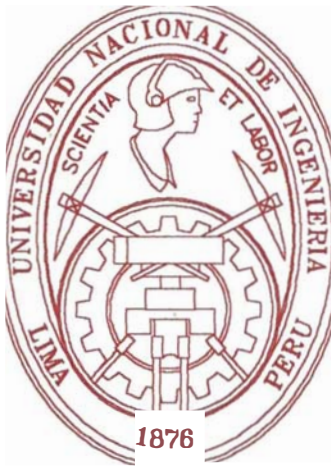


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE FISICA



**TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO
EN FISICA**

**“ESTUDIO DE LOS EFECTOS DEL FLUOR EN LAS
PROPIEDADES ESTRUCTURALES Y ELECTRICAS DEL
 SnO_2 ”**

PRESENTADA POR:

HECTOR MANUEL BEDON MONZON

LIMA - PERU

1998

PREFACIO

El presente trabajo de tesis se encuentra enmarcado dentro del área de la ciencia de los materiales, área que hoy en día esta constituyéndose en uno de los pilares de el proceso de desarrollo tecnológico del país, debida básicamente al rol protagónico que cumple en el proceso de búsqueda de mejores propiedades en los materiales, búsqueda que proporcionaría valor agregado a la gran diversidad de materia prima existente en nuestro territorio.

Esta tesis fue desarrollada en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI), en colaboración con el Instituto Real de Tecnología, Estocolmo, Suecia.

La obtención, así como la caracterización tanto óptica, eléctrica como estructural, de las películas delgadas de dióxido de estaño dopadas con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$) fueron realizadas en el Laboratorio de Películas Delgadas de la UNI. Caracterizaciones adicionales a nivel estructural (rayos X) y morfológico (AFM) fueron realizadas en el Instituto Real de Tecnología.

El tema del presente trabajo de tesis es el estudio del efecto del F, en las características básicamente estructurales y eléctricas de películas de dióxido de estaño dopado con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$). Una de las principales aplicaciones podrían potencialmente darse en el área de los sensores de gas, los cuales son dispositivos que permiten el control de la contaminación ambiental.

Resultados parciales de este trabajo fueron presentados en:

- V Conferencia Latinoamericana sobre las Aplicaciones del Efecto Mössbauer, LACAME'96, 9 al 14 de setiembre, Cuzco, Perú.

También ha sido publicada en:

- H.Bedón, R.Eklund y W.Estrada, Structural and Electrical Characterization of Tin-Oxide-Based Coating Obtained by Spray Pyrolysis Using An Alcoholic Solution With Low And High Content of Ammonium Fluoride, Hyperfine Interaction (C), Vol 2 (1997)124.

RESUMEN

Se obtuvieron películas delgadas de Dióxido de Estaño dopado con diferentes concentraciones de Flúor ($\text{SnO}_2:\text{F}$) por el método de rociado pirolítico sobre sustratos de vidrio a una temperatura de 350°C .

Los diferentes porcentajes de F en las películas delgadas fueron obtenidos variando el porcentaje en peso de F en la solución inicial, para estudiar el efecto del dopaje de F en las características estructurales y eléctricas.

Las películas delgadas de $\text{SnO}_2:\text{F}$ fueron caracterizadas estructuralmente por espectroscopía Mössbauer de electrones de conversión (CEMS) y difracción de rayos X, la morfología fue observada por microscopía de fuerza atómica (AFM), la caracterización eléctrica se hizo midiendo la resistividad, la movilidad y el número de portadores usando el efecto Hall y para medir el espesor de las mismas se usó espectroscopía visible.

Los resultados de CEMS y difracción de rayos X indican únicamente la presencia de la fase policristalina del SnO_2 , de donde podemos establecer que el átomo dopante de flúor actúa únicamente como impureza sustitucional y/o intersticial. De la difracción de rayos X se pudo observar cambios en la dirección de crecimiento preferencial de (101) a (211) y (200) con el incremento del porcentaje del dopaje de F.

