

45



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

**EXAMENES PROFESIONALES
FACULTAD DE QUIMICA**

**ESTUDIO SOBRE PELICULAS DELGADAS DE
SULFURO DE ESTAÑO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE

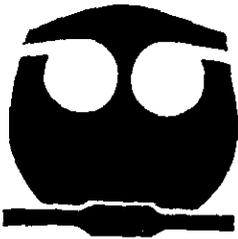
INGENIERA QUIMICA

P R E S E N T A :

ESPINOSA TORRES VIVIAN

ASESORA: QUIM. JOSEFINA ELIZALDE TORRES

786652



MEXICO, D. F. CIUDAD UNIVERSITARIA

2000



Universidad Nacional
Autónoma de México

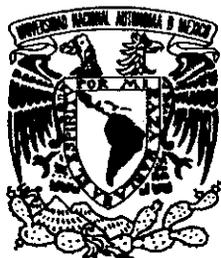


UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE QUÍMICA

ESTUDIO SOBRE PELÍCULAS DELGADAS DE
SULFURO DE ESTAÑO

T E S I S

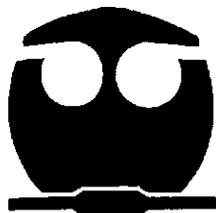
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:

I N G E N I E R A Q U Í M I C A

P R E S E N T A:

ESPINOSA TORRES VIVIÁN

Asesora: Quím. Josefina Elizalde Torres



MÉXICO, D.F. CIUDAD UNIVERSITARIA

2000

JURADO ASIGNADO:

Presidente	PROFRA: Guerrero Gutiérrez Blanca
Vocal	PROFR: Castro Acuña Carlos Mauricio
Secretario	PROFRA: Elizalde Torres Josefina
1er. Suplente	PROFR: García Osuna Adolfo
2o. Suplente	PROFR: Padilla Ramírez Amando José

EL ESTUDIO FUE REALIZADO EN EL LABORATORIO DE MATERIALES Y
SENSORES DEL CENTRO DE INSTRUMENTOS, U.N.A.M.


Elizalde Torres Josefina
Asesora


Espinosa Torres Vivian
Sustentante



A Dios:

Por brindarme la oportunidad
de seguir adelante en la Vida...

A mi hija Ferián Estefany con todo mi amor:

Por que su presencia hace brillar todos
los días de mi vida.....

A mis padres:

Sra. Martha Torres de Espinosa y
Sr. Julio Espinosa Vázquez
por ayudarme y alentarme sin pedir nada a cambio.

A la memoria de mi abuelita y tío:

Sra. Beatriz Díaz de la Vega Servín †
Ing.P. Fausto Torres Díaz de la Vega †

A mis hermanas:

Mónica, Aida y Julio, gracias por
su invaluable ayuda, sobre todo en
la realización de mi tesis.

A mi maestra con cariño:

Quím. Josefina Elizalde Torres, por tener fé en mí y ayudarme en todo momento ...

Al Dr. José Saniger B.:

Gracias por creer en mí y aclarar mis dudas siempre que lo necesitaba.

A mi querida Universidad y Facultad de Química:

Gracias por todas las oportunidades que me dieron ...

A mis amigos de toda la vida:

David, Paty , Vicky, Canito, Flavio, Alfredo, Fili y Raúl
por su valiosa amistad y darme ánimos de no desistir jamás ...

AGRADECIMIENTOS

A mi hermana, D.G. *Mónica Espinosa Torres*, por su gran ayuda en la elaboración de figuras utilizadas dentro de la tesis.

A mi hermano, Lic. *Julio Espinosa Torres*, por su asesoría en el formato computacional de esta tesis.

Al M.en C. *José Ocotlán Flores Flores* por su gran ayuda en la parte referente al Análisis Termico Diferencial (DTA) y Termogravimétrico (TGA).

Al Fis. *José Gpe. Bañuelos* por obtener el espesor de la película de SnS, realizando un estudio Topográfico con la técnica de Microscopio de Fuerza Atómica (MFA) por contacto.

Al Fís. *Mario González C.* y Fís. *Daniel Montoya R.*, por su asesoría en esta tesis.

A la Dra. *América Vázquez O.* por su asesoría de algunos temas y su amistad.

A la M. en C. *Leticia Baños* del instituto de Investigación en Materiales, por la realización de los difractogramas de Rayos X de las muestras.

Al Sr. *Juan Corona*, del Depto. de Dibujo, por el escaneo de algunas imágenes utilizadas en la tesis.

A la Lic.en Bib. *Rocio Bastida* del Departamento Bibliotecario, por la búsqueda de algunos artículos utilizados en esta tesis.

INDICE

	Pág.
1 INTRODUCCIÓN	8
2 GENERALIDADES SOBRE PELÍCULAS DELGADAS.....	11
2.1 GENERALIDADES SOBRE SUBSTRATOS DE PELÍCULAS DELGADAS.....	12
2.1.1 PROPIEDADES DEL SUBSTRATO DE PELÍCULAS DELGADAS.....	14
2.1.2 PROPIEDADES TÉRMICAS DEL SUBSTRATO	17
2.1.3 SUPERFICIE DE LOS SUBSTRATOS.....	19
2.1.4 LIMPIEZA DEL SUBSTRATO	22
3 FORMACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS (Introducción).....	23
3.1 ETAPAS DE CRECIMIENTO DE UNA PELÍCULA DELGADA.....	24
3.2 DIVISIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS.....	30
3.3 FUNCIONAMIENTO DE LAS PELÍCULAS DELGADAS.....	31
3.4 APLICACIONES DE LAS PELÍCULAS DELGADAS.....	32
3.5 ANTECEDENTES DEL SULFURO DE ESTAÑO (II) SnS.....	35
3.5.1 PROPIEDADES QUÍMICAS DEL SULFURO DE ESTAÑO (II)	35
3.5.2 PROPIEDADES CRISTALOGRÁFICAS DEL SULFURO DE ESTAÑO (II)	35
3.5.3 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL SULFURO DE ESTAÑO (II)	36
4 TÉCNICAS DE OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS(Introducción).....	38
4.1 MÉTODO DE ELECTROPLATING	38
4.2 MÉTODO DE CRECIMIENTO EN FASE VAPOR	39
4.2.1 MÉTODO DE DESPROPORCIONAMIENTO	40
4.2.2 MÉTODO DE POLIMERIZACIÓN	40
4.2.3 MÉTODO DE REDUCCIÓN ,OXIDACIÓN Y NITRIFICACIÓN	41
4.2.4 MÉTODO DE DESCOMPOSICIÓN	41
4.3 MÉTODO DE ANODIZACIÓN	41
4.4 MÉTODO DE CRECIMIENTO TÉRMICO	42
4.5 MÉTODO DE EVAPORACIÓN A VACÍO	43
4.6 MÉTODO POR SPUTTERING	44
4.7 MÉTODO POR ABLACIÓN LÁSER	45
5 TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE ESPESORES DE PELÍCULAS DELGADAS (Introducción)....	46
5.1 INTERFERENCIA DE DOS HACES.....	46
5.2 INTERFERENCIA DE MÚLTIPLES HACES	48
5.2.1 MEDICIÓN DE BORDES DE FIZEAU	48
5.2.2 INTERFERÓMETRO DE MICHELSON.....	49
5.3 MÉTODO MAGNÉTICO.....	50
5.4 MÉTODO ELÉCTRICO.....	50
5.5 MÉTODO GRAVIMÉTRICO.....	51
5.6 TÉCNICAS DE MEDICIÓN DE ESPESOR POR RADIACIÓN	51
5.6.1 MÉTODO DE ABSORCIÓN DE RAYOS X	51
5.6.2 RETRODISPERSIÓN DE PARTÍCULAS BETA	51

6 GENERALIDADES SOBRE EL ÓXIDO DE ESTAÑO (IV) SnO ₂	52
6.1 ANTECEDENTES DEL ÓXIDO DE ESTAÑO (IV) SnO ₂	52
6.2 GENERALIDADES DEL ÓXIDO DE ESTAÑO (IV) SnO ₂	55
6.2.1 PROPIEDADES FÍSICAS Y QUÍMICAS DEL SnO ₂	55
6.2.2 PROPIEDADES CRISTALOGRÁFICAS DEL SnO ₂	56
6.2.3 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL ÓXIDO DE ESTAÑO (IV).....	56
6.2.4 APLICACIONES DEL SnO ₂	57
6.2.5 MECANISMO DEL FUNCIONAMIENTO SEMICONDUCTOR DEL SnO ₂ ...	58
6.2.6 MECANISMO DE DETECCIÓN DE GASES DEL ÓXIDO DE ESTAÑO (IV)....	61
7 OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE ESTAÑO	63
7.1 PARTE EXPERIMENTAL: MÉTODO ELEGIDO PARA OBTENER LAS PELÍCULAS DELGADAS DE SnS	63
7.2 OXIDACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE SnS	66
7.3 ANÁLISIS DE SnS BASÁNDOSE EN SU PRECIPITADO	67
7.4 OBTENCIÓN DEL ESPESOR PROMEDIO DE LAS PELÍCULAS	67
8 RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS	69
8.1 PELÍCULAS DELGADAS	69
8.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA) DEL PRECIPITADO Y ESTANDAR DE SnS.....	70
8.2.1 TGA Y DERIVADA DEL ESTANDAR DE SnS.....	71
8.2.2 DTA Y DERIVADA DEL ESTANDAR DE SnS.....	73
8.2.3 TGA Y DERIVADA DEL PRECIPITADO DE SnS	75
8.2.4 DTA Y DERIVADA DEL PRECIPITADO DE SnS	77
8.3 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X	79
8.3.1 DRX PARA EL ESTANDAR DE SnS	80
8.3.2 DRX PARA EL PRECIPITADO DE SnS	84
8.4 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPÍA POR INFRARROJO POR TRANSFORMACIÓN DE FOURIER (FTIR)	87
8.4.1 FTIR PARA EL PRECIPITADO DE SnS	88
8.4.2 FTIR PARA EL ESTANDAR DE SnS	91
9 RESULTADOS Y CONCLUSIONES	92
10 APENDICE (Técnicas Analíticas utilizadas en las películas delgadas).....	95
11 PROPIEDADES DE REACTIVOS Y PRODUCTOS	97
12 BIBLIOGRAFÍA	100



ESTUDIO SOBRE PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE ESTAÑO

CAPÍTULO I

Objetivo: El objetivo de esta Tesis es la obtención de películas delgadas de sulfuro de estaño (II) SnS, utilizando el método de inmersión química. Mediante técnicas analíticas, como TGA, DRX, DTA e IR se estudiará posteriormente el cambio de SnS a su óxido: SnO₂. Las películas de SnS se oxidan por calentamiento para obtener el óxido correspondiente, empleada como sensor de gases dentro de un detector.

INTRODUCCIÓN

Son llamadas así, las películas delgadas que se depositan sobre sustratos planos o curvos (en casos especiales) y su intervalo de espesor va desde décimas de nanómetros hasta unas pocas micras*. Las películas están fuertemente influenciadas por parámetros de depósitos, tales como la composición, temperatura y tipo de sustrato, velocidad del depósito, composición y presión de la atmósfera ambiente (cuando es necesaria) ^[55].

Las aplicaciones de las películas delgadas abarcan un extenso rango, y se extiende desde unas micras cuadradas en microelectrónica, hasta varios metros cuadrados en vidrios de ventanales. Las películas delgadas policristalinas de metales y óxidos, fueron las primeras películas que sirvieron en aplicaciones industriales, principalmente en el campo de los aparatos ópticos y electrónicos.

* Para una definición más amplia ver el capítulo 2.

Debido a consideraciones de simplicidad, economía y energía, las películas delgadas necesariamente tienen que depositarse por técnicas químicas^[33]. El electrodepósito, la electroforesis, pirólisis por spray, crecimiento por inmersión y el depósito químico, son algunas técnicas químicas utilizadas en el crecimiento de películas delgadas en una fase líquida, dentro de atmósfera controlada o electrolito ^[65]. De las técnicas anteriormente mencionadas, el depósito químico (también llamado solución de crecimiento, precipitación controlada, electroless plating o depósito por baño químico), llama la atención debido a que es relativamente barata, simple y conveniente para depósitos de gran área. Además no requiere de una instrumentación sofisticada, como sistemas de vacío u otros equipos caros. Se puede llevar a cabo utilizando un vaso de precipitados, y si es necesario una parrilla de calentamiento con agitación, los reactivos son comunes y baratos.

Con el depósito químico, un gran número de sustratos pueden cubrirse en una simple corrida. A diferencia del electrodepósito, la conductividad eléctrica del sustrato no es un requerimiento necesario en el depósito químico. De esta manera cualquier superficie insoluble a la cual tiene acceso libre la solución, será un adecuado sustrato para el depósito.

El depósito químico se puede obtener libre de porosidades y con depósitos uniformes, dependiendo del contacto que tenga la solución con la superficie del sustrato. El proceso de precipitación, como es el caso, de una sustancia de una disolución, sobre un sustrato, depende principalmente de la formación de núcleos y el subsecuente crecimiento de la película.

El crecimiento de la película puede llevarse a cabo por condensación ión -ión de los materiales o por adsorción de partículas coloidales de la solución sobre el sustrato, dependiendo de condiciones del depósito, tales como la temperatura del baño, agitación, velocidad de depósito, pH, concentración de la solución.

Las películas delgadas juegan un papel muy importante en la tecnología moderna, debido a sus muchas y variadas aplicaciones en diversas áreas como circuitos integrados, energía solar, óptica, electrónica, empaçado de alimentos y seguridad holográfica* de documentos. Las películas delgadas se utilizan en el estudio de las propiedades físicas y estructura general de la materia sólida, donde se requiere pequeñas cantidades de material o capas extremadamente delgadas, como por ejemplo en microscopía de transmisión por electrón. Las películas delgadas representan la mejor manera de estudiar los efectos físicos que son causados por la extrema delgadez del material ^[55].

Las películas delgadas de SnO₂ (obtenidas de la oxidación del SnS) también se obtienen dopándose con otros elementos como P, Pt, Pd, Sb, W, Fe ^[53] para mejorar sus características, utilizando diversas técnicas como el depósito químico por vapor, electroplating, crecimiento térmico, sputtering, ablación láser, etc. que en capítulos posteriores se hablará de ellas. Además se pueden obtener celdas solares de películas delgadas unidas a diferentes materiales entre sí, como por ejemplo CdTE/CdS/SnO₂/vidrio ^[50].

* seguridad holográfica: Pueden ser figuras de logotipos, impresas como hologramas en documentos oficiales.

CAPÍTULO 2

GENERALIDADES SOBRE PELÍCULAS DELGADAS

Introducción

Una película delgada se define como un material sólido conductor o aislante en el que predominan dos de sus dimensiones (largo y ancho) de manera considerable, respecto a la tercera, a la que se denomina espesor. En la definición de película delgada, no existe acuerdo de cuales son los límites de espesor para considerar que una película sea "delgada", pero se puede decir que generalmente el límite se determina para el espesor bajo el cual aparecen fenómenos inherentes a esas dimensiones ^[6]. En la práctica, la tecnología de películas delgadas se ocupa de espesores que van desde las décimas de nanómetro hasta varias micras ^[21]. Dependiendo de ciertos requerimientos específicos, el espesor de la película, también está determinado por el uso que se le vaya a dar, ya sea como sensor, circuito integrado, celda solar, etc.

Generalmente las películas, se obtienen por diferentes tipos de procesos de depósito, que incluyen, inmersión en soluciones químicas, evaporación, erosión iónica (sputtering), ablación de materiales, etc. Los procesos de evaporación al vacío, permiten depositar películas, por ejemplo, de monóxido de silicio, ZnS, CaF, SiO₂, Al₂O₃, Si₃N₄ y otras, semiconductoras que pueden ser películas policristalinas depositadas a vacío, produciendo un monocristal de alta pureza, como de silicio^[3]. Gracias a estos métodos, se pueden obtener películas delgadas semiconductoras de SnS de varias composiciones, como son SnS, SnS₂, Sn₂S₃, Sn₃S₄, con espesores de hasta 1 μm en menos de una hora^[6,33].

Algunas de las aplicaciones de estas películas son la fabricación de patrones, para formar componentes electrónicos y aislantes eléctricos entre capas sucesivas de éstos, películas para circuitos flexibles, películas laminadas en hornos de microondas, películas retroreflectivas utilizadas en automóviles, barcos, etc..

Además las películas delgadas se utilizan en el estudio de las propiedades físicas y estructura general de la materia sólida, donde se requiere de pequeñas cantidades de material o capas extremadamente delgadas, como por ejemplo en Microscopía de Transmisión por electrón y además representan la mejor manera de estudiar los efectos físicos que son causados por la extrema delgadez del material [55].

Teniendo en cuenta que el sulfuro de estaño es un material que presenta una brecha de energía de 1.3eV, puede utilizarse como un material de aplicación de energía solar, con una eficiencia de conversión de un $\approx 25\%$ en aparatos fotovoltaicos. Debido a esto se le atribuye al sulfuro de estaño (SnS) una posición única entre los sulfuros metálicos, posiblemente compartida solo con el FeS_2 [8,33].

El interés de este estudio, sobre películas delgadas de sulfuro de estaño (II) SnS, se debe además de las razones anteriores, porque a partir de su oxidación se pueden obtener películas delgadas de SnO_2 que se utilizan en elementos sensores de gas (como CO , H_2 , CH_4).

2.1 Generalidades sobre sustratos de películas delgadas

Los sustratos deben tener los siguientes propósitos, servir como un soporte mecánico para la película, como aislante en aplicaciones electrónicas, así también ayuda a que se logre una estabilidad a largo plazo de las películas, para que no ocurran reacciones que puedan cambiar sus propiedades, así como también ser un buen sustento mecánico, para lograr una adhesión con la película, no sólo a temperatura ambiente, sino también durante cambios a alta temperatura [21]. Además para formar las películas se deben tener en cuenta la existencia de otros parámetros, como los eléctricos, la rugosidad superficial del sustrato, etc. los cuales deberán estar bien definidos y ser reproducibles, para preparar otras películas posteriormente.

La selección del material de un sustrato, se determina principalmente por su capacidad de soportar la temperatura del proceso, además ser inerte a la película ^[13]. Existen diferentes criterios para seleccionar un determinado sustrato, dependiendo de una necesidad en particular, así como diferentes materiales utilizados como sustratos, como son las cerámicas policristalinas, que en contraste con los vidrios, no permiten un nuevo trabajo extensivo, como el enrollado y dibujado. Usualmente las materias primas para los sustratos cerámicos están disponibles como polvos de óxidos (ej. SiO_2 , Al_2O_3 y TiO_2).

Generalmente se usan metales clásicos, cerámicas (vidrio, cuarzo), polímeros (polipropileno, policarbonato, polietileno, poliamida) así como también los sustratos semiconductores en sensores, especialmente de silicio. El cuarzo, el nitruro de aluminio y la alúmina, poseen la propiedad de soportar altas temperaturas de proceso, el vidrio y los metales, soportan temperaturas medias y el silicio junto con el plástico, bajas temperaturas. Respecto a su rugosidad, los primeros, poseen una rugosidad grande (a excepción del cuarzo) y todos los demás tienen baja rugosidad.

Dentro de los precios, el cuarzo es el más caro de todos ellos, los demás fluctúan de muy bajo a medio. Los sustratos se manufacturan de diferentes formas, por ejemplo como piezas formadas a tolerancias controladas de temperatura. Los métodos de formación determinan así, sus tolerancias a ciertas temperaturas, características superficiales y costo. Para obtener sustratos de cerámicas policristalinas, se usan técnicas como el presionado de polvos, presionado isoestático, extrusión, hoja de pieza fundida, sinterizado de óxidos, vidriado y presionado en caliente.

Existen otros tipos de sustratos como son los monocristalinos como safiro, silicio y el germanio, así como obleas de silicio (cubiertas de óxidos térmicos o nitruros) o cerámicas de alúmina o safiro uniforme ^[62]. Los sustratos metálicos fueron los primeros sustratos, para depositar películas magnéticas. Para obtener una película uniforme, es esencial dar a las superficies un suavizado por electropulido mecánico y para la remoción

de material superficial casi siempre se prefieren utilizar los métodos electrolítico, químico o vibratorio.

2.1.1 Propiedades del sustrato de películas delgadas

Algunas de las propiedades importante a considerar en los sustratos, son por ejemplo, su estabilidad química durante los procesos de depósito. Además para reducir los esfuerzos térmicos entre el depósito y el sustrato, éste deberá contar con un coeficiente de expansión térmico similar al del material a depositar, además deberá tener una resistencia alta al choque térmico, para evitar alguna fractura en él, durante el proceso de depósito, así como una adecuada resistencia a la deformación durante el mismo.

También es necesario que las dimensiones del sustrato, se ajusten según las condiciones a las que estará sometido en cada proceso, ya que algunos sustratos aumentan sus dimensiones durante el proceso y las reducen al finalizar éste. Por otro lado, es importante que el costo del sustrato no sea alto, para así reducir los costos de producción. Es muy importante que los sustratos sean inertes a ciertas sustancias químicas, para utilizarse en un determinado proceso.

Respecto a su composición química es muy importante tener en cuenta la compatibilidad de los constituyentes del sustrato y sus reacciones químicas con la película depositada. Los procesos químicos de obtención de sustratos deben seleccionarse cuidadosamente para poder evitar reacciones indeseables, las cuales afectarían a la película depositada, sobre todo en los sustratos de vidrio, debido a que su composición tiene una variación más amplia que las cerámicas y materiales monocristalinos.

Los efectos que producen diferentes sustancias químicas sobre los materiales de los substratos son muy importantes, debido a que se producen cambios cuando se exponen a la atmósfera, a soluciones de grabado y limpieza, afectando su durabilidad. La mayoría de las veces encontramos la presencia de vapor de agua, que se adsorbe muy cerca de la superficie de los substratos.

Dentro de este estudio se toma vidrio de un producto comercial (portaobjetos), como substrato para el depósito de las películas delgadas de sulfuro de estaño, debido a su bajo costo, facilidad de obtención y baja conductividad. Se sabe que el vidrio posee la característica de ser quebradizo a temperaturas ordinarias, lo cual los distingue de muchos otros materiales. Los vidrios también son elásticamente homogéneos e isotrópicos (se observan las mismas propiedades en cualquier dirección) y son más fuertes bajo una compresión que bajo cargas de tensión.

La mayor ventaja de los vidrios se debe a sus superficies lisas, las cuales pueden obtenerse directamente por grabado, lo cual refleja generalmente su bajo costo, además es difícil obtener formas complejas en él, así que se evita su uso para muchas aplicaciones electrónicas. Las propiedades generales de un vidrio (sílica fundida) utilizado se desglosan en la tabla No. 1 ^[6].

Respecto a su composición química, los vidrios contienen óxidos alcalo-metálicos, que pueden prepararse a ciertas presiones y calentarse a temperaturas entre los 700 y 1000 °C, para producir vidrios. Además se producen generalmente mezclando esta materia prima, en un horno de tanque continuo, donde se aparta el vidrio fundido. Las superficies obtenidas, deberán ser lisas a nivel atómico, para utilizarse, por ejemplo, en la producción de capacitores de precisión y resistores; además en las películas epitaxiales y de crecimiento de óxidos, si no se logran estas características, se pueden retener partículas indeseables.

En la Fig. 1 (pág.17) se observa que los elementos componentes de los vidrios se localizan en dos diferentes zonas sombreadas de la Tabla Periódica. Los principales elementos para la formación de los vidrios son los del grupo IVA. Algunos elementos del grupo VIA; como son los sulfuros, selenuros y telurios, pueden formar vidrios, con un bajo punto de fusión, pero son inadecuados para muchas aplicaciones como substratos, debido a su inestabilidad química. Se puede lograr una gran variedad de vidrios utilizando elementos de grupos adyacentes dentro de la red que forma a los vidrios de silicatos. Los elementos de los grupos IA y IIA sirven principalmente como materiales "de flujo", es decir ayudan al control de la viscosidad, de la temperatura de fusión, calcinado y formación de los vidrios [6].

