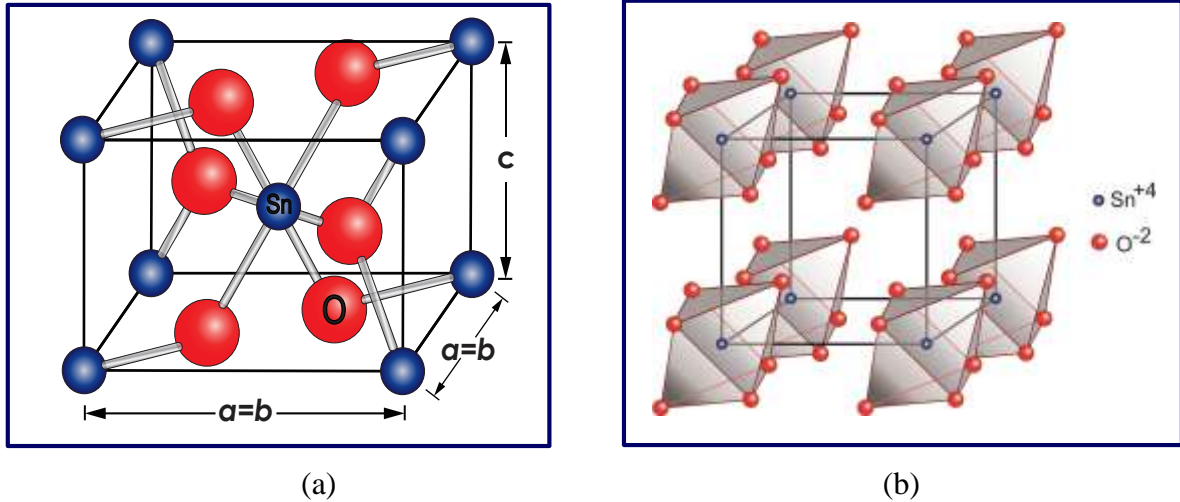


Figura 4. (a) Célula unitaria de la estructura del SnO<sub>2</sub> con la descripción de sus respectivos parámetros de redes  $a$ ,  $b$  y  $c$ [25]. (b) Se observa los octaedros a partir del enlace de 1 átomo de Sn y 6 átomos de O[26]

### 2.3. DEFECTOS DE LA MATRIZ SnO<sub>2</sub>

Las propiedades físico-químicas de los óxidos dependen significativamente de la naturaleza y composición estequiométrica de átomos extraños incrustados en su red cristalina. Siendo así, que el dopaje acompañado de la aparición de una segunda fase que promueve una mejora en la estabilidad térmica de los óxidos metálicos[30]. El SnO<sub>2</sub> presenta aplicaciones en diversas áreas debido a la formación de defectos puntuales intrínsecos tales como; vacancias de oxígeno, estaño intersticial o extrínseco (impurezas o dopantes), que actúan como donadores o aceptores de electrones para SnO<sub>2</sub>. A continuación mostraremos la ecuaciones de defectos[26].



Electrónicamente, los semiconductores se caracterizan por tener la banda de conducción (BC) vacía en cero absoluto, mientras que la banda de valencia (BV) está llena de electrones. Entre estas bandas hay un espaciado llamado *Banda prohibida* o *Brecha de banda*[31]. La presencia de algún defecto en la muestra de SnO<sub>2</sub> ha sido atribuida, tanto teóricamente como experimentalmente, considerando la bivalencia de los iones de estaño (Sn<sup>2+</sup> y Sn<sup>4+</sup>) dándole al cristal una estequiometría natural que es responsable de creación de imperfecciones en el cristal[32]. Se encuentra comúnmente en óxidos semiconductores (SnO<sub>2</sub>, ZnO, In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, entre

otros) defectos puntuales en la red cristalina, que individualizan las propiedades intrínsecas de estos materiales[33]. Los cristales como el óxido de estaño a menudo introducirá muchos defectos intrínsecos en la preparación de las muestras, estos defectos estructurales pueden ser vacantes de oxígeno ( $V_O$ ), vacantes de estaño ( $V_{Sn}$ ), estaño intersticial ( $Sn_i$ ), oxígeno intersticial ( $O_i$ ) entre otros. Estos defectos crean niveles superficiales o profundos dentro de la banda prohibida del semiconductor[34].

Según *Borges et. al.* hace un estudio de las posiciones de los defectos en la estructura cristalina del  $SnO_2$ , donde los átomos de oxígeno y/o estaño fueron retirados, sustituidos o introducido en la matriz cristalina del  $SnO_2$ , didácticamente son enumerados de P1 a P10 como se puede observar en la Figura 5 [32].

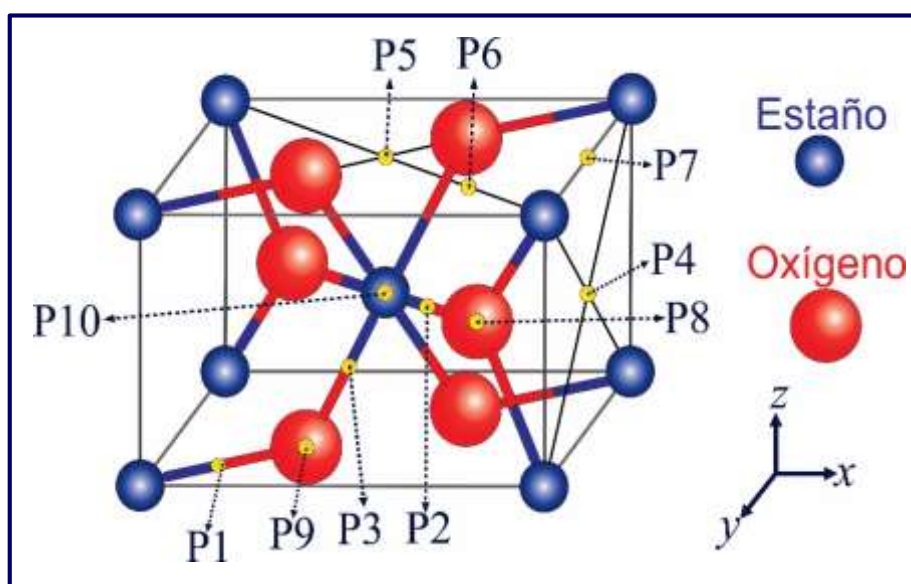


Figura 5. Esquema representativo del cristal de  $SnO_2$ , muestra los sitios en donde los defectos son introducidos en la estructura cristalina[32].

Por simetría, es posible verificar que algunas posiciones son equivalentes, como las indicadas por los pares simétricos de P1-P2 y P4-P7, quedando solo ocho posiciones que llevarían a resultados diferentes. Utilizaron los sitios de P4, P6, P7, P8, P9 y P10. Las coordenadas de estas posiciones están escritas en función de los parámetros de red  $a$  y  $c$  de la célula unitaria y el parámetro interno ( $u$ ) estas expresiones son listadas en la Tabla 4 [32].

Tabla 4. Coordenadas de las posiciones P1 a P10 en función de los parámetros de redes  $a$  y  $c$  de la célula unitaria y el parámetro interno  $u$  [32].

	P1	P2	P3	P4	P5	P6	P7	P8	P9	P10
$a$	$\frac{u}{2}$	$\frac{u}{2} + \frac{u}{2}$	$1.32u$	1	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} + \frac{4u}{5}$	1	$\frac{1}{2} + u$	$u$	$\frac{1}{2}$
$c$	$\frac{u}{2}$	$\frac{1}{2} - \frac{u}{2}$	$1.32u$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - \frac{4u}{5}$	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{2} - u$	$u$	$\frac{1}{2}$
$u$	0	$\frac{1}{2}$	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{2}$	1	1	1	$\frac{1}{2}$	0	$\frac{1}{2}$

Los defectos intrínsecos o defectos que se originan con el ingreso de diferentes iones magnéticos en la red cristalina del SnO<sub>2</sub>, los defectos más probables pueden ser vacancias de oxígeno y/o estaño[35].

### 2.3.1 Defectos por vacancias de oxígeno

La vacancia de oxígeno es cuando se retira un átomo de oxígeno y es simulada para el sitio P8 (ver Figura 6). Este sistema fue simulado en los estados de carga neutra ( $V_O^0$ ), positivo ( $V_O^+$ ) y doblemente positivo ( $V_O^{2+}$ ), relajándose las posiciones iónicas para una configuración de energía total y equilibrio de fuerzas interatómicas. En la Figura 6, muestra las posiciones atómicas finales para el sistema  $V_O^{2+}$ . La relajación electrónica depende del estado de oxidación, geometría y combinación de los iones metálicos, es decir aquellos que poseen muchos niveles próximos energéticamente.

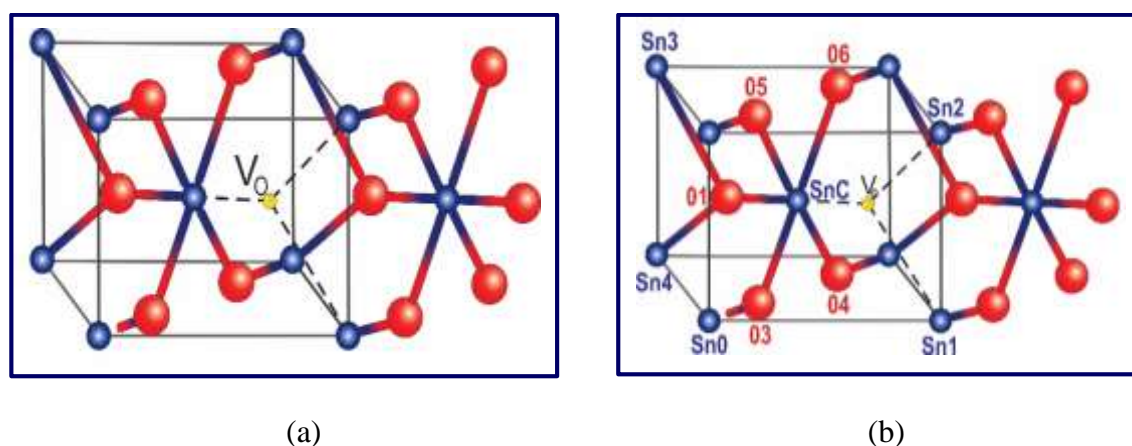


Figura 6. Configuración estructural de la vacancia de oxígeno en el SnO<sub>2</sub>, mostrando las posiciones de los átomos: (a) Esquema inicial, posición ideal del cristal de SnO<sub>2</sub>. (b) Después de la relajación total del centro  $V_O^{2+}$  [32].

En las figuras 6 (a) y (b) están representadas solamente regiones donde la vacancia de oxígeno está localizada, que son una fracción de la en la estructura cristalina. En la Figura 6, se representa las regiones donde se encuentra la vacante de oxígeno. Se observa que cuando retiramos el átomo de oxígeno ( $O_2$ ), para simular la vacancia, la distancia entre el átomo del átomo de estaño central ( $Sn_c$ ) y la posición de la vacante de oxígeno ideal, aumenta. Al mismo tiempo, el átomo del estaño central ( $Sn_c$ ) se acerca al átomo de oxígeno  $O_1$ , disminuyendo la distancia de enlace, con la misma tendencia observada para la distancia  $Sn_c-V_O$ . Analizando la energía de la vacancia de oxígeno en el  $SnO_2$ , a partir de los valores de las energías de formación de centros en los tres estados de carga, es posible obtener información importante sobre el comportamiento de los defectos en el  $SnO_2$ . Las distancias interatómicas y los ángulos de enlace entre los átomos antes y después de la relajación electrónica para los tres estados de carga [32].

### 2.3.2 Defecto por vacancias de estaño.

La vacancia de estaño es cuando se retira un átomo de estaño, el sistema fue simulado para el sitio P10 de la estructura cristalina del  $SnO_2$  (ver Figura 7), cuya simetría local está  $D_{2h}$ . Las configuraciones estructurales del centro  $V_{Sn}$  en la matriz de  $SnO_2$ , con los átomos en las posiciones cristalinas ideales y después de la relajación total (electrónica e iónica) del centro  $V_{Sn}^{4-}$  [32].

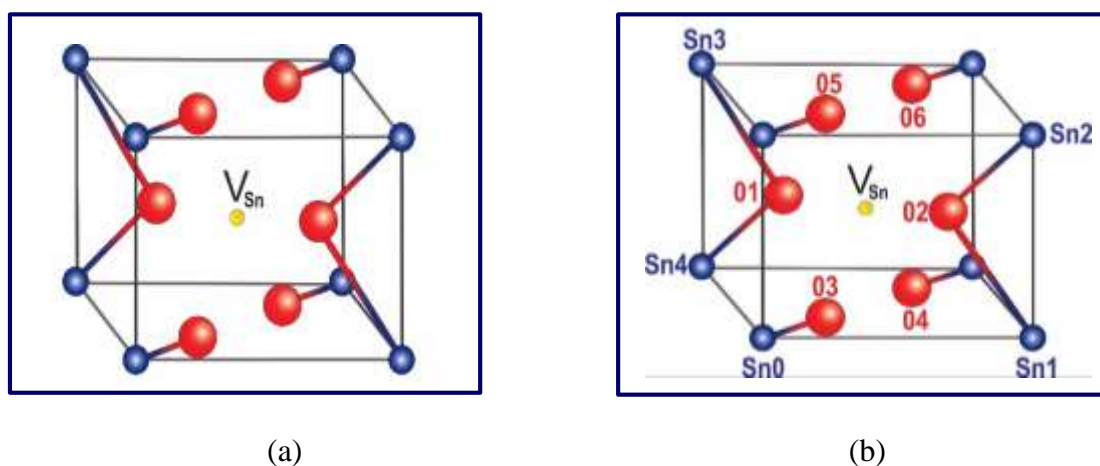


Figura 7. Configuración estructural de la vacancia de estaño ( $V_{Sn}$ ) en la matriz de  $SnO_2$  mostrando las posiciones de los átomos: (a) Posición atómica cristalina ideal. (b) Después de la relajación total de las posiciones atómicas hacia el centro  $V_{Sn}^{4-}$ .

Las principales distancias interatómicas y ángulos de enlace para la vacancia de estaño en los estados de carga  $V_{Sn}^{4-}$  y  $V_{Sn}^{3-}$ , tanto para la configuración inicial cuanto para la relajación.

Comparando las distancias de enlaces, antes y después de la relajación del sistema, observando que los centros mantienen la simetría local  $D_{2h}$  [32]. Este proceso de relajación se produce cuando los núcleos intercambian energía con el medio, es decir, los electrones se relajan más rápidamente y proporcionan al núcleo. Hay una desviación de los 6 átomos de oxígeno vecinos, con relación a la posición de la vacante ideal de estaño, mostrando que hay una relajación. Los átomos etiquetados como  $O_1$  y  $O_2$  están menos distantes que otros, y otros etiquetados por  $O_3$ ,  $O_4$ ,  $O_5$  y  $O_6$ . Considerando un volumen esférico alrededor del sitio de estaño central vacante, radio igual al promedio de las distancias entre el sitio vacante y los seis átomos de O, después de la relajación este volumen aumenta. Para analizar las propiedades energéticas de la vacancia de estaño, utilizamos los resultados de los cálculos de las energías de formación de los centros, en los dos estados de carga ( $V_{Sn}^{4-}$  y  $V_{Sn}^{3-}$ ) para obtener importantes informaciones al respecto de la estabilidad del defecto  $V_{Sn}$  en el  $SnO_2$ [32].

### 2.3.3 Energía de Formación

La concentración de equilibrio de defectos o impurezas presentes en un sistema dado puede ser estudiada a partir del comportamiento de su energía de formación. Los altos valores de energía de formación implican una baja concentración de impurezas o defectos [32].

La energía de formación depende de varios factores como la temperatura. La energía de formación del defecto puede ser encontrada usando la siguiente ecuación (3) [36]:

$$E_f = E_{tot}(defecto) - E_{tot}(bulk) + \mu_{atomo} + qE_F \quad (3)$$

Donde:

$E_f(defecto)$  → Energía total de una supercélula que cuenta el defecto deseado.

$E_{tot}(bulk)$  → Energía total de un cristal perfecto.

$\mu_{atomo}$  → Potencial químico del átomo en relación con el defecto.

$q$  → Carga defectuosa.

$E_F$  → Nivel de Fermi.

Cabe resaltar que el defecto intrínseco más probable que se puedan presentar es cuando la energía de formación es la más baja de todas las energías posibles.

## 2.4. DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La difracción de rayos-X (DRX) es una de las técnicas de caracterización comúnmente utilizadas para el análisis estructural de cristales. Sus características principales son consecuencia de una onda electromagnética sobre la materia con una longitud de onda de  $\lambda \sim 1.5 \text{ \AA}$  de magnitud muy parecida al espaciado interplanar de los sólidos (típicamente del orden de unos pocos  $\text{\AA}$ ). Por ser los fotones partículas de masa en reposo nula y libre de carga, interactúan con la materia de una forma “suave”, lo que produce que la DRX sea una técnica de caracterización no destructiva. Otra ventaja importante es que no requiere ningún proceso de difracción por cristales puede ser estudiada a diferentes niveles o aproximaciones como la aproximación geométrica que estudia la posición de los máximos de difracción y su relación con parámetros estructurales del cristal como son: parámetro de red en el plano y/o perpendicular, deformaciones, tamaño de grano, composición química de aleaciones[37].

La difracción en cristales puede ser interpretada como la “reflexión” de rayos X por los planos de la red cristalina. Esta “reflexión” tiene lugar únicamente cuando las ondas dispersadas por planos paralelos están en fase, es decir, cuando la diferencia de camino óptico de las ondas dispersadas por dos planos continuos es igual a un número entero  $n$  de longitudes de onda  $\lambda$ , como se expresa la conocida *ley de Bragg* [38].

$$\lambda n = 2d \sin \theta \quad (4)$$

La *ley de Bragg* relaciona las direcciones de propagación de los haces dispersados (ángulos  $\theta$ ) con el espaciado interplanar  $d$ . (ver Figura 8). Si esta condición no se cumple, la suma de ondas desfasadas de la una intensidad difractada es nula [38].

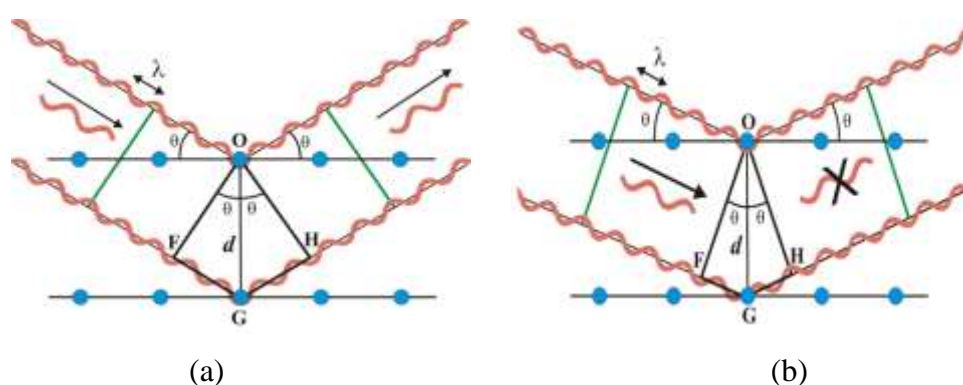


Figura 8. Esquema de la deducción de la *ley de Bragg*[39].

En la figura 8 (a) podemos se visualiza cuando los frentes de onda emergentes (reflexión) están en fase, se observará la intensidad reflejada, es decir, se estará cumpliendo la ley de Bragg; (b) Cuando los frentes de onda emergentes (reflexión) están en oposición de fase, no se observará intensidad reflejada, es decir no se cumple la ley de Bragg[39]. El modelo geométrico de la difracción es de gran utilidad en la caracterización estructural de distintos sistemas. Por ejemplo, puede aplicarse para determinar la composición química y la tensión de aleaciones crecidas epitaxialmente sobre sustratos con distinto parámetro de red, así como el periodo y el espesor de cada uno de los materiales, aunque dichos materiales no tengan el mismo parámetro de red sobre el sustrato en el que se crece[38]. Cuando un frente de onda de rayos X incide en un conjunto de átomos, cada átomo dispersa rayos X. Si los átomos están centrados en puntos de un plano, por ejemplo, un plano de una red correspondiente al plano cristalográfico ( $hkl$ ), con direcciones de dispersión tiene propiedades especiales[40].

Los picos de difracción de rayos X nos proporcionan informaciones importantes como el valor de la anchura a la mitad de la amplitud del máximo (FWHM: Full Width Half. Maximum) que nos da información del tamaño de cristalito y las microtensiones existentes en la red. Cuando el material está libre de micro-tensiones, el tamaño del ensanchamiento solo está influenciado por el tamaño de los cristales y puede ser calculado con la ecuación de *Scherrer*:

$$D_{(hkl)} = \frac{K \lambda}{\beta \cos \theta} \quad (5)$$

Donde  $D$  es el tamaño medio de los cristales,  $\lambda$  es la longitud de onda de los rayos X incidentes,  $\beta$  es el FWHM, es decir es el ancho a media altura del pico de difracción de la muestra medido en radianes y  $\theta$  es el ángulo de difracción de Bragg[41].

### 2.5. MÉTODO DE RIETVELD

Fue desarrollado por Hugo Rietveld en 1969, es un procedimiento para refinar estructuras cristalinas usando datos de difracción de neutrones y rayos X para muestras en polvo. Este método requiere el conocimiento previo aproximado de la estructura cristalina de todas las fases de interés que aparezca en el patrón de difracción[42].

El método de Rietveld consiste en ajustar teóricamente los parámetros estructurales o parámetros de red teóricos, deslizamientos atómicos, anisotropía, tensiones de la red, entre

otros, así como experimentales, que dependen de las condiciones de experimentación, al perfil completo del difractograma, suponiendo que el difractograma es la suma de un número de reflexiones de *Bragg* centradas en sus posiciones angulares respectivas. Luego los parámetros escogidos van siendo ajustados en un proceso iterativo hasta que se alcanza una condición de convergencia con los valores de las intensidades experimentales y teórico. En la determinación de la estructura cristalina el método de Rietveld juega un papel importante debido a su capacidad de determinar con mayor precisión los parámetros cristalinos del material[43].

La función minimizada en el refinamiento del patrón de difracción por el método de Rietveld es el Residuo,  $S_y$ , es define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2 \quad (6)$$

Donde:  $w_i=1/y_i$ ,  $y_i$  es la intensidad observada (variable experimental) en el paso  $i$ -ésimo del difractograma,  $y_{cal}$  es la intensidad calculada en el paso  $i$ -ésimo mientras que la sumatoria se extiende a todo el conjunto de puntos del difractograma que se desea ajustar. Normalmente, muchos reflejos de *Bragg* contribuyen a la intensidad,  $y_i$  es observado en cualquier punto elegido arbitrariamente,  $i$  en el patrón[43, 44].