Los resultados obtenidos por difracción de rayos X, muestran que el tamaño de grano de las películas delgadas disminuyen con el incremento de dopaje.

Las mediciones de resistividad, movilidad y número de portadores muestran que posiblemente el F ingresa a la red como impureza sustitucional para dopajes menores al 20% aproximadamente y luego a posiciones intersticiales para mayores dopajes.

Las micrografías obtenidas por microscopía de fuerza atómica, muestran que la rugosidad en la superficie disminuye con el incremento de dopaje.

Las mediciones realizadas por espectroscopía visible, muestran que el espesor de las películas disminuye con el incremento de dopaje.

INDICE

PREFACIO

RESUMEN

1 INTRODUCCION	1
1.1 ANTECEDENTES	1
1.2 PROPIEDADES DEL SnO₂ Y SnO₂:F	4
1.3 OBJETIVOS DE LA TESIS	10
2 TECNICA DE OBTENCION Y CARACTERIZACION	
FISICA DE LAS PELICULAS DELGADAS	11
2.1 OBTENCION DE LAS PELICULAS DELGADAS	11
2.1.1 PROCESO DE ROCIADO PIROLITICO	11
2.2 CARACTERIZACION FISICA	16
2.2.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELECTRONES DE CONVERSION (CEMS)	16
2.2.2 DIFRACCION DE RAYOS X	27
2.2.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ÁTOMICA (29
2.2.4 ESPECTROSCOPIA VISIBLE	30
2.2.5 EFECTO HALL	35
3 RESULTADOS EXPERIMENTALES	39
3.1 CONDICIONES DE FABRICACION	39
3.2 CARACTERIZACION FISICA	40
3.2.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE	

ELECTRONES DE CONVERSION (CEMS)	40
3.2.2 DIFRACCION DE RAYOS X	43
3.2.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA (AFM)	46
3.2.4 ESPECTROSCOPIA VISIBLE	48
3.2.5 EFECTO HALL	51
4 DISCUSION	55
5 CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	59
5.1 CONCLUSIONES	59
5.2 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	60
REFERENCIAS	61
APENDICE I: Deducción de la ecuación para el índice de refracción (n) de la película	64
APENDICE II: Deducción de la ecuación para determinar el espesor (d) de la película	65
APENDICE III: Medida de grano de películas delgadas de SnO₂:F a diferentes concentraciones en peso de Flúor en la solución y ángulos de difracción de rayos X con incremento de dopaje	66

1. INTRODUCCION

Iniciaremos el capítulo haciendo en la sección 1.1 una breve revisión de los trabajos realizados. También se mostrarán las importantes aplicaciones de las películas delgadas de dióxido de estaño dopadas con flúor ($\text{SnO}_2\text{:F}$). Luego en la sección 1.2 se revisarán las principales propiedades estructurales y eléctricas del SnO_2 . Finalmente en la sección 1.3 se presenta la motivación que nos llevó a realizar el presente trabajo de tesis.

1.1 ANTECEDENTES

Debido a su alta transmitancia óptica, su baja resistividad y su alta estabilidad química, las películas de dióxido de estaño (SnO_2) y sus formas dopadas son usadas hoy en día en equipos de conversión de energía y otras diversas aplicaciones. Algunas de las aplicaciones de las películas delgadas de $\text{SnO}_2\text{:F}$ con sus propiedades explotadas son mostradas en la Tabla 1.1.

Películas delgadas de SnO_2 , han sido ampliamente estudiadas ^[1,2,3]. E. Shanti^[4] uso el antimonio como dopante para mejorar la conductividad de las películas de SnO_2 . Desafortunadamente este tipo de dopaje degrada la transparencia de las películas, también el flúor ha sido usado como dopante con el mismo fin usando técnicas como CVD^[5] (Deposición Química en Fase de Vapor) y Rociado Pirolítico^[6,7,8,9] (“Spray Pyrolysis”). Dentro de esta primera técnica se encuentra el trabajo realizado por A. K. Saxena^[5], quien obtuvo películas con una baja resistencia ($6 \Omega/\square$), alta transmitancia (83%) y buena cristalinidad. Dichas propiedades hacen que estas películas delgadas sean útiles para aplicaciones en celdas solares.