Propiedad del vidrio	Tipo de vidrio: Silica fundida
Composición	99.5 % SiO ₂
Temperatura de esfuerzo (°C)	990
Punto de calentamiento (°C)	1050
Punto de reblandecimiento (°C)	1580
Expansión térmica (10 ⁻⁶ /grado)	0.56
Densidad (g/cm ³)	2.2
Índice de refracción	1.458
Resistividad superficial (ohm-cm)	10 ¹¹ 2
Durabilidad química*, (mg /cm ²)	
En 5% de HCl	0.001
En 5% de NaOH	0.7
0.02 N DE Na ₂ CO ₃	0.03
Costo relativo	Alto
Disponibilidad	
Barra	✓
Hoja	✓
* pérdidas por día/°C.	

Tabla No.1 Propiedades del vidrio.Tomada de Maissel [6]

PERIODO	GRUPO																		IIIA	IVA	VA	VIA				
	1A	2A																	3	4	5	6				
1	H																									
2	Li	Be																	B	C	N	O				
3	Na	Mg	11B	12B	13B	14B	15B	16B	17B	18B	19B	20B	21B	22B	23B	24B	25B	26B	27B	28B	29B	30B	31B	32B	33B	34B
4	K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr								
5	Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te										
6	Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po										

Figura 1. Tabla Periódica mostrando los elementos comunes para formar vidrios y cerámicas (sombreados). Tomada de Maisel [6]

2.1.2 Propiedades térmicas del sustrato

Algunas propiedades térmicas son: la expansión térmica, la conductividad térmica y la resistencia al choque térmico y al esfuerzo. La expansión térmica se debe a que cuando los sólidos se calientan, la energía térmica adicional causa un aumento en la separación interatómica, debido al incremento de energía vibracional de los átomos del material. La conductividad térmica, permite la selección de los sustratos para la producción de componentes basados en películas delgadas (como circuitos integrados). Los vidrios poseen una pobre conductividad térmica con un intervalo de 0.002 a 0.004 cal / cm s grado, a temperatura ambiente. La conductividad térmica de algunos materiales utilizados como sustratos se muestra en la Fig. 2 [6].

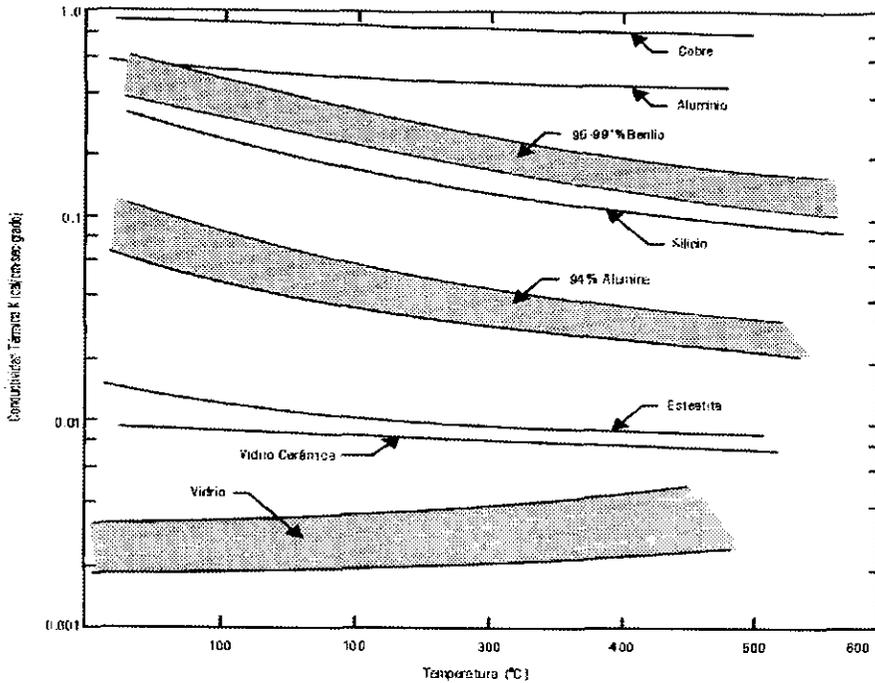


Figura 2. Conductividad térmica de varios materiales. Tomada de Maisel [6]

La propiedad de los substratos para soportar cambios bruscos de temperatura sin afectar su estructura, se le denomina resistencia al choque térmico y está relacionado con la conductividad térmica, el calor específico y la densidad del material, todas estas propiedades determinan la resistencia del material durante los cambios de temperatura. Es muy importante hacer notar que la sílica fundida posee una resistencia alta al choque térmico en comparación con otros vidrios.

Existen dos tipos de esfuerzos térmicos debidos a cambios de temperatura. El primero ocurre durante el proceso donde el sustrato aumenta su temperatura a valores altos y después la disminuye rápidamente, por ejemplo el depósito de una película delgada a través de un proceso de plasma. El segundo tipo de esfuerzo térmico ocurre cuando los componentes fabricados con películas delgadas, que son sometidos a cargas eléctricas altas presentan un aumento de temperatura por efecto Joule, requiriendo que el sustrato disipe calor. Aquí, los esfuerzos ejercidos son mayores en comparación al calentamiento del sustrato entero, debido a que la energía se libera localmente y causa que algunas regiones se expandan, mientras que otras no. ^[6]

2.1.3 Superficie de sustratos

La calidad de la superficie es otra de las propiedades importantes del sustrato, debido a que aquí ocurre la interacción película-sustrato. En la superficie de un sustrato se pueden encontrar diferentes categorías de defectos, a escala atómica (defectos puntuales, líneas de dislocaciones, bordes monoatómicos), submicrométrica (líneas de pulido, nanoporos, asperezas del proceso de vidriado), micrométrica (fronteras cristalinas, líneas del proceso de vidriado) y por último macrodefectos (partículas fundidas, formación de meniscos durante el vidriado, etc.). Algunas técnicas de caracterización topográfica superficial son la medición de la rugosidad aritmética promedio (AA), la Rugosidad cuadrática media (RMS), la difracción por electrón de baja energía, la microscopía electrónica de barrido, la microscopía de fuerza atómica, la difracción de electrones, la microscopía de luz seccionada y la interferencia de haces múltiples, entre otras. En este trabajo solo se hará referencia a las dos primeras.

La Rugosidad cuadrática media (RMS) la cual se refiere a un trazo típico de la superficie de un sustrato como se muestra en la Fig. 3a. En un trazo típico las irregularidades de la superficie pueden verse como tres componentes de diferentes periodicidades, que son la rugosidad, el ondulado y la planaridad Fig. 3b, c y d.

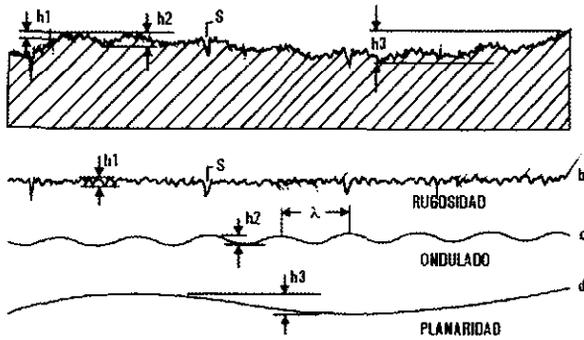


Figura 3. a) Trazo de estilo de una superficie con rasgos b) rugosidad h1, c) ondulado h2, d) desviación del rasgo h3. Tomada de Maisse! ⁽⁶⁾

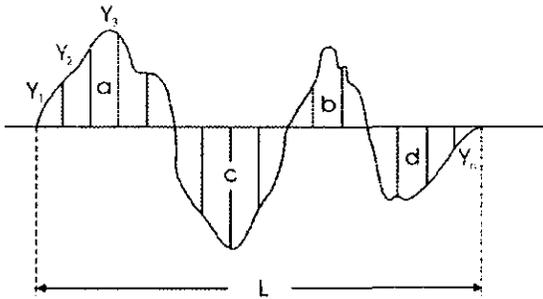
La RMS Fig. 4, se obtiene dividiendo los picos y los valles de los segmentos de recta de la altura y, después haciendo la sumatoria de todas las "y", dividiendo entre el total de segmentos, como se muestra a continuación:

$$RMS = \sqrt{\frac{y_1^2 + y_2^2 + y_3^2 + \dots + y_n^2}{n}}$$

Otro método es la rugosidad aritmética promedio (AA), para derivar este valor, las abscisas en un perfil como se muestra en la Fig. 4 se escoge sobre una línea que distribuye de forma proporcional las áreas en la parte inferior y superior. Generalmente el valor de AA se puede obtener por medio de un perfilómetro, o puede derivarse electrónicamente, si se dispone de un instrumento de integración. Sin embargo al usar métodos estadísticos en la caracterización de superficies de los substratos, se observa, que un número sólo presenta una descripción incompleta de la textura de la superficie.

Valores pequeños pueden enmascarar la presencia de rasguños (rasgos Fig. 4) los cuales pueden causar discontinuidades en el depósito de películas delgadas^[6]. La fórmula que describe el valor de la AA Fig. 4 es la siguiente:

$$AA = \frac{a + b + c + d + \dots}{ML}$$



Donde:

L= longitud asignada para su estudio del perfil
a,b,c,d, = áreas bajo los picos o sobre los valles.

M= factor de amplificación

Figura 4. Esquema del trazo de una superficie. Rugosidad aritmética Promedio (AA) Tomada de Maisel^[6]

El estudio de los perfiles de las superficies se usan para evaluar que tan adecuados son los substratos para un propósito en particular. En algunos casos, la caracterización de la textura superficial obtenida como un valor de la rugosidad media es suficiente^[6].

2.1.4 Limpieza de sustratos

La limpieza de la superficie de los sustratos ejerce una influencia decisiva en el crecimiento de películas y su adhesión a los sustratos. Un requisito para preparar películas que posean propiedades reproducibles es precisamente un sustrato limpio. La selección del método de limpieza depende de la naturaleza del sustrato, del tipo de contaminantes y del grado de limpieza requerido. Como contaminantes frecuentes encontramos: residuos de la manufacturación y el empaquetado, pelusas, huellas, aceite y partículas llevadas por el aire ^[21].

En la limpieza de la superficie de un sustrato existen varias técnicas, una de ellas se basa en la humedad de las superficies y puede ayudar a reconocer la presencia de contaminantes hidrofóbicos en materiales normalmente hidrofílicos o viceversa.

En los procesos de limpieza de los sustratos se requiere que los enlaces entre las moléculas contaminantes estén rotos, así como entre el contaminante y el sustrato. Estos pueden realizarse por medios químicos como un solvente de limpieza (acetona, etanol) o suministrando suficiente energía para vaporizar la impureza, por ejemplo, calentando o bombardeando la partícula.

La porosidad afecta las superficies de los sustratos, por ejemplo, donde intersectan los poros con la superficie, se retienen polvo o partículas contaminantes de las soluciones de limpieza. Sin embargo, en este caso que se utiliza al vidrio como sustrato, es generalmente no poroso y sus salidas de gas se limitan a la desorción y difusión de vapor de agua ^[6].

CAPÍTULO 3

FORMACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

Introducción

Durante el proceso de depósito, las películas no crecen uniformemente monocapa por monocapa, especialmente en sus etapas de crecimiento primarias. En la formación de las películas delgadas se observa al principio una etapa llamada nucleación, con el consecuente crecimiento de la película sobre un sustrato. Bajo ciertas condiciones, los depósitos metálicos pueden formar islas minúsculas en sus etapas iniciales de crecimiento antes que una capa delgada continua. Los átomos que llegan a la superficie deben moverse, hasta que encuentren un sitio de nucleación apropiada, que puede ser directamente sobre el sustrato o bien sobre una parte de la película en crecimiento. Al pasar cierto tiempo, se convierten en islas individuales, las cuales pueden engrandecer para convertirse en continuas ^[15].

Un gran número de aplicaciones de películas delgadas están dirigidas a la investigación de semiconductores, debido a que las películas delgadas presentan un área superficial grande, como se mencionó anteriormente ^[7]. Una de las primeras aplicaciones de la técnica de depósito por baño químico o inmersión, fue en la obtención de fotodetectores de películas delgadas de PbS (reportado en 1919) y PbSe. A finales de los 70's y principios de los 80's, se encontró una nueva aplicación del depósito, en fotoceldas solares. ^[8]

Las películas delgadas de CdS y CdSe, fueron de gran interés para lograr la obtención de películas semiconductoras depositadas químicamente, las cuales, fueron usadas en el desarrollo de celdas solares fotovoltaicas. Entre 1979 y 1980, ésta técnica fue usada para producir una película delgada de CdS, con la característica de obtener un espesor de película muy delgado, con lo que se logró un incremento en la eficiencia de la celda solar, con la siguiente estructura: (p)Cu In Se₂ -CdS- (n) CdS ^[8].

En 1991, se observó un progreso en este tipo de depósito, haciéndose mención de más de 35 compuestos preparados de ésta forma. Resalta así, el objetivo y la importancia de esta técnica, en la producción de películas delgadas, como también su importancia en la aplicación como celda solar, por ejemplo ^[6].

3.1 Etapas del crecimiento de una película

La secuencia general de pasos en la nucleación y crecimiento para formar una película continua, emergen de la Teoría de Nucleación y de las observaciones obtenidas en un microscopio electrónico. Inicia con la formación de monómeros* seguido de embriones subcríticos de varios tamaños, a continuación la formación de núcleos de tamaños críticos, el crecimiento de estos núcleos. En congruencia con lo anterior, habrá una nucleación de grupos críticos en ciertas áreas, éstos grupos juntos entre sí y unidos para formar una nueva isla, ocupan un área menor que la suma de los dos originales, de este modo se expone la superficie fresca del substrato, donde después los monómeros se adsorben y ocurre una nucleación secundaria. A continuación las islas grandes crecen juntas, dejando canales o huecos de substrato expuesto y por último los canales o huecos se llenan debido a una nucleación secundaria, para dar así una película continua ^[6].

Se observan cuatro etapas de crecimiento dentro de una película, dando inicio con la etapa de la isla, Fig. 5 que se lleva a cabo de la siguiente forma: cuando un substrato se encuentra bajo choques de monómeros condensados, se observa en el microscopio electrónico la primera evidencia de condensación, un repentino rompimiento de núcleos de una medida uniforme. El crecimiento de estos núcleos es tridimensional, pero el crecimiento paralelo hacia el substrato es mayor. ^[6]

* monómero: una sola molécula de un material

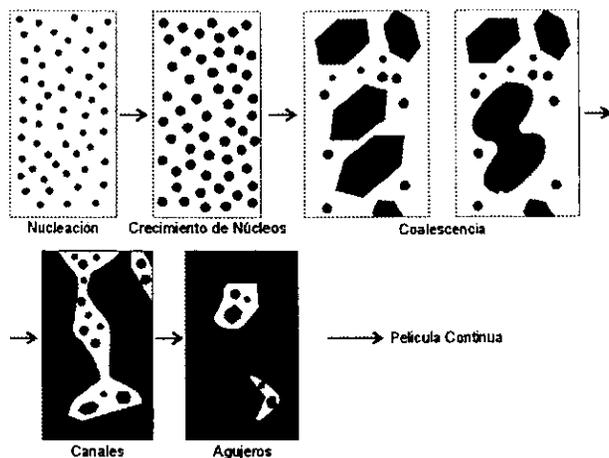


Figura 5. Esquema de las etapas de crecimiento de una película.
Tomada de Maissel ^[6]

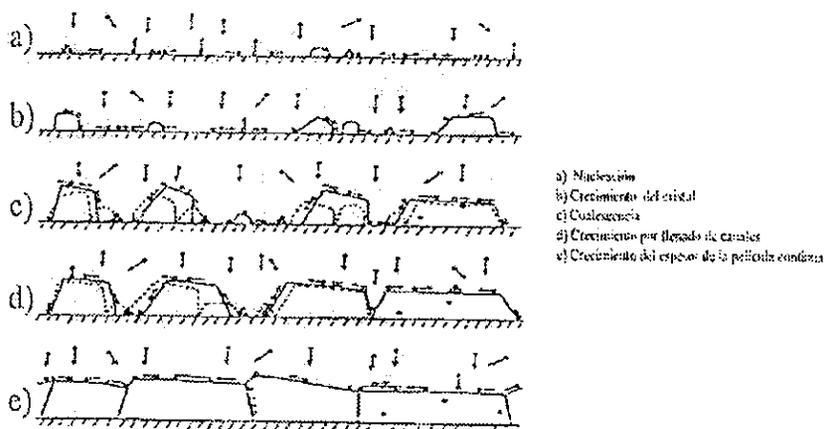


Figura 5a. Etapas de crecimiento de una película (vista lateral), los círculos oscuros marcan los "adatomos"; los círculos claros las especies impuras y con una línea punteada, se marcan los cristales antes de la coalescencia. Tomada de Mattacotta ^[20]

En la formación de una película delgada, los átomos o moléculas que se condensan sobre la superficie del sustrato, pueden moverse alrededor de la superficie, para comenzar a fijarse en un sitio particular. Fig. 5a . El tamaño de las partículas depende de la abundancia de los sitios de nucleación, de la movilidad superficial del condensado y la energía cinética de la molécula o el átomo.

En las etapas iniciales de la formación de la película, la superficie del sustrato tiene un número de sitios de nucleación y las moléculas que van llegando los atacan preferencialmente. Fig. 5a. En los metales especialmente se observa, que los átomos tienen una movilidad superficial buena y pueden dirigirse a cierta distancia para encontrar un sitio de baja energía, entonces el material se refuerza en el sitio de nucleación a costa de las áreas adyacentes, donde hay menos material. Las moléculas que llegan posteriormente, atacan de manera preferencial, aquellas que ya están condensadas. El resultado de este proceso es la formación de islas con el material de la película.

Las islas al calentarse con un haz láser en un sitio determinado, pueden coalescer (agruparse) y formar muchas partículas esféricas grandes. Una película compuesta de islas metálicas, tiene una conductividad térmica pequeña en la superficie de la película y así disminuye la cantidad de energía que necesita para depositarse sobre el sustrato, ocurriendo después un cambio irreversible en sus propiedades ópticas. La transmitancia de la luz visible a través del crecimiento de una película delgada metálica, es interesante, ya que por ejemplo, la transmisión de un sustrato de vidrio, comienza aproximadamente en 96 % y decrece conforme se va depositando plata sobre él^[15].

La siguiente etapa es la llamada de agrupamiento o coalescencia, que ocurre en menos de 0.1 s. en los núcleos pequeños y se caracteriza por una disminución en el área total del núcleo sobre el sustrato y un incremento en su peso. Fig. 6.

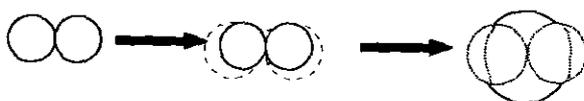


Figura 6. Esquema de la secuencia de crecimiento de las islas, durante la coalescencia. Tomada de Maisel ^[6]

Los núcleos tienen bien definidas sus formas cristalográficas antes de la coalescencia, después la coalescencia sucede y algunas islas toman un perfil hexagonal, siendo menudo son imperfectas. Una secuencia del crecimiento de las islas, durante y después de la coalescencia se muestra en la Fig. 6. El carácter "líquido" de la coalescencia, permite rupturas de áreas sin recubrir el substrato, resultando entonces los núcleos secundarios entre las islas. Esto llega a notarse cuando las isla primarias tienen un crecimiento cercano a 1000 Å (0.1µm) y continúa hasta que el último agujero libre se llena. Los pequeños núcleos alrededor de la isla B, son ejemplos de núcleos secundarios. Estos crecen hasta que tocan a su vecino y si esto sucede en una isla mucho más grande, coalescen muy rápido y llegan a incorporarse a la isla de mayor tamaño. Al comenzar la coalescencia, ocurre una reducción en el área así como un incremento en el peso, para disminuir la energía superficial total. Fig. 7^[6].

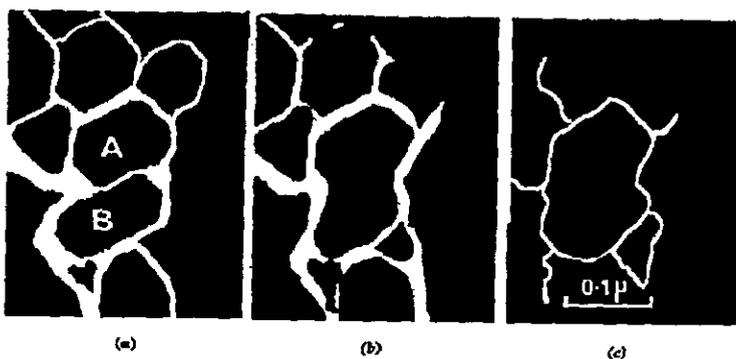


Fig. 7 Micrografías por electron sucesivas de oro creciendo sobre MoS₂ a 400°C, mostrando cambios en la forma de las islas, durante y después de la coalescencia. (a) cero arbitrario. (b) 1 a 2 seg. (c) 60 seg.

A continuación se observa la etapa de canal, debido a que existe una tendencia a disminuir el crecimiento de las islas, cuando se encuentran rodeadas del material después de la coalescencia. Consecuentemente las islas llegan a extenderse y se juntan para formar una estructura de malla, en la cual el material depositado se separa en canales largos, irregulares y angostos, de un ancho de 50 a 200 Å (0.005 a 0.02 μm), Fig 8. En un depósito continuo, la nucleación secundaria ocurre en estos canales y los núcleos se incorporan dentro de la película y crecen, tocando los lados del canal. Al mismo tiempo, los canales se extienden a través de algunos puntos y se llenan rápidamente, con un comportamiento parecido a un líquido.

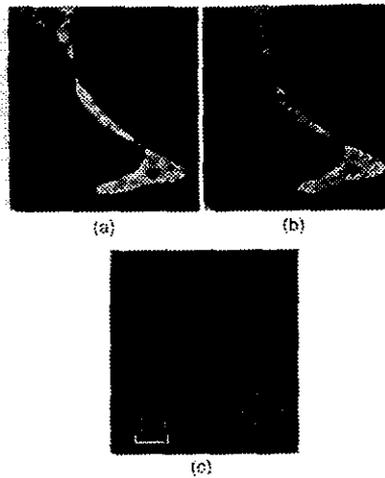


Figura 8. Micrografías electrónicas sucesivas del crecimiento de Au sobre MoS₂ a 400°C, mostrando el llenado del canal. a) cero arbitrario, b) 0.06 s, c) 4 s. Tomada de Maisseil^[6].

Conforme pasa el tiempo, muchos de los canales se eliminan y la película se ve continua, pero contiene muchos agujeros irregulares pequeños. La nucleación secundaria toma lugar sobre el sustrato dentro de estos agujeros y los núcleos en crecimiento se incorporan a las regiones continuas del depósito. En las etapas del canal y de agujeros, los nucleos secundarios (islas), se atraen hacia regiones masivas de la película, observándose además un proceso de llenado de canal como si el material fuera un líquido. Fig. 8^[6]. Regresando a la Fig. 5 se observa la última etapa, la película continua, que se origina durante el crecimiento de la película, ya que ocurren cambios considerables en la orientación de las islas, particularmente en la etapa de coalescencia^[6].

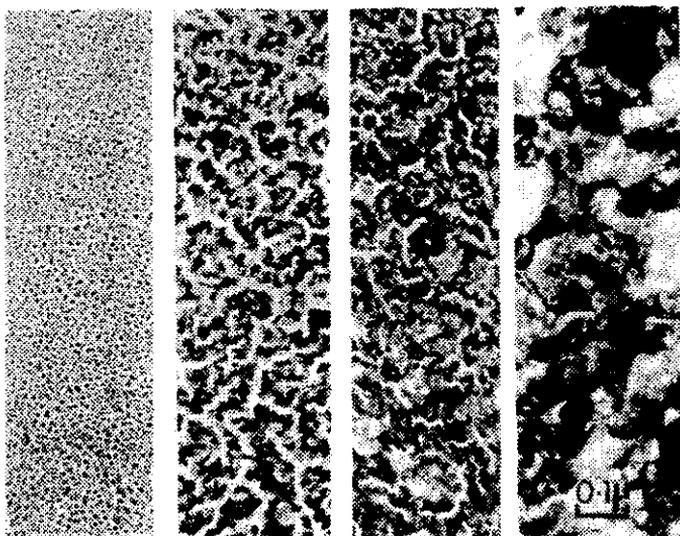


Figura 9. Secuencia de crecimiento de una película policristalina de Au sobre un sustrato de carbón a 20 °C. Tomada de Maisseil [6]

3.2 División de las películas delgadas

De acuerdo a sus propiedades estructurales, las películas delgadas se dividen en dos diferentes grupos: monocristalinas y policristalinas Fig. 9. Las películas monocristalinas no se usan generalmente como sensores de gas, debido a que no presentan fronteras de grano y muestra sólo pequeñas variaciones de resistencia eléctrica, en presencia de gases oxidantes y reductores. Contrariamente, las películas policristalinas son más adecuadas como sensores de gases, debido a que sus granos tienen pequeñas dimensiones y muestran un incremento de la respuesta (por ejemplo al etanol) con respecto a las películas gruesas con granos de grandes dimensiones^[37]. Este tipo de películas se aplica en tecnologías avanzadas, así como en muchos aparatos y componentes, incluyendo el

almacenamiento magnético, óptico, sensores, recubrimientos superficiales, etc. y poseen algunos parámetros que pueden ser detectados o monitoreados, como la temperatura del sustrato, espesor de la película, velocidad de llegada de adátomos, etc), así como otros que no lo son (como varios tipos de impurezas ambientales, substanciales o dopantes), dando a las películas ciertas peculiaridades en sus propiedades estructurales y físicas^[30].