Las intensidades calculadas  $y_{cal}$  son determinados a partir de los valores  $|F_K|^2$  donde  $F_k$  son los factores de estructura, cuyos valores son calculados a partir del modelo estructural mediante la suma de las contribuciones calculadas de las reflexiones vecinas (es decir, dentro de un rango especificado) de *Bragg*, además se adiciona la señal de fondo[44].

$$y_{cal} = S_F \sum_{j=i}^{N_{fases}} \frac{f_i}{v_j^2} \sum_{k=1}^{N_{picos}} L_k |F_{k,j}|^2 S_j(2\theta_i - 2\theta_{k,j}) P_{k,j} A_j + bkg_i \quad (7)$$



Donde:

$S_F$  es el factor de escala que depende de la cantidad de la material irradiada.

$K$  representa el conjunto de los índices de Miller.

$h, k, l$  para una reflexión de *Bragg*.

$L_K$  contiene los factores de Lorentz, polarización y factores de multiplicidad.



$S_j$  es una función de perfil para la reflexión, entre ellas podemos tener gaussianas, lorentzianas o una combinación en ellas.

$P_k$  es la función de orientación preferencial.

$F_{k,j}$  es el factor de forma estructural para una reflexión de Bragg.

$bk g_i$  es la intensidad de fondo en el  $i$ -ésimo paso.

$2\theta_i$  es el ángulo de difracción alrededor de una posición de Bragg teórica  $2\theta_{k,j}$ .

$P_{k,j}$  es un término de orientación preferencial el cual se hace importante cuando no se tiene a los cristales en la disposición aleatoria deseada.

$A$  es un factor de absorción, el cual depende del espesor de la material y de la geometría de la difracción[43].

### 2.6. ESPECTROSCOPIA ULTRAVISIBLE (UV-Vis)

La espectroscopia ultravioleta-visible (UV-Vis) nos brinda la información sobre las energías de transiciones electrónicas[45]. Las energías asociadas con las transiciones electrónicas son muy altas, incluso mayores que la energía necesaria para producir la disociación de algunas moléculas. Este tipo de espectroscopia involucra la absorción de luz por una molécula causando que un electrón de un estado electrónico basal a un estado electrónico excitado. La longitud de onda empleada se encuentra entre 190 y 800 nm[46]. Además, se puede determinar la banda de energía prohibida ( $E_g$ ), esto se basa en el hecho que la transición de un electrón de la banda de valencia a la banda de conducción es necesario que el electrón obtenga la energía que separa estas dos bandas[47].

La energía de la banda prohibida ( $E_g$ ) es una característica fundamental de la estructura electrónica de los materiales. Por otro lado, con el borde de absorción óptico que corresponde a las energías del fotón que generan transferencias electrónicas, es posible determinar el ancho de banda prohibida ( $E_g$ ). Uno de los primeros modelos para el cálculo del  $E_g$  en los materiales fue el modelo de Tauc[48], luego Mott y Davis establecen que para semiconductores pueden ocurrir dos tipos de transiciones electrónicas en la banda prohibida, las de tipo directo e indirecto[49] (ver Figura 10). Un fotón es absorbido por un electrón en la banda de valencia atravesando la banda prohibida, para pasar a la banda de conducción. En las transiciones indirectas además de la absorción de un fotón, se produce el intercambio de un fonón de la red cambiando el vector de onda del electrón[50].

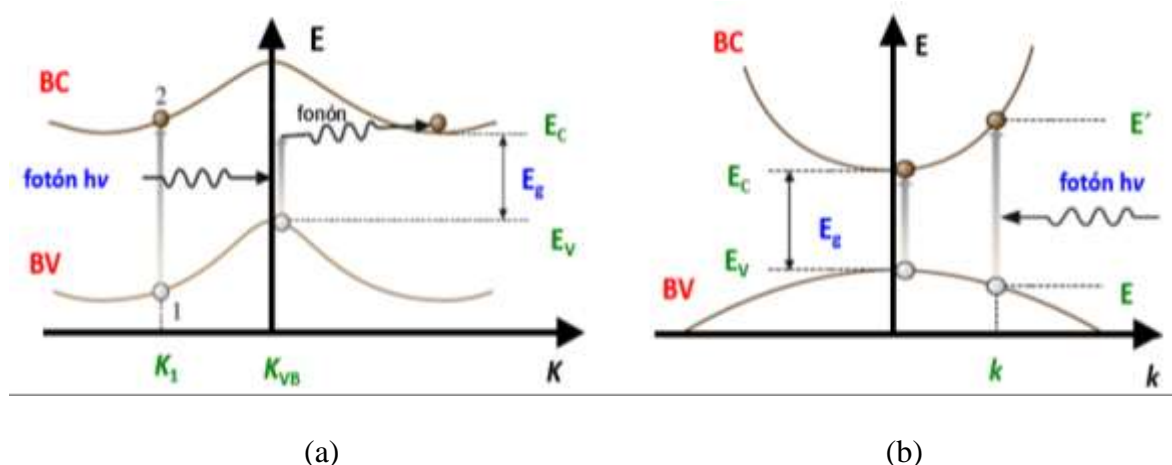


Figura 9. Tipos de transiciones electrónicas que ocurren en los semiconductores. a) Transición indirecta o band gap indirecto, b) Transición directa o band gap directo.

En un semiconductor cristalino pueden ocurrir ambas transiciones, sin embargo, el valor más pequeño para el ancho de banda prohibida corresponde a transiciones del tipo directo. Por lo tanto la determinación del ancho de banda directo de un material proporciona una estimación del valor del  $E_g$  en un semiconductor cristalino. En este sentido, la técnica de caracterización óptica utilizando el *Método de Tauc*, el procedimiento más utilizado para determinar  $E_g$  es usando la siguiente ecuación:[48].

$$(\alpha h\nu)^2 = A (h\nu - E_g) \quad (8)$$

Donde  $\alpha$  es el coeficiente de absorción,  $(h\nu)$  es la energía del fotón incidente,  $A$  es una constante de proporcionalidad y  $E_g$  es la energía del gap (ancho de banda prohibida), Siendo  $n=1/2$  por ser una transición directa;  $n=2$  para transiciones indirectas[51]. Para determinar la energía del gap ( $E_g$ ), también se puede utilizar la reflectancia difusa para las películas, análogamente usando el método Tauc se puede obtener usando la teoría de Kubelka Munk, la cual permite la utilización del espectro y Reflectancia difusa[52].

$$R_\infty = \frac{R_{muestra}}{R_{standard}} \quad (9)$$

$$F(R_\infty) = \frac{K}{S} = \frac{(1-R_\infty)^2}{2R_\infty} \quad (10)$$

Si la dispersión se considera homogénea, se puede hacer la siguiente aproximación  $K=2\alpha$  tomando a  $S$  como una constante, por lo tanto se obtiene la siguiente ecuación:

$$[F(R_\infty)h\nu]^2 = C_2(h\nu - E_g) \quad (11)$$

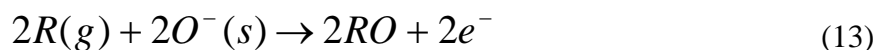
Para obtener el valor del ancho de banda prohibida, se grafica  $F(R_\infty)$  como una función de la energía del fotón ( $h\nu$ ), realizando una regresión lineal de la parte más recta de la curva obtenida para cada método y extrapolando la recta asumiendo que  $F(R_\infty) = 0$  se encuentra la intersección con el eje de las abscisas ( $h\nu$ ), que corresponde al valor del ancho de banda prohibida  $E_g$ [50].

## 2.7. MECANISMOS DE DETECCIÓN DE GASES

El mecanismo de detección de gases en óxidos semiconductores se basa en la adsorción de un gas oxidante o reductor en la superficie de la película. En condiciones ambientales, la superficie del semiconductor absorbe químicamente el oxígeno presente en el aire (ver Figura 10), eliminando electrones de su banda de conducción y atrapándolos en sitios intergranulares, según la reacción:



El mecanismo de detección de un gas reductor por los compuestos oxidados que adsorben oxígeno en la superficie de la película. En este proceso de adsorción se eliminan los electrones de la banda de conducción, luego de la inyección del gas reductor el oxígeno absorbido se reduce aumentando la conducción eléctrica [54]. En presencia de un gas reductor  $R(g)$ , esta reacción con los iones de oxígeno enlazados en la superficie de los granos del semiconductor, liberando electrones para la banda de conducción como en la ecuación (13).



Da como resultado un cambio en la conductividad en consecuencia de la resistencia eléctrica del material puede estar relacionada con la concentración de gas  $R(g)$ . La superficie de la película se podría trabajar a temperatura ambiente, ya que generalmente se calienta a una temperatura de trabajo constante de  $\sim 250$  °C, para acelerar la reacción y disminuir los efectos de los cambios de temperatura.

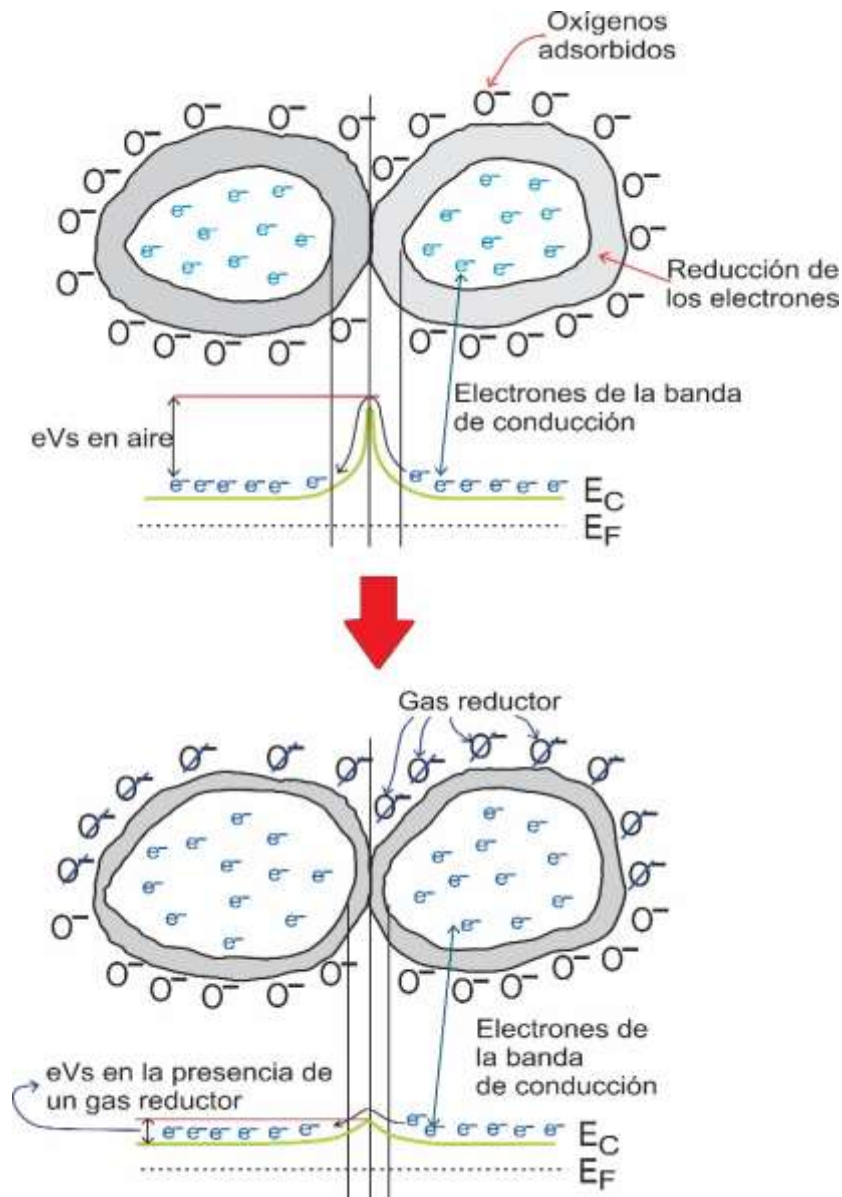


Figura 10. Mecanismo de detección de un gas reductor [56].

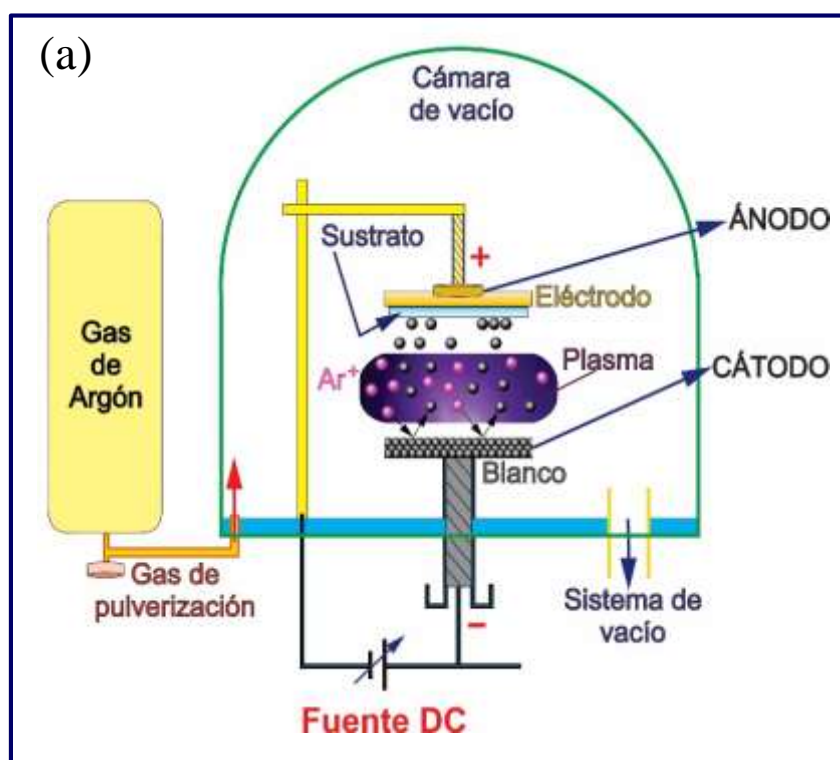
En la Figura 10 se puede visualizar el mecanismo de detección de un gas reductor debido a compuestos oxidados que adsorben oxígeno en la superficie de la película. En este proceso de adsorción se eliminan los electrones de la banda de conducción, luego de la inyección del gas reductor, el oxígeno adsorbido se reduce aumentando la conducción eléctrica[56].

Sabemos que el tamaño de las partículas está fuertemente relacionado con la sensibilidad del material, ya que las partículas de menor tamaño tienen un área de superficie mayor en comparación con el área de superficie del mismo material (*bulk*), el óxido semiconductor en la escala de tamaño manométrico muestra una buena respuesta, una alta sensibilidad y un bajo tiempo de respuesta incluso a temperatura ambiente[54].

Por otro lado, el dopaje de películas delgadas semiconductoras con metales de transición como Fe, Ni, Cu, Al, etc., modifica los estados superficiales de los granos y reduce el tamaño de la película delgada. Es decir, mediante el dopaje pueden mejorar las propiedades eléctricas, electroquímicas y magnéticas de estos materiales[55]. Como resultado de los efectos del dopaje, las propiedades sensoriales se modifican notablemente[53].

## 2.8. TÉCNICA DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA

La pulverización catódica o sputtering, es un proceso no térmico de evaporación donde los átomos de la superficie de un material (blanco metálico) son expulsados físicamente por la transferencia de momento producida al hacer bombardear sobre un blanco partículas energéticas de tamaño atómico como se muestra en la Figura 11(a). Estas partículas usualmente son iones gaseosos acelerados desde un plasma, mientras que el material a ser pulverizado puede ser un elemento, una aleación, un material compuesto o una mezcla de varios elementos.



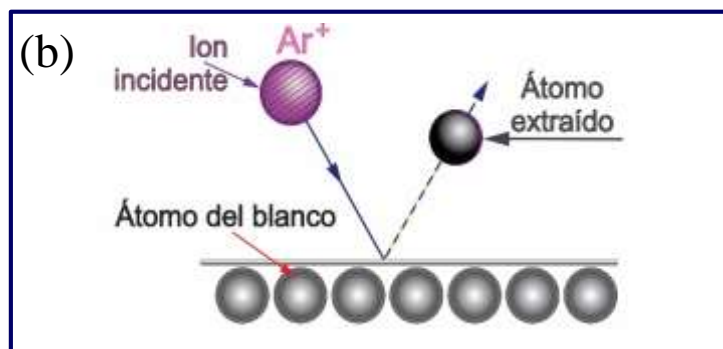


Figura 11. Representación de pulverización catódica: (a) Esquema físico y (b) Sistema de deposición.

En el crecimiento por pulverización catódica, los átomos del blanco son re-condensados en la superficie de un sustrato, formando así un recubrimiento (capa fina), el esquema de este sistema de crecimiento se ilustra en la Figura 11(b).

## CAPÍTULO 3

### MATERIALES Y METODOS EXPERIMENTALES

En este capítulo serán presentadas una breve descripción del sistema de deposición de pulverización catódica (Sputtering DC) y la descripción de sus partes principales. Asimismo se describe las condiciones de cómo se realizó el crecimiento de las películas delgadas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (con  $x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  y  $0.05$ ) sobre sustrato de vidrio y silicio.

#### 3.1. UTILIZACIÓN DEL BLANCO METÁLICO DE $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

Un elemento importante es el blanco metálico utilizado para la elaboración de las películas delgadas (ver Figura 12). Para este trabajo se decidió investigar las propiedades del óxido de estaño cuando es dopado con metales como el hierro. Para este propósito fue necesario fabricar un blanco en condiciones especiales. Para la elaboración del blanco, se usaron dos metales de alta pureza (Estaño y hierro). Cada uno de estos en la siguiente proporción estequiométrica  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (con  $x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  y  $0.05$ ) [56]. Esta etapa fue realizada por la Mg. Natalia Gomes perteneciente al Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética-LSNCM, Núcleo de Física Aplicada/Instituto de Física-Universidade de Brasília (UnB).

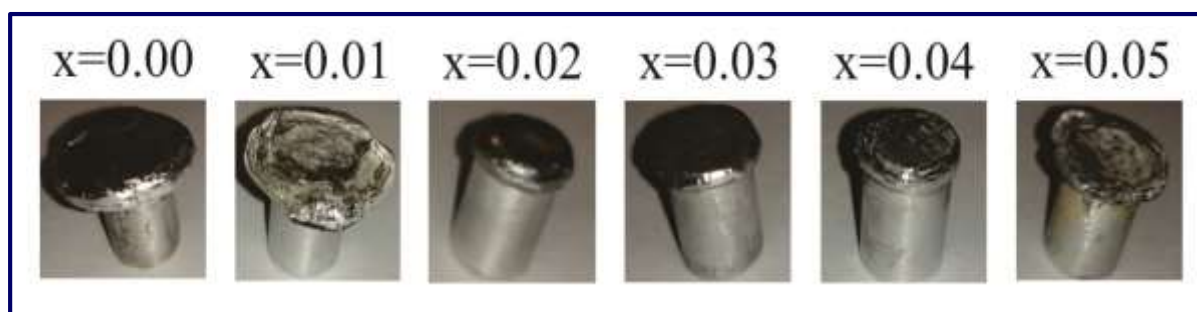


Figura 12. Blancos metálicos de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (con  $x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  y  $0.05$ )

### 3.2. PREPARACIÓN DE SUSTRATOS

Para el crecimiento de películas delgadas, se utilizaron sustratos de vidrio y silicio. Antes de ser utilizado se necesita un procedimiento para su limpieza de los sustratos, por tanto mencionamos los siguientes pasos:

- a) Los sustratos fueron cortadas de forma cuadrada con dimensiones de (0.5x0.5) cm.
- b) Los sustratos de vidrio y silicio pasan para un proceso de lavado con detergente, frotando regularmente las superficies con toallitas de algodón delgadas.
- c) Luego se enjuaga con agua destilada.
- d) Se realiza otro enjuague con alcohol acetona con la ayuda de un sonificador.
- e) Posteriormente son secado utilizando una secadora de cabello.
- f) Se procede a limpiar al sustrato con toallitas suave y nuevamente se le somete a secado con aire a presión, para eliminar las posibles algunos residuos.
- g) Luego se coloca los sustratos en el soporte del electrodo (ánodo) en la disposición como muestra la figura 13. (b).

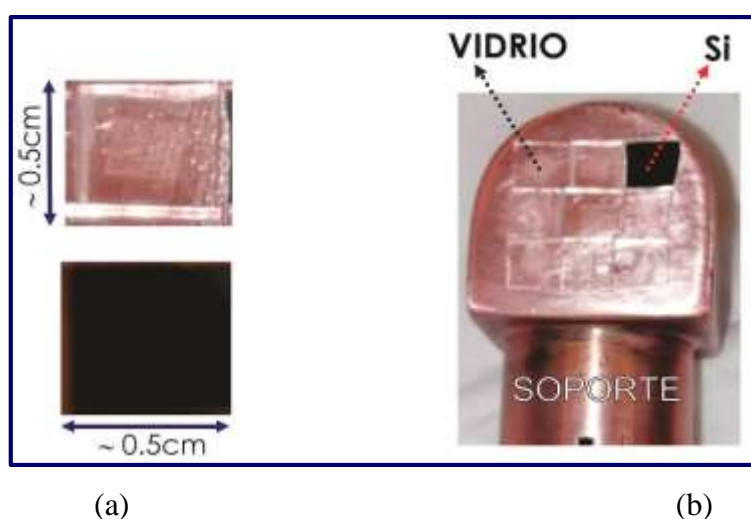


Figura 13. (a) Sustratos de vidrio y silicio usados para el crecimiento de las películas. (b) Posiciones de los sustratos de vidrio y silicio en el electrodo (ánodo).

### 3.3. EQUIPO DE PULVERIZACIÓN CATÓDICA DC

Para realizar el crecimiento de las películas delgadas se utilizó una campana de vacío de fabricación alemana Marca Balzer, que cuenta con un sistema electrónico, eléctrico y mecánico; tiene la finalidad de realizar el crecimiento de películas delgadas mediante la técnica de pulverización catódica (ver Figura 14).





Figura 14. Sistema de Vacío, Marca Balzer.

Este sistema de deposición está compuesto por un cámara de vacío, una bomba mecánica de vacío, un controlador de presión, una fuente de voltaje y un controlador de corriente eléctrica (ver Figura 15). En la cámara de vacío están instalados los electrodos (ánodo y cátodo). Así mismo en la campana de vacío es conectado un balón de gas de argón (Ar), conectados a una bomba de vacío necesario para reducir la presión del sistema.