Tabla 1.1 Las diversas aplicaciones de las películas delgadas de $\text{SnO}_2\text{:F}$ y sus propiedades físicas explotadas^[10].

APLICACION	PROPIEDAD EXPLOTADA
Películas espectralmente selectivas para colectores solares	Baja reflectancia solar/ Baja emitancia térmica
Ventanas de doble vidrio	transmitancia solar/ baja emitancia térmica / reflectancia al infrarrojo
Películas que evitan la formación de escarcha en las ventanas de los carros	transmitancia visual/ baja emitancia en el rango de 8-13 μm
En celdas solares fotovoltaicas: como electrodos transparentes	transmitancia solar/ conductividad
Lámparas de sodio	transmitancia visual/ reflectancia al infrarrojo
Protección contra la microondas	transmitancia visual/ reflectancia a las microondas
Elemento de calentamiento en las ventanas de carros, aviones y barcos.	transmitancia visual/ conductividad

Por la técnica de rociado pirolítico se encuentran los trabajos realizados por:

M. Fantini^[6], quien estudió cómo la temperatura y el porcentaje de dopaje (<10% en peso) influye en las propiedades ópticas y eléctricas de películas delgadas de SnO₂:F. Obtuvo transmitancias tan altas como 75% y resistividades eléctricas del orden de 10⁻³ Ωcm. Observó cambios sistemáticos en la intensidad de las líneas de difracción como función del porcentaje de dopaje de Flúor.

C. Agashe^[7], quien estudió el efecto de la temperatura sobre las propiedades eléctricas y estructurales de las películas delgadas de SnO₂:F (<20% en peso). Obtuvo los valores más bajos de resistividad cuando la temperatura del sustrato estuvo entre 400-450 °C.

J. Ferrón^[8], quien estudió la presencia del flúor (dopaje intencional) y el cloro (dopaje no-intencional) en las películas de SnO₂:F como función de la temperatura. Observó que ambas clases de dopaje dependen de la temperatura y que la máxima concentración de flúor con respecto al cloro se encuentra a 350 °C.

E. Montoya^[9], quien estudió las propiedades ópticas y estructurales, de películas delgadas de SnO₂:F con altas concentraciones de dopaje (<30% en peso). Obtuvo cambios en las direcciones de crecimiento de los granos con el incremento de dopaje y la aparición de picaduras a altas concentraciones.

1.2 PROPIEDADES DEL SnO₂ Y SnO₂:F

SnO₂

Estructura cristalina

El SnO₂, es un compuesto estable de color amarillo claro y tiene un punto de fusión mayor de 1930 °C^[11], cuya estructura cristalina se conoce como casiterita, posee una estructura tetragonal tipo rutilo con dos fórmulas por celda unidad (Fig. 1.1) y pertenece al grupo espacial $D_{4h}^{14}(P4_2/mnm)$. En la Tabla 1.2 se dan sus parámetros cristalográficos.

Tabla 1.2

Parámetros cristalinos del SnO₂ (A temp. ambiente y presión atmosférica)^[12].

Parámetros cristalinos	SnO ₂
a = b (Å)	4,737
c (Å)	3,185
Coordenadas:	
Sn	(000), (1/2, 1/2, 1/2)
O	±(u, ũ, 0), ±(1/2+u, 1/2-u, 1/2)
	u = 0,307