3.3 Funcionamiento de películas delgadas

En la siguiente figura, el contacto frontal permite que los electrones entren en un circuito y con un contacto posterior, pueden completarlo y los electrones comienzan y terminan su viaje, dentro de las capas semiconductoras. Éstas son la parte más importante de la celda, aquí pueden usarse películas delgadas, para crear una corriente de electrones, los cuales son colectados en la rejilla metálica superior y después son transferidos a una carga externa y a una capa de contacto en la parte posterior para completar el circuito eléctrico. Un esquema simple del funcionamiento de una película delgada dentro de una celda solar Fig. 10 se da a continuación:

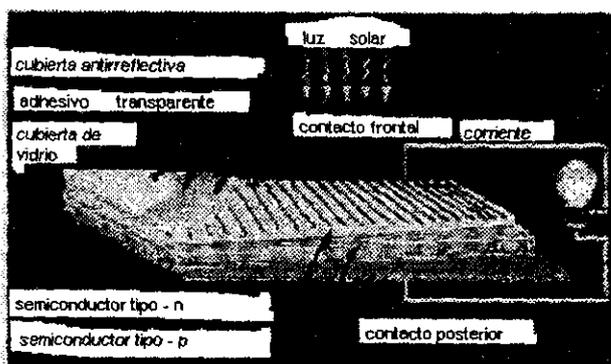


Fig. 10. Funcionamiento de una película delgada (semiconductor p y n) dentro de una celda solar .

Al aplicarse las películas delgadas, por ejemplo, en sensores, la capa sensora activa se deposita sobre un sustrato, el cual sirve primero como soporte mecánico, pero puede también actuar como un transductor*. Como el sustrato puede ser un conductor (por ejemplo un metal), puede contener impurezas o también ser un material que reaccione con esta capa, de ser así, se puede colocar una capa aislante o pasiva, antes del depósito de la capa sensora. Si la capa sensora se espera que reaccione con el ambiente, para el cual estará expuesta, tendrá que depositarse en la parte superior una capa pasivante.

Dependiendo de su aplicación, las películas delgadas pueden ser transparentes, opacas, activas químicamente (para sensores químicos), inertes (si se usan como capas pasivantes) duras mecánicamente (como protección física) o suaves (implicados dentro de los coeficientes de expansión térmica de capas y sustratos)^[30]. Las películas delgadas, por ejemplo, en sistemas de Circuito Integrado en Aplicaciones Específicas (ASIC por sus siglas en inglés) son diseñadas para combinar las ventajas del silicio amorfo, obteniéndose sensores de alto funcionamiento.

3.4 Aplicaciones de las películas delgadas

A continuación mencionaré algunas de sus extensas aplicaciones, primero como películas delgadas de calcogenuros metálicos por depósito químico; aquí se pueden utilizar en recubrimientos de control solar a bajo costo^[5]. Debido al aumento de la contaminación del aire y por lo tanto su control y detección de gases tóxicos o aromáticos (a niveles bajos) se han realizado esfuerzos en los E.U.A. alrededor del desarrollo de sensores de gas óxido-conductores, que sean simples y baratos, tales como el SnO_2 , que se basa en películas delgadas. La demanda de sensores de gas confiables, va en aumento, debido a que el etanol es uno de los alcoholes más comunes y se pueden producir por ejemplo, detectores de alcohol que se encuentre alojado en los pulmones, para detectar la cantidad de este gas respirado por alguna persona.

* transductor: recibe la señal de un detector y la transforma a una señal eléctrica.

Se fabrican actualmente en los E.U.A., sensores de gas de películas delgadas de SnO_2 , con alta sensibilidad y selectividad, fabricadas por ejemplo por medio de una evaporación electron gun y un apropiado calentamiento en una atmósfera de oxígeno. Las películas delgadas se usan industrialmente, en un gran número de propósitos que se incrementan día con día, por ejemplo: cubiertas antireflectivas, espejos de superficie frontal, filtros de interferencia, vidrios polarizados, recubrimientos decorativos sobre plástico y textiles, en la manufactura de tubos de rayos catódicos y más recientemente en circuitos electrónicos, así como en estudios magnético-ópticos de semiconductores [7].

El uso de recubrimientos con películas delgadas en control solar, permiten un ahorro de energía considerable, además suministran un nivel aceptable de confort climático en los edificios donde se utilizan estos recubrimientos en los ventanales [5]. Los recubrimientos delgados metálicos, obtenidos con películas delgadas, pueden reflejar la energía solar y usarse con frecuencia en residencias y ventanas de automóviles, haciendo modificaciones en el espesor del depósito y bloqueando ciertas frecuencias de la luz si se requiere [55].

Otra aplicación actual de las películas es su uso dentro de aparatos semiconductores de los sistemas guía, utilizadas en las perforaciones del túnel construido debajo del Canal Inglés, en Europa. También se usa en celdas fotovoltaicas, debido a que su band gap óptica es de 1.08 eV, similar a la del silicio [46].

Dentro de las aplicaciones de las películas delgadas, podemos mencionar los gases que puede ser sensados por la película de sulfuro de estaño, previamente oxidada como SnO_2 , por medio de un Monitoreo de Gases en el aire, algunos de éstos son: NO_2 [14] [32], H_2S [13] [33], H_2 [11], CO [11] [14], CH_4 [11] [34] y etanol [4]. Así como también vapores orgánicos como el ácido acético, isopropanol, etanol, acetona y metanol, además se utiliza a escala masiva en "alarmas de goteo" para gas de uso doméstico en los E.U.A. [45].

El SnS por sí mismo no puede ser utilizado como un elemento sensor de gases, a diferencia de su óxido, el óxido de estaño IV (SnO_2) que posee una estructura tal que detecta diferentes concentraciones de gases, esta detección se puede llevar a cabo por el cambio de conductividad entre el aire y la atmósfera del gas flamable Fig. 11^[35]. Se debe notar que el SnS posee una conductividad eléctrica de tipo p , pero la película ya oxidada es de tipo n . La película calentada a una temperatura aproximadamente de 300°C , es transparente y fotoconductiva, indicando posibles aplicaciones como un material electrónico, además el SnS cristalino tienen un valor de banda de energía óptica y térmica de 1.08 eV y 1.20 eV respectivamente. La sensibilidad de un sensor de óxido de estaño de película delgada, radica en los cambios de conductividad inducida por la adsorción y las subsecuentes reacciones superficiales de un gas problema ^[45].

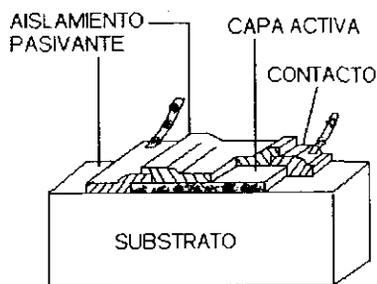


Figura 11. Geometría de un sensor de película delgada.
Tomada de Eckertova ^[23]

3.5 Antecedentes del sulfuro de estaño (II)

El sulfuro de estaño pertenece a la familia IVB, llamada de los calcogenuros (del griego *chalcos*, cobre y *genuro*, generador). El sulfuro de estaño tiene capas estructurales similares al del fósforo negro^[29]. Más características acerca de este compuesto se pueden encontrar en el Apéndice de este trabajo. A continuación se mencionan algunas propiedades y características importantes del sulfuro de estaño (II)*.

3.5.1 **Propiedades Físicas y Químicas del SnS**

Fórmula Química: **SnS**

Sinónimos: Herzenbergita

Composición:

peso molecular: 150 g/mol

en % atómico: Azufre: 21.26 %

Estaño: 78.74%

$\rho = 5.08 \text{ g/ml}$

Color : Gris o negro

Densidad: 5.197

Dureza: 2 gypsum

Brillo: metálico

Punto de Fusión: 880 °C

3.5.2 **Propiedades cristalográficas del SnS**

Relaciones axiales: **a: b: c: 0.3872:1: 0.3559**

Dimensiones de la celda: **a: 4.33 Å b: 11.18 Å c: 3.98 Å, Z = 4, V= 192.67 Å³**

Sistema Cristalográfico: Ortorrómbico Dipyramidal H-M Símbolo: (2/m 2/m 2/m)

Grupo espacial : Pbnm

Difracción de Rayos X : 2.793 (1) 1.399 (0.7) 2.831 (0.25)

* <http://web.wt.net/~daba/Mineral/data/Herzenbergite.html> para el SnS y [...../data/cassiterite.html](http://web.wt.net/~daba/Mineral/data/cassiterite.html) para el SnO₂

3.5.3 Estructura cristalina del sulfuro de estaño (II)

Son pocos los compuestos estructurales del Sn (II), que incluyen formas tetragonales para los monóxidos y los hidróxidos $M_6O_4(OH)_4$. El SnS posee una estructura cristalina basada en la del fósforo negro.^[2]

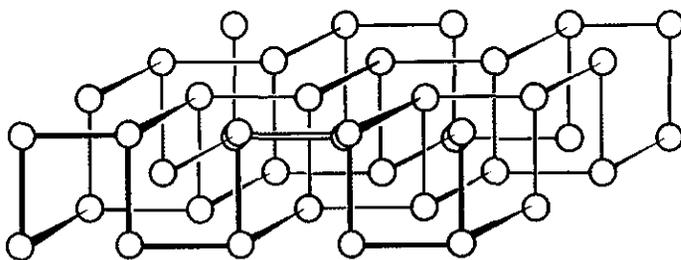


Figura 12. Estructura cristalina del SnS, prototipo de la estructura del fósforo negro. Tomada de Greenwood^[2].

Además, la película de SnS es un semiconductor tipo p , al calentarla por un tiempo corto, a una temperatura de unos 300°C , cambia su conductividad a tipo n , sin ningún cambio detectable en la composición. Este cambio se debe posiblemente a un exceso indetectable de estaño liberado por la descomposición parcial de SnS a estaño y SnS_2 , los cuales muestran una conductividad de tipo n ^[8,33]. Calentando por un tiempo largo, por más de 24 hrs. A altas temperaturas el SnS cambia su composición a SnS_2 . La oxidación de las películas por calentamiento a altas temperaturas ($300\text{-}400^{\circ}\text{C}$) en una atmósfera de aire, permite que la composición cambie a SnO_2 .

El sulfuro de estaño (II) tiene una estructura de cadenas paralelas en zig-zag $-\text{Sn}-\text{S}-\text{Sn}-\text{S}-\text{Sn}-\text{S}$, los cuales están interconectados por pequeñas cadenas de $\text{Sn}-\text{S}$, con una base piramidal $[\text{SnS}_3]$ como celda unitaria. Fig. 13 ^[58].

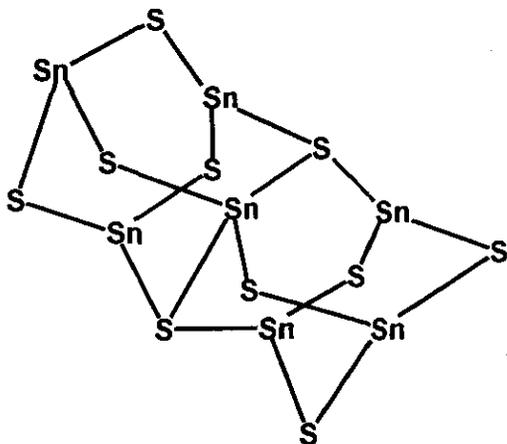


Fig. 13 Estructura propuesta del sulfuro de estaño (SnS), basada en los datos de la referencia ^[58].

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS DE OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS

Introducción

Existen muchas técnicas para el depósito de las películas delgadas y éstas se han dividido en dos clases. Una clase depende de la evaporación física o la expulsión de material por una fuente determinada, por ejemplo evaporación o sputtering y la otra clase depende de una reacción química. Esta última puede depender de una separación eléctrica, como los iones en un electroplatinado o una anodización o bien puede depender de efectos térmicos, como en un depósito en fase vapor y en un crecimiento térmico, pero en todos los casos se requiere una reacción química para obtener finalmente la película. Sin embargo, existen métodos para producir sólo películas delgadas, como son el Vidriado, el método electroforético y por último, pintado por spray a la flama^[6]. En el depósito de películas de óxido conductoras transparentes, se pueden utilizar las técnicas de sputtering, descomposición por descarga incandescente y anodización. La influencia de los métodos de preparación así como la limpieza superficial son dos parámetros muy importantes en la obtención de películas delgadas. A continuación se hablará de algunos métodos.

4.1 Método de electroplating

Uno de los métodos para obtener películas es el electro-plateado o electroplating, conocido desde hace mucho tiempo y ahora existe mucha información acerca de él. El aparato que se utiliza es básicamente simple, consiste de un ánodo y un cátodo inmersos en un electrolito adecuado. El metal se deposita en el cátodo, y la relación que existe entre el peso del material depositado y los varios parámetros pueden ser expresados por la 1ª. Y 2ª. leyes de Faraday de la electrólisis, éstas dicen: a) El peso del depósito es proporcional a la cantidad de electricidad que se hace pasar, b) El peso del material depositado por la misma cantidad de electricidad, es proporcional al equivalente electroquímico E .

De los 70 elementos metálicos, se encuentra que es posible platinar sólo 33 exitosamente y de estos sólo se depositan comercialmente catorce: Al, Ag, Au, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Pb, Pt, Rh, Sn y Zn. ^[6]

El plateado por ión (desarrollado por Mattox) tiene similitud con el electroplatinado, ya que el metal se encuentra en forma de iones positivos, que son atraídos al sustrato del cátodo. El material que se va a depositar se evapora de un filamento adecuado, como en las técnicas de evaporación ordinarias. Se mantiene una descarga de calor a una presión entre 10^{-1} - 10^{-2} atm. entre el filamento, como ánodo y el sustrato como cátodo, así que los átomos evaporados se ionizan en el plasma. El potencial de descarga se mantiene tan alto en valor como es posible, así que los átomos ionizados son acelerados hacia el sustrato. Se encuentra que la adhesión del depósito es muy buena, debido a la alta energía con la cual llegan los iones depositados, siendo normal usar una atmósfera inerte dentro de la cámara. Una de las ventajas del sistema es que la descarga mantendrá al sustrato limpio, pero esto también permite que el depósito por él mismo sea sputtering*, pero en dirección opuesta. Se deben escoger correctamente las condiciones para que la velocidad del depósito sea mayor que la velocidad del sputtering. Se pueden depositar varios metales por esta técnica como son: Ag, Au, Al, Cu, Cr y Ni. ^[6]

4.2 Método de crecimiento en fase vapor

El depósito de una película sobre la superficie compuesta del mismo o de un sustrato diferente, por medio de una reacción química ocurriendo de una fase gaseosa hacia la superficie, se conoce como crecimiento en fase gaseosa o plateado por vapor. Generalmente la superficie es más caliente que los alrededores, así que ocurre una reacción homogénea en la superficie. Dentro de este proceso se distinguen cuatro tipos de reacción: i) desproporcionamiento, ii) polimerización, iii) reducción, oxidación y nitrificación (como un solo método) y por último iv) descomposición ^[6].

* Para mayor información ver 4.6

4.2.1 Método de Desproporcionamiento

La reacción de desproporcionamiento está tipificada por la ecuación $A+B_2 \rightleftharpoons 2AB$, donde A y B son dos elementos. El estado de mayor valencia, es más estable a bajas temperaturas, así que si un gas caliente de AB se pasa dentro de una región fría, puede ocurrir el depósito de A.

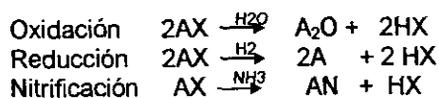
Tal método se emplea a menudo en la preparación de germanio y silicio. Un haluro se forma y la reacción se usa generalmente para transportar silicio y germanio de una zona a alta temperatura de una fuente, a una zona del substrato que se encuentra a menor temperatura. La temperatura del substrato en el depósito convencional de silicio, puede ser tan baja como uno desee, pero para obtener un depósito sobre un substrato monocristalino de silicio, la temperatura deberá ser de 950°C o mayor. Se puede usar un flujo continuo, con vapor de yodo, haciéndose pasar sobre la fuente y después al substrato. Algunos elementos que pueden depositarse son : Al, Ge, Si, C y compuestos III-V^[6].

4.2.2 Método de Polimerización

Otra reacción es la polimerización, la cual está descrita por la ecuación $AB \rightarrow nAB$. Tanto polímeros orgánicos como inorgánicos pueden prepararse de un vapor de monómero, utilizando un haz de electrón, radiación ultravioleta o una descarga incandescente. Las películas aislantes preparadas de esta forma pueden tener propiedades muy deseables. La radiación por un haz de electrón en polimerización, se ha aplicado a un gran número de materiales, incluyendo estireno, butadieno, divinilbenceno, etc. Las áreas irradiadas polimerizan para dar un material que es insoluble en el solvente usado en la película no polimerizada. Aparte de la producción de películas aislantes, este método se ha estudiado en términos de aumento en la contaminación de vapor en bombas de aceite, en el microscopio electrónico^[6].

4.2.3 Métodos de Reducción, Oxidación y Nitrificación

Dentro de la Reducción, Oxidación y Nitrificación, usualmente se usa un haluro del metal u óxido metálico, por la presión alta de vapor del haluro y la facilidad para remover los productos. Las tres posibles reacciones son:



Los metales, semiconductores y óxidos pueden ser depositados usando estas técnicas, además de hidrógeno o vapor (a menudo diluido en argón) sobre substratos calientes. Para asegurar completamente la mezcla a una temperatura uniforme en el reactor, se emplea a menudo un lecho fluidizado. Los nitruros también pueden ser preparados de esta manera, usando una atmósfera de amoníaco, por ejemplo: $SiH_4 + NH_3 \uparrow + H_2 \uparrow \rightarrow Si_3N_4 + 13 H_2$ [6]

4.2.4 Método de Descomposición

La descomposición está representada por $AB \rightarrow A + B$ la cual puede efectuarse por calentamiento (pirólisis) y descarga incandescente. Las reacciones pirolíticas se han aplicado extensamente en la preparación de Si, Ni y SiO_2 . Las descargas incandescentes también se han utilizado en la preparación de películas aislantes utilizando este método. Algunos compuestos que pueden depositarse: $SiO_2, Ti, Pb, Mo, Fe, Ni, Si, MnO_2$ [6].

4.3 Método de Anodización

La anodización se utiliza para preparar películas de óxidos, nitruros, etc., sobre substratos del metal de origen. Como lo dice el mismo nombre, las películas crecen sobre el ánodo en una celda electrolítica. Las ecuaciones básicas que gobiernan el proceso son las siguientes:

en el ánodo $M + nH_2O \longrightarrow MO_n + 2nH^+ + 2ne^-$

y en el cátodo: $2ne^- + 2nH_2O \longrightarrow nH_2 \uparrow + 2nOH^-$

De esta forma un óxido crece sobre la superficie del ánodo metálico y en el se obtiene el hidrógeno. Las ecuaciones implican presencia de agua, llevándose a cabo usualmente en un electrolito acuoso, pero es posible usar otro medio, tal como algunos alcoholes puros o sales fundidas, como el $NaNO_3$.^[6]

El pH de la solución determina cual será la reacción, existiendo así un límite en el número de metales que pueden ser anodizados, por ejemplo el Cu puede anodizarse en una solución altamente alcalina. En los anodizados pueden formarse capas eléctricamente no útiles, debido a que el óxido es no adherente o poroso. Los metales que pueden ser anodizados para dar óxidos adhesivos no porosos, como son el Al, Ta, Nb, Ti, Zr y Si. El sistema posee una eficiencia de corriente baja y la energía desaprovechada es mínima.^[6]

4.4 Método de Crecimiento Térmico

Otro de los métodos de obtención de películas es el crecimiento térmico, que se divide en dos tipos, el crecimiento no asistido y la oxidación por plasma. En el primero un gran número de películas se pueden formar sobre sustratos metálicos, calentándolos en un determinado tipo de gas, como el O_2 para los óxidos, CO para los carburos y N_2 para los nitruros. Tal como con las películas anodizadas, las mejores películas tienen estructuras amorfas. Sin embargo hay un límite en el espesor, debido a que la reacción se convertirá muy lentamente, conforme se incrementa el espesor de la película. A altas temperaturas, el espesor puede llegar a un límite, en el cual el estiramiento, causa que la película se rompa y exponga el sustrato original. El segundo tipo se refiere a la oxidación por plasma por ejemplo usando oxígeno, donde se puede oxidar con silicio, a una temperatura de $1100^\circ C$, para hacer crecer una película con un espesor de 3500 \AA en cerca de 1 hr. Si el ánodo está hecho de silicio, entonces los iones de oxígeno, bombardearán la superficie y se observará un espesor de aproximadamente 3500 \AA .^[6]

4.5 Método de Evaporación a Vacío

Las primeras películas delgadas realizadas por evaporación al vacío, fueron probablemente los depósitos que obtuvo Faraday en 1857, cuando hizo explotar alambres metálicos dentro de una atmósfera inerte. Los experimentos en el siglo pasado fueron estimulados por el interés en los fenómenos ópticos asociados a capas delgadas de materiales y por investigaciones de la cinética y la difusión de los gases. En 1887 fue descubierta la posibilidad de depositar películas metálicas delgadas al vacío, debido a Nahrwold por calentamiento de alambres de Pt y después Kundt la adaptó para medir índices de refracción de películas metálicas. Años después, las películas delgadas evaporadas permanecieron en el dominio del interés académico, hasta el desarrollo de equipo de vacío, con un progreso suficiente para permitir aplicaciones a gran escala y propiedades de control de la película. Aunque generalmente se hace referencia como un proceso simple al depósito de películas delgadas por evaporación a vacío, consiste realmente de varios pasos; como son una transición de una fase condensada, la cual puede ser *sólida o líquida*, dentro de un estado gaseoso, vapor atravesando el espacio entre la fuente de evaporación y el sustrato a una presión de gas reducida y condensación del vapor sobre los sustratos.

Experimentalmente, la evaporación a vacío y sus aplicaciones, pueden beneficiarse de varias disciplinas, las cuales pueden contribuir a las soluciones de problemas prácticos. Esto permite la construcción de fuentes de vapor adecuadas, el desarrollo de técnicas especiales para la evaporación de aleaciones, compuestos y mezclas así como para responder preguntas sobre control de proceso y automatización. Finalmente, el depósito de la películas delgada requiere una cámara de evacuación adecuada ^[6].

El depósito de películas compuestas por una sola fase vapor, requiere que el material entre en estado gaseoso en forma de moléculas completas o - si la disociación ocurre - que los constituyentes tengan la misma volatilidad. La *evaporación de películas delgadas* con propiedades controladas, requiere de condiciones que interfieran lo menos posible con el proceso de formación de la película. Se han hecho investigaciones para lograr el alto

vacío, minimizando la interacción entre los gases residuales y las superficies de películas en crecimiento. Porque gracias a estos esfuerzos, una gran variedad de componentes a vacío, materiales y técnicas de ensamblado están disponibles hoy en día ^[6].