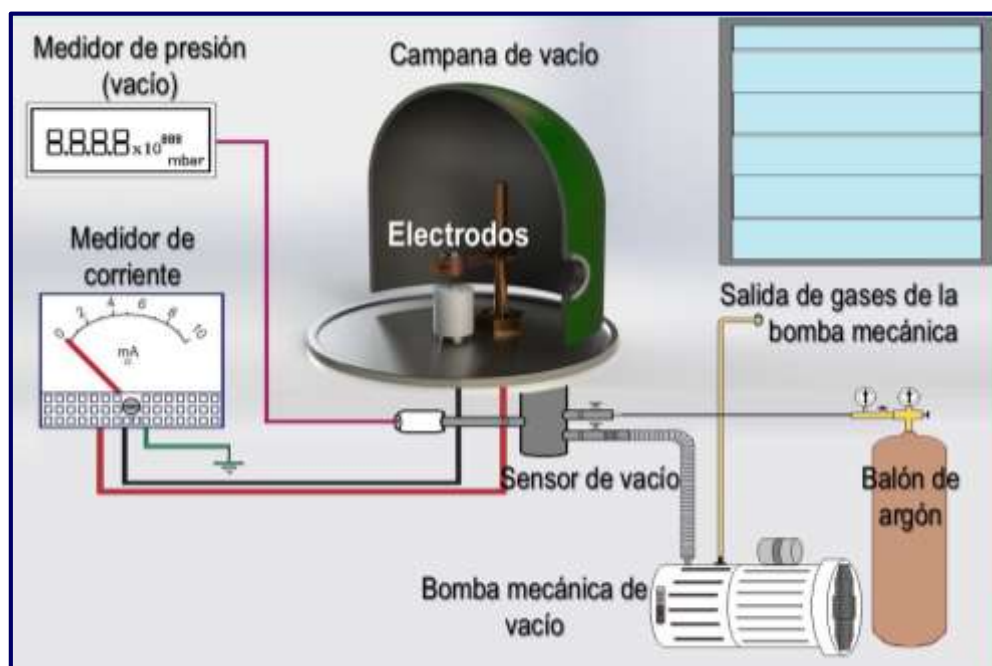


Figura 15. Elementos del equipo de la cámara de vacío para el crecimiento de películas.

Antes de iniciar el proceso de deposición es necesario hacer una limpieza en el interior del reactor de vacío incluyendo los electrodos con la ayuda de un papel toalla y alcohol isopropílico. Se utilizó una secadora de aire para quitar algunos restos después de la limpieza interna, posteriormente se coloca en el ánodo los sustratos (vidrio, silicio) y en el cátodo los blancos metálicos.

Luego de la limpieza, se cierra la cámara de vacío y se enciende la bomba mecánica hasta llegar a una presión de la orden de  $10^{-3}$  mbar, luego se abre la válvula para que ingrese gas de argón (Ar) a la cámara, esperamos que la presión base llegue a la orden de  $10^{-2}$  mbar y después tenemos una presión de trabajo de  $2 \times 10^{-1}$  mbar. Una vez obtenido esa presión se enciende la fuente de voltaje controlando que la corriente sea muy próxima a 1mA entre cátodo y ánodo, observando así dentro de la cámara de vacío un plasma de color violeta que es originado entre los electrodos cátodo y ánodo (ver Figura 16).

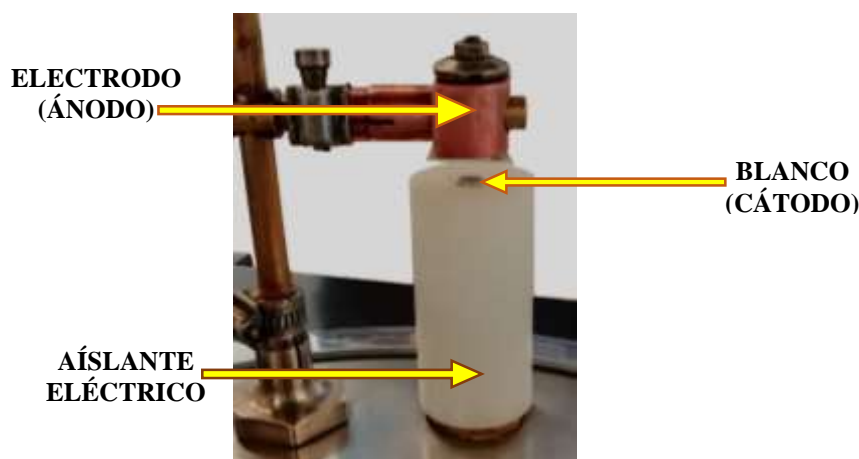


Figura 16. Posición del sustrato y blanco metálico en el crecimiento de las películas.

Cabe mencionar que en el crecimiento de las películas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ , fue colocado un sustrato de silicio. Este cambio de sustrato fue realizado con la finalidad de analizar las propiedades magnéticas y propiedades vibracionales. Estas muestras con sustratos de silicio no fue necesario realizar un tratamiento térmico ya que ellos forman la fase de  $\text{SnO}_2$  sin la necesidad de realizar un tratamiento térmico.

### 3.4. CRECIMIENTO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$

Se depositaron películas policristalinas de  $\text{SnO}_2$  dopado con Fe, variando la concentración de dopante (con  $x = 0.00$  a  $x = 0.05$ ) utilizando la técnica de pulverización catódica DC con una intensidad de corriente eléctrica de  $\sim 1.0$  mA y un voltaje aproximado de  $\sim 600$  V. la distancia de separación entre sustrato y blanco metálico fue de 1 cm. La deposición se llevó a cabo en condiciones de bajo vacío, con una presión base de  $\sim 8 \times 10^{-2}$  mbar y una presión de trabajo de  $\sim 1.0 \times 10^{-1}$  mbar, que se controla mediante la entrada del gas de argón dentro de la cámara de vacío con la intención de ayudar a disminuir la presencia de oxígeno. Con la ayuda de un controlador de corriente entre el cátodo y el ánodo podemos obtener la formación de un plasma indicando el inicio del crecimiento de las películas delgadas.



Figura 17. Procedimiento para el crecimiento de las películas delgadas y/o gruesas de  $\text{SnO}_2$  dopadas con Fe.

Asimismo, se realizaron los crecimientos de todas las películas con un tiempo de 4h para cada concentración del dopante. Terminando el crecimiento, se disminuye la corriente a un valor de cero, se apaga el sistema eléctrico, se cierra la llave del gas de argón, se apaga la bomba mecánica y por último se abre la conexión de vacío. Seguidamente se abre el reactor de vacío y se procede a retirar las películas con el cuidado respectivo. Con estas condiciones fueron depositadas las películas delgadas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (con  $x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  y  $0.05$ ). Cabe resaltar que la única variable es la concentración de dopante (Fe) en el crecimiento. En la Figura 17 muestran algunas partes y condiciones en el crecimientos de estas películas.

### 3.5. TRATAMIENTO TÉRMICO

En la Figura 18 (a) se visualiza la posición del sustrato vidrio (color amarillo) y silicio (color negro). La temperatura de tratamiento puede alcanzar una mejoría en su cristalinidad fueron tratadas térmicamente con la ayuda de un horno cerámico de la marca *CARBOLITE* (ver Figura 18 (b)) que pertenece al Laboratorio de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética-LSNCM, Núcleo de Física Aplicada/Instituto de Física- Universidade de Brasília (UnB)[57].

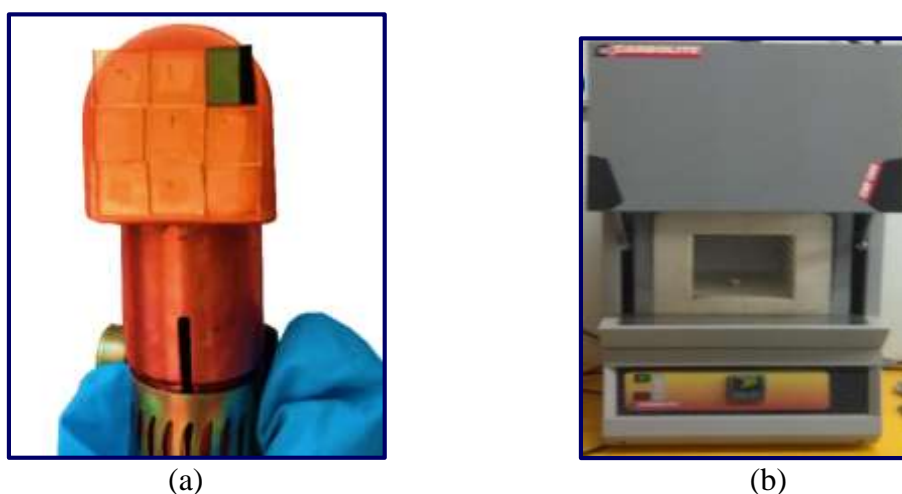


Figura 18. (a) Películas delgadas de  $\text{SnO}_2$  dopado con Fe crecidas por 4 horas sobre sustrato de vidrio y silicio. (b) Horno cerámico, utilizado para tratamientos térmicos.

En la Figura 19 (a) muestra las películas delgadas antes del tratamiento térmico, se observa que debajo de  $x=0.02$  son amarillas y arriba de esa concentración presenta casi transparentes y en la Figura 19 (b) muestran las películas delgadas después de los tratamientos térmicos de  $500^\circ\text{C}$  por 4 horas, mostrando todas las películas transparentes.

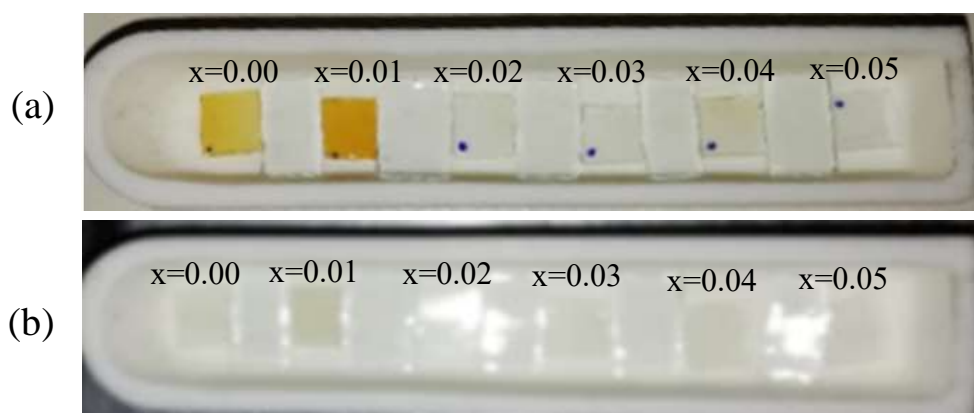


Figura 19. (a) Películas delgadas y/o gruesas antes del tratamiento térmico. (b) Después del tratamiento térmico.

### 3.6. PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS PARA LAS MEDIDAS ELÉCTRICAS

Es importante el estudio de las propiedades eléctricas de las películas crecidas por el método de pulverización catódica, teniendo presente que el objetivo principal es el estudio del material para la construcción de dispositivos como sensores de gas. Las películas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  ( $x = 0,00; 0,05; 0,10$  e  $0,20$ ) depositados sobre sustratos de vidrio. Para obtener mayor información de las propiedades eléctricas en la geométrica de *Van der Pauw* [58] (ver Figura 20).

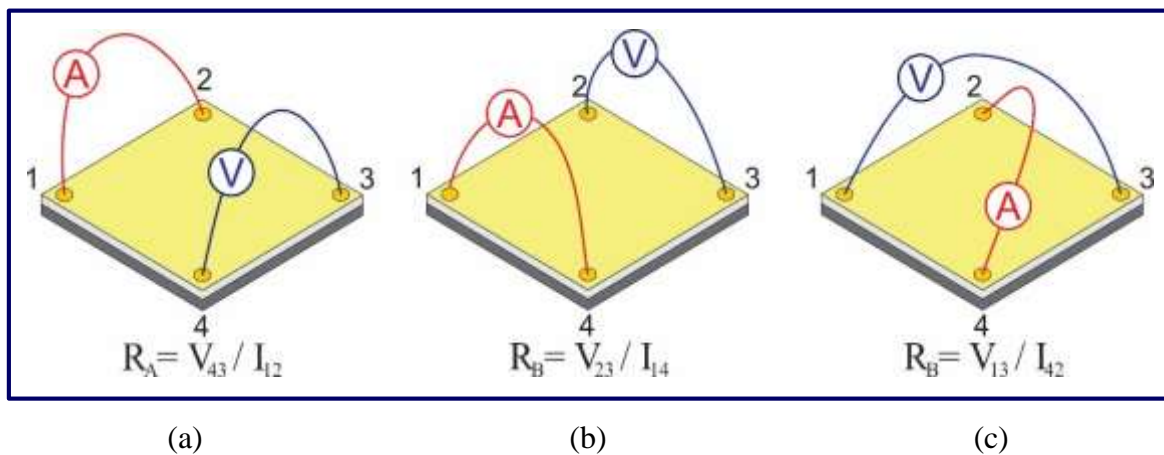


Figura 20. Configuración eléctrica de Van de Pauw.

En la Figura 20, muestra en (a) La movilidad eléctrica donde la corriente fluye en los puntos 1-2, el voltaje es medido entre 3-4; (b) Respecto al flujo de corriente de los puntos 1-4 y el voltaje es medido entre los puntos 2-3 y (c) En el gráfico muestra el flujo de corriente entre los puntos 4 y 2, la diferencia de potencial medio entre los puntos 1 y 3. Considerando que  $R_A$  y  $R_B$  son resistencias vistas en la figura utilizadas para determinar la concentración de portadores.

Las dimensiones estudiadas en la geometría cuadrada ( $\sim 5 \times \sim 5 \text{ mm}^2$ ) y los puntos de contacto (tinta de plata – soldadura estaño (*Sn*)) están unidos con hilos de cobre sin esmalte y son ubicados casi en los vértices de cada lado para después ser colocado al sustrato y sobre un dispositivo electrónico con 4 pequeños huecos que serán insertados con soldadura de *Sn* y puesto en contacto en la posición más cerca posible de los extremos de la película como es visto en la Figura 21. En la Figura 20 muestra un esquema tipo de la configuración de *Van der Pauw*[59] que es útil para la lectura media de la tensión a lo largo de las cuatro combinaciones de corriente

y campo magnético polarizado. También podemos obtener la concentración de portadores (a) y la determinación de la movilidad eléctrica (b).

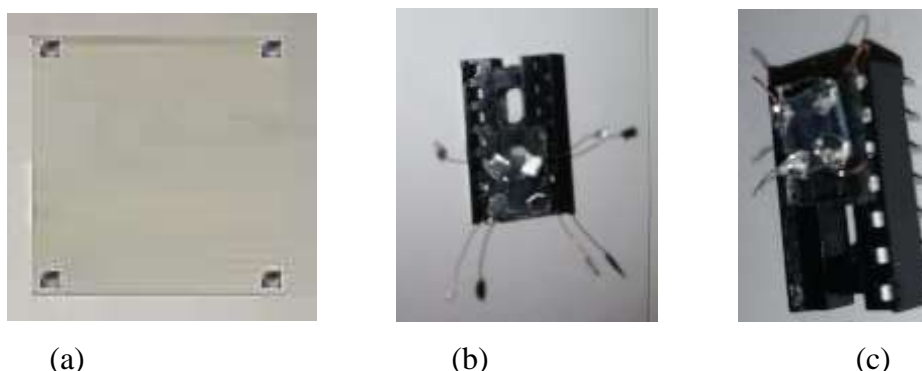


Figura 21. (a) Se muestra la película delgada con cuatro puntos finos de contacto para las medidas eléctricas. (b) Se observa el soporte electrónico y en el centro es colocada la película delgada con cuatro puntos de tinta de plata en puntos equidistante y (c) En las esquinas del soporte la soldadura de estaño y los puntos en los vértices están unidos con hilos de cobre.

Para la realización de las medidas eléctricas, el dispositivo electrónico junto con la muestra con un campo de 0.5 T. Las medidas de tensión-corriente (V-I) son medidas para corroborar que los contactos tengan un comportamiento de material óhmico. Las medidas eléctricas fueron realizadas en el Laboratorio de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética-LSNCM, Núcleo de Física Aplicada/Instituto de Física- Universidade de Brasília (UnB).

### 3.7. MEDIDAS DE SENSIBILIDAD

Las medidas de sensibilidad se realizaron usando una cámara de vacío todo en acero inoxidable, un computador, fuente de corriente entre otros. En la Figura 22, se puede observar el esquema de la cámara de sensibilidad y los accesorios para su funcionamiento. El proceso para realizar esta medida se inicia abriendo la válvula para que ingrese el aire atmosférico a la cámara a través de una manguera de silicona, dejando un determinado tiempo. Después se procede a cerrar esta válvula. Luego se procede a abrir la válvula para el ingreso del Gas Licuado de Petróleo (GLP) donde este flujo de GLP es controlado por una microválvula para el paso de GLP en pequeñas proporciones ya que es posible regular la presión; a continuación se cierra la microválvula, después se hace ingresar el aire atmosférico para desplazar el GLP que estaba concentrado en la cámara, o sea el aire atmosférico es utilizado como un gas de arrastre en el interior de la cámara.

Con respecto a las películas fueron colocadas sobre sustrato de alúmina con caminos de platina, esto con el fin de calentar a diferentes temperaturas térmicas para obtener una variación óptima en la sensibilidad.

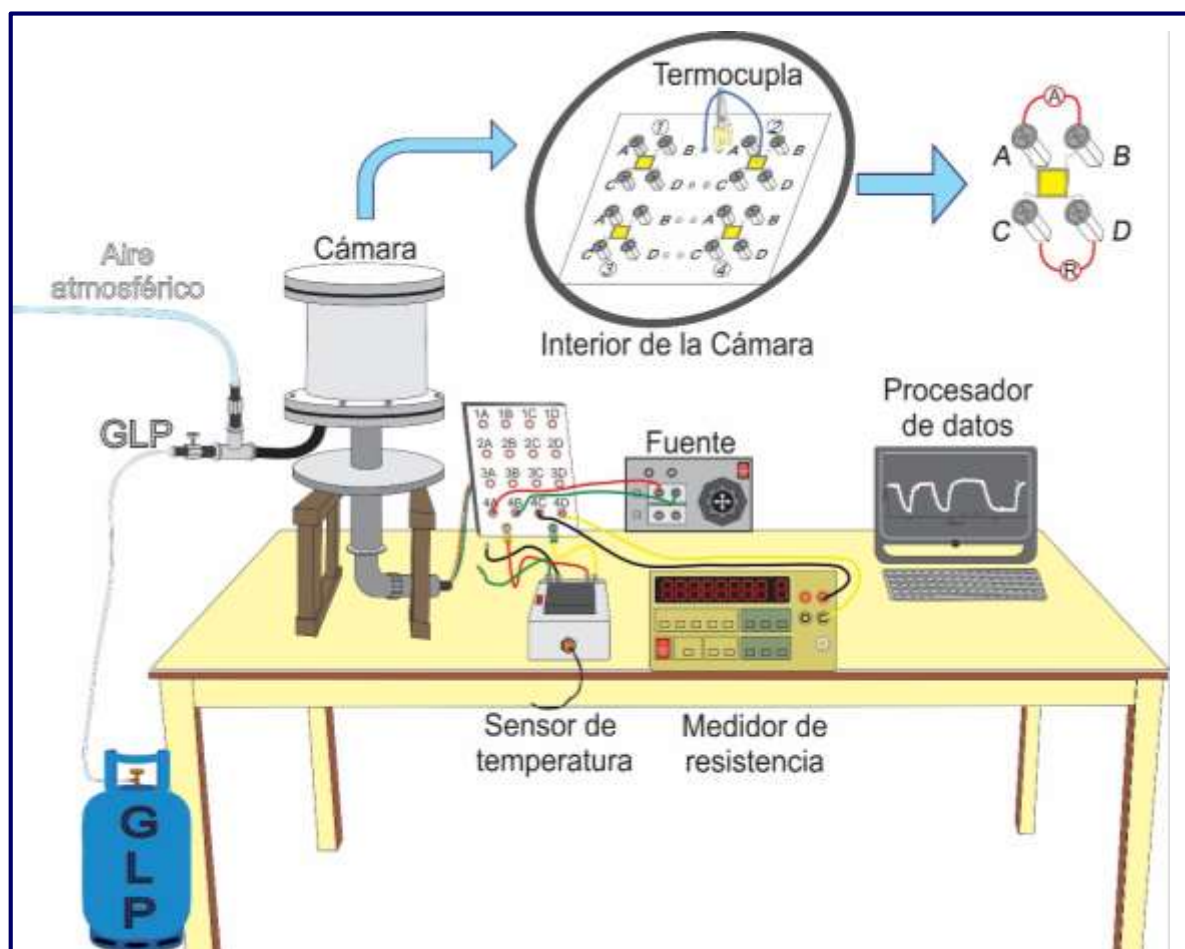


Figura 22. Esquema del equipo de sensibilidad.

Asimismo, en el interior de la cámara se coloca la película en contacto con la termocupla (sensor de temperatura). Para las mediciones de sensibilidad, se tomó una película de dimensiones aproximadamente 0.5 cm x 0.5 cm, que fue realizada medidas con diferentes temperaturas para la serie de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ .

## CAPÍTULO 4

### TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

#### 4.1 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La caracterización estructural fue realizada usando un Difractómetro de Rayos-X de marca RIGAKU-MINIFLEX 300/600 con ánodo de cobre (ver Figura 23). Los Rayos X emitidos tienen la longitud de onda del orden de  $1.54178 \text{ \AA}$ . Los patrones de Difracción fueron realizados en un rango  $2\theta$  ( $20^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ ) con un paso de  $0.05^\circ$ . La corrección y la veracidad de las medidas fueron determinados realizando medidas de difracción a muestras de Silicio estándar. Se realizaron medidas de Difracción de rayos X a todas las películas. Este equipo es perteneciente a la escuela de Física de la Universidad Nacional San Agustín de Arequipa - UNSA.



Figura 23. Difractómetro de Rayos-X, marca Rigaku-miniflex 300/600.

Los datos recolectados son refinados utilizando el método de Rietveld con la ayuda del software GSAS (*General Structure Analysis System*) y la interface EXPGUI[60]. Para realizar el refinamiento es necesario saber cuáles son las fases que están presentes en la película y las informaciones cristalográficas de esas fases, tales como: grupo espacial y posiciones de los átomos en la celda unitaria.



### 4.2 ABSORCIÓN EN EL ULTRAVIOLETA VISÍBLE (UV-Vis)

Los espectros de absorción óptica en la región del ultravioleta visible (UV-Vis) fueron realizados con un espectrómetro SHIMADZU modelo UV-600 (ver Figura 24), este equipo es perteneciente al Laboratorio de Espectroscopia Óptica del Instituto de Física – UnB. Los análisis fueron realizados en el intervalo de 200 – 1400 nm. Fue utilizado una esfera integradora.



Figura 24. (a) Espectrofotómetro ultravioleta visible (UV-Vis). (b) Controlador del espectrómetro.

### 4.3 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO (MEB)

Se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido para la obtención de imágenes de las películas delgadas, cuyo modelo es JSM-7001F (Figura 25), que pertenece al *Laboratorio de Microscopia* del instituto de Ciencias Biológicas de la Universidad de Brasilia (UnB). Este equipo opera a una tensión eléctrica de 10kV, cuenta con diversos detectores, entre los que se puede mencionar: un detector de electrones secundarios para la obtención de imágenes de alta resolución, este detector de electrones retrodispersados que permite la obtención de imágenes de composición y topografía de la superficie y un detector de energía dispersiva EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) que permite coleccionar los Rayos X generados por la película y realizar diversos análisis e imágenes de distribución de elementos en superficies pulidas.