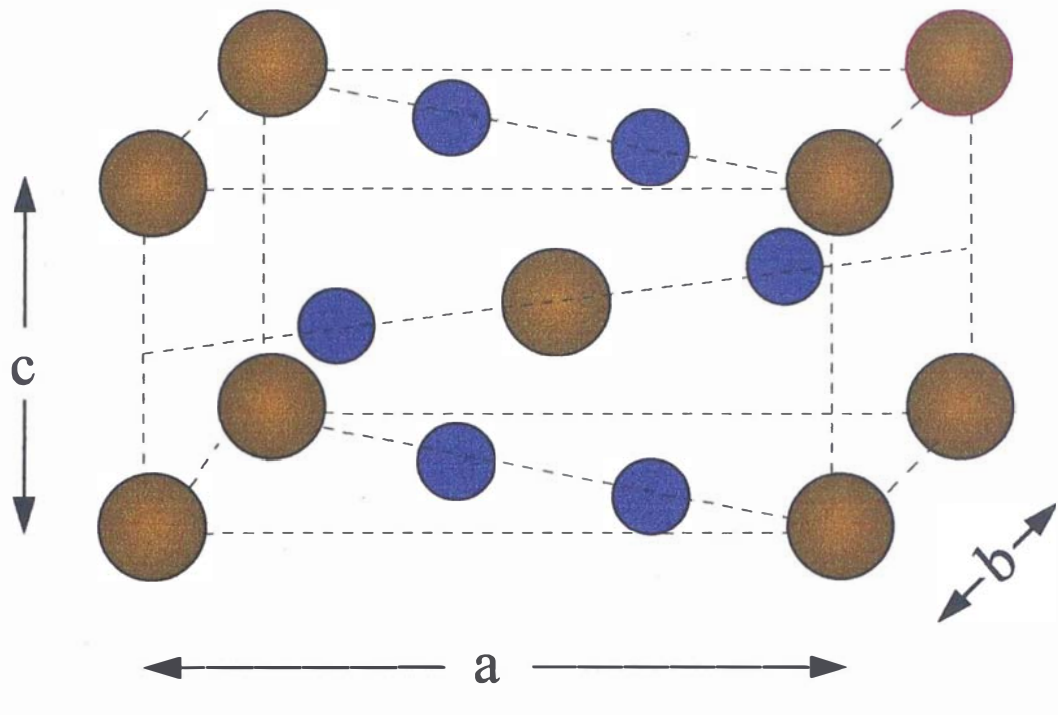


Figura 1.1 Celda unitaria del SnO_2 . Los círculos (●) representan al estaño y los círculos (●) al oxígeno.

En la estructura del SnO_2 los átomos de estaño están situados en una red tetragonal de cuerpo centrado. Cada átomo de estaño está rodeado por seis átomos de oxígeno mediante enlaces iónicos en una coordinación octaédrica distorsionada. Cuatro de las distancias Sn-O son $2,05 \text{ \AA}^{[13]}$ y las otras dos son $2,06 \text{ \AA}$. El ángulo entre el átomo central de Sn y los átomos de O a $2,05 \text{ \AA}$ de distancia es $\theta = 78,1^\circ$ ó $\theta = 101,9^\circ$ (Fig. 1.2).