4.6 Método por Sputtering

Aunque si bien, el proceso por sputtering, aplicado al depósito de películas delgadas, ha sido conocido y practicado, desde hace más de 100 años, es relativamente reciente que este método sea serio competidor de la evaporación a vacío. En 1877 se usó el sputtering prematuramente para recubrir espejos. Esta demora en el mejoramiento del sputtering como un método de depósito de películas, se debió principalmente a la gran tendencia de las películas realizadas por sputtering a contaminarse, así como también la gran cantidad de parámetros envueltos en el proceso, que dificultan llevar a cabo el control, como mantener una atmósfera sin contaminación, el vacío, la extrema limpieza y el hermetismo del equipo. Algunos métodos de sputtering son por plasma y haces de iones.

La demanda en la Industria de la electrónica de películas con cualidades difíciles o regulamente imposibles de lograr, hacen que hoy en día este proceso se use como una técnica de depósito con gran demanda, incrementándose su aceptación, tanto en aplicaciones electrónicas, como en todas aquellas áreas donde se necesiten este tipo de películas .

El sputtering ofrece ventajas sobre otros métodos de depósito, debido a las siguientes características, permite obtener películas multicomponentes (aleaciones, compuestos, etc.) puede utilizar materiales refractarios, además las películas poseen una buena adhesión y uniformidad en el espesor, aún cuando se depositen sobre grandes áreas planas ^[6].

El crecimiento de películas en un ambiente sputtering, es generalmente indistinguible de aquellas depositadas por otros métodos actuales. A pesar de las mejoras en la tecnología de evaporación a vacío (es más rápida para depositar películas) el sputtering se utiliza principalmente en el depósito de películas y recubrimientos^[6].

En la superficie lunar o en otros cuerpos en el sistema solar, los cuales no poseen una atmósfera protectora, pueden ser modificadas sus superficies por el sputtering del viento solar y los átomos espurreados son los responsables de construir costras en la superficie ^[6].

4.7 Método de Ablación Láser

Conceptual y experimentalmente, la ablación o pulsación láser, es un método de depósito actual de películas delgadas (PLD por sus siglas en inglés) y es muy simple, posiblemente la más simple entre todas las técnicas de crecimiento de películas delgadas. Consiste de un blanco y un sustrato sujetos dentro de una cámara de vacío. Como una fuente de energía externa se usa un láser de alta energía, para vaporizar el(los) material(e)s y depositar así las películas delgadas. Además utiliza un conjunto de componentes ópticos para enfocar y un haz láser sobre la superficie del blanco. El desacoplamiento del hardware de vacío y la fuente de energía de la evaporación, hacen que esta técnica sea flexible para que se adapte a diferentes modos de operación. El crecimiento de películas puede llevarse a cabo en un ambiente reactivo, que contiene cualquier tipo de gas. El mecanismo que permite la ablación del material depende de las características del láser, así como también de las propiedades ópticas, topológicas y termodinámicas del blanco ^[27].

CAPÍTULO 5

TÉCNICAS DE MEDICIÓN DEL ESPESOR EN PELÍCULAS DELGADAS

Introducción

La mejor técnica para una aplicación en especial o proceso, depende del tipo de película, de su espesor, de la precisión deseada y de su uso. Estos criterios deben incluir propiedades como espesor de la película, transparencia, uniformidad del espesor, suavidad del sustrato, propiedades ópticas del sustrato y medida del mismo. Existe una gran variedad de fenómenos ópticos de interferencia que son usados en la medición de espesores de películas. Además de las técnicas ópticas, existen aquellas mecánicas, eléctricas y magnéticas ^[6]. En artículos se reporta la medición del espesor de las películas, por medio del análisis de microsonda de electrón, Espectroscopia por Electron Auger y de perfil de profundidad ^[11] entre muchas otras, a continuación solo se nombran algunas de ellas.

5.1 Interferencia

Los efectos de interferencia suceden cuando dos ondas de la misma frecuencia avanzan más o menos en la misma dirección y tienen una diferencia de fase, que permanece constante en el tiempo, pueden combinarse de tal manera que su energía no se distribuye uniformemente en el espacio, sino que es máxima en ciertos puntos y mínima (inclusive cero) en otros. Ésto fue demostrado por Thomas Young en 1801, estableció por primera vez la teoría ondulatoria de la luz sobre una base experimental firme.

La aparición de interferencia en una película transparente, se muestra en la Fig. 14. donde se muestra una película de espesor uniforme d e índice de refracción n , estando el ojo enfocado sobre el sitio a . La película está iluminada por una fuente grande de luz monocromática S . En esta fuente hay un punto P , tal que dos rayos identificados respectivamente por la flecha única y la flecha doble, pueden salir de P y llegar al ojo después de pasar por el punto a . Estos dos rayos siguen trayectorias diferentes al ir de P al ojo, reflejándose uno en la superficie superior de la película y el otro en la superficie inferior.

ojo, reflejándose uno en la superficie superior de la película y el otro en la superficie inferior. El punto *a* será brillante u oscuro, según la naturaleza de la interferencia que ocurra entre las dos ondas que divergen de *a*. La ecuación para la obtención del espesor de la película está dada por:

$$d = \frac{\lambda(m + \frac{1}{2})}{2n}$$

donde λ : longitud de onda en el aire

d: espesor de la película

n: índice de refracción de la película

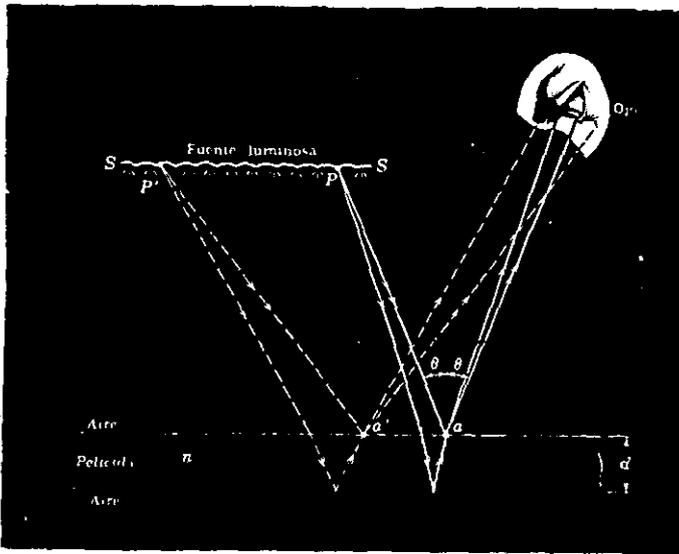


FIG. 14. Interferencia por reflexión en una película delgada suponiendo una fuente extendida *S*

5.2 Interferencia de múltiples haces

5.2.1 Medición de bordes de Fizeau (Técnica de Tolansky)

Se le llama así a esta técnica, en reconocimiento a las contribuciones realizadas por este científico, en el campo de la Interferometría óptica. Una representación esquemática de las bandas de Fizeau, se muestra en la Fig.15. El espesor de la película está dado por $d = \Delta N \lambda / 2$ donde ΔN es el número de bandas. Dos requisitos para obtener una medición más exacta del espesor son que la superficie sea lo más plana posible y que la luz monocromática utilizada esté bien colimada y sea de banda estrecha (es decir que emita haces paralelos, en una sola longitud de onda). Generalmente se hacen mediciones de los espesores entre 30 y 20,000 Å (0.0030 a 2 μm) con una precisión de ± 30 Å (0.003 μm)^[6].

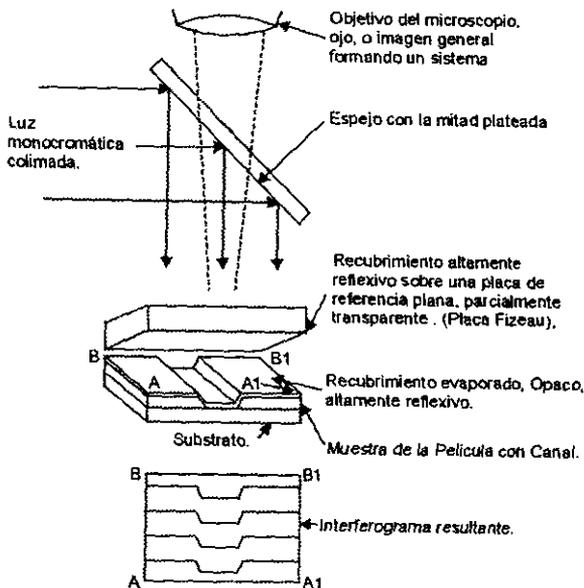


Figura 15. Bandas de Fizeau. Tomada de Maisse^[6]

5.2.2 Interferómetro de Michelson

Un interferómetro Fig. 16 es un dispositivo que puede utilizarse para medir longitudes de onda y cambios en longitudes con mucha precisión, utilizando las franjas de interferencia. El interferómetro se utiliza para medir cambios en la longitud contando el número de franjas de interferencia que pasan a través del campo de visión, a medida que se mueve el espejo M_2 . Las medidas de longitud realizadas de esta manera pueden ser muy precisas, si se cuenta con un número grande de franjas de interferencia ^[6,47].

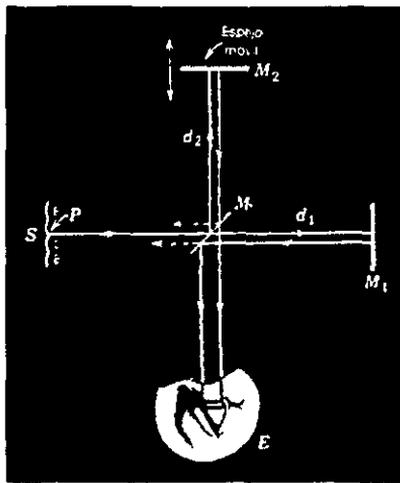


Figura 16. Esquema de un Interferómetro de Michelson. Tomada de Resnick ^[47]
Se muestra la trayectoria de un rayo particular que se origina en el punto P de una fuente extendida S .

5.3 Métodos Magnéticos

Muchos de estos métodos, están basados en la fuerza de atracción entre un magneto y un sustrato, el cual está cubierto por una película no magnética. Así como aumenta el espesor de la película, decrece la fuerza de atracción. El método de fuerza magnética, puede usarse solamente para recubrimientos de níquel sobre sustratos no magnéticos. Otros métodos magnéticos se basan en el flujo magnético, corrientes remolino, y saturación magnética. Todas las técnicas se limitan en el espesor de una película del orden de milésimas, aunque en varios casos de espesores de películas, se puede medir espesores de unas pocas micras ^[6].

5.4 Métodos Eléctricos

Las propiedades eléctricas que pueden servir para la medición de los espesores son: la fuerza dieléctrica, capacitancia y resistencia de la película. Las mediciones con capacitancia, a veces se usa para determinar el espesor de películas dieléctricas depositadas sobre sustratos conductores. La capacitancia es inversamente proporcional al espesor de la película y directamente proporcional al área del electrodo y a la constante dieléctrica de la película. La medición de la resistencia de la película, es una operación simple, la cual puede usarse para determinar el espesor de películas conductoras sobre sustratos que no lo son ^[6].

5.5 Método Gravimétrico

Una de las técnicas más antiguas para determinar el espesor de películas, es pesar el sustrato antes y después del depósito o remover totalmente la película, para obtener su diferencia de peso. El promedio del espesor está dado en cm. por la siguiente ecuación :

$$d = \frac{1000 W}{A \rho}$$

donde W es la diferencia de peso en miligramos (mg), A es el área de la muestra en cm^2 y ρ es la densidad de la película en g / cm^3 [6].

5.6 Técnicas de Medición de Espesor por Radiación

5.6.1 Método de absorción de Rayos X

El método de radiación más antiguo para medir espesores fue la técnica de absorción, la cual se basa en medir la atenuación por una película de un haz de rayos X difractado por un sustrato cristalino. Existen serias limitaciones sobre este método, debido a que las intensidades medidas se afectan por las propiedades estructurales de la película, tales como tamaño del cristal, fuerzas y orientación preferida [6].

5.6.2 Retrodispersión de partículas beta

El espesor de la película sólo puede medirse por retrodispersión, la cantidad de las partículas beta emitidas por una fuente radiactiva. La intensidad de la retrodispersión de las partículas, depende del espesor de la película y se incrementa con el número atómico del material del cual está hecha la película, y este debe ser diferente al del sustrato. Este método no es caro, es muy simple de usar, rápido y no es destructivo par la película. Este método se puede utilizar tanto en películas opacas, como transparentes, además se utiliza en el control de producción, donde se mide donde una variedad de combinaciones de película y sustrato rutinariamente y se requiere una baja exactitud [6].

CAPÍTULO 6

GENERALIDADES SOBRE EL ÓXIDO DE ESTAÑO (IV) SnO_2

6.1 Antecedentes del óxido de estaño IV (SnO_2)

El óxido de estaño (IV) en comparación con los demás elementos de su familia (IV A) tiene las ventajas de ser un semiconductor intrínseco, un buen material para producir elementos sensores de gases, además se puede obtener sólo o dopado con otros elementos, tiene un gran desarrollo en comparación a otros semiconductores (da mejores resultados que el Silicio y el Plomo). Algunas de sus ventajas son su tamaño reducido, bajo consumo de energía, bajo precio (comparándolo con el germanio) y rentabilidad, además de una temperatura de operación relativamente baja ^[51].

El óxido de estaño (IV) también es llamado casiterita, es el principal mineral del estaño y cristaliza con la estructura del Rutilo Fig. 17. Es insoluble en agua y ácidos diluidos o bases, pero se disuelve con facilidad en hidróxidos básicos fundidos, formando "estانات": $\text{M}^+_2\text{Sn}(\text{OH})_6$. La manufacturación del SnO_2 como sensor, se realizó primero sobre SnO_2 preparado como píldoras sintetizadas o películas gruesas ^[37].

El SnO_2 en los primeros aparatos se utilizó como una película gruesa o una capa cerámica del óxido de estaño. En los instrumentos comerciales actuales, se usa las variaciones de conductividad de los óxidos metálicos semiconductores como el óxido de estaño, en la detección de gases inflamables a bajas concentraciones, como metano (CH_4), propano licuado (LPG), hidrógeno (H_2) o gases tóxicos como el monóxido de carbono (CO), ácido sulfhídrico (H_2S) y óxidos de nitrógeno (NO_x). En su forma pura el SnO_2 es un óxido metálico de película delgada semiconductor de tipo n ^{*[35]}.

* semiconductor n : Es un material semiconductor en el cual hay más electrones que agujeros. [68]

El mecanismo de detección de los óxidos metálicos se basa en la variación de la conductividad en presencia de una atmósfera gaseosa. El óxido de estaño en este sentido es el más estudiado ^[53]. La conducción de los electrones en el SnO₂ provienen principalmente de defectos puntuales, que son sitios vacantes de oxígeno y átomos intersticiales de estaño ^[41]. La conductividad de tipo *n* * del SnO₂ se debe principalmente a su estequiometría, pero por ejemplo, en películas depositadas de cloruros, la incorporación de los iones cloruro dentro de la red, también contribuye a su conductividad. Así, las aplicaciones eléctricas del SnO₂, están gobernadas por defectos de formación electrónicos intrínsecos, que pueden alterarse por la exposición a un determinado gas.

Se observa que en general, el aumento de la sensibilidad del sensor con el incremento de la concentración del gas ^[41]. Esto se debe a que, muestra un cambio de conductividad eléctrica en presencia de gases inflamables, como los hidrocarburos, hidrógeno y otros. Algunos investigadores, han encontrado que las propiedades del óxido de estaño (IV), se pueden controlar por dos métodos. Primero, adicionando componentes químicos sobre el SnO₂ y segundo por el control morfológico del mismo (tamaño de partícula, tamaño de poro) ^[39].

Debido a su propia habilidad inherente para cambiar la conductividad inducida por el gas y a sus propiedades físicas el SnO₂ es el primer conductor transparente que ha recibido una comercialización significativa ^[35]. Existen varios artículos sobre su preparación, defectos de estructura, propiedades eléctricas y ópticas de monocristales de óxido de estaño ^[46].

Sin embargo, películas más gruesas proporcionan capas conductoras eléctricas, las cuales posteriormenteson dopadas con iones Sb ó F, pueden usarse en electrodos, aparatos electroluminiscentes, lámparas fluorescentes y recubrimientos de vidrio antiestáticos ^[29]. La técnica más usada para el crecimiento de películas de óxido de estaño, es el sputering por radio frecuencia ^[37]. Las películas puras de SnO₂ poseen una banda de

* semiconductor *p*: un semiconductor que tiene una baja concentración de electrones y una densidad alta de agujeros, así que los mayores portadores son los agujeros. [68]

energía óptica de 3.87 a 4.3 eV, mientras que su transmitancia visible e IR cercano es alta, aproximadamente de 80%. Se ha observado que las películas son sumamente estables bajo condiciones típicas ambientales y extremadamente resistentes al debastado químico ^[46].

Debido a las interacciones sólido-gas que suceden en la superficie de semiconductores de óxidos metálicos, en el caso del óxido de estaño, éste muestra que la brecha prohibida o band gap* tiende a ser sensitiva a la atmósfera ambiental ^[34].

* band gap: La mínima energía de separación entre el estado más alto ocupado y el estado más bajo vacío, que determina la conductividad eléctrica de un semiconductor puro.[68]

6.2 GENERALIDADES DEL ÓXIDO DE ESTAÑO IV (SnO₂)

6.2.1 **Propiedades Físicas y Químicas**

Fórmula química: SnO₂

Nombre de origen: Del griego Kassiteros- " estaño"

Sinónimo: mineral de estaño

Estado natural: Granita pegmatitas y en depósitos aluviales

Color: café oscuro, incoloro, verde o gris

Composición: Peso molecular 150.71 g/ mol

Composición en % atómico: Oxígeno: 21.23 %

Estaño : 78.77%

Punto de ebullición: 2000 [K]

ρ : 6.99 g/ml

Conductividad térmica: 426 [W/m K]

Calor específico: 317.493 [J/g K]

Transparencia: Transparente a translúcido

Dureza [Mohs] : 6-7

Ortoclase: Cuarzo

Luminiscencia: ninguna

Brillo: metálico, vítreo

6.2.2

Propiedades y características cristalográficas

Clasificación: Grupo Rutilo Piramidal Tetragonal

Grupo espacial: P4/mnm

Sistema cristalográfico: Tetragonal

Prototipo de estructura: Rutilo (TiO₂)

Parámetro de red a: 0.4738 nm c: 0.3188 nm

$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

Dimensiones de celda: a= 4.738 Å, c=3.118 Å, Z=2, V= 71.47 Å³

Difracción de Rayos X:

3.351(1) 2.644(0.81) 1.765 (0.63)

Los datos fueron obtenidos de Mineral Data *

6.2.3 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL ÓXIDO DE ESTAÑO (IV) SnO₂

La estructura prototipo de la película de óxido de estaño (IV) corresponde a la del compuesto llamado: Rutilo (TiO₂), como se mencionó anteriormente. La figura 17 muestra la localización y distribución de los átomos en la celda unitaria ^[29]. Se puede ver que el metal está coordinado octaédricamente (algo distorsionado) a 6 oxígenos y cada uno de ellos, está tricordinado en un plano con átomos de estaño, en los vértices de un triángulo casi equilátero ^[42].

* <http://web.wt.net/~daba/Mineral/data/Herzenbergite.html> para el SnS y .../data/cassiterite.html para el SnO₂

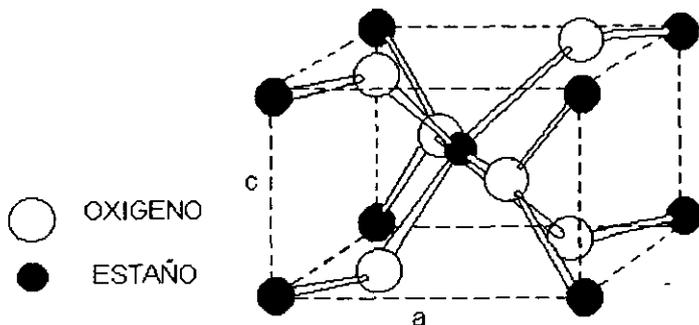


Figura 17. Celda unitaria tetragonal del óxido de estaño IV, basada en el prototipo de la celda del rutilo (TiO_2).

6.2.4 Aplicaciones del SnO_2

En el pasado, el SnO_2 se estudió extensamente por sus aplicaciones en resistores, vidrios calefactores y electrodos para celdas solares así como, para sensores de gas, que detectan pequeñas concentraciones de gases reductores tales como CO , H_2 y CH_4 , que se han manufacturado comercialmente a gran escala y se utilizan en el control de gases ambientales. El óxido de estaño es muy usado en la industria de las cerámicas como un opacificante, para vidriados y esmaltes, además debido a su insolubilidad, o mejor dicho, debido a su solubilidad lenta, sirve como base para pigmentos en vidrios y vidriados, tales como, $\text{SnO}_2 / \text{V}_2\text{O}_5$ amarillos, $\text{SnO}_2 / \text{Sb}_2\text{O}_5$ gris azulado y $\text{SnO}_2 / \text{Cr}_2\text{O}_3$ rosas.

Las películas de SnO_2 en condiciones óptimas de depósito, son generalmente policristalinas (tamaño de grano de 200-300 Å) ^[46]. También se obtienen este tipo de películas oxidadas, dopadas con otros elementos como P, Pt, Pd, Sb, W, Fe ^[53] donde se utilizan diversas técnicas para depositarlas, como el depósito químico por vapor, electroplating, crecimiento térmico, sputtering, ablación láser, etc.

6.2.5 Mecanismo del funcionamiento semiconductor del SnO₂

El principio del funcionamiento de un semiconductor, se basa en el modelo de electrones y agujeros, llamado Modelo estructural donde se muestra el origen de estos dos tipos de cargas móviles dentro de un semiconductor ^[28]. Los semiconductores típicos son germanio, silicio, óxido de cobre(I), selenio y un amplio intervalo de los llamados materiales " III-V y IV – VI" en los que se han combinados elementos de estos grupos de la tabla periódica, por ejemplo : PbS, PbTe, GaAs ^[42]. Se distinguen de los aislantes por la anchura de su banda prohibida (band gap) ^[42].

Este mecanismo se puede explicar de la siguiente manera: en un cristal puro de silicio a muy bajas temperaturas, todos los electrones de valencia están unidos a sus sitios de origen, por lo tanto no hay cargas móviles Fig.18. A temperatura ambiente, algunos electrones tienen bastante energía térmica para romper sus enlaces y convertirse en electrones libres deslocalizados Fig.19 lo que permite la aparición de un sitio cargado positivamente (un agujero). Así es posible que otros electrones de valencia puedan transferirse a los sitios vacantes, prácticamente sin necesidad de ganar energía para romper sus enlaces covalentes. Esto provoca que el agujero emigre o se mueva alrededor del cristal y responda a los campos eléctricos aplicados Fig.20.

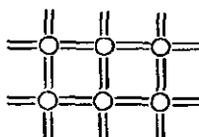


Figura 18. Enlace covalente. Tomada de Cooke ^[28]
Cada línea representa un electrón de valencia compartido entre dos átomos.
A bajas temperaturatodos los electrones permanecen en su posición de enlace.

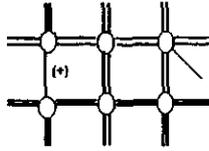


Figura 19. La energía térmica puede librar algunos electrones de valencia, dejando un sitio cargado positivamente (un hueco). Tomada de Cooke ^[28].

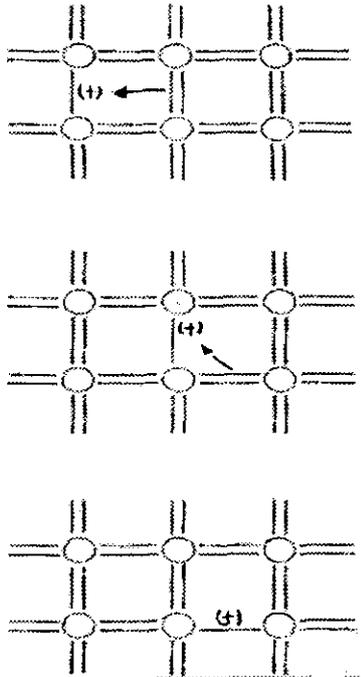


Figura 20. Otros electrones de valencia puede saltar dentro del sitio vacante, así que el agujero puede moverse alrededor del cristal. Tomada de Cooke ^[28]

El fenómeno semiconductor, también se explica, por medio del Modelo de Bandas, que consiste de dos hileras de electrones en el semiconductor. En la hilera superior conocida como banda de conducción, los electrones pueden salir de sus sitios de origen para moverse libremente alrededor del cristal Fig. 21. En la hilera inferior ó banda de valencia, los electrones pueden moverse sólo desde la banda de valencia hacia la banda de conducción a través de la brecha ancha o band gap que las separa, por lo que se puede decir que los agujeros creados por ellos mismos se comportan como cargas positivas móviles.