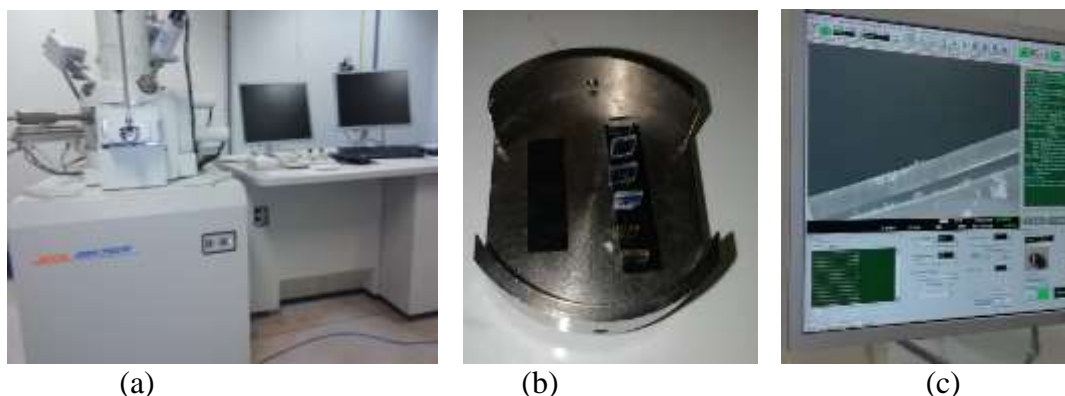


Figura 25. (a) Equipo de Microscopia Electrónica de Barredura (MEB). (B) Soporte para colocar las muestras. (c) Controlador del equipo de MEB.

### 4.4 ESPECTROSCOPIA RAMAN.

Los espectros Raman fueron obtenidos en un espectrómetro LABRAM HR Evolution de la marca HORIBA (RAMAN SPECTROMETER–HORIBA Scientific) del Laboratorio de Espectroscopia Raman del Instituto de Física–UnB. Las medidas Raman fueron realizadas a la temperatura ambiente (ver Figura 26). Las medidas fueron realizadas con línea de 405 nm en el intervalo de 100 a 1200  $\text{cm}^{-1}$ . La luz de laser con potencia de 2 mW fue focalizado la película por medio de una objetiva de 50x. La señal Raman fue detectado utilizando el detector CCD (Charge-Coupled Device).

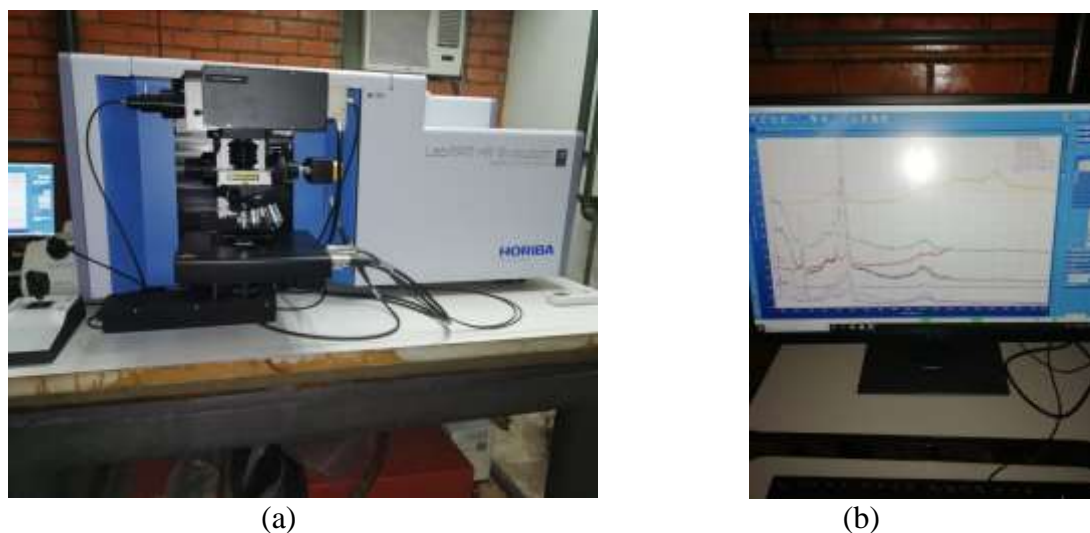


Figura 26. (a) Espectrómetro Raman. (b) Recolector de resultados.

#### 4.5 MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (MFA)

La técnica de Microscopia de Fuerza Atómica (Atomic Force Microscopy-AFM) ofrece una gran ventaja en el análisis de micro y nanoestructuras ya que con ella es posible generar mapas con buena resolución de topografía en la superficie de las películas

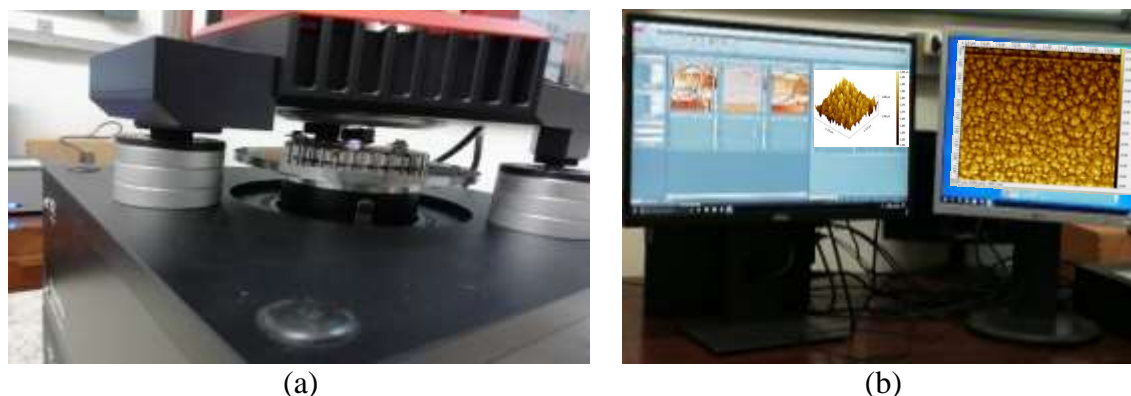


Figura 27. (a) Microscópio de fuerza atómico (MFA). (b) Controlador del equipo de MFA.

Con base en la información colectada sobre las películas delgadas, fueron realizadas imágenes de Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) de alta resolución sobre la superficie de las películas. El equipamiento usado fue un microscopio Nanosurf Flex-Axiom AFM con un controlador Nanosurf C3000 (Figura 27) que permite una resolución de 24 bits, facilitando con eso la precisión y adquisición de los datos. Tales imágenes fueron obtenidas en el Laboratorio de Superficies e Interfaces (LabSInt) del Instituto de Física de la UnB (Brasília-DF).

#### 4.6 MEDIDAS DE MAGNETOMETRIA POR SQUID

Las medidas de magnetometría por SQUID en temperatura ambiente, fue realizada en el Laboratorio de Caracterización Magnética del Núcleo de Física Aplicada en el Instituto de Física de la UnB, este equipo es un magnetómetro MPMS 3 (Magnetic Property Measurement System) de la empresa Quantum Design Inc. (ver Figura 28).

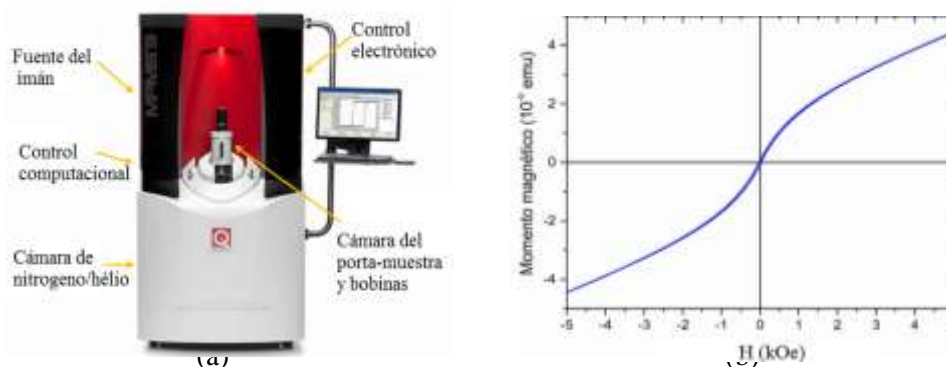


Figura 28. (a) Magnetómetro SQUID Quantum Design MPMS 3[61]. (b) Señal paramagnético.

El dispositivo ofrece la sensibilidad de un SQUID con la versatilidad de otros tipos de magnetómetros como el VSM (Vibrating Sample Magnetometer), ya que en el MPSM 3 la muestra oscila dentro del campo magnético como si estuviese en un VSM, permitiendo obtener medidas más rápidas que en el SQUID convencional, pero con la misma sensibilidad la cual puede ser de hasta  $10^{-8}$  emu [62].

#### 4.7 MEDIDAS DE RESISTIVIDAD EN FUNCIÓN DEL CAMPO MAGNÉTICO

En la Figura 29 muestran los equipos para realizar las medidas de magnetorresistencia, fue utilizada una bobina que genera un campo magnético. Para la realización de las medidas, fue utilizada una corriente de  $\sim 20$  mA, para todas las películas y la temperatura ambiente. El campo magnético, fue variando de  $-5$ T a  $5$ T en todas las medidas. Fueron utilizadas incrementado la corriente en las bobinas que generan el campo magnético. Los cuatro equipos o sea generador de corriente, medidor de tensión, medidor de campo y generador de campo magnético, fueron conectados a cada sistema que está instalada en el instituto de Física de la UnB, siendo que este sistema obtengamos la adquisición de los datos, el software *lab view* genere un *txt* para cada adquisición de datos realizada, en la cual fueron analizadas con el software *origin 08*.

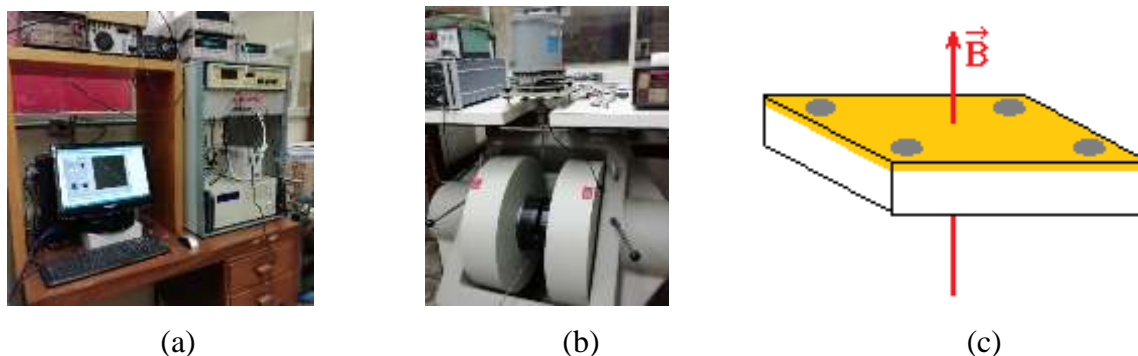


Figura 29. (a) Equipo utilizado para las medidas eléctricas. (b) Electroimán. (c) Ilustración del campo magnético atravesando en forma perpendicular a la película delgada.

Todas las medidas fueron realizadas en la presencia del campo magnético, el cual es perpendicular a la muestra ( $B \parallel c$ ) conforme la Figura 29(c), donde  $c$  es el eje perpendicular de la camada de estructura cristalina.

#### 4.8 MEDIDAS DE SENSIBILIDAD

Las medidas de sensibilidad se realizaron en el laboratorio de películas delgadas de la UNSA, para realizar estas medidas se usó un equipo de sensibilidad con una cámara de acero inoxidable, su finalidad es medir la sensibilidad de las películas. En la Figura 30, se muestra el equipo usado para realizar las medidas de sensibilidad en las muestras.



(a)



(b)

Figura 30. (a) Muestra 4 posiciones para ser colocada la muestra, el cable azul es el portamuestra. (b) Equipo para medir la sensibilidad de las películas.

## CAPÍTULO 5

### RESULTADO EXPERIMENTAL Y DISCUSIONES

Los resultados presentados en el presente capítulo será un estudio de las propiedades físicas de las películas de SnO<sub>2</sub> puro y dopadas con Fe. Se estudiaron los efectos del dopaje en las propiedades estructurales, morfológicas, ópticas, magnéticas, eléctricas y pruebas sensoriales en presencia del GLP.

#### 5.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL DE PELÍCULAS DE Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub>

En la presente sección estudiaremos las propiedades físicas de las películas de SnO<sub>2</sub> puro y dopadas con Fe. En la Figura 31 (a) son presentados los difractogramas de las películas policristalinas depositadas sobre sustrato de vidrio, todas fueron depositadas con un tiempo de 4h, con diferentes concentraciones de dopaje de Fe ( $x = 0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  y  $0.05$ ). En la parte inferior de la Figura 31 (a), hemos mostrado dos patrones de DRX ( $x=0.00$  y  $x=0.05$ ) correspondientes a la película sin tratamiento térmico. No se observan picos de reflexión lo que indica claramente la formación de una fase amorfa. Sin embargo, después de someter las películas a un tratamiento térmico de 500 °C por 2 horas se observan picos de reflexión correspondientes a la estructura cristalina de SnO<sub>2</sub> de tipo rutilo (*JCPDS No. 41-1445*), sin la presencia de picos adicionales incluyendo a la de mayor concentración ( $x=0.05$ ), lo que excluye la formación de fases extras como óxido de hierro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Cabe resaltar que todas las películas son transparentes después del tratamiento térmico. Se puede observar que el ancho de los picos es cada vez mayor al aumentar el contenido de Fe (ver Figura 31(b)). Esto fue relacionado con la disminución del tamaño de los cristallitos y la microdeformación (estrés residual). Todos los difractogramas de rayos X fueron refinados utilizando el método de Rietveld, se muestra el refinamiento del difractograma de rayos-X de la muestra de Sn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> usando o método de Rietveld (ver la Figura 31 (c)).

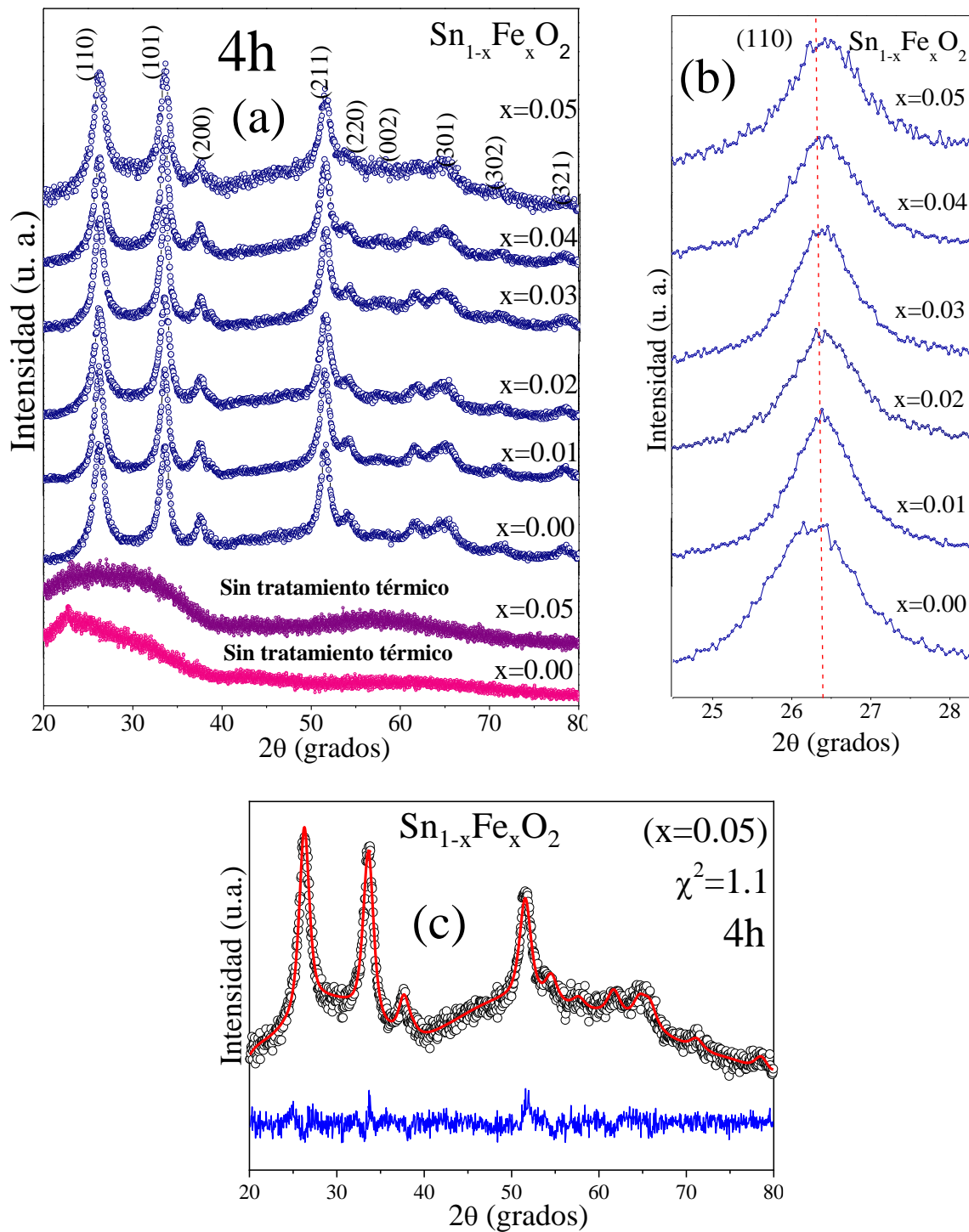


Figura 31. (a) Patrones de difracción de rayos-X para las películas tratadas térmicamente depositadas en diferentes concentraciones (con  $x=0.00$  a  $x=0.05$ ). En la parte inferior, se incluye dos patrones DRX para la película recién crecida depositada con ( $x=0.00$  y  $x=0.05$ ) para una comparación. (b) Muestra la ampliación del plano [110]. (c) Refinamiento de Rietveld del patrón DRX para la película recocida de  $x=0.05$ . Aquí los puntos negros representan los datos experimentales, mientras que la línea roja continua es la calculada y la línea inferior azul es la diferencia entre los datos experimentales y calculados.

Los patrones de DRX de las películas tratadas térmicamente se analizan utilizando el método de refinamiento de *Rietveld* para determinar los parámetros de redes ( $a$  y  $c$ ), volumen de la celda unitaria ( $V$ ), deformación residual ( $\epsilon$ ) y el tamaño del cristalito medio ( $\langle D \rangle$ ). Durante los análisis, fue necesario imponer una orientación del cristalito preferencial (textura) para mejorar el refinamiento. Se ha utilizado la función armónica esférica implementada en GSAS[60]. Se determinó una orientación preferencial [101] para cuantificar el índice de textura (ver Tabla 5). El tamaño medio  $\langle D \rangle$  del cristalito se estimó en  $\sim 11$  nm para la película depositadas sin dopaje y para las películas dopadas con Fe presentan una tendencia a disminuir al aumentar la cantidad de dopaje de Fe (con  $x = 0.01$  a  $x=0.05$ ) como es visto en la Figura 32(d).

Tabla 5. Lista de los parámetros obtenidos del refinamiento de Rietveld de los datos de DRX para las películas de SnO<sub>2</sub> dopado con Fe tratadas térmicamente.

x	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$V(\text{Å}^3)$	$\langle D \rangle$ (nm)	Estrés (%)	Índice Textura
0.00	4.7338(18)	3.1814(15)	71.2908(7)	11.24 (1)	0.57 (1)	-
0.01	4.7354(5)	3.1812(5)	71.3346(2)	10.78 (1)	0.44 (1)	1.33
0.02	4.7325(2)	3.1819(2)	71.2612(1)	10.89 (1)	0.04 (1)	1.23
0.03	4.7322(2)	3.1854(3)	71.2457(1)	10.86 (1)	0.04 (1)	1.23
0.04	4.7322(2)	3.1810(2)	71.2341(1)	10.71 (1)	0.05 (1)	1.25
0.05	4.7326(3)	3.1799(3)	71.2207(1)	10.26 (1)	0.03(1)	1.25
SnO <sub>2</sub> *	4.737	3.186	71.49	-	-	-

\* Parámetros de redes para el SnO<sub>2</sub> (bulk)[63].

Los parámetros de red  $a$  y  $c$  tienden a disminuir levemente con el aumento de dopante de Fe y son ligeramente más pequeñas con lo reportado para SnO<sub>2</sub> (bulk)[63]. También revelaron una clara disminución del volumen de la celda unitaria donde este efecto se asoció principalmente con los efectos de deformación que se producen durante la deposición de la película (ver Figura 32). Cabe resaltar que las películas de SnO<sub>2</sub> dopada con  $x=0.01$  de Fe, tiene mayor volumen de celda unitaria, en comparación con la película del SnO<sub>2</sub> prístino y para el SnO<sub>2</sub> dopado con  $x=0.05$  de Fe un menor volumen de la celda unitaria (ver Figura 32 (c))[64].