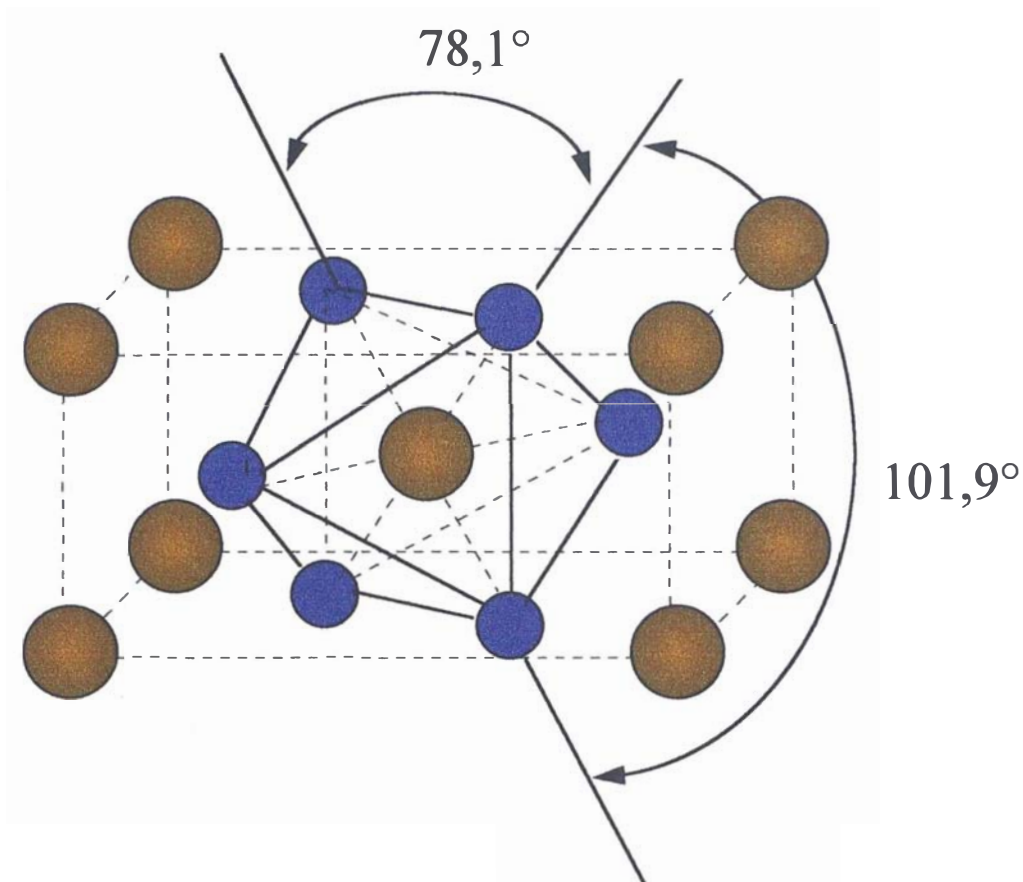


Figura 1.2 Muestra al átomo central de Sn rodeado por seis átomos de O en la estructura del SnO₂.

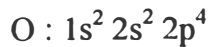
Estructura Electrónica

La estructura electrónica del dióxido de estaño puro ha sido bastante estudiada por muchos métodos^[12,14,15]. Uno de los más recientes es el que usa el método SCFSWMOCA (Self-Consistent-Field Scattered-Wave Molecular-Orbital Cluster Approach) y el ASWF(Augmented-Spherical-Wave Functions) realizado por Mishra^[16]. Mishra obtuvo también que el punto mínimo en la banda de conducción (punto Γ) de la zona de Brillouin es 3,6 eV, tal como se muestra en la Fig. 1.3.

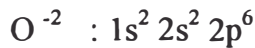
De acuerdo a los resultados obtenidos por Robertson^[12], el mínimo en la banda de conducción (punto Γ) está formado en un 90% de estados s del Sn.

En la estructura de bandas mostrada en la Fig. 1.3 se puede encontrar zonas muy diferenciadas que pasaremos a discutir^[17]

La configuración electrónica del Sn y O es el siguiente:



Las propiedades electrónicas del dióxido de estaño se debe principalmente a los orbitales 5s y 5p del estaño y 2p del oxígeno. Debido al carácter relativamente iónico de los cristales de SnO₂, podemos asumir que se tienen en la red



- 1) Los estados s del oxígeno están débilmente ligados a las bandas mas altas de valencia por lo que no son considerados en detalle.
- 2) La banda de valencia principal es de 9 eV de ancho y consiste de tres partes:
 - a) Entre -9 y -5 eV: Resulta del acoplamiento entre los orbitales s del Sn a los orbitales p del O. Esta fuerte interacción s-p produce una alta dispersión de estas bandas.
 - b) Entre -5 y -2 eV: Resulta de la mezcla entre los orbitales de enlace p del O con una pequeña fracción de los orbitales p del Sn.
 - c) Entre -2 y 0 eV: Consiste principalmente de orbitales p sin aparear del O. Debido a la débil ligadura con otros orbitales, producen bandas planas y contribuyen poco al enlace químico.
- 3) El ancho de la banda prohibida es de 3,6 eV.
- 4) Entre 3,6 y 8 eV: Consiste en un 90 % de orbitales s del Sn con una fuerte dispersión tipo electrón libre que da origen a una baja densidad de estados.
- 5) La parte superior de la banda de conducción tiene un carácter dominante tipo p del Sn.