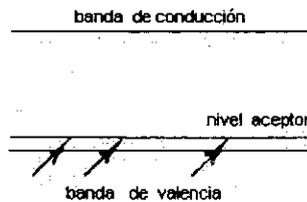


Fig. 21 Modelo de bandas, mostrando las bandas de valencia y de conducción.

Para variar el número de agujeros y electrones, se pueden añadir a los cristales pequeñas cantidades de otros átomos como impurezas llamados dopantes. Las impurezas o dopantes pueden ser de dos tipos, donadores o aceptores de electrones. Los primeros adicionan electrones a la banda de conducción, mientras que los segundos adicionan agujeros a la banda de valencia. Desafortunadamente no es posible hacer ambas cosas, si se añaden al mismo tiempo donadores y aceptores, se tiende a cancelar el efecto de cada uno de ellos por separado, ocasionándose sólo una gran impureza, como dopante inactivo

6.2.6 Mecanismo de detección de gases del óxido de estaño IV (SnO_2)

El óxido de estaño SnO_2 es uno de los más populares semiconductores entre los óxidos metálicos utilizados como un sensor de gases. Los sensores comerciales que lo usan son baratos y se dispone de ellos fácilmente [44]. La detección de gas se lleva a cabo por el cambio de conductividad entre el aire y los gases atmosféricos inflamables. El gas oxígeno adsorbido sobre la superficie del SnO_2 , es la causa de la reducción de la conductividad eléctrica en el aire. Cuando la superficie del SnO_2 se expone a una atmósfera reductora conteniendo un gas inflamable, los gases reaccionan con las moléculas de oxígeno adsorbidas para liberar a los electrones, los cuales han sido atrapados como iones $\text{O}_2^{-[35]}$.

Se muestra esquemáticamente en la Fig. 22, algunos pasos elementales para el sensado químico de moléculas gaseosas, que se lleva a cabo por medio de sensores de conductancia electrónica (no mostrados) así como lograr su optimización para detectar una molécula específica [50].

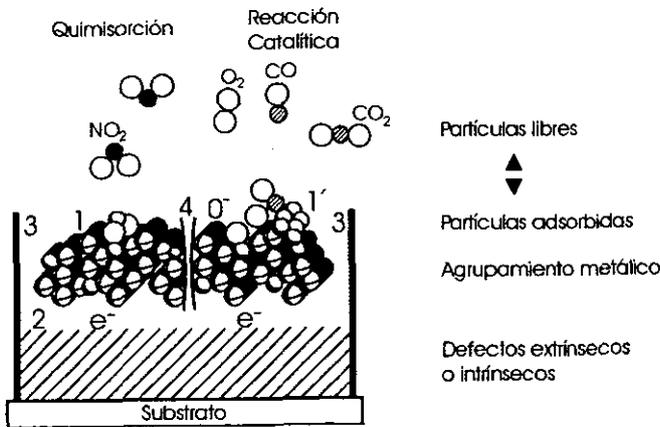


Fig. 22 Representación esquemática de los pasos elementales durante la detección de moléculas (partículas libres en la fase gaseosa). Superficie sin dopar (1) superficie dopada (1') interior (2) y límites de grano (4). Tomada de Göpel [50]

Los pasos del sensado químico en un sensor de gases, incluye fisiorción, quimisorción, reacción catalítica, reacción de límite de grano, reacción en el interior y reacción en los contactos ^[50]. Todas ellas envuelven la adsorción de especies de oxígeno molecular cargado negativamente (O_2^-) o atómico (O^-) así como también grupos hidroxilo (OH^-) en diferentes sitios superficiales. ^[50]

En el caso de un sensor de gas semiconductor, se usan tanto el óxido de estaño como el de zinc, como principal para su elaboración ^[43]. material principal. Los sensores de gas de películas gruesas de este material, operan bajo el principio del cambio en la conductividad, debido a la quimisorción de las moléculas de gas en la superficie del sensor ^[43].

Se sabe que la respuesta de los sensores se basa en el proceso de óxido-reducción de especies en fase gaseosa, sobre la superficie del sensor, la cual, modula la conductividad del sensor ^[43]. Así el mecanismo sensor del óxido de estaño, opera debido a los cambios de conductividad sobre la superficie del elemento sensor. En la ausencia de un agente reductor, el oxígeno atmosférico, se enlaza con portadores electrónicos, de esta manera son adsorbidos sobre la superficie del elemento sensor como O^- , lo que causa un decremento en la conductividad superficial ^[44].

CAPÍTULO 7

OBTENCIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS DE SULFURO DE ESTAÑO

7.1 Parte experimental

Método elegido para obtener las películas delgadas de sulfuro de estaño: el baño químico.

A principios de los 80's, las películas de calcogenuros semiconductores, recibieron mucha atención, debido a su extensa aplicación mundial en varios campos de la Ciencia y la Tecnología. El proceso utilizado en este trabajo, como antes se mencionó, es el crecimiento en solución (también llamado baño químico), que es atractivo porque ofrece ciertas ventajas de economía, conveniencia y por su capacidad para realizar depósitos de gran área^[36].

Se sabe que en la obtención de los semiconductores transparentes, la técnica de crecimiento en disolución química, es adecuada para obtener películas de calcogenuros y de óxidos metálicos. Por ejemplo, en las películas de Mn_2O_3 , Fe_2O_3 , ZnO y SnO_2 los parámetros más importantes en el control del depósito, son el tiempo óptimo de cada uno de los reactivos, composición del baño, el pH, la temperatura del baño y la limpieza del sustrato^[46].

Para el depósito se utilizaron los siguientes reactivos y cantidades*:

- ✓ 1 g de sulfuro estano $SnCl_2 \cdot 2H_2O$, disuelto en 5 ml. de acetona
- ✓ 8 ml. de tioacetamida 1 M (TA)
- ✓ 10 ml. de hidróxido de amonio 1.4M (NH_4OH)
- ✓ 12 ml. de trietanolamina al 50 % (TEA)
- ✓ 60 ml. de agua destilada

* Para más información de los reactivos ver Cap.11

El depósito se realizó sobre sustratos de vidrio, previamente limpios y pesados, los sustratos se colocaron sobre las paredes de un vaso de precipitados; con un ángulo respecto a la pared del vaso de aproximadamente 60° y solamente uno por experimento. Fig 22. La temperatura del baño químico fue de aproximadamente 52°C , además se observa experimentalmente que si se aumenta la temperatura hasta cierto valor, se acelera la velocidad del depósito ^[17] sin embargo, también se puede redisolver en la disolución, dando como resultado un nulo o muy bajo espesor de la película.

1. soporte refractario
2. Caja Petri
3. Vaso de precipitados con la disolución y portaobjetos
4. Vaso de precipitados invertido
5. Mufia

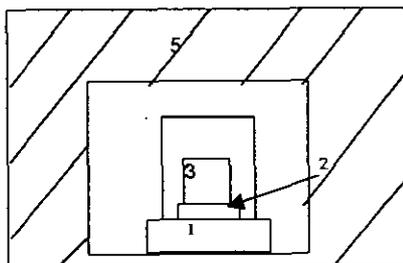
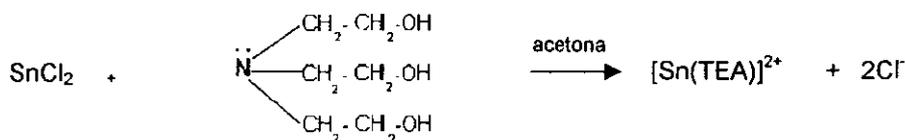


Figura 22. Esquema del depósito de películas de SnS.

Las cantidades de TEA, NH_4OH y el tiempo óptimo de los reactivos (aprox. 2 meses a partir de su preparación) son variables críticas para obtener películas delgadas de SnS de buena calidad. Experimentalmente se encuentra que la formación de una solución café claro del baño, después de agregar el NH_4OH es esencial para un buen depósito. El uso en exceso del NH_4OH , garantiza la liberación de S^{2-} por parte de la tioacetamida, ya que los oxígenos de los OH^- se combinan con ella; por que entran a unirse con el carbono disponible que se generó por la separación del S^{2-} , así los sulfuros se combinarán con el estaño del complejo de trietanolamina, para dar finalmente el SnS. Además el NH_4OH , puede permitir la incorporación de la fase hidróxido, que da una apariencia grisácea a la superficie de la película terminada.

La TEA actúa como un buen agente acomplejante de los iones metálicos, que permite a los iones Sn^{2+} irse soltando poco a poco en la reacción y consecuentemente depositarse junto con el S^{2-} al sustrato. En otras investigaciones se ha encontrado además que una cantidad óptima de TEA, permite una reacción controlada, obteniendo un mayor espesor terminal de la película. Si se agrega un exceso de TEA, será más estable el complejo que forma con el SnS , así que la reacción se desplaza hacia la formación de éste.

Se sabe de la literatura, que un incremento adicional en la concentración de TA, afecta también la velocidad de formación del sulfuro de estaño, siendo ésta más rápida que la velocidad del depósito de la película, debido a la disponibilidad de un exceso de iones S^{2-} , y por lo tanto ocurre una precipitación considerable, dando origen a un espesor menor de la película [36]. A continuación se proponen las principales reacciones que suceden en el depósito de las películas delgadas.

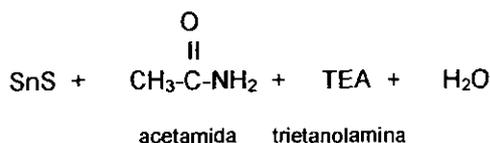
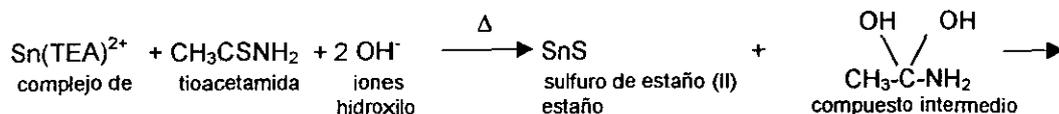


cloruro de
estaño (II)

trietanolamina

complejo de
estaño (II)

iones cloruro



7.2 Oxidación de la película delgada de Sulfuro de Estaño (SnS)

El calentamiento a una temperatura cercana a los 300°C en presencia de aire, permite una conversión parcial de SnS a SnO_{2-x} y diferentes especies SnS_{2-y} de los compuestos de estaño, que le confiere un carácter semiconductor, que le permite tener conductividades eléctricas relativamente altas, con un cambio de tipo de conductividad del SnS de *p* a *n*. La razón del cambio es probablemente un exceso indetectable de estaño, liberado por la decomposición parcial de SnS a estaño y SnS₂, los cuales muestran una conductividad de tipo *n* [8,33]. A la temperatura de 400°C, la película delgada de SnS, que originalmente aparece con una coloración rojo-naranja a la luz del día cambiando a transparente. A temperaturas mayores de 400°C, la película se mantiene transparente, permitiendo una mejor estequiometría para el SnO₂, y se incrementa la resistencia de las películas [8].

La reacción global de oxidación de la película de SnS, a partir del precipitado es: [12]



Se debe recordar que la reacción ocurre tanto en presencia de oxígeno atmosférico como de una atmósfera artificial, pudiendo ser seguida por las técnicas de Difracción de Rayos X (DRX), Espectroscopia fotoelectrónica (XPS), Espectroscopia Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR), Análisis Térmico Diferencial (DTA) y Análisis Termogravimétrico (TGA), así como también por las características ópticas y eléctricas de la película delgada, ya sea parcial o totalmente oxidada [12].

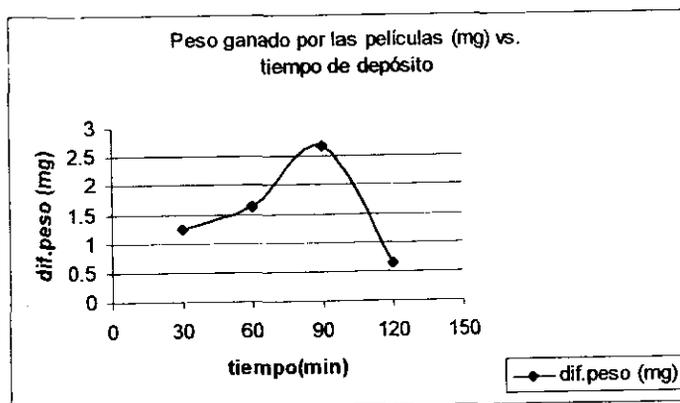
Algunos investigadores han encontrado que el tipo *p* de la película delgada de SnS, permanece hasta una temperatura menor a 300°C, y si después se prolonga el calentamiento a más de 300°C, se reduce la resistencia eléctrica de la película, y así ésta muestra una conductividad de tipo *n*. Esto puede ser resultado de una sustitución completa de azufre por oxígeno en la capa superficial de la película delgada de SnS [12]. Un largo tiempo de calentamiento de las películas de SnS a temperaturas superiores a 400°C, lo transforman a SnO y SnO₂, produciéndose películas muy resistentes a ciertos ácidos, las cuales pueden servir como recubrimientos protectores [33].

7.3 Análisis de Sulfuro de estaño (SnS₉ basándose en su precipitado

Después de depositarse el SnS sobre el sustrato de vidrio, queda una buena cantidad de este sulfuro sin adherirse, es decir, se precipita dentro de la disolución y es el material que se utiliza después para estudiar indirectamente la formación de la película delgada, por medio de DRX, DTA, TGA y FTIR. La coloración que presenta este precipitado es café oscuro. Después se le trata de purificar, debido a que todavía contiene impurezas de los reactivos que no se disuelven, para ello se utilizó acetona y agua destilada y con un calentamiento a unos 100°C se lleva la muestra a sequedad.

7.4 OBTENCIÓN DEL ESPESOR PROMEDIO DE LAS PELÍCULAS

En la gráfica No.1 se presenta la ganancia de peso del sustrato donde se deposita la película delgada, en función del tiempo del depósito a una temperatura de $\approx 52^{\circ}\text{C}$, con un tiempo de depósito óptimo que está entre 1 h. y 1.5 h. Para encontrar el espesor promedio de las películas formadas; se utilizó la técnica de Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) por contacto, rayando la película con una superficie cortante, para formar un escalón entre la película y el sustrato de vidrio y poder así medir el espesor de aquella. Se necesitó una pequeña muestra de la película, aproximadamente de 1cm^2 , la cual se barrió y se tomó una sección de $30 \times 30\mu\text{m}$, promediando un espesor de $0.110\mu\text{m}$. Fig. 23



Gráfica No.1 Diferencia de peso (mg) ganada por la película vs. Tiempo de depósito
En la gráfica utilizó la diferencia de peso obtenida de varias películas depositadas,
así como el tiempo de depósito de c/u de ellas.

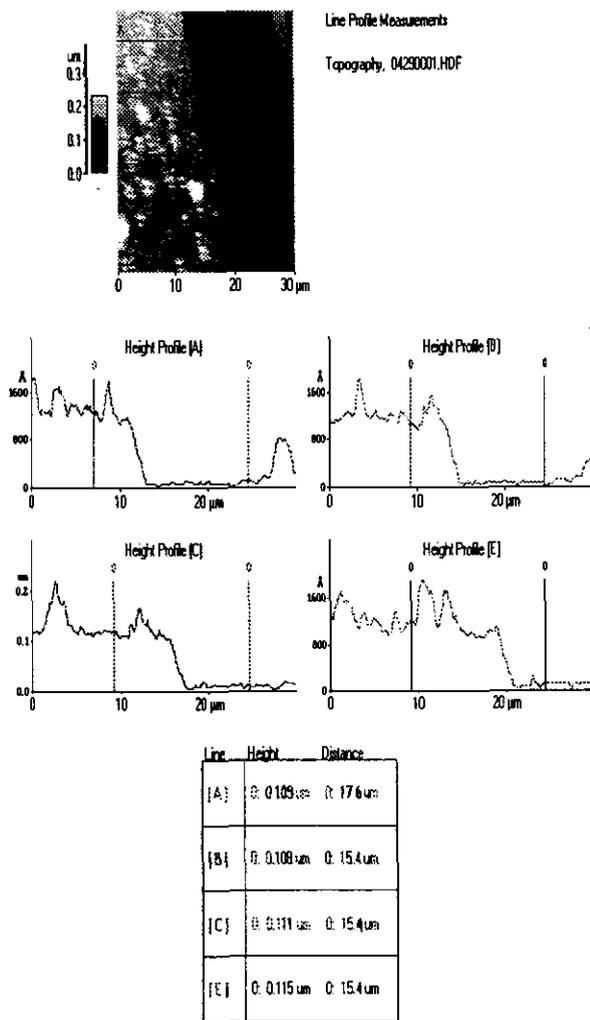


Fig. 23. Espesor obtenido de la película delgada de SnS, por la técnica de Microscopia de Fuerza Atómica.

CAPÍTULO 8

RESULTADOS DE LAS TÉCNICAS ANALÍTICAS

8.1 Películas delgadas

Se obtuvieron las películas delgadas de sulfuro de estaño, utilizando el método propuesto, inmersión química, obteniéndose una película delgada de color café rojiza, de superficie fácil de rallar, a la cual se le midió su espesor, por la técnica de barrido por contacto, utilizando la Microscopia de Fuerza Atómica (MFA) dando un espesor aproximado de $0.110 \mu\text{m}$, por lo anterior se ve que la técnica de inmersión química no da grandes espesores ($<1\mu\text{m}$).

Se observó durante el desarrollo del trabajo experimental, que se deben cumplir ciertas condiciones, para obtener buenas películas delgadas, además como el sustrato utilizado en este trabajo es el vidrio, éste debe lavarse escrupulosamente para asegurar una buena adherencia de la película. El control de temperatura también es importante así como el tiempo de depósito, la temperatura para el depósito fue de $\sim 52^\circ\text{C}$, en un intervalo de tiempo de 60 min^[1].

Los reactivos tienen un tiempo óptimo para ser usados, esto es un factor importante para obtener un buen depósito sobre la superficie del sustrato. Durante la experimentación se observó que el tiempo máximo del almacenamiento eficiente de los reactivos es de aproximadamente 3 meses, al principio del cual la película posee una mayor coloración, un aspecto más homogéneo y un mayor espesor.

Debido a que la película delgada de SnO_2 proporciona muy poca cantidad de muestra para poder caracterizarla y el polvo precipitado durante el proceso de formación de la película, debe tener una composición y propiedades parecidas al SnS adherido al sustrato, se decidió trabajar con este material, obtenido como subproducto de la preparación de las películas delgadas, que posee una coloración café oscura. Los análisis realizados sobre el SnS y el SnO_2 fueron análisis térmicos y espectroscópicos. Estos análisis, son realizados en paralelo con un estándar comercial de sulfuro de estaño (Aldrich Chem.Co.) de 96% de pureza.

8.2 ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO (TGA) Y TÉRMICO DIFERENCIAL (DTA)

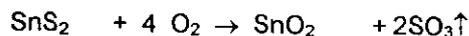
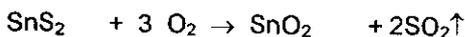
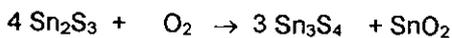
DEL ESTANDAR Y PRECIPITADO DE SnS.

Existen dos técnicas de análisis térmico principales, que son el análisis térmico diferencial (DTA) donde se pueden ver los cambios endo o exotérmicos de una muestra con respecto a una de referencia de acuerdo a la temperatura registrada. Las unidades que utiliza son °C/mg vs. temperatura. El análisis termogravimétrico (TGA) mide la variación de peso de una muestra conforme ésta se calienta. Los resultados generalmente aparecen como una gráfica continua, con unidades de % masa vs. temperatura. La muestra, se calienta a una velocidad constante, típicamente en el intervalo de 1 hasta 20° C /min. Para mayor información del tema ver el Apéndice. El equipo utilizado en el DTA: Thermal Analyst 2000, celda 1600 DTA y para el TGA , 951 Thermogravimetric Analyzer Du Pont Instruments.

Se realizaron los análisis térmicos de DTA y TGA, sobre el precipitado formado en la preparación de las películas delgadas de SnS, observando en el caso de TGA, en un intervalo de temperatura de 23 °C hasta 1000°C, observando una variación de masa (79.03%) debido fundamentalmente a una pérdida de agua e impurezas asociadas con los reactivos. En el caso del DTA, el estudio se realizó de temperatura ambiente hasta 800°C, utilizando muestras de 20-25 mg. Los cambios exotérmicos y endotérmicos, se atribuyen a los pasos intermedios que experimenta el sulfuro de estaño, hasta llegar a su oxidación final, como SnO₂.

8.2.1 TGA Y DERIVADA DEL ESTANDAR DE SnS

En la Fig. 24 entre la temperatura ambiente y aproximadamente 380°C se observa un ligero incremento continuo de masa. Entre 380 y 480°C este incremento se hace más pronunciado, para estabilizarse entre 480 y 590°C. Pasando esta temperatura se da un fuerte incremento hasta aproximadamente 710°C, donde la muestra pierde peso de manera abrupta, hasta regresar prácticamente a su masa original. Las ganancias de masa se asocian en principio a la incorporación de oxígeno a la muestra, para dar mezclas de sulfuros y óxidos de estaño con grado de oxidación intermedio. Una posible serie de reacciones sucesivas hasta llegar a SnO₂ como producto final, se presentan a continuación.



Debe resaltarse el hecho de que la coincidencia de masas entre la muestra original y la oxidada por encima de los 730°C, es consistente con la reacción global :



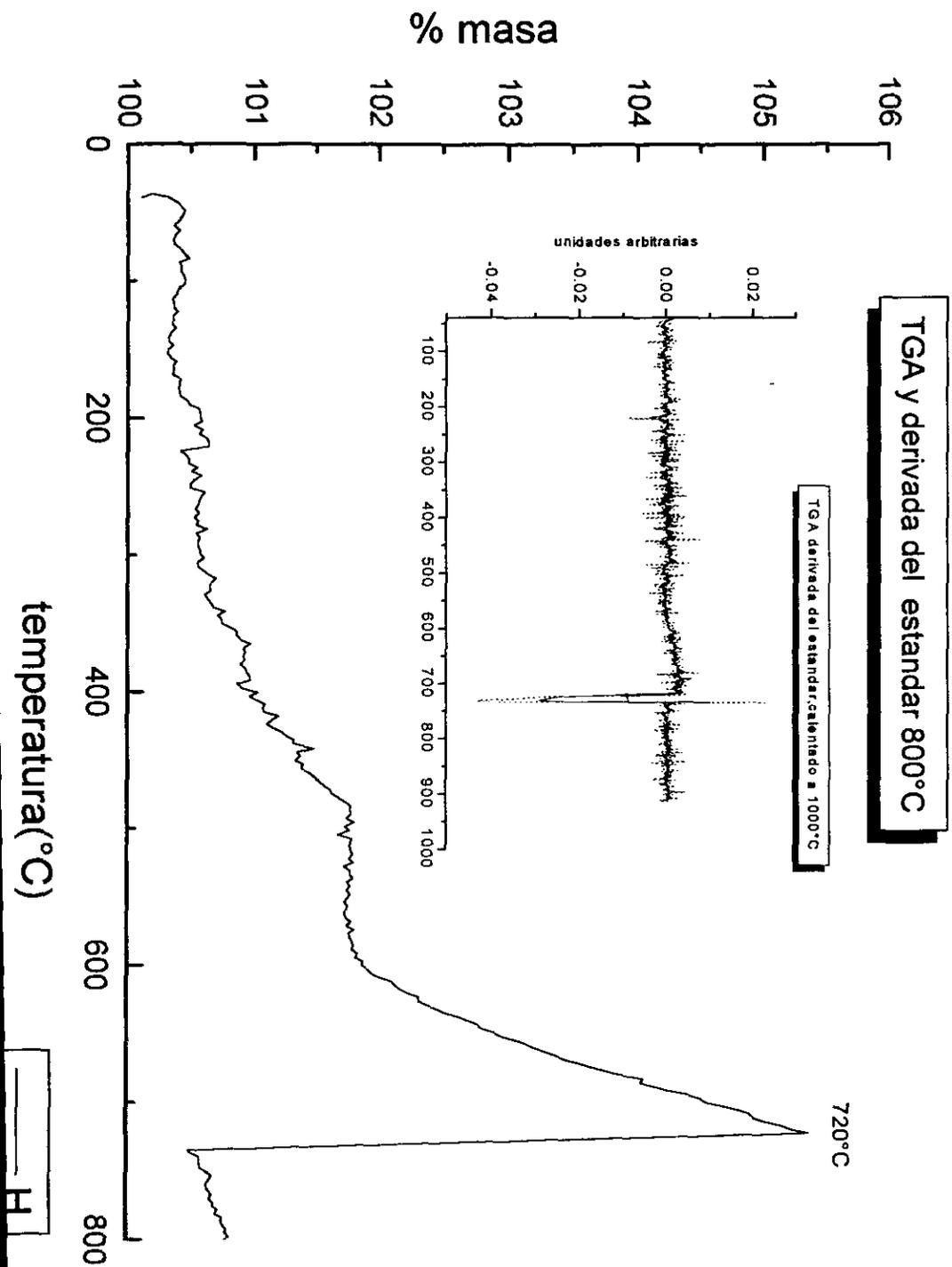


Fig. 24 Termograma de TGA y derivada, para el estándar de SnS

8.2.2 DTA Y DERIVADA DEL ESTANDAR DE SnS

Se observa en el termograma del DTA Fig. 25 un pico exotérmico a los 460°C, donde comienza la oxidación del SnS y termina en 490°C, después se mantiene sin cambio hasta cerca de 520°C, a esta temperatura se mantiene igual el comportamiento de la gráfica, hasta los 600°C, donde comienza a elevar su temperatura, hasta llegar a los 720°C, observándose entonces un pico exotérmico, debido a una oxidación que conlleva una gran cantidad de energía. Este da inmediatamente origen a otro pico exotérmico bastante considerable, que termina en 750°C. Desde los 460°C hasta cerca de los 720°C se propone que el SnS se va oxidando en varios compuestos intermedios anteriormente mencionados. Observando la derivada de la señal deDTA para el estándar Fig. 25, se encuentran los siguientes puntos de transición*: 485 y 735°C, valores que son coherentes con la transformación obtenida por TGA.