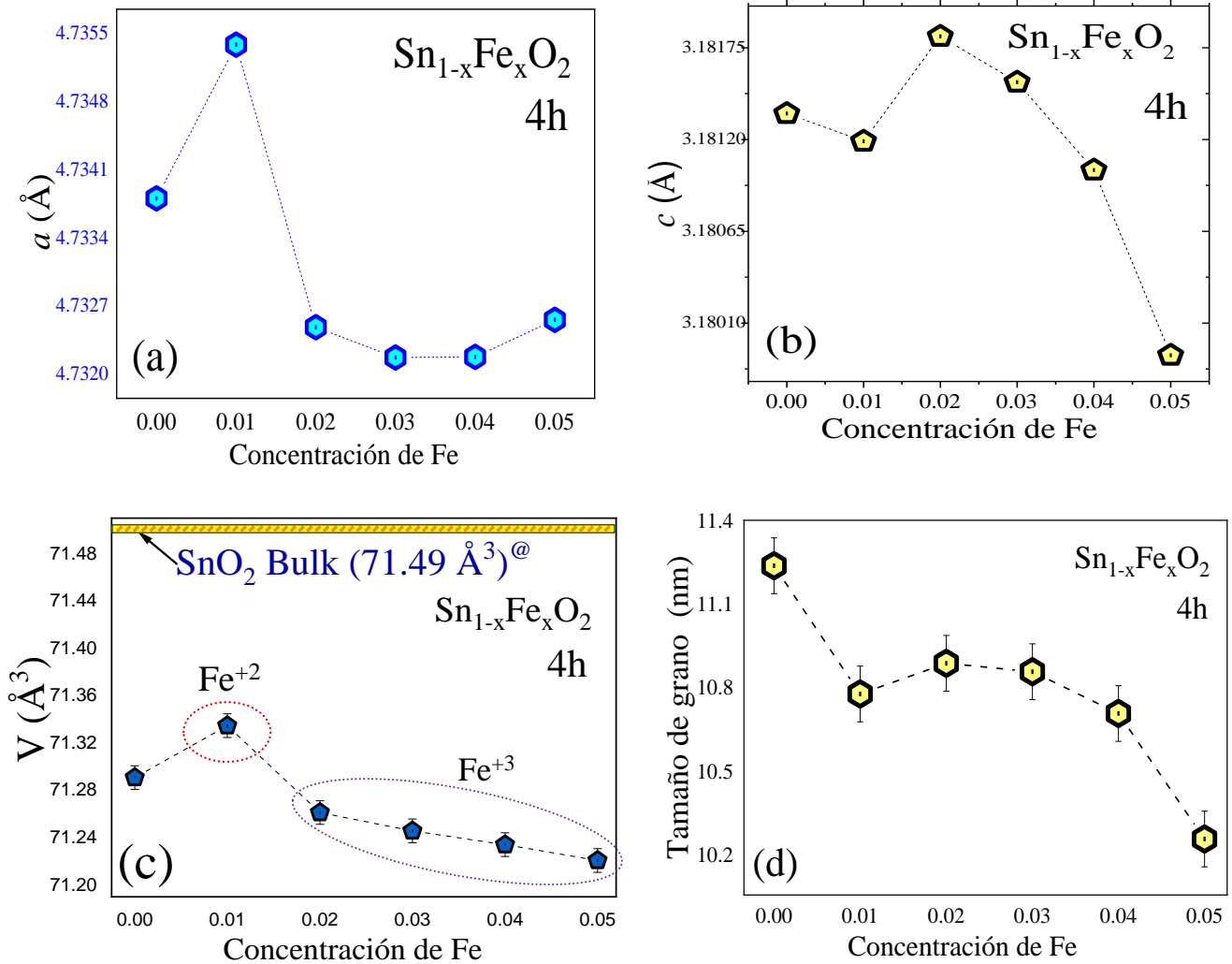


Figura 32. (a) y (b) Parámetros de red “a” and “c” en función de la concentración de Fe. (c) Evolución de volumen “V” en función de la concentración de Fe. (d) Tamaño de grano en función de la concentración de Fe.

Para confirmar lo señalado es necesario realizar otras medidas que nos ayudaran a aclarar estos resultados. Otro argumento para explicar este resultado, se podría considerar por causa del radio iónico del Fe. Para los iones de  $\text{Fe}^{+2}$  tiene un radio iónico de  $0.74 \text{ \AA}$  mayor que el  $\text{Fe}^{+3}$  que es  $0.64 \text{ \AA}$  y que el  $\text{Sn}^{+4}$  es  $0.71 \text{ \AA}$ . Luego, con los resultados obtenidos, se podría pensar que el mayor volumen de la celda unitaria, le debería corresponder al  $x=0.01$  (el  $\text{Sn}^{+4}$  sea substituido mayoritariamente por el  $\text{Fe}^{+2}$ ), seguido para  $x=0.01$  y finalmente para  $x=0.05$ , suponiendo en este último caso que el  $\text{Sn}^{+4}$  sea substituido mayoritariamente por el  $\text{Fe}^{+3}$ , por el cual esta película sería la que tendría el menor volumen[65].

## 5.2 CARACTERIZACIÓN POR ESPECTROSCOPIA ULTRAVIOLETA VISIBLE (UV-Vis)

Las películas de SnO<sub>2</sub> puro y dopados Fe (con x=0.01 a x=0.05) fueron analizados por la técnica de espectrofotometría en el ultravioleta visible. El espectro de absorción, definido por la razón de la reflectancia (R) en función de la longitud de onda ( $\lambda$ ) del rayo de luz monocromático incidente, son presentados para cada película delgada como se muestra en la inserción de la Figura 33 (a) medidos en la región del ultravioleta visible.

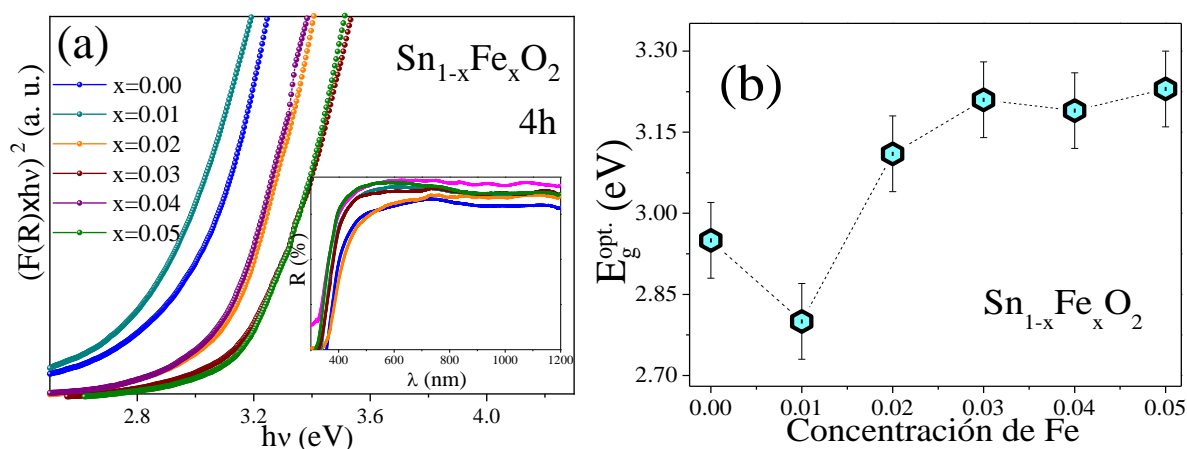


Figura 33. (a)  $(F(R) \times hv)^2$  en función de la energía del fotón  $hv$  para las películas no dopado y dopado con hierro. Se utilizó para determinar la banda prohibida óptica. Los correspondientes espectros de reflectancia vs. longitud de onda se muestran en el mismo cuadro interno. (b) Brecha de la banda óptica en función de la concentración de dopaje. Las líneas discontinuas en la figura son guías para el ojo.

El método de *Tauc* [66] fue utilizado en este trabajo para determinar el *gap* de energía (banda prohibida) de todas las películas que fueron depositados. Según este método, el *gap* óptico de energía ( $E_g^{opt}$ ) está relacionado con la reflectancia (R), de acuerdo con la ecuación (14), donde para los semiconductores de *gap* directo,  $n = 2$  [9]:

$$(F(R)hv)^n = A(hv - E_g^{opt}) \quad (14)$$

Siendo  $\nu$  la frecuencia del rayo de luz,  $h$  la constante de *Planck* ( $6.62 \times 10^{-34}$  Js). A partir de una recta trazada en un gráfico de la razón  $(F(R) hv)^2$  vs  $hv$ , se puede determinar el *gap* de energía (ve Figura 33 (b)). Los valores encontrados para el *gap* de energía de cada película varían entre ~2.8 a ~3.2 eV, lo que conduce con lo encontrado en la literatura para el sólido cristalino de SnO<sub>2</sub> [67],[68]. Los resultados de la energía del *gap* de las películas de SnO<sub>2</sub> puro y dopados

con  $x=0.01$  a  $x=0.05$  de Fe, mostraran una tendencia a aumentar conforme aumenta la concentración de dopante de Fe. Este ligero aumento interesante de la banda prohibida con el aumento de hierro determinado mediante la medición de la absorción de UV-Vis, se asocia con un cambio en la microdeformación (estrés residual), de acuerdo con el análisis DRX (ver Tabla 5. También este hallazgo sugieren que podría estar asociado con una pérdida de las vacancias de oxígeno ( $V_O$ ). Estos defectos pueden haber sido producidos mayoritariamente en estas películas, por alguna variación de algún parámetro en la fase de preparación del blanco, durante la deposición de las películas o durante o tratamiento térmico. Para poder aclarar estas posibilidades necesitamos realizar otras medidas experimentales y/o teóricas adicionales

### 5.3 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)

#### 5.3.1 Estudio morfológico de superficie

La Figura 34 (a-c) muestra las medidas realizadas por MEB de las películas de  $\text{Sn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$  depositados en tiempos de 0.5, 2 y 4h son policristalinos, siendo estas películas tratados térmicamente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 2h. El análisis de MEB está en concordancia con el análisis de DRX, confirmando la formación de películas delgadas de Sn bien cristalinas de forma agrietada (fisuradas). La incorporación del hierro en sitio Sn es para influenciar la morfología de la superficie en las películas. Analizando las imágenes con auxilio del software *Image-J*, se puede notar que en las películas de 0.5 a 2 hora presentan agrietamiento leve y la deposición ocurre homogéneamente a lo largo de la superficie de la película, pero la película de 4 horas presenta mayor abertura en los agrietamientos.

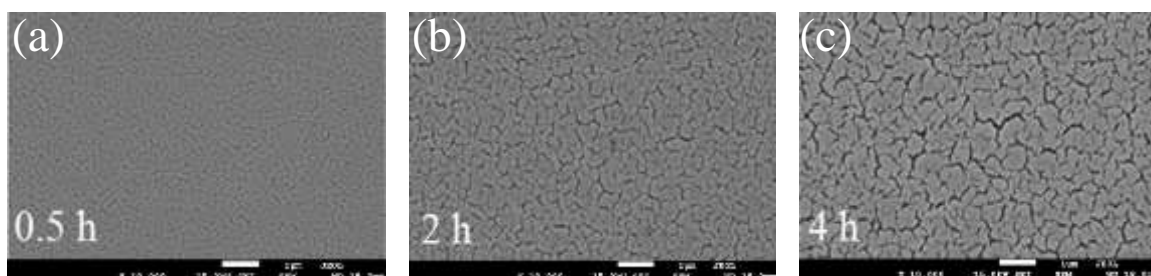


Figura 34. Microimágenes realizadas por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) para las películas de  $\text{Sn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$  depositados en tiempo diferentes (a) 0.5 h, (b) 2h y (c) 4 h.

Cabe resaltar que no fue observado la presencia de huecos o aglomerados de cristales de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Esto corrobora con los resultados obtenidos en los estudios de DRX. Las películas de  $\text{SnO}_2$  dopada con Fe son bastante homogéneo, pues este último (4 horas) presenta algunas partes de

la superficie dimensiones diferentes, a pesar que la mayor parte de su superficie esta aparentemente homogénea. Esto puede ser explicado por la presencia del elemento hierro en mayor cantidad en esta película.

### 5.3.2 Estudio morfológico transversal

La Figura 35 muestra las microimágenes transversales medidas por microscopía electrónica de barrido (MEB). La Figura 35(a) presenta la microimagen transversal del  $\text{SnO}_2$  depositado por 4h revelaron un crecimiento columnar con un espesor de  $3.6 \mu\text{m}$ . La Figura 35 (b-f) presenta las imágenes de la película de  $\text{Sn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$  depositadas en tiempos de 0.5, 1, 2, 3 y 4 horas, respectivamente.

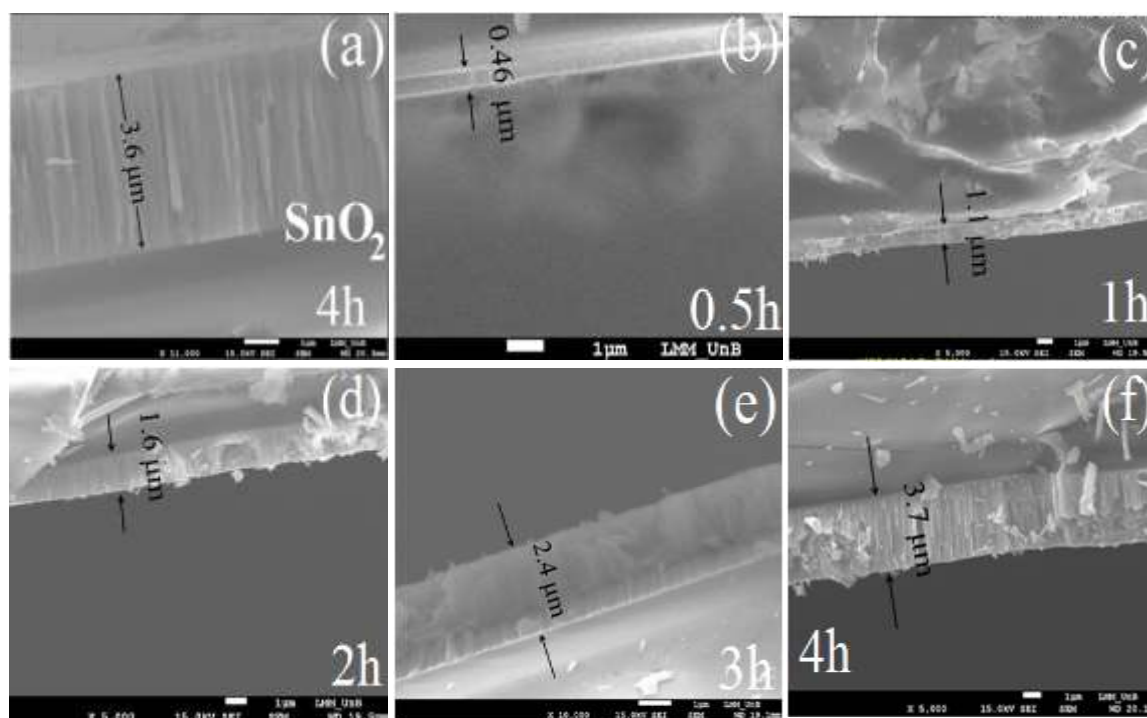


Figura 35. Microimágenes de MEB en un plano de sección transversal de las películas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ . (a) Para  $x=0.00$  depositado por 4 horas y para las películas con  $x=0.03$  depositadas en tiempos diferentes de (b) 0.5h, (c) 1h, (d) 2h, (e) 3h y (f) 4 h.

Las micrográficas electrónicas de barrido de la sección transversal de las películas depositadas en diferentes tiempos también han revelado un crecimiento columnar como se muestra en la Figura 35.

Estas imágenes de la sección transversal se utilizó para determinar el espesor de las películas, donde los valores de espesor muestran un comportamiento lineal en función del tiempo de deposición con una tasa de crecimiento de  $\sim 0.86 \mu\text{m/h}$  como se puede observar en la Figura 36.

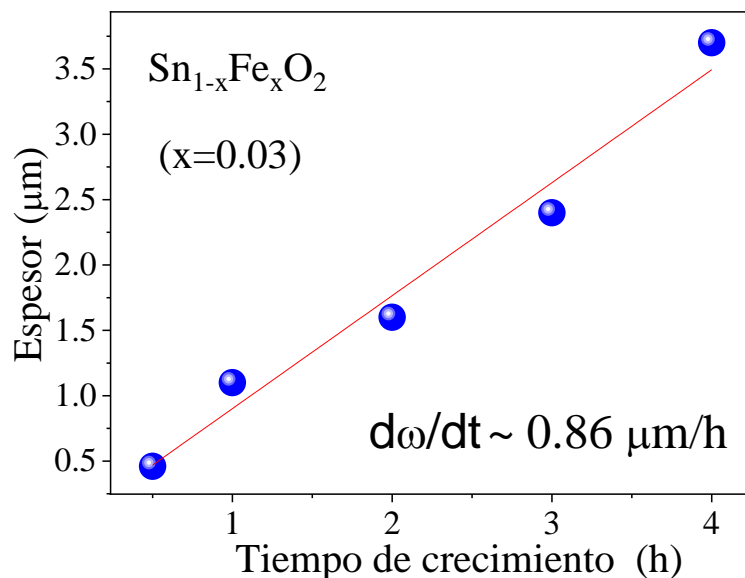


Figura 36. Dependencia del espesor con el tiempo de deposición.

#### 5.4 CARACTERIZACIÓN POR MICROSCOPIA DE FUERZA ATÓMICA (MFA)

La Figura 37 ilustra las imágenes bidimensionales de un área de  $\sim 100 \mu\text{m}^2$  esta medidas fue realizada por microscopia de fuerza atómica (*MFA*) de las superficies de las películas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (con  $x=0.00$  a  $x=0.05$ ) depositados todos por un tiempo de 4h. El vidrio fue utilizado como sustrato, por ser un material aislante que no interfiere en las medidas eléctricas y es de fácil obtención para el caso de una industrialización. En el proceso de nucleación las películas son fuertemente dependientes con el aumento de concentración de dopaje. Adicionalmente, la topografía de la película delgada también fue investigada. Fueron estudiadas las regiones sin aglomerados donde se analizó la rugosidad utilizando el software *Gwyddion*. A través de la raíz cuadrada media de los desvíos de altura obtenidas a partir de las imágenes, este programa puede estimar la rugosidad en la superficie de las películas. Los parámetros fueron listados en la Tabla 6. La Figura 38 presenta la rugosidad y altura media de las películas  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  indicando que la rugosidad y altura media aumentarían progresivamente con el aumento de dopante de hierro.

Se puede constatar que la dispersión de la rugosidad es directamente proporcional al aumento de dopaje, o sea, la variación de la rugosidad y altura media de la película delgada de  $\text{Sn}_{0.97}\text{Fe}_{0.03}\text{O}_2$  es mayor para concentraciones más elevadas. La menor o mayor rugosidad de una superficie depende de la topografía de las superficies de las películas.

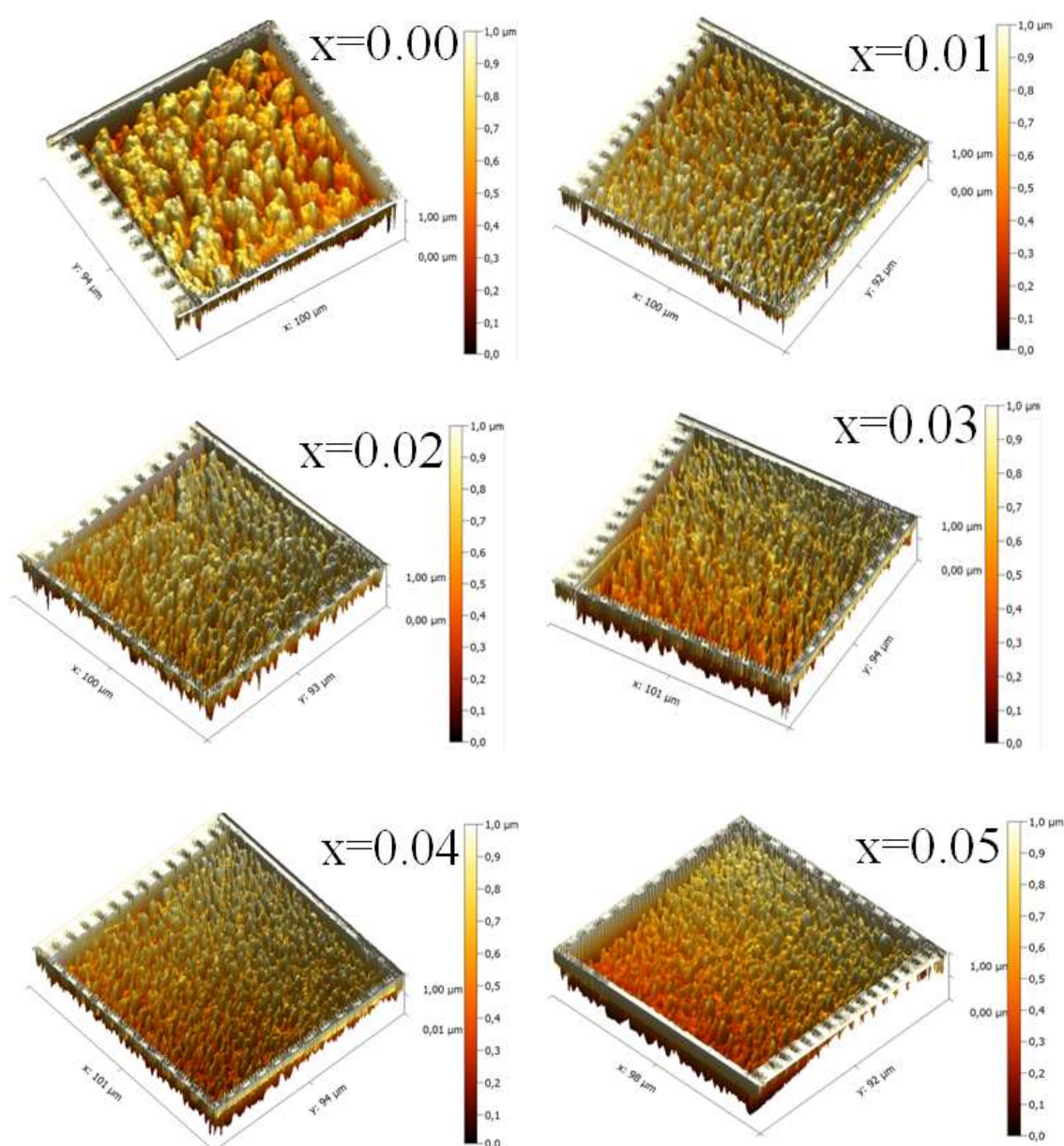


Figura 377. Imágenes de la topografía bidimensional de las películas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (con  $x=0.00$  a  $x=0.05$ ) con tiempo de deposición de 4horas.