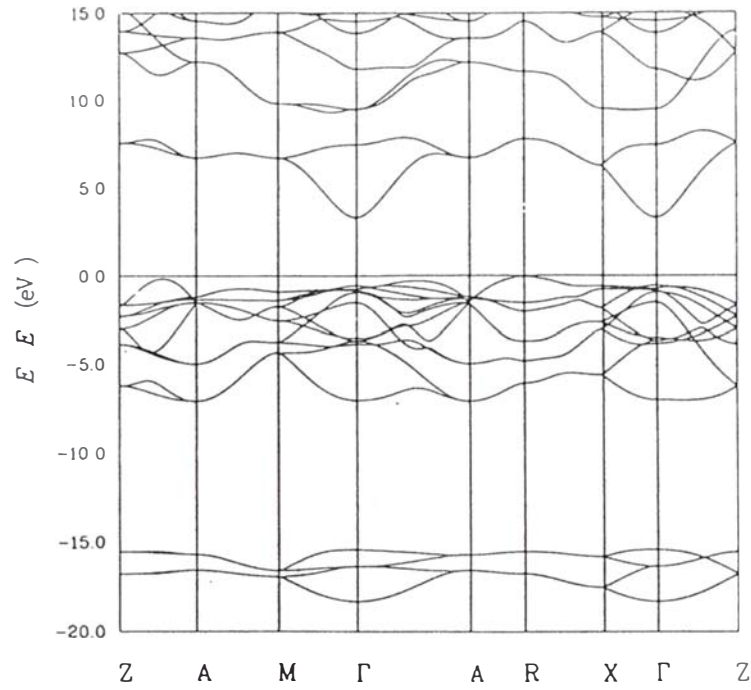


Figura 1.3 Estructura de bandas del SnO₂. El cero en la escala de energía corresponde a la energía de Fermi, $E_F^{[16]}$.