* Las temperaturas indican la más alta velocidad de transformación en un proceso.

DTA Y DERIVADA ESTANDAR 800°C

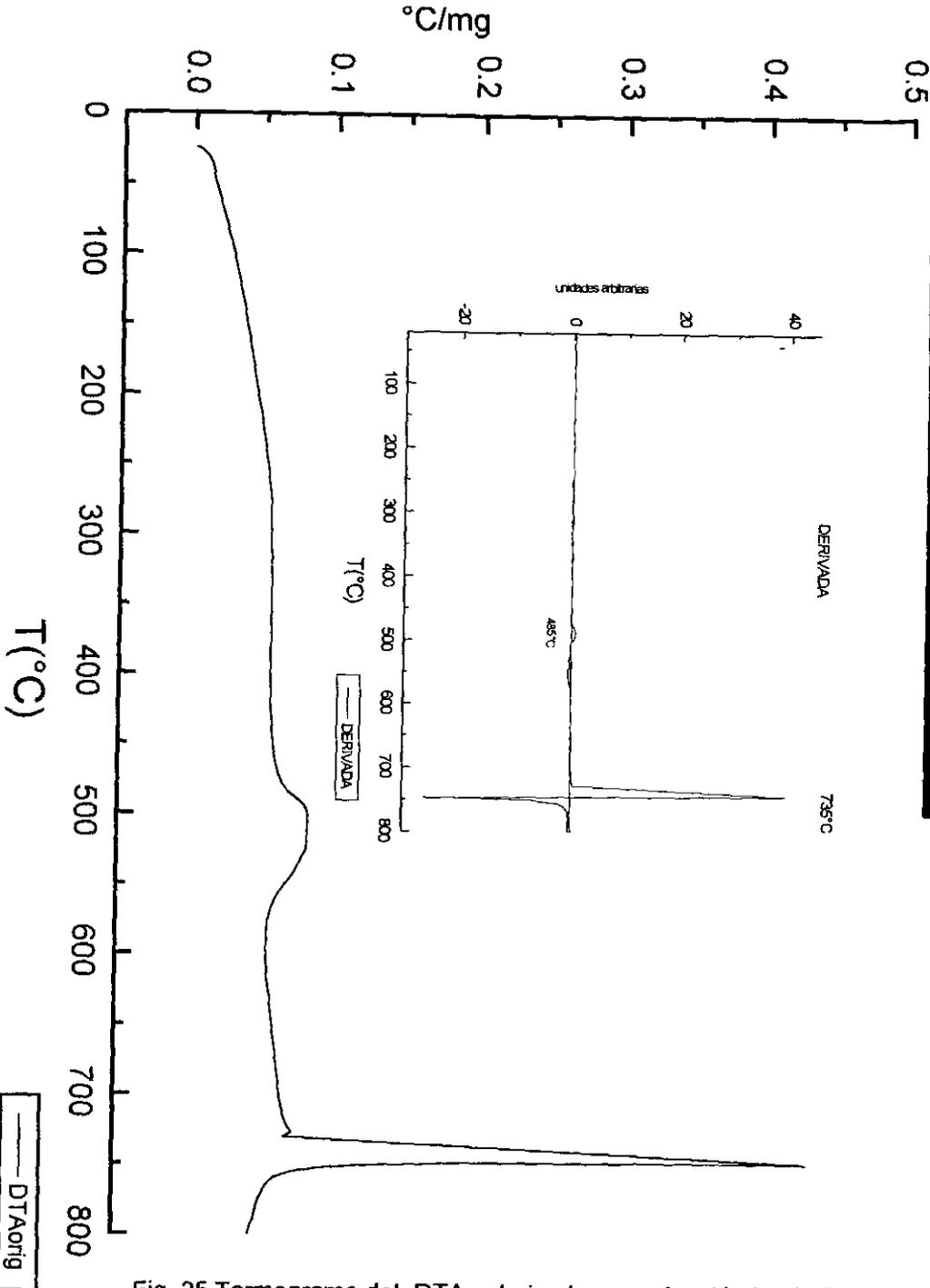


Fig. 25 Termograma del DTA y derivada para el estándar de SnS

8.2.3 TGA Y DERIVADA DEL PRECIPITADO DE SnS

En contraste con el caso de la muestra estándar del SnS, se observan cambios más drásticos y del termograma del TGA y de su derivada para la muestra del precipitado de SnS Fig. 26. El porcentaje de masa perdida durante el proceso es de aproximadamente 95%. La mayor pérdida de masa se debe principalmente a la deshidratación de la muestra. Alrededor de los 300-400°C se observa otra pérdida, posiblemente de agua de coordinación y a la descomposición de impurezas de reactivos (TEA y TA). Las siguientes temperaturas de transición a 675 y 700°C, muestran donde el sulfuro de estaño (SnS) se va transformando en diferentes compuestos intermedios, hasta completar la oxidación a óxido de estaño IV (SnO₂) con sus respectivos cambios de masa. Se observa que después de los 140°C, se mantiene estable el comportamiento de la gráfica, hasta los 300°C, aquí se propone la presencia principalmente del SnS con trazas de TEA, la cual se elimina un poco después de los 300°C. A continuación se ven dos cambios pequeños de masa (aprox. 10%) donde inicia la oxidación del SnS, de los 400 a 460°C se observa un aumento de masa (≈2%) debido posiblemente a la ganancia de moléculas de oxígeno por parte del SnS. Después de esta temperatura (460°C) la pérdida de masa es muy pequeña (≈3%), hasta que hay un cambio muy brusco en la pendiente de la gráfica a 675°C, donde se propone que el SnS pasa a óxido con un cambio de masa pequeño (≈2%). Después de los 700°C se mantiene sin cambio de masa. Las reacciones de oxidación del sulfuro de estaño son las propuestas anteriormente.

TGA y derivada del precipitado 800°C

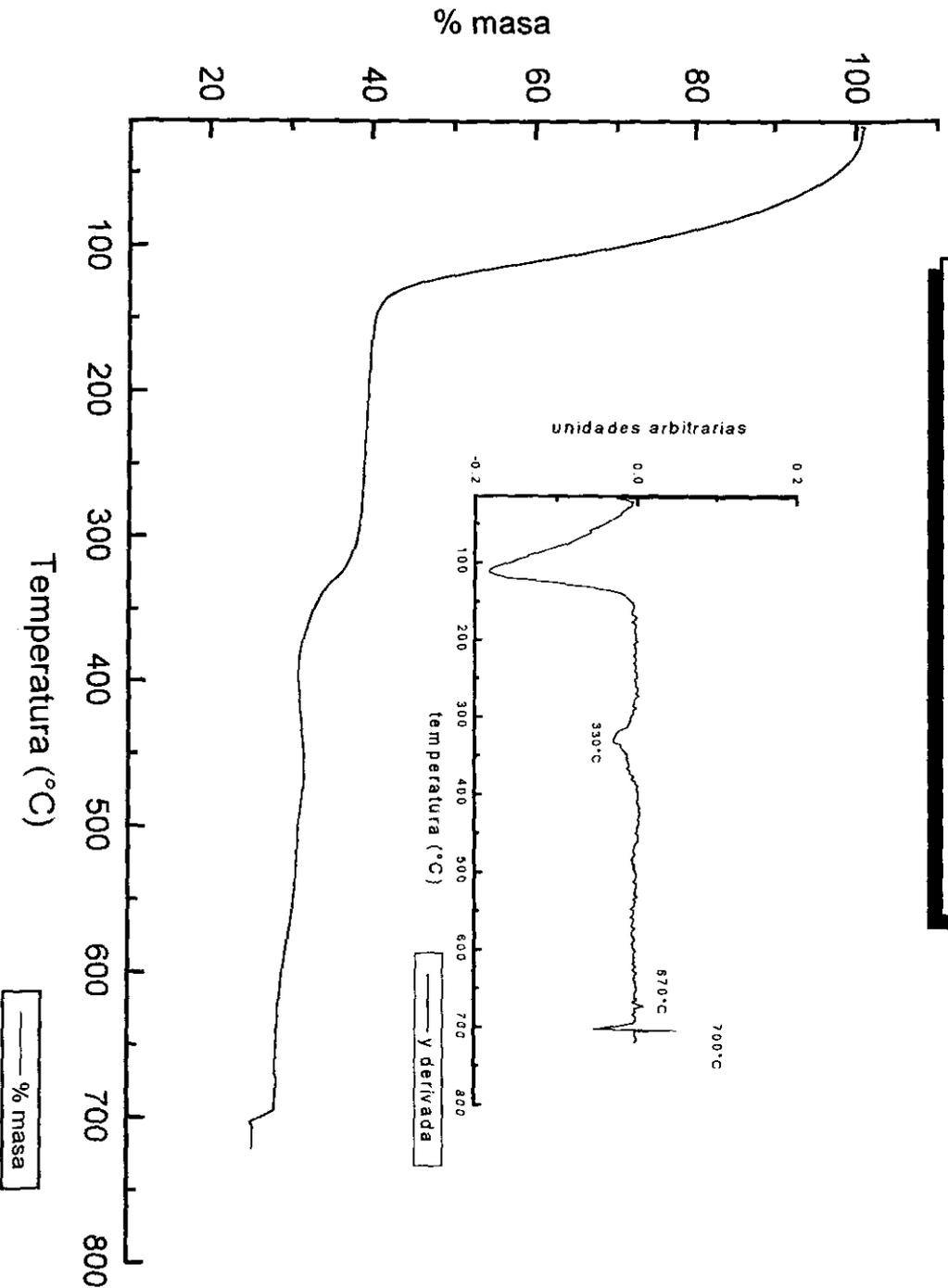


Fig. 26 Termograma del TGA y derivada para el precipitado de SnS

8.2.4 DTA Y DERIVADA DEL PRECIPITADO

Observando el termograma del DTA Fig. 27 se observa un primer pico exotérmico que empieza a los 300°C y termina en 350°C, se propone que en este intervalo de temperatura se inicia la oxidación del SnS, con la presencia de SnO y otros compuestos inestables, anteriormente descritas. El segundo pico exotérmico (más intenso que el anterior) inicia en 360°C y termina en $\approx 380^\circ\text{C}$, se debe recordar que la presencia de un pico exotérmico viene acompañado de una salida de energía, atribuida a una oxidación. El siguiente es el pico exotérmico más grande, que se propone que está compuesto de dos más pequeños, tomando en cuenta lo anterior el primero empieza a los 460°C y termina en 500°C, donde empieza el segundo terminando en $\approx 530^\circ\text{C}$. En este pico se propone la oxidación completa del sulfuro a óxido de estaño. En la derivada para el precipitado Fig. 27, se encuentran los siguientes puntos de transición a las temperaturas de 317, 380, 490, 540 y 630 °C.

DTA del precipitado y su derivada 800°C

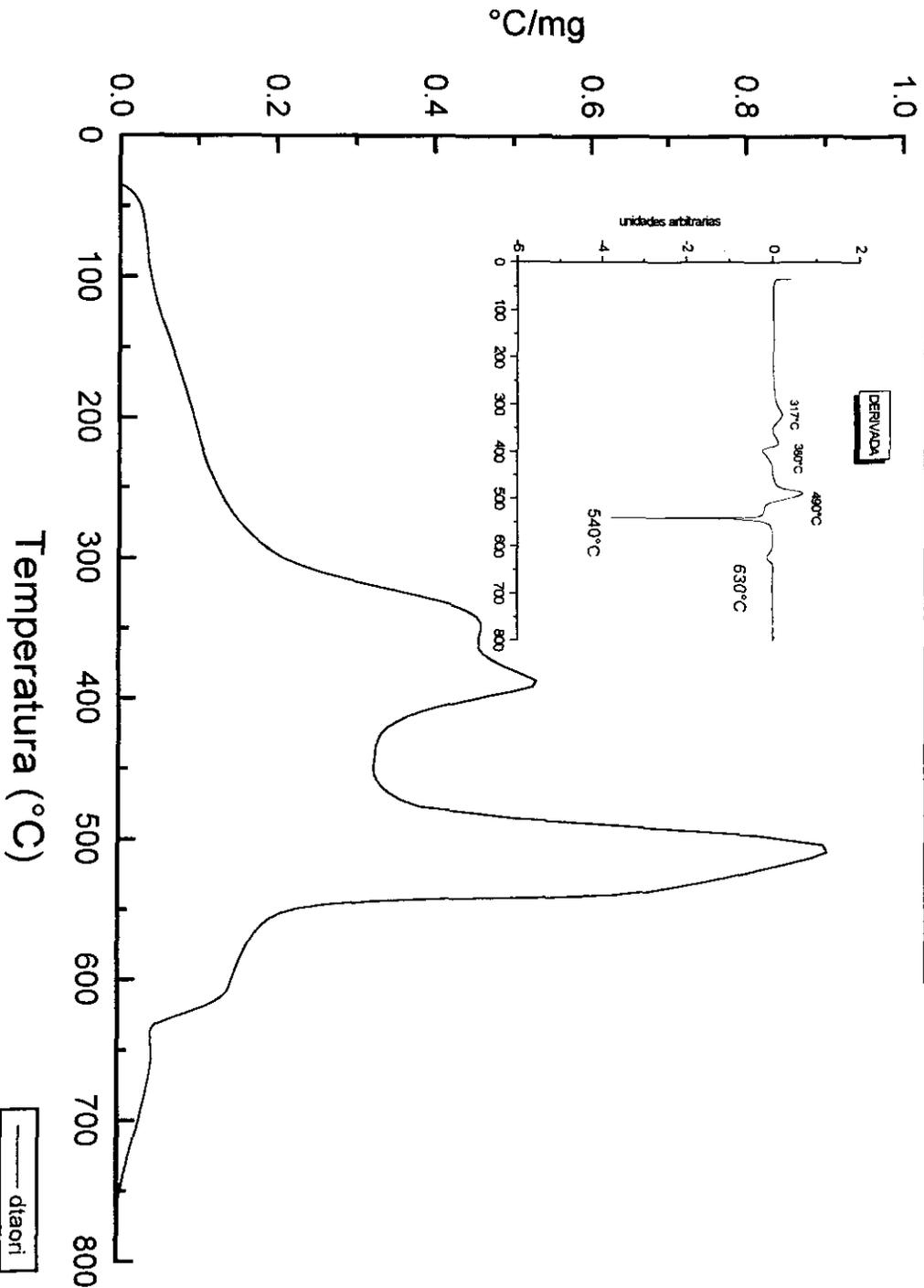


Fig. 27 Termograma y derivada del DTA para el precipitado de SnS

8.3 ANÁLISIS POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

La Técnica de Difracción de Rayos X (DRX) en polvo, determina la presencia de los compuestos que se estén analizando, por medio de la incidencia de un haz de luz, sobre los cristales de una muestra, teniendo una radiación $\text{Cu } \alpha$ con $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$, la cual difracta en los diferentes planos de la muestra, dando como resultado un difractograma que en las abscisas muestran cuentas por segundo (cps) y el ángulo de incidencia (2θ) en las ordenadas Fig. 28a. Las capas internas de un átomo al ser bombardeadas por electrones energéticos, producen una emisión de Rayos -X y ésta al reflejarse en los diferentes planos de la muestra, emite cierta energía característica de un determinado elemento o compuesto ^[64]. Además la radiación emitida se absorbe inversamente proporcional conforme aumenta el espesor de la muestra. ^[61].

Las distancias con mayor intensidad para poder identificar al sulfuro de estaño (SnS) son 1.399, 1.413, 1.438, 1.675, 1.992, 2.305, 2.793, 2.835, 2.931, 3.42 y para el óxido de estaño IV (SnO_2) son 1.67, 1.415, 1.44, 1.764, 2.369, 2.642 y 3.347 ^[a,b]. Las diferentes temperaturas a las cuales se analiza el precipitado por la espectroscopia de Rayos X, fueron seleccionadas en base a los análisis térmicos, DTA y TGA.

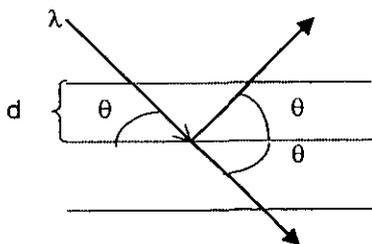


Fig. 28a Ilustración de la Ley de Bragg *

Ley de Bragg : $2d \sin \theta = n\lambda$

donde θ = ángulo de la radiación incidente

λ = longitud de onda de la radiación incidente

d = espacios entre los planos de la red cristalina

n = número entero de longitud de onda

* <http://www.scf.fundp.ac.be/~jwouters/DRX/diffraction.html>

8.3.1 DRX PARA EL ESTÁNDAR DE SnS

El análisis por DRX del estándar de sulfuro de estaño, se llevo a cabo en muestras tratado a diferentes temperaturas, que van de la ambiente (23°C) hasta los 800°C. En la Fig. 29 están graficados los difractogramas, donde se observa la presencia del SnS a las distancias 1.763, 2.639 y 3.344; así como del SnO₂ en las distancias 2.30, 2.79 y 2.83 proporcionadas en las tablas de DRX correspondientes ^[a,b].

En la Fig.28 se observa que a los 600°C, se empieza a formar el óxido de estaño IV (SnO₂) y a desaparecer el SnS, y a partir de los 700°C ya se encuentra totalmente formado, además en la Tabla No.7 se proporcionan diferentes especies encontradas en la muestra.

Se utiliza el difractograma del estándar para comparar la presencia del SnS, con el correspondiente al precipitado, a temperatura ambiente (23°C) observándose que los picos más intensos del SnS se ven más claramente en el estándar. Fig. 30

Se observa en los difractogramas del estándar, la presencia total del SnO₂ desde los 700°C, debido a sus valores característicos de sus distancias e intensidades ^[a,b]. Comparando los difractogramas del Precipitado con los del Estándar, se observa lo siguiente: el precipitado se oxida de sulfuro de estaño II (SnS) a óxido de estaño IV (SnO₂) a una menor temperatura con respecto al estándar, es decir aproximadamente a 560°C y el estándar a 700°C aproximadamente. Los compuestos orgánicos TEA y TA (utilizados como reactivos) se eliminan aproximadamente a los 200°C. En la Tabla No. 2 se dan las especies encontradas en las diferentes temperaturas a las cuales se realizaron la difracción de R-X.

Tabla No.2

23°C	495°C	540°C	600°C*	700°C**	800°C
			SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂
Sn ₃ S ₄					
Sn ₂ S ₃					
SnS ^a	SnS ^a	SnS ^a	SnS ^a		
SnS ^b	SnS ^b	SnS ^b	SnS ^b		
Sn					

Especies encontradas por DRX, para el estándar de SnS, a diferentes temperaturas, obtenidas por sus valores de distancias e intensidades de las tarjetas de la bibliografía.[a,b]

* Comienza la oxidación del SnS a SnO₂

** Ya está completamente formado el óxido

^a: Mosburg et.al. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 424 c, 347 (1961)

^b:Sugaki A. Kitakase ,A. Kitazawa ,H. Sci. Rep. Tphoku Univ. 16 199 (1985)

DRX PARA EL ESTANDAR A DIFERENTES TEMPERATURAS

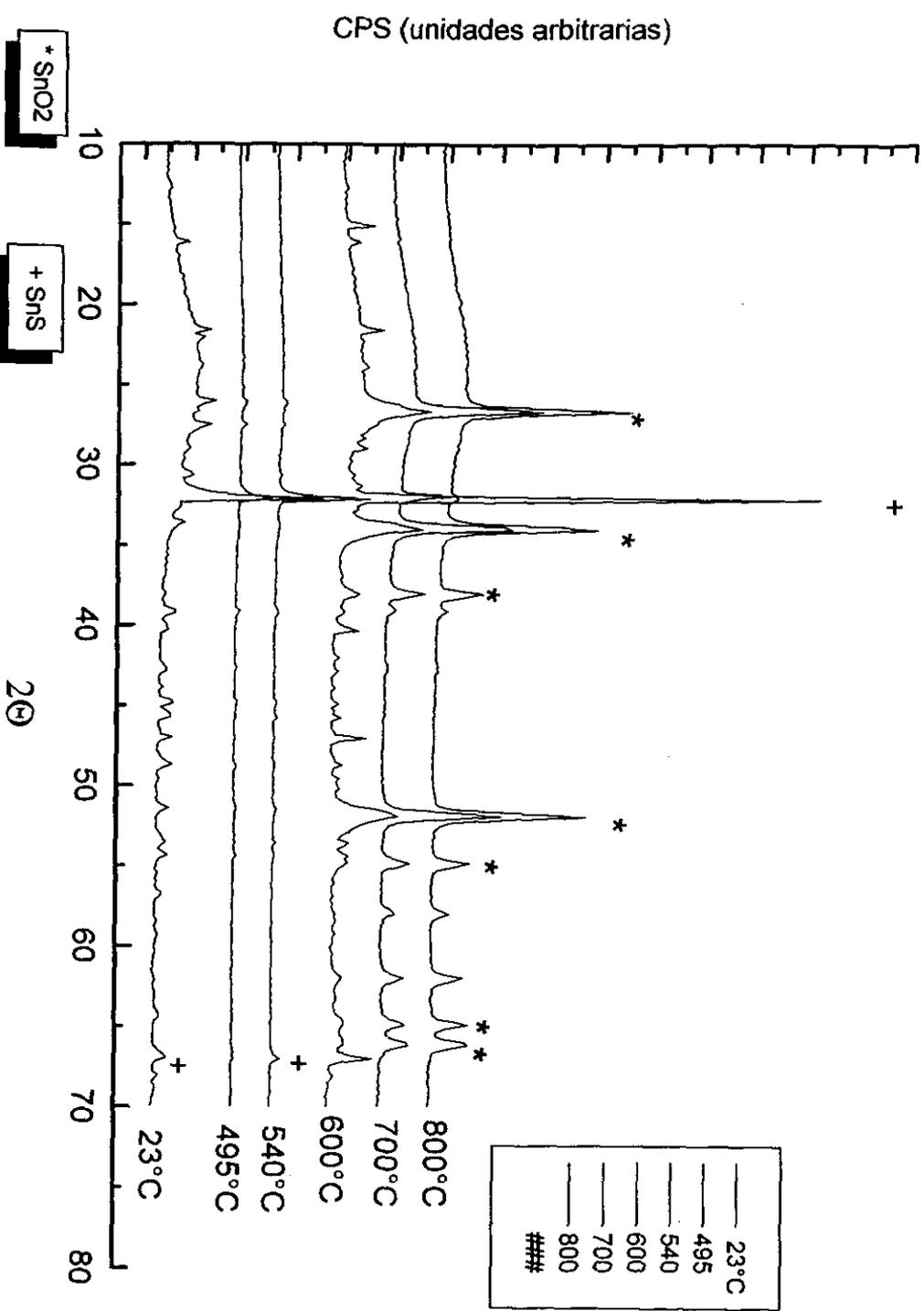


Fig. 29 Comparación de DRX para el estándar de SnS

COMPARACIÓN DEL ESTÁNDAR Y PRECIPITADO A 23°C

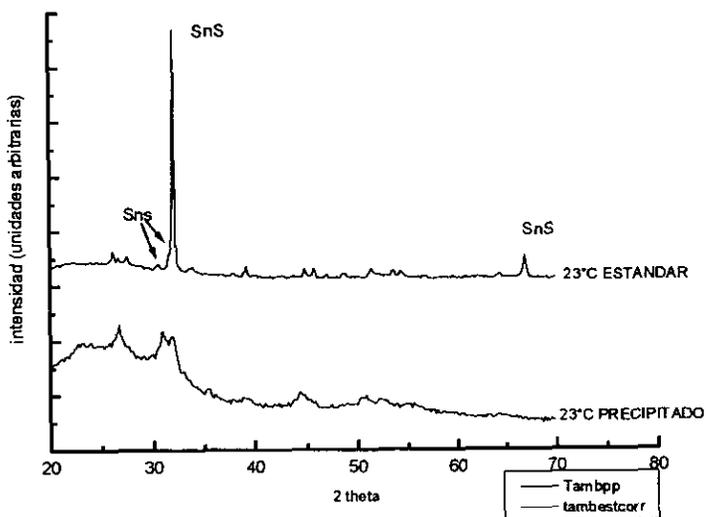


Fig. 30 Difractogramas del estándar donde se hace la comparación del estándar con el precipitado de SnS a Tamb. Observándose claramente las señales del SnS con más claridad en el estándar que en el precipitado.