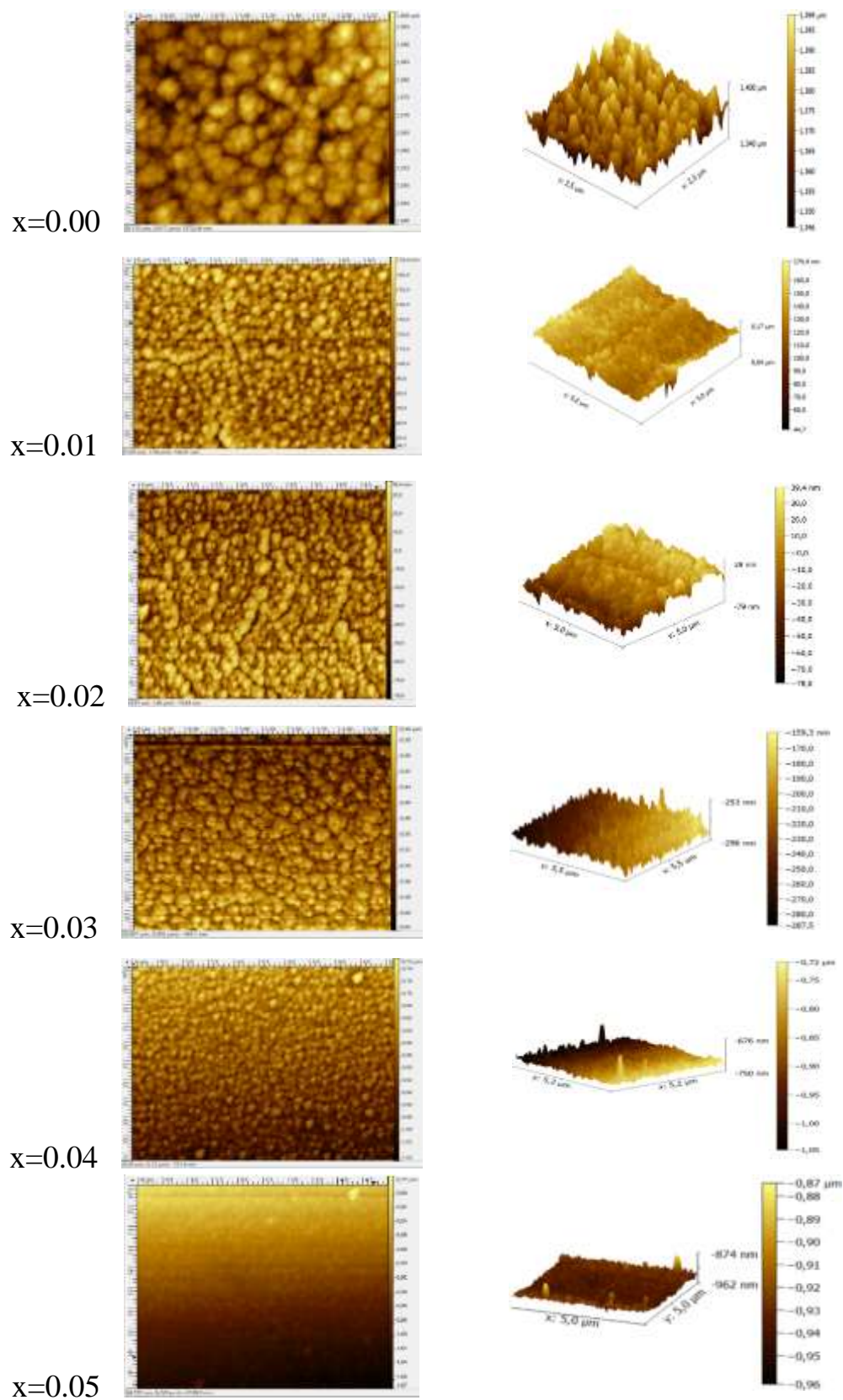


Figura 38. Imágenes de la topografía de las películas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (con  $x=0.00$  a  $x=0.05$ ) depositados todos por 4h. Vista bidimensional (lado izquierdo) y vista tridimensional (lado derecho)

Tabla 6. Parámetro de rugosidad calculados para una área de  $\sim 100 \mu\text{m}^2$  de las películas.

Parámetro	Concentración de Fe					
	0.00	0.01	0.02	0.03	0.04	0.05
RMS rugosidad Rms (nm)	$164.0 \pm 0.50$	$167.0 \pm 0.50$	$167.5 \pm 0.10$	$168.9 \pm 0.10$	$170.7 \pm 0.10$	$174.8 \pm 0.10$

Un perfil topográfico bidimensional y tridimensional (ver Figura 38) fue trazado, a partir de esta imagen de la topografía en las películas. Se observa la homogeneidad de la superficie que es corroborado con las medidas de microscopias electrónica de barrido (MEB) con área de  $5\mu\text{m}^2$  (xy), se tiene una altura máxima de la topografía de aproximadamente 130 nm y una altura mínima de aproximadamente 43nm (eje z), siendo de esa forma, la variación de la topografía del lado que contiene la película.

### 5.5 MEDIDAS ELÉCTRICAS (Van der PAUW)

Se usó la configuración de *Van der Pauw* para analizar el efecto que se produce en las películas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (con  $x=0.00, 0.01, 0.02, 0.03, 0.04$  y  $0.05$ ) depositadas por la técnica de Pulverización Catódica con un tiempo de deposición de 4 horas sobre sustrato de vidrio. Se realizaron medidas eléctricas, con las cuales se obtuvo los portadores de carga y la resistencia superficial. Previamente para verificar la condición de los contactos, se realizaron medidas I-V (ver Fig. 39). La linealidad muestra un buen contacto ohmico. Considerando esto se determino los portadores de carga y la resistencia superficial. Para la cantidad de portadores, se usaron campos magnéticos variando de  $-0.5\text{T}$  a  $0.5\text{T}$ .

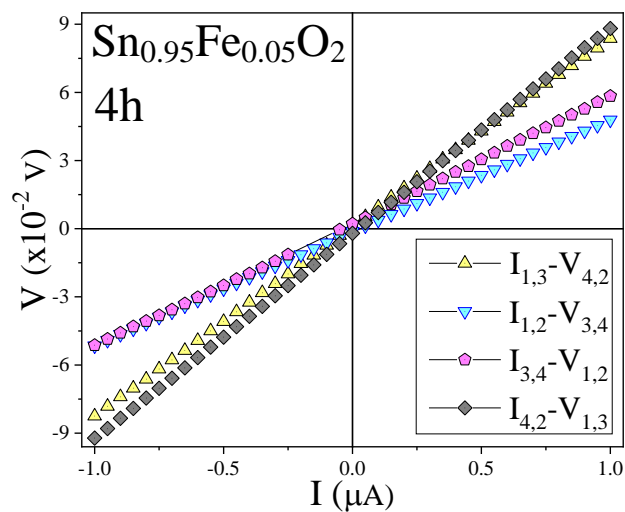


Figura 39. Medidas de  $V(I)$  aplicada a la película  $\text{Sn}_{0.95}\text{Fe}_{0.05}\text{O}_2$  depositados por 4 horas



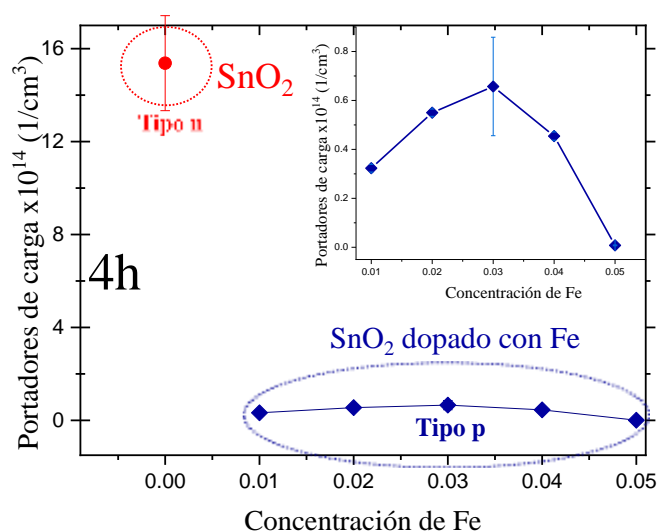


Figura 40. Portadores de carga en función de la concentración de Fe para las películas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (con  $x=0.00$  a  $x=0.05$ ).

Realizando un análisis más detallado la Figura 40, muestra las mediciones de portadores de carga en función de la concentración de Hierro. En relación con esta figura, se visualiza que la película sin dopar presenta una mayor cantidad de portadores, pero tipo-n. Este resultado tiene relación con la Figura 32 (d) en la que el tamaño de grano es mayor en la película no dopada. Por el contrario, en las películas dopadas con Fe presentan un dopaje tipo-p. La concentración inicialmente aumenta para después disminuir en función del dopaje. Para analizar a profundidad, se amplió la figura en el rango de concentraciones (0.01 a 0.05), en donde se visualiza que en la concentración de 0.03 de Fe, la cantidad de portadores aumenta, luego disminuye a medida que aumenta la concentración de Fe. Este resultado se puede relacionar con el tamaño de grano, decimos que, a medida que disminuye el tamaño de grano, la cantidad de portadores de carga también disminuyen. La resistividad y conductividad de las películas midieron usando la configuración *Van der Pauw*, considerando que el grosor es constante y que la superficie este libre de huecos. Además, el área de contacto individual debe estar al menos en orden de magnitud menor al area total de la película, y que los contactos están localizados en los extremos de la película [69],[70].

La Figura 41, muestra las mediciones de resistencia superficial en función de la concentración de Hierro. Analizando esta figura, vemos que la resistencia superficial no tiene una tendencia muy precisa, dicho de otra manera, podemos observar que la resistencia superficial es mayor en la concentración de 0.01 de Fe, luego disminuye hasta la concentración de 0.03 de Fe finalmente la resistencia superficial aumenta hasta la concentración de 0.05 de Fe.

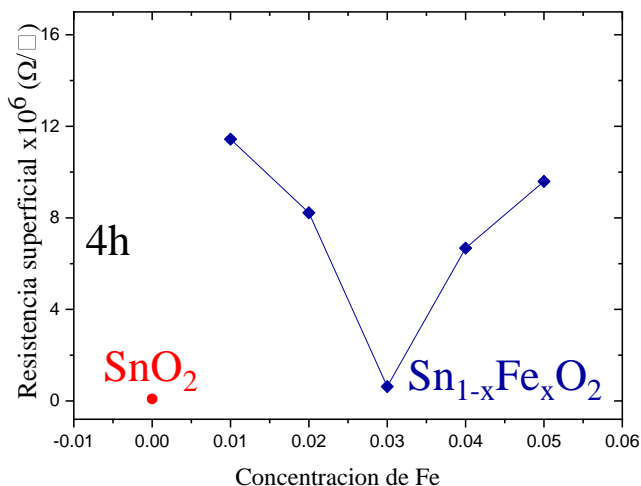


Figura 41. Resistencia superficial en función de la concentración de Fe.

La metodología utilizada puede revelar informaciones importantes acerca del proceso del dispersión de portadores de carga en el volumen de las películas y sobre sus interacciones con el contorno de las mismas. En trabajos de investigación, observamos indicadores de posible separación de  $\text{Fe}^{3+}$  que presentan de preferencia en películas delgadas que fueron correlacionados con la forma geométrica de las estructuras cristalinas, la concentración del elemento dopante y energía de superficie[71]. Asimismo, la disminución de la concentración de portadores con dopaje de  $\text{Fe}^{3+}$ , podría ser debido a la segregación de átomos de Fe eléctricamente inactivos en los límites de los granos y la sustitución de iones de  $\text{Fe}^{3+}$  en sitios de la red de Sn. Cabe resaltar que para la aplicación de la teoría de bandas a los semiconductores tipo  $-n$  y tipo  $-p$  muestran que los niveles adicionales se han añadido por impurezas. En un semiconductor tipo  $-n$  como el  $\text{SnO}_2$  hay electrones con niveles de energía cerca de la parte superior de la banda prohibida (banda de conducción), de modo que pueden ser fácilmente excitados hacia la banda de conducción. Para el caso de material tipo  $-p$ , los huecos adicionales en la banda prohibida, permiten la excitación de los electrones a la banda de valencia, dejando huecos móviles en la banda de valencia.

En la Tabla 7 se observa que el portador mayoritario cambiaría de electrones (tipo- $n$ ) a huecos (tipo- $p$ ) a medida que los iones  $\text{Fe}^{3+}$  aumentan de un dopaje. Por otra parte, esto podría deberse a la sustitución de iones  $\text{Sn}^{4+}$  con iones  $\text{Fe}^{3+}$ , donde un “hueco” con carga positiva producido en la banda de valencia y en consecuentemente la conductividad tipo- $p$  aumenta considerablemente. Esto también se puede observar en otros trabajos ya publicados [66],[72].

Tabla 7. Los resultados de las medidas eléctrica de las películas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  todas crecidas por 4 h.

Contenido de Fe	<i>Espesor</i>	Resistencia superficial	Concentración de portadores	Tipo de portador
	( $\mu\text{m}$ )	( $\Omega/\square$ )	( $\text{cm}^{-3}$ )	
0.00	$3.6\pm 0.1$	$0.88 \times 10^5$	$-1.54 \times 10^{15}$	<b>n</b>
0.01	$3.7\pm 0.1$	$1.14 \times 10^7$	$+3.23 \times 10^{13}$	<b>p</b>
0.02	$3.7\pm 0.1$	$8.22 \times 10^6$	$+5.49 \times 10^{13}$	<b>p</b>
0.03	$3.7\pm 0.1$	$0.63 \times 10^6$	$+6.57 \times 10^{13}$	<b>p</b>
0.04	$3.7\pm 0.1$	$6.68 \times 10^6$	$+4.54 \times 10^{13}$	<b>p</b>
0.05	$3.7\pm 0.1$	$9.59 \times 10^6$	$+7.88 \times 10^{11}$	<b>p</b>

Reporte en la literatura [72], sugiere que el mecanismo de conducción de ocurre preferencialmente a través de la superficie de las películas, donde el hierro segrega en superficies preferenciales, no habiéndose observado la formación de una fase secundaria según DRX. También se puede observar en la Tabla 7 que la resistencia superficial en  $x=0.00$  es mucho menor que en las películas dopadas con iones magnéticos de Fe; en la muestra de  $x=0.01$  aumenta notoriamente y con el aumento de dopante encima de  $x=0.02$ , ellos presentan una estabilidad en la resistencia superficial, eso podría explicar en las respuestas sensoriales que serán presentados en la sección 5.7.

## 5.6 MEDICIONES MAGNÉTICAS

En la Figura 42 (a) muestra la magnetización (momento magnético por unidad de área) en función del campo magnético aplicado. Para las medidas magnéticas fueron utilizados las películas depositados sobre sustrato de silicio, con dimensión de  $0.5 \times 0.5 \text{ cm}^2$ . Cabe resaltar que antes de realizar las mediciones, primero fue medida el sustrato de silicio sin la presencia de la película, con la finalidad de retirar la contribución magnética del sustrato de silicio en todas las medidas magnéticas de las películas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (con  $x=0.00$  a  $x=0.05$ ). Se hace con el debido cuidado para no contaminar la película y no observar otra contribuciones magnéticas. Para todas las respuestas magnéticas obtenidas de las películas a 300 K, fue retirada de cada una de ellas, los efectos de corrección como es mostrada en la Figura 42 (a).

Todas las películas de  $\text{SnO}_2$  dopados con Fe presenta un comportamiento lineal en la región de  $H \geq 2 \text{ kOe}$ , o sea, altos campos magnéticos (ver Figura 42 (a)). Este comportamiento lineal, que

define para material de propiedad diamagnético a excepción de la película con  $x=0.03$  de Fe que muestra una clara contribución ferromagnética con magnetización de saturación ( $M_{sat}$ ) de  $\sim 0.8 \times 10^{-4}$  emu/cm<sup>2</sup> para ese rango.

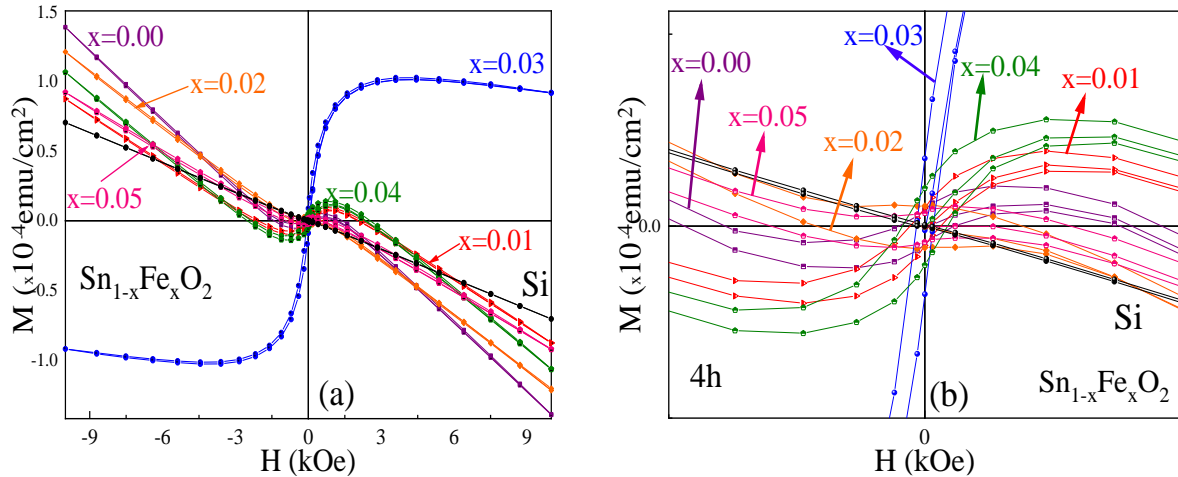


Figura 42. (a) Magnetización (M) en función del campo magnético aplicado (H) a una temperatura de 300K para las películas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (con  $x=0.00$  a  $x=0.05$ ) en un campos de  $-10 \leq H \leq 10$  kOe. (b) Se observa el grafico  $M(H)$  para campos de  $-2 \leq H \leq 2$  kOe.

En la Figura 42 (b) muestra la  $M(H)$  maximizado para campos magnéticos bajos para todas las películas de  $\text{SnO}_2$  dopadas con Fe, incluyendo la respuesta magnética del sustrato de silicio (puntos negros). Se observa, en las regiones de bajos campos magnéticos próximo o igual a cero kOe que muestra un comportamiento magnético de las películas de linear para curva de magnetización, característica de materiales ferromagnéticos.

De la misma forma que el comportamiento diamagnético en las películas, por lo contrario, se tiene una mayor evidencia del comportamiento ferromagnético a la medida que aumenta la concentración de Fe con las magnetizaciones de saturación de  $\sim 0.5 \times 10^{-5}$  emu/cm<sup>2</sup> para  $x=0.00$ ,  $\sim 1 \times 10^{-5}$  emu/cm<sup>2</sup> para  $x=0.01$ ,  $\sim 0.3 \times 10^{-5}$  emu/cm<sup>2</sup> para  $x=0.02$ ,  $\sim 1 \times 10^{-4}$  emu/cm<sup>2</sup> para  $x=0.03$ ,  $\sim 1.1 \times 10^{-5}$  y por ultimo  $\sim 0.2 \times 10^{-5}$  para  $x=0.05$ , respectivamente. Presentando así la coexistencia de fases magnéticas, presentadas para las películas, caracterizadas por los comportamientos diamagnéticos y ferromagnéticos. El comportamiento ferromagnético para la película dopada con  $x=0.03$  muestra una mayor evidencia ferromagnético (ver Figura 42 (a)).

## 5.7 PRUEBAS SENSORIALES EN GLP

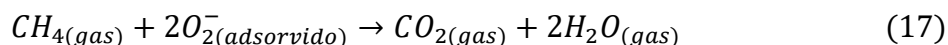
Se realizaron medidas sensoriales en presencia de gas licuado de petróleo (GLP), para películas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (con  $x=0.00$  a  $x=0.05$ ). Se quería saber cual es el efecto del dopaje en la sensibilidad. La Figura 35 muestra la sensibilidad de detección del gas, en diferentes temperaturas de la película de  $\text{SnO}_2$  depositadas por 4h. La sensibilidad (S) está definida como  $R_o/R_g$ , donde  $R_o$  es la resistencia en el aire y  $R_g$  es la resistencia eléctrica de la película en la presencia del GLP. Se observó que la película de  $\text{SnO}_2$  puro, a temperaturas mayores de  $80^\circ\text{C}$ , es sensible al GLP y su sensibilidad depende de espesor de la película, como también fue reportado en la literatura [68].

Una explicación no tan estricta para lo que ocurre, es la siguiente: Se puede mencionar que en la superficie en la película expuesto a la atmosfera de aire absorben oxígeno molecular  $O_{2(gas)}$  presente en el aire, que nosotros lo llamamos como  $O_{2(adsorvido)}$ .

El oxígeno molecular adsorbido aprisiona electrones de la banda de conducción, formando oxígeno reactivos, tales como  $O^-$ , de acuerdo con las siguientes ecuaciones [73], [74], [75]:



Esas reacciones llevan al aumento de la resistencia eléctrica de la película [76]. En cuanto, las películas son expuestas a un gas reductor como el GLP, donde la conductividad eléctrica es aumentada. La explicación para este efecto puede ser expresado en la siguiente reacción química:



Esta reacción lleva a la disminución de la resistencia eléctrica [77],

Por otro lado, la película de  $\text{SnO}_2$  depositada por 4 horas muestra una respuesta de sensibilidad favorable al GLP a la temperatura ambiente como se muestra en la Figura 45 (a).

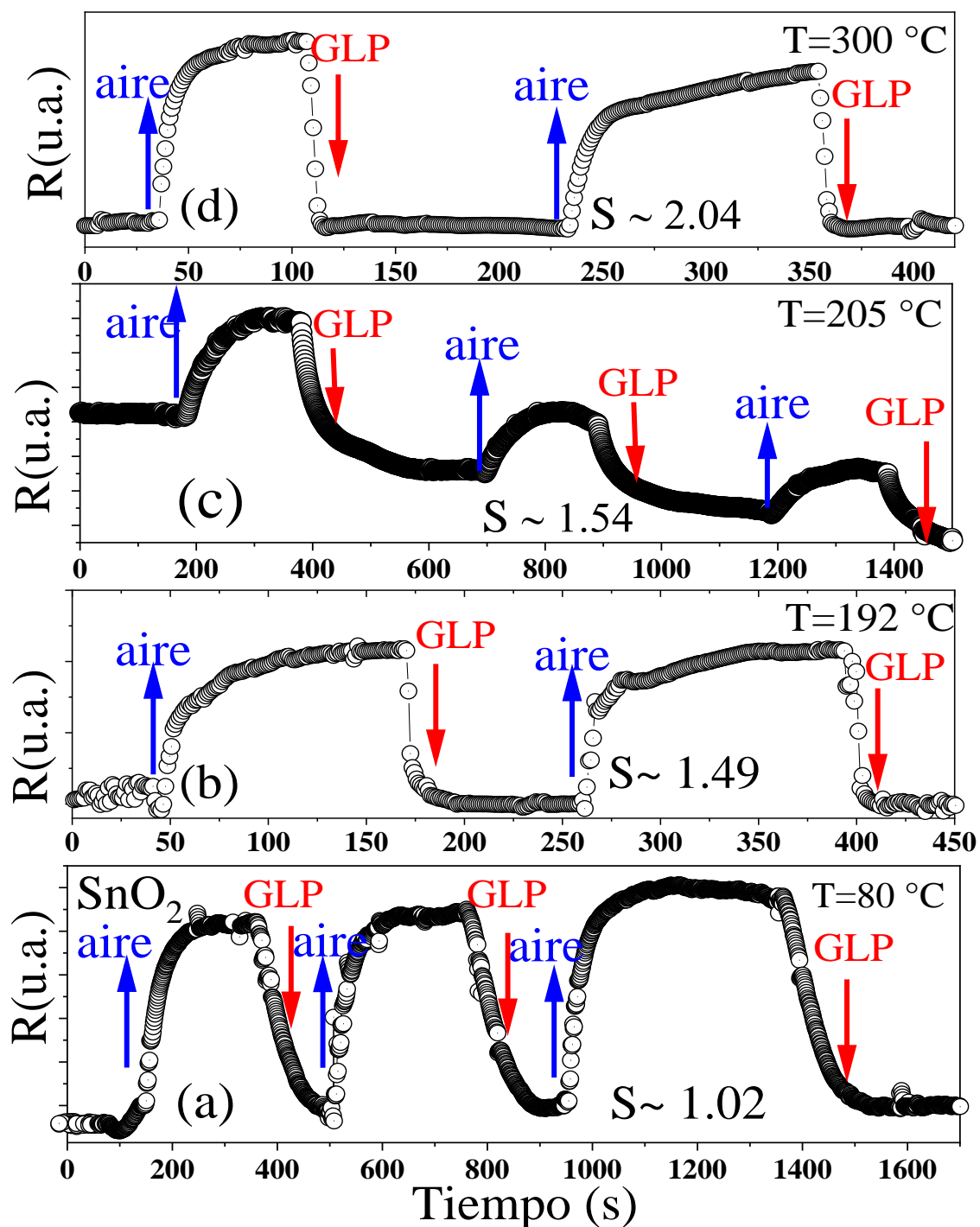


Figura 43. Respuesta de la resistencia eléctrica de las películas de  $\text{SnO}_2$  depositados por 4 h. Las pruebas de sensibilidad de la película de  $\text{SnO}_2$  fue realizada en diferentes temperaturas: (a)  $80\text{ }^\circ\text{C}$ , (b)  $192\text{ }^\circ\text{C}$ , (c)  $205\text{ }^\circ\text{C}$  y (d)  $300\text{ }^\circ\text{C}$  todas en flujo de GLP. La flecha roja muestra la entrada de GLP.

En la Figura 43(a), se muestra la respuesta sensorial de la película de  $\text{SnO}_2$  a una temperatura de trabajo de  $\sim 80\text{ }^\circ\text{C}$  con una respuesta de detección aumentada en  $\sim 1,02$  como se puede

observar presenta una variación. La Figura 43 (b), 43 (c), 43 (d) observamos que al aumentar la temperatura de trabajo en  $\sim 192\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,  $\sim 205\text{ }^{\circ}\text{C}$  y  $\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , aumenta también la respuesta de detección en  $\sim 1.49$ ,  $\sim 1.54$  y  $\sim 2.04$ , respectivamente.

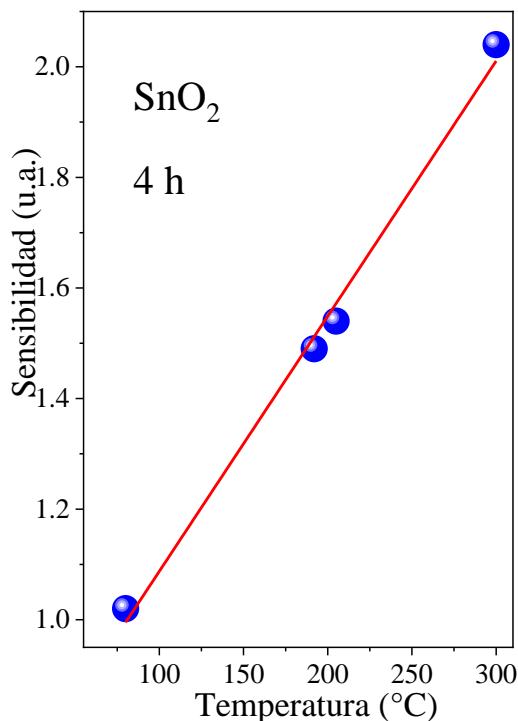


Figura 44. Sensibilidad en la película de  $\text{SnO}_2$  en flujo de GLP a diferentes temperaturas 80, 192, 205 y  $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

La figura 44, muestra la sensibilidad a GLP en función de la temperatura del sensor de  $\text{SnO}_2$ . Se observa una buena respuesta sensible a este gas y donde la respuesta de detección muestra una dependencia con la temperatura en la película, lo que puede ser evidenciado por el aumento de la conductividad o disminución de la resistividad del sensor en la presencia del GLP. Es importante la influencia de la temperatura, en el desempeño de este semiconductor como un sensor de GLP, mejorando considerablemente su desempeño en la sensibilidad.

En la Figura 45 se muestra la prueba del sensor en GLP para la película de  $\text{SnO}_2$  intrínseco en función del tiempo. El sensor está encerrado en una cámara con GLP, todo el conjunto está a la temperatura ambiente. Primeramente se midió la resistencia de la película, en tiempos de  $\sim 250$  a  $\sim 375$  s. Luego, fue realizada la medición de la resistencia de la película en la presencia del GLP en tiempos de  $\sim 375$  a  $\sim 600$  s sin interrupciones. Las películas presentan un comportamiento típico de un semiconductor tipo (n), donde en la presencia del gas reductor

(GLP), la resistencia disminuye con la presencia del GLP. Luego que se estabiliza, se le retira el GLP y se le hace ingresar aire para poder limpiar la cámara. La presencia del aire atmosférico que es un gas oxidante, nuevamente aumenta la resistencia de forma no lineal (ver Figura 45(a)).

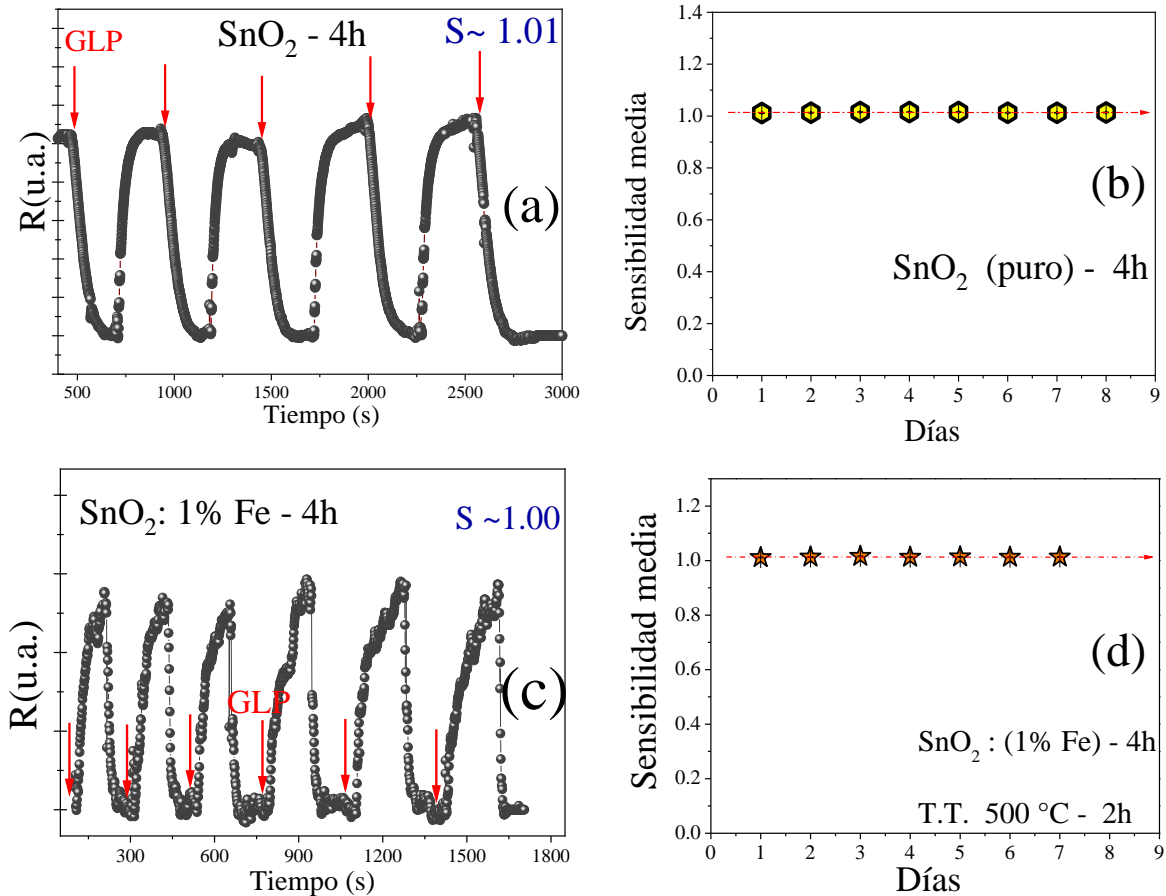


Figura 45. (a) Respuesta de la resistencia eléctrica de la película de  $\text{SnO}_2$  en función del tiempo y (b) un seguimiento de la sensibilidad media durante ocho días consecutivos. (c) Respuesta de la resistencia eléctrica de la película con  $x=0.01$  de Fe en función del tiempo y (d) un seguimiento de la sensibilidad media durante siete días. Para ambas pruebas sensoriales se realizó en presencia del GLP.

La Figura 45 (c) muestra la prueba del sensor para la película con  $x=0.01$  de Fe. La resistencia fue medida en función del tiempo considerando al sensor en el interior de una cámara cerrada de gas, temperatura ambiente.

Primeramente se midió la resistencia de la película, en tiempos de 0 a  $\sim 120$  s. Luego fue realizada la medición de la resistencia en presencia del gas en tiempos de  $\sim 120$  a  $\sim 170$  s sin interrupciones. Las películas presentan un comportamiento típico de un semiconductor tipo ( $^+p$ ), donde en la presencia del gas reductor GLP, la resistencia aumenta no linealmente. De la misma manera que el caso anterior, al saturar la resistencia, se le retira el GLP y se le hace



ingresar aire, donde la resistencia del sensor disminuye. Inicialmente, con la entrada del GLP la resistencia decae notablemente, pero a medida que el gas va saturando el interior de la cámara cerrada con un flujo constante de  $\sim 10$  cc/min en su interior, la resistencia de la película continua decayendo en proporciones cada vez menores. El mismo es observado para a entrada del aire en la atmósfera para el interior de la cámara, donde presenta un mayor aumento de la resistencia de la película con la presencia del aire, aunque este aumento va siendo cada vez menor conforme el aire va también saturando el interior de la cámara cerrada, teniendo así un aumento no lineal de la resistencia [78]; [79].

El cambio en la resistencia del semiconductor de  $\text{SnO}_2$  varía de acuerdo con temperatura del material, siendo que esta relación entre la resistencia y la concentración del GLP es no lineal[80]. Los parámetros más importantes en la estimación del desempeño de un sensor de gas son la sensibilidad, selectividad y el tiempo de respuesta del sensor, siendo la selectividad, la capacidad del sensor en responder la presencia de un gas contenido en una combinación[81]. Las películas de  $\text{SnO}_2$  y dopados con  $x=0.01$  de Fe presentan una buena selectividad, con respecto al gas.

En la Figura 45 (a),(c) muestran que la película sin dopaje presenta mayor sensibilidad que en la película con dopaje de  $x=0.01$  de Fe. Las medidas sensoriales fueron realizadas durante siete días y ocho días consecutivos, con la finalidad de saber la repetitividad de estos sensores (ver Figura 45 (b),(d)) observando así, ninguna disminución de sensibilidad o daños que puede sufrir la película.

Con respecto a las muestras con concentraciones mayores a  $x=0.02$  no fue posible encontrar la sensibilidad a GLP. No se tiene una razón clara porque no son sensibles a GLP. Es necesario un estudio mas profundo sobre esto.

## CAPÍTULO 6

### CONCLUSIONES

- Se crecieron con éxito películas delgadas y/o gruesas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (con  $x=0.00$  hasta  $x=0.05$ ) por el método de pulverización catódica DC.
- Medidas de DRX muestran una fase cristalina de tipo rutilo sin evidencia de fases secundarias por la presencia del Fe. Se observa que el tamaño del cristalito disminuye con el aumento de la concentración de Fe.
- Medidas de MEB muestra un estudio morfológico transversal con crecimiento del tipo columnar, también se corroboró la tasa de crecimiento del espesor con el aumento de tiempo de crecimiento de las películas.
- Caracterización por AFM muestra superficies granulares con un ligero aumento de la rugosidad con la concentración de hierro.
- Espectroscopia UV-vis mostró un ligero aumento del gap de energía con el aumento del dopaje de hierro, probablemente por defectos presentes en la estructura.
- Caracterización eléctrica mostró un cambio en el semiconductor de tipo-n (pristino) a tipo-p con la presencia del Fe.
- Medidas magnéticas mostraron que a bajo campo magnético, las películas tienen comportamiento ferromagnético y a alto campo su comportamiento es diamagnético.
- Películas de  $\text{SnO}_2$  mostraron propiedades sensoras a la presencia de GLP, al variar la temperatura de la película ( $80^\circ\text{C}$ ,  $192^\circ\text{C}$ ,  $205^\circ\text{C}$  y  $300^\circ\text{C}$ ).
- Películas de  $\text{SnO}_2$ , medidas a temperatura ambiente, en presencia de GLP, mostró una sensibilidad de  $\sim 1.01$ . Estas medidas son repetibles durante por lo menos 7 días, sin degradación de la película.

**BIBLIOGRAFIA**

1. Kim, B.-C., et al., Effects of crystal structures on gas sensing properties of nanocrystalline ITO thick films. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003. 89(1-2): p. 180-186.
2. Feng, L.-D., X.-J. Huang, and Y.-K. Choi, Dynamic determination of domestic liquefied petroleum gas down to several ppm levels using a Sr-doped SnO<sub>2</sub> thick film gas sensor. *Microchimica Acta*, 2006. 156(3-4): p. 245-251.
3. Bezerra, B.A.F., Detecção de vazamentos em tubulações de gás pelo método de transitório de pressão utilizando CLP e sensores. Universidade Federal de Pernambuco, 2008.
4. Matteo, C., et al., Current and future nanotech applications in the oil industry. *American Journal of Applied Sciences*, 2012. 9(6): p. 784.
5. Varghese, O.K. and C.A. Grimes, Metal oxide nanoarchitectures for environmental sensing. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 2003. 3(4): p. 277-293.
6. Cofala, J., et al., Scenarios of global anthropogenic emissions of air pollutants and methane until 2030. *Atmospheric Environment*, 2007. 41(38): p. 8486-8499.
7. Liu, Y.-L., et al., Gas sensing properties of tin dioxide coated onto multi-walled carbon nanotubes. *Thin solid films*, 2006. 497(1-2): p. 355-360.
8. Salehi, A., A highly sensitive self heated SnO<sub>2</sub> carbon monoxide sensor. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2003. 96(1-2): p. 88-93.
9. Guillen-Baca, Y., et al., Lattice strain effects on the structural properties and band gap tailoring in columnarly grown Fe-doped SnO<sub>2</sub> films deposited by DC sputtering. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2019. 52(46): p. 465306.
10. Dong, Q., et al., Fabrication and gas sensitivity of SnO<sub>2</sub> hierarchical films with interwoven tubular conformation by a biotemplate-directed sol-gel technique. *Nanotechnology*, 2006. 17(15): p. 3968.
11. Ramgir, N.S., I.S. Mulla, and K.P. Vijayamohanan, A room temperature nitric oxide sensor actualized from Ru-doped SnO<sub>2</sub> nanowires. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2005. 107(2): p. 708-715.
12. Brinzari, V., et al., Morphological rank of nano-scale tin dioxide films deposited by spray pyrolysis from SnCl<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O water solution. *Thin Solid Films*, 2002. 408(1-2): p. 51-58.

13. Horrillo, M., et al., Influence of tin oxide microstructure on the sensitivity to reductor gases. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1999. 58(1-3): p. 474-477.
14. Rosental, A., et al., Atomic-layer chemical vapor deposition of SnO<sub>2</sub> for gas-sensing applications. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2001. 77(1-2): p. 297-300.
15. Suzuki, S., et al., Measurement of the adhesion strength of metal oxide and metal nitride thin films sputtered onto glass by the direct pull-off method. *Journal of adhesion science and technology*, 1997. 11(8): p. 1137-1147.
16. Hinojosa, M.J.I., La estructura cristalina de los metales. 2000. 3(8): p. 20-25.
17. Ostachuk, A.J.A.H.d.M.d.L.P.D.H.d.C.d.I.T.e.l.A., Redes de Bravais (Bravais Lattices). 2016: p. 334-335.
18. Nieto García, F., *Cristalografía: Redes de Bravais y sistemas cristalinos*. 2020.
19. R ASKELAND, D., *CIENCIAS E INGENIERÍA DE MATERIALES*. 2012.
20. I-Página, M.L.B.A.J.G.A.d.D.e.I.Q., ANEXO I. 2010: p. 214.
21. Kittel, C., *Introducción a la física del estado sólido*. 2012: Reverté.
22. Gómez, I., *Dinámica de la red cristalina hexagonal compacta*. 1990, Facultad de Ciencias Exactas y Naturales. Universidad de Buenos Aires.
23. Smith, P., *Chemistry of Tin*, Blackie Academic & Professional, London (1998). b) M. Pereyre, J.-P. Quintard, and A. Rahm, *Tin in Organic Synthesis*. 1987, Butterworth, London.
24. López, E.J.M., Colombia: Universidad Nacional de Colombia, *Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Dióxido de Estaño Dopadas con Hierro al 10%*. 2012.
25. Guillen Baca, Y.B., *Crecimiento y caracterización de películas delgadas de SnO<sub>2</sub> prístino y dopado con Fe al 1% y 5% depositadas por la técnica de pulverización catódica para la aplicación como Sensor de Gas*. 2018.
26. Irion, H.S., *Cerámica varistora à base de SnO<sub>2</sub> dopada com Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>*. 2006.
27. Zhang, J. and L.J.J.o.s.s.c. Gao, Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method. 2004. 177(4-5): p. 1425-1430.
28. Arlinghaus, F.J.J.o.P. and C.o. solids, Energy bands in stannic oxide (SnO<sub>2</sub>). 1974. 35(8): p. 931-935.
29. Muñoz, E.L., *Estudio experimental y de primeros principios de interacciones hiperfinas dinámicas en óxidos semiconductores dopados con impurezas (111 In (EC)→) 111 Cd*. 2011, Universidad Nacional de La Plata.

30. Korotcenkov, G., S.J.M.C. Do Han, and Physics, (Cu, Fe, Co, or Ni)-doped tin dioxide films deposited by spray pyrolysis: Doping influence on thermal stability of the film structure. 2009. 113(2-3): p. 756-763.
31. Sales, H.B., SnO<sub>2</sub> suportado em argila para síntese de Biodiesel. 2009.
32. Borges, P.D., Propriedades físicas do SnO<sub>2</sub>: defeitos, impurezas, ligas e superredes. 2011, Universidade de São Paulo.
33. Kılıç, Ç. and A.J.P.R.L. Zunger, Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO<sub>2</sub>. 2002. 88(9): p. 095501.
34. LOPEZ FLORES, E., Estudio de las propiedades luminiscentes de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con tierras raras para su aplicación como sensor de gases. 2018.
35. Parra, R. and M. Castro, INFLUENCIA DE ÓXIDOS DE METALES TRIVALENTES SOBRE LA MICROESTRUCTURA Y LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE VARISTORES BASADOS EN SnO<sub>2</sub>.
36. Aquino, J.C.R., Síntese e caracterização das propriedades magnéticas de nanoestruturas de SnO<sub>2</sub> dopadas com íons magnéticos. 2019.
37. Mazuelas Esteban, Á., Caracterización por difracción de rayos X de heteroestructuras de semiconductores III-V: aplicación al diseño de superredes tensadas para epitaxias de GaAs-Si. 2002: Universidad Complutense de Madrid, Servicio de Publicaciones.
38. Mazuelas, A., Caracterización por difracción de rayos X de Heteroestructuras de semiconductores III-IV Aplicación al diseño de súper redes tensadas para epitaxias de GaAs/Si. 1992, Tesis Doctoral, UCM. Madrid, España.
39. Hermoso, J.A., A. Albert, and M.J.F.o.C. Martínez-Ripoll, MS032. P06. 2017. 70: p. C508.
40. Quiroz Gaitán, H.P., Preparación y estudio de las propiedades estructurales, ópticas y morfológicas de nanotubos de TiO<sub>2</sub> para su aplicación en sensores ópticos. 2012, Universidad Nacional de Colombia.
41. Trujillo Montero, Ó.A.J.D.d.F.y.Q., Crecimiento y caracterización de películas delgadas de nitruro de titanio circonio (Ti, Zr) N. 2009.
42. Cuartero Yagüe, V., Evolución de las propiedades multiferroicas del TbMnO<sub>3</sub> mediante la dilución de la subred de Mn. 2012, Prensas Universitarias de Zaragoza.
43. Casagrande, S.P. and R.C.J.R.d.l.f.d.d.l.U. Blanco, Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. 2004. 9.
44. Young, R.A., The rietveld method. Vol. 6. 1993: Oxford university press Oxford.

45. Rao, C.N.R. and F.C. Almendral, Espectroscopia ultravioleta y visible. 1970: Alhambra Madrid.
46. Perez Alvarez, J. and D.A. Solis Casado, PELÍCULAS DELGADAS DE TiO<sub>2</sub> MODIFICADO CON Co PARA SU APLICACIÓN EN SISTEMAS ELECTROCATALÍTICOS Y FOTOCATALÍTICOS. 2014.
47. CASTELO GONZALEZ, O.A., Estudio del proceso de formación de películas delgadas de In<sub>2</sub>S<sub>3</sub> por deposición química sobre polietilennaftalato usando espectroscopía de infrarrojo. 2009, CASTELO GONZALEZ, OMAR ARMANDO.
48. Tauc, J., R. Grigorovici, and A.J.p.s.s. Vancu, Optical properties and electronic structure of amorphous germanium. 1966. 15(2): p. 627-637.
49. Mott, N.F. and E.A. Davis, Electronic processes in non-crystalline materials. 2012: Oxford university press.
50. Murphy, A.J.S.E.M. and S. Cells, Band-gap determination from diffuse reflectance measurements of semiconductor films, and application to photoelectrochemical water-splitting. 2007. 91(14): p. 1326-1337.
51. Escobedo-Morales, A., et al., Automated method for the determination of the band gap energy of pure and mixed powder samples using diffuse reflectance spectroscopy. 2019. 5(4): p. e01505.
52. Nowak, M., B. Kauch, and P.J.R.o.s.i. Szperlich, Determination of energy band gap of nanocrystalline SbSI using diffuse reflectance spectroscopy. 2009. 80(4): p. 046107.
53. Gardner, J.W., A diffusion-reaction model of electrical conduction in tin oxide gas sensors. Semiconductor science and technology, 1989. 4(5): p. 345.
54. Filipovic, L. and S. Selberherr, Performance and Stress Analysis of Metal Oxide Films for CMOS-Integrated Gas Sensors. Sensors (Basel, Switzerland), 2015. 15: p. 7206-27.
55. Dey, A., Semiconductor metal oxide gas sensors: A review. Materials Science and Engineering: B, 2018. 229: p. 206-217.
56. Gomes, N.C.S., Síntese e caracterização das propriedades estruturais e magnéticas de filmes finos de SnO<sub>2</sub> dopados com o elemento ferro para a aplicação como sensores do gás metano. 2017.
57. Romero Aquino, J.C., Estudo da estabilidade das propriedades estruturais, vibracionais e hiperfinas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Cr após tratamento térmico. 2014.