8.3.2 DRX PARA EL PRECIPITADO DE SnS

El análisis por DRX del precipitado Fig. 31 se llevo a cabo en muestras de precipitado tratado a diferentes temperaturas, desde 23 hasta 800°C, en ellos se observa la presencia del SnS, a las distancias 1.763, 2.639 y 3.344; así como del SnO₂ en las distancias 2.30, 2.79 y 2.83 proporcionadas en las tablas de DRX correspondientes ^[a,b]. En la Fig. 32 se encuentra el difractograma obtenido a 800 °C, donde se observa claramente la presencia del SnO₂. En la Fig. 31 se observa que entre los 450 y 560°C, se empieza a formar el óxido de estaño IV (SnO₂) y a partir de los 600°C ya se encuentra totalmente formado, además se proporcionan diferentes especies encontradas en la muestra, utilizando las tablas antes mencionadas, ver Tabla No.3.

Tabla No. 3 Difracción de R-X para el precipitado de SnS

23°C	360°C	400°C	450°C	560°C**	600°C	800°C
	SnO ₂					
SnS ^a	SnS ^a	SnS ^a	SnS ^a			
SnS ^b	SnS ^b	SnS ^b	SnS ^b			
	SnS ₂	SnS ₂	SnS ₂			

Especies encontradas en el precipitado de SnS, a diferentes temperaturas, comparando sus valores de distancias entre planos e intensidades, con tablas de la literatura. Las temperaturas son lo más cercanas a las de DRX.

* Apenas se va formando el óxido

** Ya se encuentra completamente formado el óxido

^a. Mosburg et.al. U.S. Geol. Surv. Prof. Paper 424 c, 347 (1961)

^b. Sugaki A. Kitakase ,A. Kitazawa ,H. Sci. Rep. Tphoku Univ. 16 199 (1985)

DRX PARA EL PRECIPITADO A DIFERENTES TEMPERATURAS

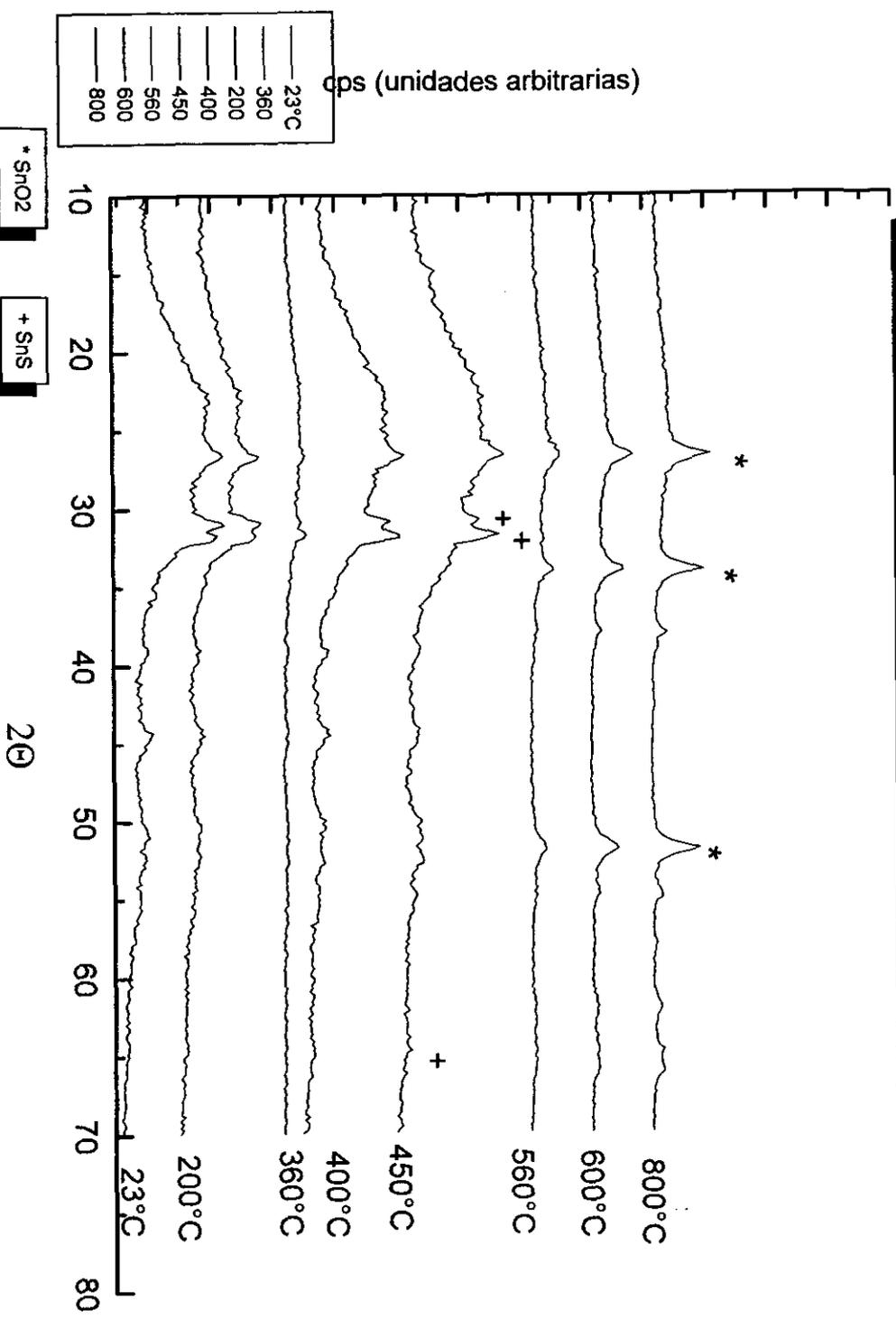


Fig. 3.1 Comparación de los difractogramas de DRX para el precipitado a diferentes temperaturas

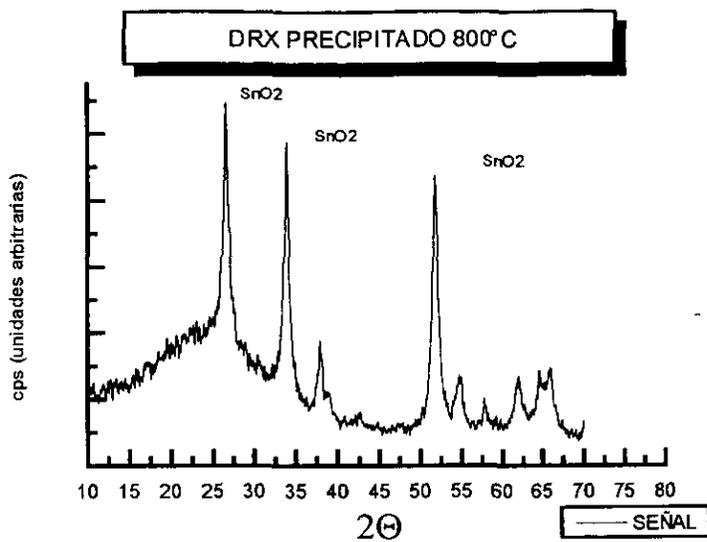


Fig. 32 Difractograma del precipitado a 800°C , donde se observan claramente las señales más intensas, correspondientes al SnO₂, a las distancias 3.34, 2.64 y 1.76 [a,b].

8.4 ANÁLISIS DE ESPECTROSCOPÍA DE INFRARROJO POR TRANSFORMACIÓN DE FOURIER (FTIR)

La región infrarroja de espectro, incluye la radiación con los números de onda comprendidos entre los 12,800 y los 10 cm^{-1} (0.78 a 100 μm). Es conveniente dividir el espectro infrarrojo en tre regiones denominadas espectro infrarrojo cercano, medio y lejano*, tanto desde el punto de vista de las aplicaciones, como de los instrumentos. En muchos casos, el espectro infrarrojo medio de un compuesto orgánico, proporciona una huella única, que lo distingue de los demás compuestos ^[45]. Esta técnica mide principalmente las vibraciones de grupos funcionales y enlaces polares altos. Los espectrómetros graban la interacción de la radiación infrarroja con los grupos funcionales de la muestra, que absorben esa radiación infrarroja, luego se determinan las frecuencias específicas de absorción y sus respectivas intensidades, permitiéndose entonces la identificación de la muestra. La región de frecuencias de grupo está entre 1300-5000 cm^{-1} y la región de "huellas digitales " entre 700 y 1300 cm^{-1} .

Se utiliza una muestra de ~1 mg, tanto del precipitado como del estándar, para realizar una pastilla en KBr de aproximadamente 3mg, obteniendo los diferentes espectros de infrarrojo, tanto en el precipitado como en el estándar, los espectros tienen unidades de % Transmitancia vs. cm^{-1} (número de onda). El equipo utilizado es un espectrometro marca Nicolet, modelo 5PCFT-IR Spectrometer. Para facilitar los espectros se omite las frecuencias debidas al vapor de agua, dióxido de carbono, comprendidas entre los 1500 a 3000 cm^{-1} así como las señales del reactivo TEA en 3400, 2970, 2900 y 2840 cm^{-1} . Esta técnica, se utiliza en este estudio, para encontrar las frecuencias correspondientes al SnO_2 , que según datos de la literatura se encuentran en 670 (señal media), 610 (hombro), 312 cm^{-1} (señal alta), así como también las señales correspondientes al SnO (monóxido de estaño), con valores de 650 y 480 cm^{-1} ^[46] Fig. 33 y 34.

* IR. Cercano: 12,800 a 4000 cm^{-1} , IR. Medio 4000 a 200 cm^{-1} , IR. lejano 200 a 10 cm^{-1} . ^[45]

8.4.1 FTIR PARA EL PRECIPITADO DE SnS

En el espectro Fig. 33 se observa la presencia del SnO₂, debido a sus bandas anchas, entre 580 y 650 cm⁻¹, dentro de las cuales se encuentran las obtenidas por la literatura, es decir, en 610 y 670 cm⁻¹. En una temperatura de 560 °C ya se observa la formación del óxido, pero se observa más claramente en el espectro realizado a 800°C Fig. 34. El espectrómetro de IR utilizado abarca un intervalo desde 400 hasta 4000cm⁻¹, por lo que no se observa la señal correspondiente a 312cm⁻¹ para el SnO₂. Las señales observadas en 900 y 1100 cm⁻¹ aproximadamente corresponden a trazas del reactivo TEA. El SnO (monóxido de estaño) se observa en una banda ancha aproximadamente en 500 cm⁻¹.

% T (unidades arbitrarias)

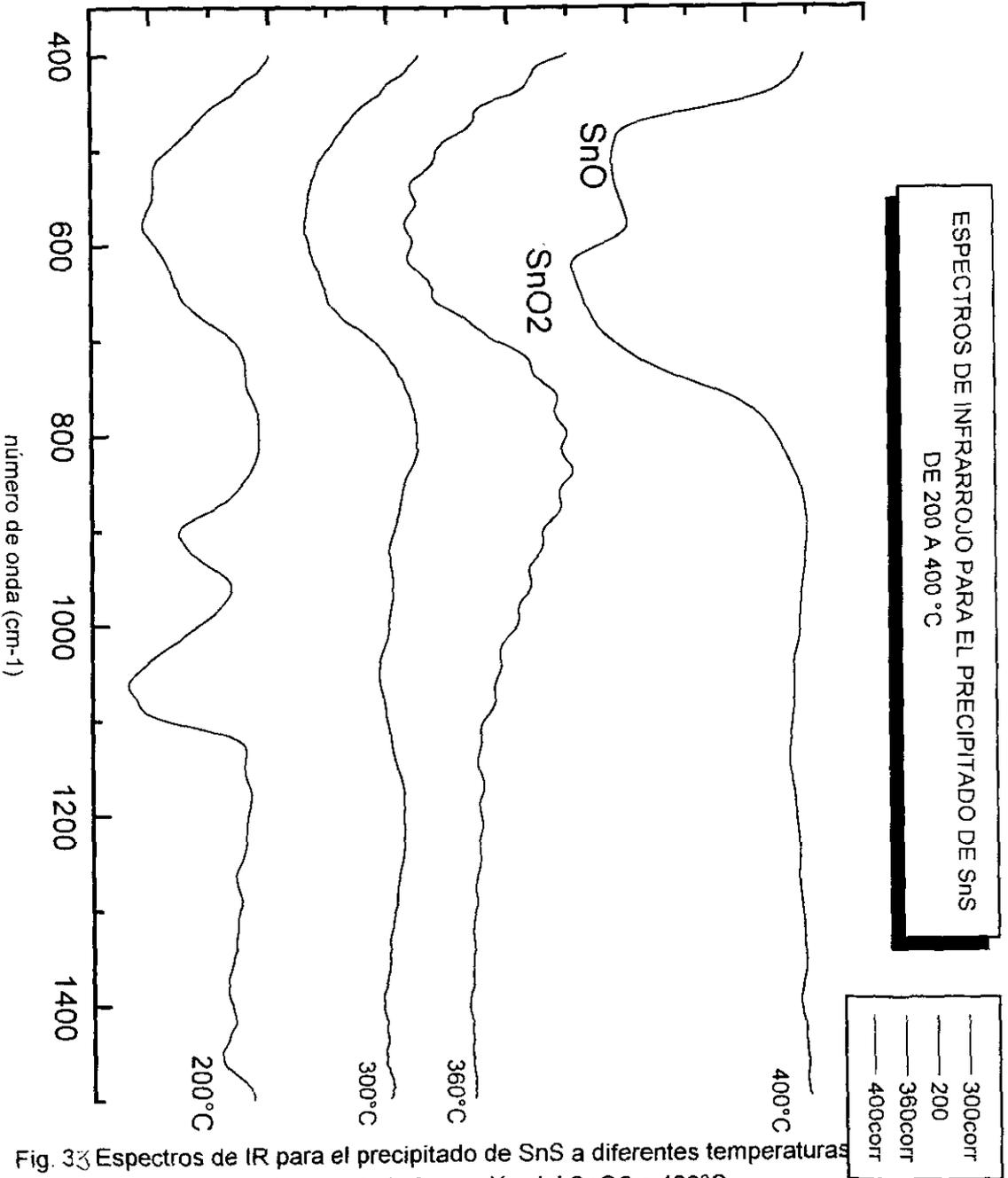


Fig. 3. Espectros de IR para el precipitado de SnS a diferentes temperaturas donde se observa claramente la formación del SnO₂ a 400°C

% T (unidades arbitrarias)

* SnO₂

ESPECTROS DE INFRARROJO PARA EL PRECIPITADO DE SnS
DE 500 A 800°C

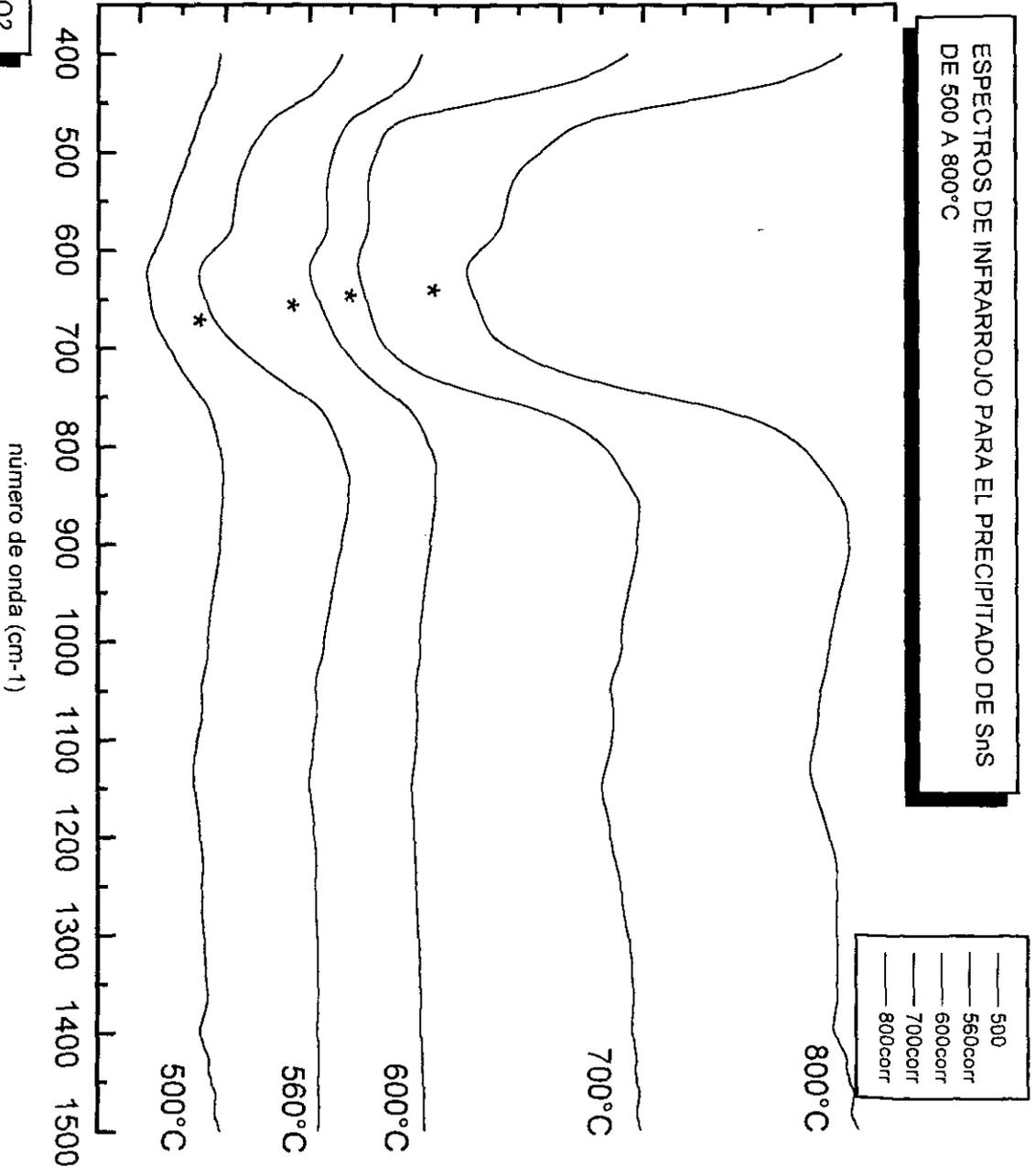


Fig. 34 Comparación de los espectros de IR para el precipitado de SnS, de 500 a 800°C, donde se observa claramente la presencia del SnO₂ a 800°C

8.4.2 FTIR PARA EL ESTANDAR DE SnS

En los espectros de la Fig. 35 se observa que el SnO_2 se va formando desde los 540°C , hasta su completa formación a partir de los 600°C , debido a sus bandas en 610 y 670 cm^{-1} , se ven más finas en comparación con las del precipitado. Además se encuentra la presencia del SnO entre 450 y 550 cm^{-1} .

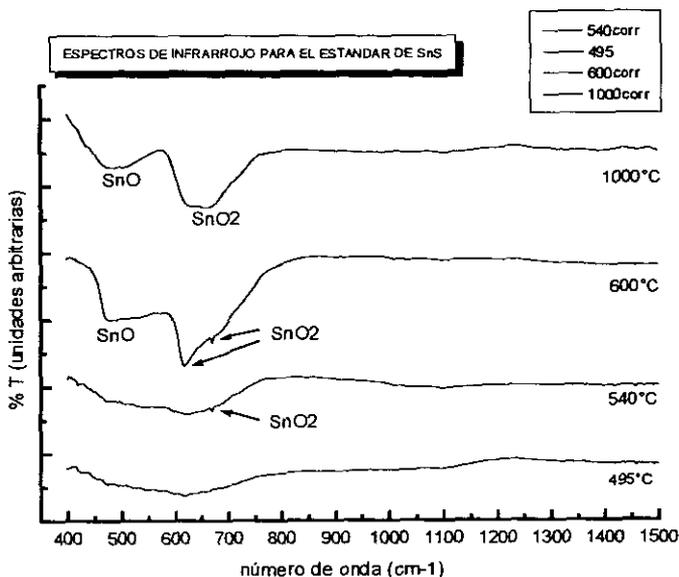


Fig. 35 Espectros de IR para el estandar de SnS, a diferentes temperaturas donde se observa la presencia del SnO_2 claramente a 1000°C por sus bandas de absorción.

CAPÍTULO 9

RESULTADOS Y CONCLUSIONES

RESULTADOS:

Con el método de inmersión ó baño químico, se logró el depósito de la película delgada de sulfuro de estaño (II) sobre vidrio, obteniendo un espesor menor a una micra $<1 \mu\text{m}$. Los principales parámetros observados que influyen en el depósito de las películas delgadas son:

- el material del sustrato, en este caso se utilizaron portaobjetos de vidrio.
- la limpieza del sustrato, la superficie deberá usarse una sola vez.
- la temperatura y el tiempo del depósito.
- el tiempo de añejamiento de los reactivos, es importante para obtener un buen depósito sobre el sustrato.

Con la oxidación de la película de SnS, fue posible obtener el óxido (SnO_2) con el precipitado a una temperatura menor con respecto al estándar. Con la película delgada de óxido obtenido sobre un sustrato de vidrio, es posible realizar otros depósitos sobre placas de alúmina (con pistas de Au y Ni) los cuales posteriormente se utilizarán como base del sensor de gases.

TGA PARA EL ESTANDAR:

En el termograma del TGA se observa la presencia del SnO_2 en aproximadamente 700°C .

DTA PARA EL ESTANDAR:

En el termograma del DTA se observa la presencia del SnO_2 a aproximadamente 720°C .

TGA PARA EL PRECIPITADO:

En el termograma del TGA se observa la total formación del SnO_2 a una temperatura cercana a los 700°C .

DTA PARA EL PRECIPITADO:

En el termograma del DTA se observa la total formación del SnO_2 aproximadamente a 500°C .