58. Ramírez Ramírez, S., Influencia del efecto Hall en la evolución de campos magnéticos y equilibrios en la corteza de estrellas de neutrones. Universidad Nacional de Colombia-Sede Manizales.
59. de Transmisión, I.M.E., I.M.E. de Barrido, and I.M. de Fuerza Atómica, TS10. Caracterización de Nanoestructuras.
60. Larson, A. and R. Von Dreele, General structure analysis system (GSAS)(Report LAUR 86-748). Los Alamos National Laboratory, New Mexico, USA, 2004.
61. Schmidt, P., et al., GETMAG—a SQUID magnetic tensor gradiometer for mineral and oil exploration. *Exploration Geophysics*, 2004. 35(4): p. 297-305.
62. Castro, E.D.G., Análise das microestruturas magnéticas em filmes de FeNi. 2017.
63. Aragón, F., et al., Thermal-annealing effects on the structural and magnetic properties of 10% Fe-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a polymer precursor method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 2015. 375: p. 74-79.
64. Bagheri-Mohagheghi, M.-M., et al., Fe-doped SnO<sub>2</sub> transparent semi-conducting thin films deposited by spray pyrolysis technique: Thermoelectric and p-type conductivity properties. *Solid State Sciences*, 2009. 11(1): p. 233-239.
65. Soitah, T.N., C. Yang, and L. Sun, Structural, optical and electrical properties of Fe-doped SnO<sub>2</sub> fabricated by sol-gel dip coating technique. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 2010. 13(3): p. 125-131.
66. Tauc, J., Optical properties of amorphous semiconductors, in *Amorphous and liquid semiconductors*. 1974, Springer. p. 159-220.
67. Aragón, F., et al., Characterization of polycrystalline SnO<sub>2</sub> films deposited by DC sputtering technique with potential for technological applications. *Journal of the European Ceramic Society*, 2017. 37(10): p. 3375-3380.
68. Sánchez-Zeferino, R., et al., Hydrothermally Grown Ultra-Fine SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>: Ag Nanoparticles and Their Optical Characteristics. *Science of Advanced Materials*, 2012. 4(5-6): p. 591-596.
69. García, J.M.L. and S.A.G.J.A.d.J.I. Lopera, Fabricación de fotoelectrodos transparentes de SnO<sub>2</sub> y caracterizaciones estructural y eléctrica. 2016(9): p. 176-179.
70. Rodríguez Vela, D.L., Estudio sobre los efectos del pos-tratamiento para el desarrollo de estructuras fotovoltaicas usando sulfuro seleniuro de plata antimonio como material absorbedor. 2016, Universidad Autónoma de Nuevo León.

71. Conti, T.d.G., Transporte eletrônico em filmes ultrafinos nanoestruturados: o sistema SNO2: SB. 2015.
72. Soitah, T.N., C. Yang, and L.J.M.S.i.S.P. Sun, Structural, optical and electrical properties of Fe-doped SnO<sub>2</sub> fabricated by sol–gel dip coating technique. 2010. 13(3): p. 125-131.
73. Sun, X., et al., Mesoporous In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with enhanced acetone gas-sensing property. *Materials Letters*, 2014. 120: p. 287-291.
74. Shen, Y., et al., Influence of effective surface area on gas sensing properties of WO<sub>3</sub> sputtered thin films. *Thin Solid Films*, 2009. 517(6): p. 2069-2072.
75. Zhu, L., W. Zeng, and Y. Li, New insight into gas sensing property of ZnO nanorods and nanosheets. *Materials Letters*, 2018. 228: p. 331-333.
76. Carlos-Chilo, A., et al., Study of Columnar Growth Polycrystalline (Sn, Cr) co-doped In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> films deposited by sputtering technique for potential gas sensors applications. *Vacuum*, 2018. 157: p. 475-480.
77. Zeng, W., et al., Selective detection of formaldehyde gas using a Cd-doped TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> sensor. *Sensors*, 2009. 9(11): p. 9029-9038.
78. Coles, G., G. Williams, and B. Smith, Selectivity studies on tin oxide-based semiconductor gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1991. 3(1): p. 7-14.
79. Huang, J. and Q. Wan, Gas sensors based on semiconducting metal oxide one-dimensional nanostructures. *Sensors*, 2009. 9(12): p. 9903-9924.
80. Matsuura, Y. and K. Takahata, Stabilization of SnO<sub>2</sub> sintered gas sensors. *Sensors and Actuators B: Chemical*, 1991. 5(1-4): p. 205-209.
81. Bochenkov, V. and G. Sergeev, Sensitivity, selectivity, and stability of gas-sensitive metal-oxide nanostructures. *Metal oxide nanostructures and their applications*, 2010. 3: p. 31-52.
82. Srinivas, K., et al., Structural, optical, and magnetic properties of nanocrystalline Co doped SnO<sub>2</sub> based diluted magnetic semiconductors. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2009. 113(9): p. 3543-3552.
83. Kaur, J., et al., Raman spectra, photoluminescence and ferromagnetism of pure, Co and Fe doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Ceramics international*, 2012. 38(7): p. 5563-5570.
84. Jameson, J.L., *Harrison's principles of internal medicine*. 2018: McGraw-Hill Education.

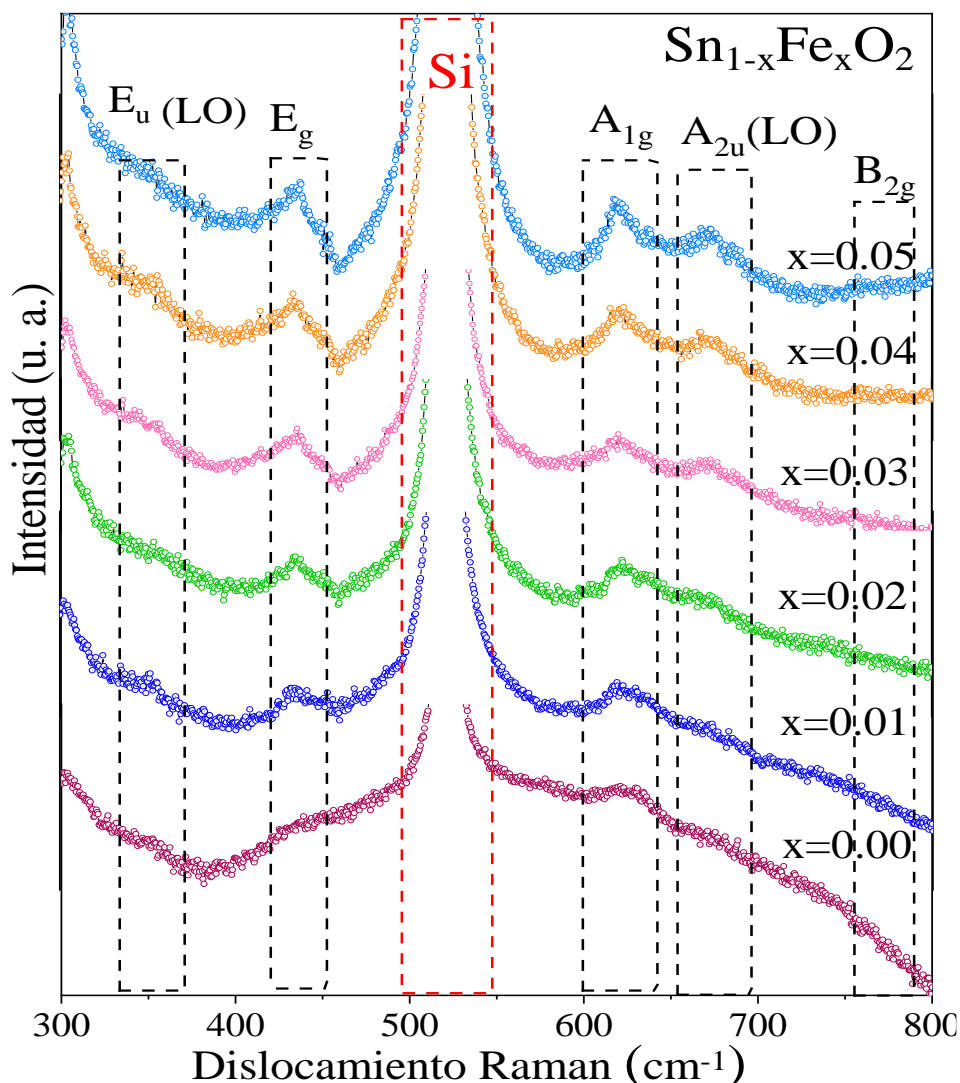


## APÉNDICE A

## CARACTERIZACIÓN VIBRACIONAL POR ESPECTROSCOPIA RAMAN

Espectro Raman obtenido por un laser sintonizado con una línea de 514.5 nm que es mostrado en la Figura A. El espectro corresponde a las películas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (con  $x=0.00$  a  $x=0.05$ ) depositado por un tiempo de 4h sobre sustrato de silicio, que fue analizado al detalle y fueron determinadas con una serie de bandas debajo de  $400\text{ cm}^{-1}$ . Según la literatura, estas bandas están relacionadas con la naturaleza nanométrica de las muestras[82]. Estas regiones serán mejor estudiadas en un trabajo posterior. La región estudiada en este trabajo fue de  $300$  a  $800\text{ cm}^{-1}$ . Los ajustes de los picos del espectro fueron usando la función Lorentziana con la ayuda del programa *Peakfit*. A través del ajuste se identificó los modos vibracionales consistentes con la estructura cristalina tetragonal de  $\text{SnO}_2$ . En la muestra con cristalitas de tamaño de  $\sim 11\text{ nm}$ , como se puede observó en los resultados de DRX. En la Figura A presenta los espectros micro-Raman típicos del silicio (líneas puntadas de color rojo) teniendo el pico principal localizado en  $\sim 519\text{ cm}^{-1}$  y los picos propios de las películas delgadas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (con  $x=0.00$  a  $x=0.05$ ). La alta intensidad del pico de desplazamiento Raman propio del silicio ofusca los picos de interés propios del  $\text{SnO}_2$ .

Asimismo, la Figura A muestra el modo principal  $A_{1g}$  en función del dopante Fe, los picos sufren un pequeño desplazamiento Raman que no es asociado a evidencia de la presencia de fases cristalográficas extras como una segunda fase. Este desplazamiento dependiente de la disminución de tamaño nanométrico también es reportado en la literatura [83]. Por otra parte se verifica la existencia de los modos clásicos propio del  $\text{SnO}_2$ . Los modos  $A_{1g}$ , y  $B_{2g}$  muestran un comportamiento especial ya que representan las vibraciones de los iones de oxígeno en el plano perpendicular al eje  $c$  de la celda unitaria y el modo  $E_g$  a las vibraciones en la dirección  $c$ . Los modos  $A_{2u}$  y  $E_u$  son activos en el infrarrojo ya que solamente estos modos presentan un cambio de dipolo. Estos espectros Raman son encontrados para ser semejante al  $\text{SnO}_2$ . El pico más intenso fue observado en  $\sim 629,8\text{ cm}^{-1}$  conocido como modo principal  $A_{1g}$ . En cuanto, aquellos exhibidos en  $\sim 350$  y  $\sim 773\text{ cm}^{-1}$  son debidos a los modos vibracionales  $E_g$  y  $B_{2g}$ , respectivamente.



**Figura A.** Espectros Raman para las películas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  (con  $x=0.00$  a  $x=0.05$ ) depositados en sustrato de silicio en tiempo de 4 horas.

Los modos  $A_{1g}$  y  $B_{2g}$  no son degenerados pueden estar relacionados a la expansión y contracción del modo de vibración de las ligaciones de Sn-O, en cuanto al modo duplamente degenerado  $E_g$  puede estar relacionado a la vibración de oxígeno en el plano de oxígeno. Además de los modos Raman esperados para la estructura tetragonal. Se observa que las películas sobre sustrato de silicio muestra una dependencia del tamaño de cristalito con el aumento de dopante. El tamaño medio de los cristalitos, están presentados por DRX (ver Tabla A).

Tabla A. Valores de los picos característicos de SnO<sub>2</sub> crecidos por 4h sobre sustrato de silicio.

x	E <sub>u</sub> (LO) (cm <sup>-1</sup> )	E <sub>g</sub> (cm <sup>-1</sup> )	A <sub>1g</sub> (cm <sup>-1</sup> )	A <sub>2u</sub> (LO) (cm <sup>-1</sup> )	B <sub>2g</sub> (cm <sup>-1</sup> )
0.00	345.5	432.2	623.2	669.0	-
0.01	350.2	435.5	622.8	667.2	-
0.02	350.5	433.4	622.6	669.2	-
0.03	352.6	434.3	618.1	673.0	-
0.04	350.7	433.9	619.8	675.0	773.2
0.05	351.6	434.8	619.6	673.5	778.5

En el sistema de la estructura cristalina de SnO<sub>2</sub>, las propiedades de la superficie son sensibles también en el tamaño del cristalito y sus distribuciones, mas también las vacancias de oxígeno, desorden local y las posibilidades del surgimiento de nuevos modos en los espectros Raman[82]. Es interesante notar que substituyendo los iones de Fe en la red de SnO<sub>2</sub>, las intensidades de todos los picos Raman aumentan. Este comportamiento puede ser debido al hecho que la sustitución de los iones Fe pueden ser responsables por los cambios en el desorden local y defectos tales como vacancia locales en la red o desorden local que puede resultar en distorsiones en la red y la reducción en la simetría del espacio de red.[84]

APÉNDICE B

PRESENTACION DE POSTER - CONFERENCIA INTERNACIONAL 2020



## Doping effects on gas sensing response of Fe-doped SnO<sub>2</sub> polycrystalline films deposited by DC sputtering method

M. C. Álvarez-Solis<sup>1</sup>, J. C. R. Aquino<sup>1</sup>, F. H. Aragón<sup>2</sup>, D. G. Pacheco-Salazar<sup>1</sup> and J. A. H. Coaquira<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Laboratorio de Películas Delgadas, Escuela Profesional de Física, Universidad Nacional de San Agustín de Arequipa, Av. Independencia s/n, Arequipa, Peru

<sup>2</sup> Institute of Physics, University of Brasilia, Brasilia, DF 70910-900, Brazil

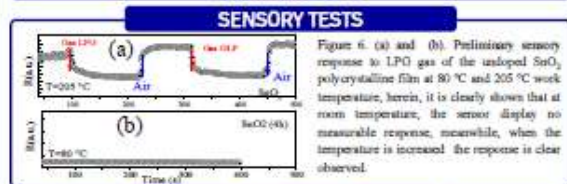
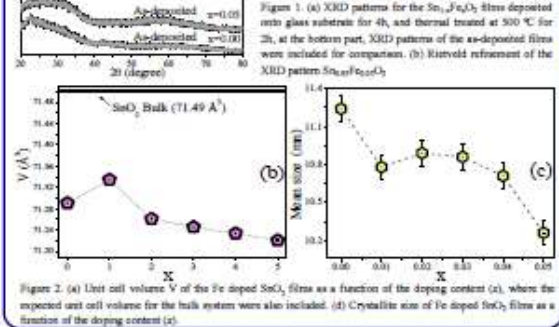
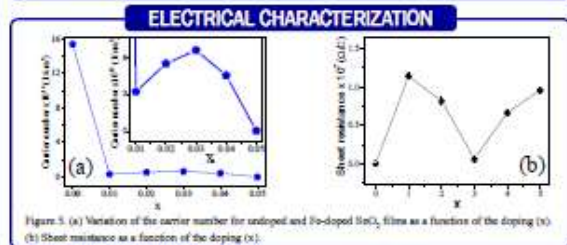
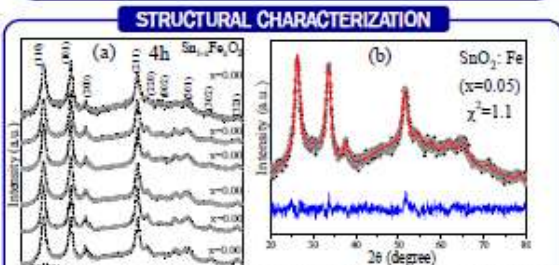
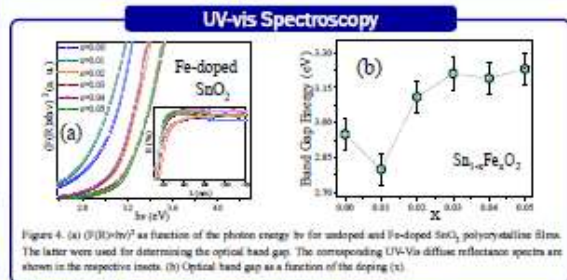
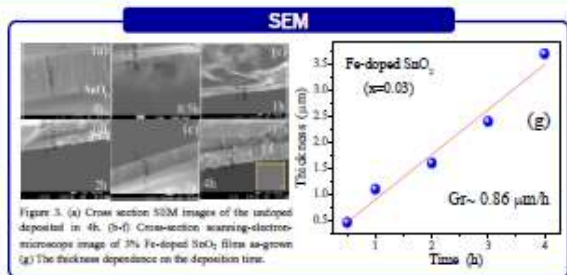


### INTRODUCTION

Tin oxide is an n-type semiconductor and transparent material, with great chemical and mechanical stability, which has a tetragonal rutile-type crystalline structure. Tin oxide is a wide band gap semiconductor and it presents an adequate combination of chemical, electronic and optical properties that make the material useful for applications such as gas sensors and biosensors among others. Tin oxide has a single stable phase called cassiterite (SnO<sub>2</sub>).

### EXPERIMENTAL DETAILS

Polycrystalline undoped and Fe-doped SnO<sub>2</sub> films were grown, all deposited at 4 hours and varying the dopant concentration ( $x = 0.00$  to  $x = 0.05$ ) using the DC sputtering technique with a current of ~1.0 mA, and a voltage of ~600 V. The deposition was carried out in a low vacuum condition, i.e. work pressure of  $\sim 1 \cdot 10^{-4}$  mbar, which is controlled by the admission of argon within the chamber, were used as targets are named as the undoped until ( $x = 0.05$ ) of Fe-doped SnO<sub>2</sub>, to deposit the films onto a glass substrate, respectively. After the deposition, each as-grown films were thermally annealed at 500 °C for two hours in air atmosphere to warrant crystallinity of the Fe-doped SnO<sub>2</sub> film. The samples were characterized by XDR, UV-Spectroscopy, SEM and Electrical Characterization. Finally, with the thin films Fe-doped SnO<sub>2</sub>, they were performed sensitivity. Tests of the methane gas detection were performed using a homemade gas detection chamber and varying the temperature of the sensing film in the range of 35-300 °C. The LPG gas was used as the testing gas.



### CONCLUSIONS

□ We have successfully produced polycrystalline SnO<sub>2</sub> films with different thicknesses onto glass substrates at room temperature by a DC sputtering technique. The morphological characterization of these films indicated a columnar growth. Structural and vibrational characterizations revealed that the as-grown films form in an amorphous SnO<sub>2</sub> phase, whereas the annealed films indicated rutile-type SnO<sub>2</sub> phase formation.

□ Moreover, an enhancement in the crystallinity and reduction in the strain magnitude were observed as the film thickness is increased. A decrease in the band gap energy is assigned to a relaxation process from tensile strained films as the thickness is increased.

□ A measurable response of LPG gas was found for the undoped SnO<sub>2</sub> polycrystalline film.

### ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank the Universidad Nacional de San Agustín (Grant No. IBAIB-04-2018-UNSA) and the CONCYTEC and FONDECYT Peruvian agencies (Grant No. 07-2019-FONDECYT-BM-INC-INV)

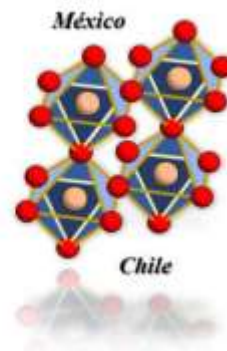




APÉNDICE C

CERTIFICACION DEL POSTER - CONFERENCIA INTERNACIONAL 2020

*e-CPM2020*  
2020 Express Conference on the Physics of  
Materials and its application in Energy and  
Environment



## CERTIFICATE

We certify that **María del Carmen Álvarez Solís** has presented the work:

**Doping effects on gas sensing response of Fe-doped SnO<sub>2</sub> polycrystalline films deposited by DC sputtering method.**

*M. C. Álvarez-Solis, J. C. R. Aquino, F. H. Aragón, D. G. Pacheco-Salazar and J. A. H. Coaquira*

as a **Poster** in the "2020 Express Conference on the Physics of Materials and Their Applications in Energy Harvesting", an Online event held from August 17<sup>th</sup> to 19<sup>th</sup>, 2020. Thanks to your contribution, you have enhanced the quality of the conference.



Arturo Martínez Enriquez  
Chairman (CINVESTAV - México)



Antonio Zárate Aliaga  
Chairman (UCN - Chile)



APÉNDICE D

PREMIACIÓN AL MEJOR POSTER - CONFERENCIA INTERNACIONAL 2020



## APÉNDICE E:

## REDACCION DE ARTÍCULO DE INVESTIGACIÓN

**Doping effects on gas sensing response of Fe-doped SnO<sub>2</sub> polycrystalline films deposited by DC sputtering method**J. C. R. Aquino<sup>1\*</sup>, M. C. Alvarez-Solis<sup>1</sup>, J. A. H. Coaquira<sup>2</sup>, F.F.H. Aragón<sup>1</sup> and D. G. Pacheco-Salazar<sup>1</sup><sup>1</sup>Laboratorio de Películas Delgadas, Departamento de Física, Universidad de San Agustín de Arequipa, Perú.<sup>2</sup>Laboratory of Magnetic Characterization, Instituto de Física, Universidade de Brasília, DF 70910-900, Brasília, Brazil.**Abstract**

We present the study of Fe-doped SnO<sub>2</sub> polycrystalline films from x=0.00 to x=0.05 of Fe content, which were grown by a DC sputtering method onto borosilicate glass substrates from a Fe<sub>x</sub>Sn<sub>(1-x)</sub> target. XRD patterns analysis revealed amorphous phase for the as-grown films. After the thermal annealing of the films, a rutile-type SnO<sub>2</sub> phase is formed. Rietveld refinement analyses revealed the unit cell volume dependence on the crystallite size. The latter effect was mainly associated with strain effects happening during the film deposition. Additionally, the grown of columnar-shaped structures were determined by cross-section SEM images. Se determinó un ligero aumento interesante de la banda prohibida con el aumento del dopaje de hierro mediante la medición de la absorción de UV-Vis, que se asocia con un cambio en la deformación residual, de acuerdo con el análisis XRD. Finally, Sensor tests show a thermal dependence of sensibility to PLG gas for the undoped films and a lower sensor response for the doped samples, associated with the loss of V<sub>O</sub>.

**Keywords:** Thin films, sputtering, X-ray diffraction, Scanning electron spectroscopy, Ultraviolet visible (UV-Vis) spectroscopy, PLG sensor.

Corresponding authors: \*juan.unmsml@gmail.com.

**INTRODUCTION**

Since the advent of gas sensors based on semiconductor oxides, research efforts have focused on their application in the detection of different types of gases [1, 2]. These gas sensors have a great impact for various applications, such as in the automotive industry, the oil industry and domestic applications. Actually, The demands for detection and monitoring of toxic or flammable gas sensors that operate at lower temperatures,