DIFRACCION DE RAYOS X:

El óxido de estaño (IV) SnO_2 se forma a menor temperatura en el precipitado, es decir $\approx 560^\circ\text{C}$ y en el estándar a 700°C .

INFRARROJO:

Se observa la presencia del óxido de estaño (SnO_2), por su banda ancha en el precipitado a partir de una temperatura de 400°C y en el estándar a partir de los 600°C .

CONCLUSIONES:

Se logró el objetivo de obtener las películas delgadas de sulfuro de estaño (SnS) así como el estudio del cambio a SnO₂ por medio de las técnicas analíticas: TGA, DTA, DRX e IR. Las ventajas del método de inmersión química son que es posible lograr la obtención de las películas delgadas en el laboratorio de una forma barata, sencilla y el material es fácil de conseguir utilizando un substrato de vidrio, la principal desventaja es que el espesor de las mismas es bajo, menor a 1 μm y su acabado superficial difiere mucho una de otra.

Experimentalmente utilizando estas técnicas analíticas, se encuentra que el óxido de estaño (SnO₂) se obtiene a una menor temperatura con el precipitado de SnS (≈ 550°C) que utilizando el estándar (≈ 700°C).

A p é n d i c e

Técnicas Analíticas para el análisis de las películas delgadas de SnS

Existen dos técnicas de análisis térmico principales, que son el análisis térmico diferencial (DTA) Fig. 36 que es una técnica por la cual la diferencia en el flujo de calor entre una muestra y la referencia (Δt), se monitorea como una función de la temperatura o del tiempo, mientras que la muestra está sujeta a un programa de temperatura controlado^[66].

Además el DTA detecta cambios en el contenido calórico, suministrando información útil acerca de las temperaturas, así como de la termodinámica y cinética de las reacciones. El equipo mide la diferencia en la temperatura entre la muestra y la referencia y estas dos, son expuestas al mismo programa de calentamiento, luego se colocan simétricamente respecto al horno. El material de referencia utilizado es la alúmina y la diferencia de temperaturas, se mide por medio de un termopar "diferencial", en el cual una punta está en contacto con el crisol de la referencia y otra punta donde está la muestra^[31].

A diferencia del Análisis Termogravimétrico (TGA) automáticamente graba el cambio de peso ganando o perdido de una muestra (debido a la liberación o absorción de gas) como función de la temperatura o de tiempo. Los resultados generalmente aparecen como una gráfica continua. La muestra usualmente es de unos pocos miligramos de peso, que se calienta a una velocidad constante, típicamente en el rango de 1 hasta 20 °C/min, inicialmente tiene un peso constante, hasta que comienza a descomponerse a cierta temperatura T. Bajo ciertas condiciones de calentamiento, la descomposición generalmente toma lugar en un rango de temperatura inicial a la temperatura final y se observa aquí un segundo peso constante, que corresponde al peso de residuo. Los pesos inicial, final y la diferencia de temperaturas inicial y final, dependen de variables tales como, la velocidad del calentamiento, la naturaleza del sólido y la atmosfera sobre la muestra^[15,31].

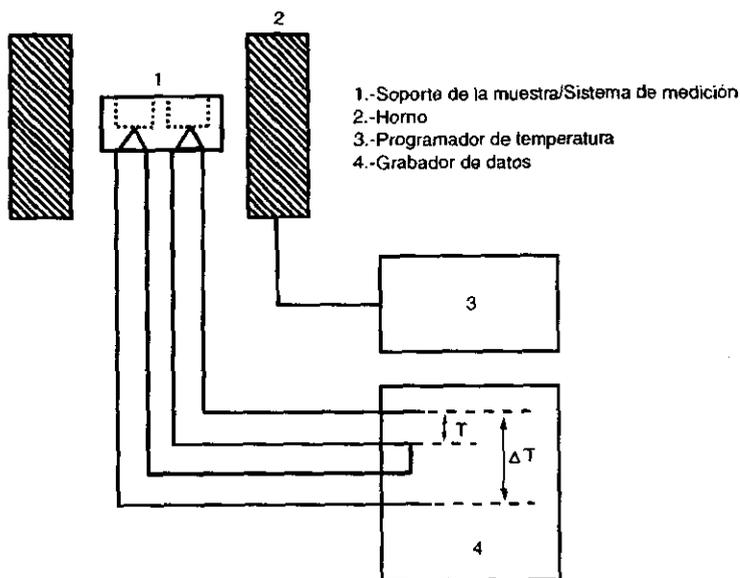


Fig. 36 Esquema del equipo de DTA

Microscopía de Fuerza atómica

La Microscopía de Fuerza Atómica (MFA) sondea la superficie de una muestra utilizando una punta, de un par de micras de longitud y generalmente menor a 100\AA de diámetro. La punta se coloca al final de un cantilever, que tiene de longitud de 100 a $200\ \mu\text{m}$. Las fuerzas que existen entre la punta y la superficie de la muestra, causa que el cantilever se doble o desvíe. Un detector mide la desviación de éste, a medida que la punta barre la muestra, estas desviaciones medidas, permiten generar en una computadora un mapa de la topografía superficial ^[63].

CAPÍTULO 11

PROPIEDADES DE LOS REACTIVOS Y PRODUCTOS

Acetamida (C_2H_5NO)

P.M = 59.07 g/mol. Se presenta como cristales hexagonales delicuescentes (propiedad de atraer la humedad de la atmósfera y hacerse líquido lentamente). No presenta olor cuando es pura, pero frecuentemente tiene un olor desagradable. Un gramo se disuelve en 0.5 ml. de agua, 6 ml. de piridina, es soluble en cloroformo, glicerol y benceno (en caliente).^[17]

Azufre (S)

P. fusión: 119.6 °C, $\rho=2.06$ g/ml .P. M. : 32.064 g/mol, valencias: 2,4 y 6. A temperatura ambiente la forma estable es ortorrómbico, amarillo, opaco, es estable de 94.5 –120°C. Es insoluble en agua, agitando es soluble en alcohol, en éter, soluble en disulfuro de carbono, en benceno, en tolueno, se combina fácilmente con hidrógeno, en frío con cloruro, bromuro y fluoruro. Puede causar irritación de la piel y de las mucosas nasales.^[17] Configuración electrónica : [Ne] 3s² 3p⁴

NH₄Cl (cloruro de amonio)

P .M. = 53.50 g/mol Contiene 99.5 % -99.8 % de NH₄Cl, la principal impureza es el NaCl. Son cristales incoloros o blancos, inodoros, polvo granular; por enfriamiento adquieren un poco de sabor salino. Posee una tendencia a formar pastillas. Soluble en agua (w/w): 28.3 % (25°C), 39.6 % (80°C) fuertemente endotérmica. Con HCl decrece su solubilidad en agua. Es soluble en metanol, etanol, casi insoluble en acetona, éter etilacetato.^[17]

SnCl₂ · 2 H₂O (cloruro estannoso dihidratado)

P.M = 225.46 g/mol, $\rho \approx 2.71$, p.f. = 37-38 °C. Características físicas:son cristales, absorben oxígeno del aire formando un oxiclورو insoluble. Es soluble en menos que su propio peso en agua, es muy soluble en HCl diluido o concentrado, también es soluble en alcohol, acetato de etilo, ácido acético glacial. Se debe mantener bien tapado en un lugar fresco. Usos: se utiliza como un reactivo muy reductor, particularmente en la fabricación de tintes, en la soldadura, sensibilización de vidrios, etc.^[17] Datos del reactivo utilizado: J .T. Baker 500g., 98.6 % de pureza

Sn (estaño)

P.M. 118.7 g/mol, Punto de fusión : 231.9 °C , punto de ebullición 2625 °C. ^[59] $\rho=5.76$ g/cm³ ,formas alotrópicas : β -Sn y α -Sn. El color del estaño es blanco azulado. La forma cúbica: α Sn es estable por debajo de los 18°C, es un semiconductor intrínseco de color gris. Se utiliza en electroestano y en compuestos químicos. ^[64] El estaño es de color plateado-blanco, más blando que el zinc, pero más duro que el plomo, es maleable, dúctil a 100°C, no se oxida al exponerlo al aire a temperatura ambiente, se convierte en óxido de estaño cuando se calienta a altas temperaturas, en aire y oxígeno, es soluble en ácido clorhídrico para formar cloruro estañoso, soluble en agua regia para formar cloruro estánico ^[65]. Configuración electrónica: $1s^2, 2s^2, 2p^6, 3s^2, 3p^2, 4s^2, 4p^2, 5s^2, 5p^2$ ^[67].

NH₄OH (hidróxido de amonio)

P.M = 35.048 g/mol, $\rho = 0.90$ a 26 ° Bé. También se le llama: agua de amonio, agua fuerte. Es una solución de 28-29 % de NH₃ en agua. Es un líquido incoloro, tiene un sabor amargo, olor intenso y sofocante. Forma vapores, cuando se acerca a ácido volátiles. Se debe mantener en un lugar fresco, seco y frío, dentro de envases adecuados de vidrio o plástico, no completamente llenos. Se debe tener precaución de evitar la reacción con H₂SO₄ u otros ácidos fuertes, ya que ésta es exotérmica. Usos: En detergentes, remoción de manchas, blanqueador, extracción de colores y alcaloides, manufactura de sales de amonio, colorantes de anilina y un amplia variedad de otros usos. ^[17]

Óxido estánico (SnO₂)

Es un polvo blanco, insoluble en agua, soluble en H₂SO₄(c), ebulle a 1127°C, $\rho=6.9$ se usa en vidriados cerámicos, vidriados especiales, cementos y cosméticos, además como catalizador. También se conoce como " flores de estaño", ácido estánico, anhídrido estánico, peróxido de estaño. ^[10]

Sulfuro de estaño II (SnS) :

P.M = 150.77, $\rho = 5.08$ g /ml . Características físicas: Cristales grises oscuros o negros, de estaño, es un polvo amorfo, insoluble en agua, soluble con descomposición en HCl conc. y H₂SO₄ conc. y caliente , fusiona a 880 °C, es usado como agente analítico y catalizador, así como metal antrifricción ^[10].

TA (Tioacetamida) CH₃CSNH₂

P.M. 75.13 , p.eb. = 112-114 °C . Es un agente carcinógeno. Se prepara calentando el acetato de amonio con sulfuro de aluminio. Posee un escaso olor a mercaptanos, es soluble en agua : a 25 ° , 16.3 g /100ml , en etanol 26.4 g /100ml. Escasamente soluble en éter . Se utiliza para sustituir el H₂S en el laboratorio ^[17].

TEA (trietanolamina) : $C_6H_{15}NO_3$

P.M.= 149.19, $\rho = 1.124$ a 25° . Es una sustancia muy higroscópica, se presenta como líquido viscoso, tiene olor amoniacal. Cambia a café exponiéndola al aire y a la luz. Es miscible en agua, metanol, acetona. Es soluble a $25^\circ C$ en benceno 4.2 %, en éter 1.6 %, en CCl_4 0.4 %, en n- heptano $< 0.1\%$ ^[17].

CAPÍTULO 12

Bibliografía

- [1] M T S Nair y P K Nair, *Simplified chemical deposition technique for good quality SnS thin films* *Semicond. Sci. Tech.* , **6**,132-134, (1991)
- [2] Wells A.F. *Structural Inorganic Chemistry*, Fifth edition 540,752, 1186 (1962) Clarendon Press Oxford)
- [3] Graf Rudolf F. *Modern Dictionary of Electronics*, Sixth edition, Buffington C. & Davis J. Howard W. Sams & Co. Inc.(1984)
- [4] Sung-Soon P. et. al.Ethanol gas sensing properties of SnO₂ based thin film sensors prepares by the sol - gel process,*Materials Letters* **17**, 346-352 , (1993)
- [5] P.K. Nair et. al. Prospects of Chemical deposited metal chalcogenide thin films for solar control applications,*The Journal Phys. D.: Appl. Phys.* **22** , 829-836, (1989)
- [6] Maissel Leon I. & Glang Reinhard , *Handbook of Thin Film Technology* Cap. 1.7,1.73,1.65,2.4,3.6-7, 4.2 y 10,5.2-23,6.2-39,8.32-36, Mc.Graw Hill (1970)
- [7] Ohba Ryoji, Intelligent Sensor Technology ,8,9, appendix, Edited by John Wiley & Sons (1992)
- [8] P.K. Nair et.al.,Semiconductor Thin Films by chemical Bath deposition for solar energy relates applications,*Centro de Investigación en Energía. U.N.A.M. México*
- [9] Pi Lee Sung ,Analysis of SnO_{2-x}/Pt thin film for gas sensors,*Sensors and actuators B, chem* **14** (1/3) , 504-505 (1993)
- [10] Lapedes Daniel N. ,*Dictionary of scientific and technical terms*, Mc. Graw Hill (1976)
- [11] Klöber J. et. al.Effects of thickness and additives on thin film SnO₂ , *Sensors and actuators* , B, **3**, 69-74 , (1991)
- [12] P.K. Nair et. al.,XRD,XPS, optical and electrical studies on the conversion of SnS thin films to SnO₂ ,*Thin Solid Films*, **239**, 85-92 , (1994)
- [13] D. J. Yoo et. al. H₂S sensing characteristics of SnO₂ thin film prepared from SnO₂ sol by spin coating ,*Journal of materials Science Letters*,**14**,1391-1393, (1995)
- [14] Endres H. E. A thin film SnO₂ sensor system for simultaneous detection of CO y NO₂ with neural signal evaluation ,*Sensors and actuators part B, chem*, **36**, (1/3) , 353 -357(1996)
- [15] Speyer Robert F. *Thermal Analysis of materials*,Marcel Dekker Inc. (1994)

- [16] MTS Nair y P.K. Nair ,Simplified Chemical deposition technique for good quality SnS Thin Films, *Semicond. Science and Technology*, **6**, 132-134,(1991)
- [17] *The Merck Index*, Merck & Co. Inc. 11a edition, 1384,1385,1416,1417,1468,1476 (1989)
- [18] *Encyclopedia of Science & Technology* ,(Mc. Graw Hill) 7th. Edition, **16,18** (1992)
- [19] J.C.Anderson ,*The Use of Thin Films in Physics Investigations*, (Academic Press),7,(1966)
- [20] F.C. Maticotta y G. Ottaviani,*Science and Technology of Thin Film*, (World Scientific),4-5,(1995)
- [21] Ludmila Eckertová, *Physics of Thin Films* , Plenum Publishing Corp. And SNTL (Publishers of Tech. Literature),9,52-53,97,224-227 ,(1977)
- [22] *Thin films - Interdiffusion and reactions*,Poate J. M. , Tu K. N y Mayer J. W. (1978)
- [23] J.Müller, *Diagnostics and Applications of Thin Films*,Thin films sensors editores: Eckertová L.E. y Ruzicka T. (IOP Publishinh Ltd.),234-235,252(1992)
- [24] International Symposium on Trends and New Applications in thin films editor : Hoffmann H. ,(Elsevier Sequoia S.A.) **1**, (1989)
- [25] International Symposium on Trends and New Applications in thin films editor : Hoffmann H. ,(Elsevier Sequoia S.A.) **2**, (1989)
- [26] *Thin films on glass* , Bach H. Krause Dieter ,(Springer- Verlag Berlin Heidelberg), (1997)
- [27] *Pulsed Laser deposition of Thin Films*, editor . Chrisey D. B., Hubler G. K. (John Wiley and Sons Inc.), (1994)
- [28] Cooke , M. J. ,*Semiconductors Devices* ,(Prentice Hall), 32-37, (1990)
- [29] Greenwood N.N. & Earnshaw A., *Chemistry of elements*,(Pergamon Press) 447, 1120, (1984)
- [30] Barna P.B. Crystal growth and recrystallization during structure evolution of thin films. International summer School on diagnostic and applications of thin films 27 th May -5th June 1991.Czechoslovaquia,IOP Publishiing Ltd.
- [31] West Anthony ,*Solid State Chemistry and its applications*, (John Wiley & Sons) 102-105, (1984)

- [32] Williams G. & Coles S.V. An evaluation of thick and thin film tin dioxide based sensors for the selective detection of NO₂, *Sensors VI: Technology and applications*, (IOP Publishing), 79-83, (1993)
- [33] Ristov, M. et al., Chemical deposition of tin (II) sulphide thin films, *Thin solid films* (Elsevier Sequoia) **173**, 53-58, (1989)
- [34] Szklarski Z. Y Zakrzewska K., Thin oxide films gas sensors, *Thin solid films* (Elsevier Sequoia) **174**, 269-275, (1989)
- [35] Masaaki K. et al., Analysis of the change in the carrier concentration of SnO₂ Thin film gas sensor, *Jap. J. Appl.* **33**, 6680-6683, part 1, No. 12, (1994)
- [36] Pramanik P. et al., Preparation & characterization of chemically deposited Tin (II) sulphide thin films, *Thin solid Films*, (Elsevier Sequoia) , **150**, 269-276, (1987)
- [37] Sberveglieri G., Classical and novel techniques for the preparation of SnO₂ thin film gas sensors, *Sensors and Actuators*, (Elsevier Sequoia) B, (1/3) **6**, 329-247, (1992)
- [38] Mochida , T. et al. Highly sensitive and selective H₂ S gas sensor from r.f. sputtered SnO₂ thin film, *Sensors and Actuators part b, chem.* **25** (1/3), 433, (1995)
- [39] Nagasawa Y. et al., Sensitivity control of SnO₂ by morphology of thin film *Applied Surface Science* 121/122, 327-330.(1997), (Elsevier)
- [40] Barsan N., et al., Mechanism of gas detection in polycrystalline thick film SnO₂ sensors, *Thin solid films* , **171**, 53-63, (1989),(Elsevier)
- [41] Fang, Y.K. & Lee J.J., A tin oxide thin film sensor with high ethanol sensitivity *Thin solid films*, **169**, 51, (1989), Elsevier Sequoia
- [42] D.M. Adams , *Sólidos Inorgánicos*, p.19-24, 66-67, Alhambra, (1986)
- [43] Mana Sriyudthsak, Promsong L. et al. Effect of carrier gas on response of oxide semiconductor gas sensor *Sensors & Actuators B*, 13-14, 139-142 ,(1993)
- [44] Hawk Roger M. & Narayanaswamy, Increasing the selectivity of commercially tin oxide based gas sensors for monitoring combustible gases in process environments, *J. Vac. Sci. Technol. A* **13** (3) May/Jun 1995, American Vacuum Society (1995)
- [45] Skoog Douglas A. & Leary J., Análisis Instrumental, cap. 11, 296-297, 1994 *Mc. Graw-Hill*

- [46] Chopra K.L., S. Major & D.K. Pandya, Transparent Conductors –A Status Review Thin solid Films 102, 1-46, (1983), Elsevier Sequoia
- [47] Hollyday & Resnick Física Parte .2 1970 CECSA
- [48] Dyer John R., Aplicaciones de Espectroscopía de Absorción en Compuestos Orgánicos
- [49] Bibliografía utilizada en IR
Swanson, Tatge. Natl. Bur. Stand (U.S.) Circ. 539, 1, 24
Taylor P. Rummeros J. Inorg. Nucl. Chem, 40, 144, (1978)
Wolf P. Technisch Physische Dienst. The Netherlands 1CDD, Grant in Aid
International Centre for Diffraction Data. JCPDS
Moh Neves Jahrb. Mmineral Abb. 11, 227 (1969)
- [50] Ahmad-Bitar R., Arafah D.-E., Processing effects on structure od CdTe, CdS and SnO₂ thin films, Solar energy Materials and Solar Cells , 51,, 89-93, (1998), Elsevier Science, S.A.
- [51] Diéguez A. et al., Analysis of thermal oxidation of tin droplets and its implications on gas sensor stability. , Journal of the Electrochemical Society , 146 (9) 3527-3535, (1999) The Electrochemical Society , Inc.
- [52] Geurts J. S. Rau , et. al. , Thin Solid film 121, 217, (1984)
- [53] G. Sberveglieri , Recent developments in semiconducting thin film gas sensors Sensors and Actuators B23, 103-109, (1995), Elsevier Science, S.A.
- [54] Atkins P.W., *Fisicoquímica* , Fondo Educativo Interamericano, 1986
- [55] Van Nostrand's, *Scientific Encyclopedia* Sixth Edition, Editor Considine D.M. Van Nostrand Reinhold (1983)
- [56] Collazo Javier L., *Encyclopedia Dictionary of technical terms* , English – Spanish, Spanish-English , Vol. 1 1980 Mc. Graw Hill
- [57] Korotchenkov , G. et al., SnO₂ thin film gas sensors for fire-alarm system, Sensors and Actuators B54, 191-196 (1999), Elsevier
- [58] Norton , Hamy N. , *Sensores y analizadores* ,(Gustávo Gili) , 1982 .Prentice Hall
- [59] *Comprehensive Coordination Chemistry* , Vol 3 . Main Group & Early Transition Elements, pag. 202. (1988)
- [60] *Encyclopedia of Chemistry Technology* , Vol.23 Third Edition pag. 20, Kirk Othmer (1983)

- [46] Chopra K.L., S.Major & D.K. Pandya, Transparent Conductors –A Status Review Thin solid Films 102, 1-46,(1983), Elsevier Sequoia
- [47] Hollyday & Resnick Física Parte .2 1970 CECSA
- [48] Dyer John R. Aplicaciones de Espectroscopía de Absorción en Compuestos Orgánicos
- [49] Bibliografía utilizada en IR
Swanson, Tatge. Natl. Bur. Stand (U.S.)Circ.539,1,24
Taylor P. Rummeros J. Inorg. Nucl.Chem,40, 144,(1978)
Wolf P. Technisch Physische Dienst. The Netherlands 1CDD, Grant in Aid
International Centre for Diffraction Data.JCPDS
Moh Neves Jahrb.Mmineral Abb. 11,227(1969)
- [50] Ahmad-Bitar R, Arafah D.-E., Processing effects on structure od CdTe, CdS and SnO₂ thin films, Solar energy Materials and Solar Cells ,51,,89-93,(1998), Elsevier Science, S.A.
- [51] Diéguez A. et.al, Analysis of thermal oxidation of tin droplets and its implications on gas sensor stability. Journal of the Electrochemical Society ,146 (9) 3527-3535,(1999)The Electrochemical Society , Inc.
- [52] Geurts J. S.Rau ,et.al. ,Thin Solid film 121,217,(1984)
- [53] G.Sberveglieri ,Recent developments in semiconducting thin film gas sensors Sensors and Actuators B23,103-109,(1995), Elsevier Science,S.A.
- [54] Atkins P.W., Fisicoquímica ,Fondo Educativo Interamericano, 1986
- [55] Van Nostrand's, Scientific Encyclopedia Sixth Edition, Editor Considine D.M. Van Nostrand Reinhold (1983)
- [56] Collazo Javier L., Encyclopedia Dictionary of technical terms ,English – Spanish, Spanish-English ,Vol. 1 1980 Mc. Graw Hill
- [57] Korotchenkov ,G.et.al.,SnO₂ thin film gas sensors for fire-alarm system, Sensors and Actuators B54,191-196 (1999),Elsevier
- [58] Norton , Hamy N. ,Sensores y analizadores ,(Gustavo Gili) ,1982 .Prentice Hall
- [59] Comprehensive Coordination Chemistry ,Vol 3 . Main Group & Early Transition Elements,pag. 202. (1988)
- [60] Encyclopedia of Chemistry Technology , Vol.23 Third Edition pag. 20, Kirk Othmer (1983)

- [61] *Fundamentos de Espectroscopía Molecular*, Banwell C.N. Cap.3 Del Castillo (1977)
- [62] Göpel W. et al., SnO₂ sensors : current status and future prospects, Sensors & Actuators ,B26.27,1-12 (1995),Elsevier Science
- [63] <http://www.thermomicro.com/spmguide/1-2-0.htm>
- [64] *Metals Handbook*, Vol 1 Properties & selection of metals 8th edition pag. 1131,1142,American Society for Metals (Ohio), 1961
- [65] Teoría y práctica de la Espectroscopis de Rayos X
J. Bermudez Apolonio
(1967),40, Alhambra
- [66] <http://www.ngb.netzsch.com/methods.htm>
- [67] Askeland Donald R. ,*La Ciencia e Ingeniería de los Materiales*,pag. 210,
Gpo. Editorial Iberoamericana, 1987
- [68] <http://www.harcourt.com/dictionary/def/4/8/3/5/483500.html>