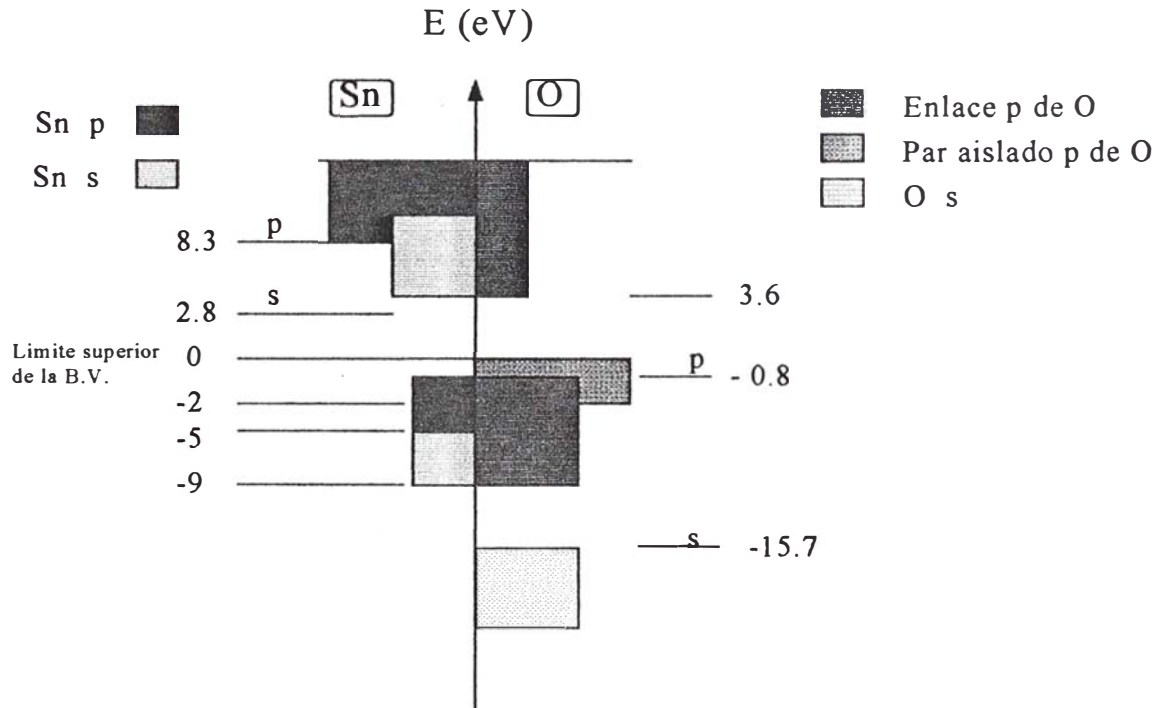


Figura 1.4. Esquema de las bandas de valencia y de conducción del SnO₂^[17].

Propiedades Eléctricas

El SnO₂, es un óxido metálico s miconductor degen ado tipo n, con un fuerte carácter iónico. Estos óxidos son semiconductores cuyo ancho de banda prohibida (E_g) es grande (~ 3,75 eV)^[13].

El comportamiento eléctrico de este material se explica debido a la existencia de defectos puntuales en equilibrio en su red cristalina. La conductividad eléctrica que presenta el SnO₂ se debe principalmente a su composición no estequiométrica (vacancias de oxígeno). Los niveles donadores se encuentran a 0,14 - 0,3 eV debajo de la banda de conducción^[18], por lo que a temperatura ambiente mucho de los centros donadores están ionizados. Los valores reportados para la resistividad, movilidad y número de portadores en las películas delgadas de SnO₂ obtenidos por la técnica de rociado pirolítico, con una temperatura de obtención del orden de 350 °C son^[6]

$$\rho : 6,6 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$$

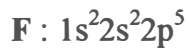
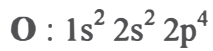
$$\mu : 28 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$n : 3,7 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$$

SnO₂:F

El Flúor es uno de los dopantes que puede ingresar a la red del SnO₂ sustituyendo al oxígeno, debido a que presenta características muy similares a los iones de oxígeno, tal como se muestra a continuación:

Las configuraciones electrónicas son:



La medida de los radios iónicos son ^[20]:



De otro lado, las energías de enlace químico son para cada caso ^[20]:



De aquí podríamos prever que al producirse la sustitución de O por F, geoméricamente la red es incapaz de distinguir entre iones de F y O. El proceso de sustitución llevará a un incremento del número de portadores^[6,19], aumentando la conductividad eléctrica del SnO₂:F respecto del SnO₂.

1.3 OBJETIVOS DE LA TESIS

Debido a que a dopajes de Flúor mayores al 5%, se encontró un comportamiento interesante. El propósito de la tesis fue establecer la correlación entre los parámetros estructurales y eléctricos de películas delgadas de SnO₂:F obtenidas por el método de rociado pirolítico y por ende una mejor comprensión de las características ya mostradas por este material ^[9]. Creemos que los resultados de este trabajo sentarán las bases para una completa comprensión del SnO₂:F, material que potencialmente a futuro podrá ser usado como elemento sensible de un sensor de gas.

2. TECNICA DE OBTENCION Y CARACTERIZACION FISICA DE LAS PELICULAS DELGADAS

A continuación describiremos la técnica de obtención de las películas delgadas y desarrollaremos el concepto teórico de las diferentes técnicas de análisis usadas para la caracterización de nuestras películas delgadas.

2.1 OBTENCION DE LAS PELICULAS DELGADAS

Existen muchas técnicas para la obtención de las películas delgadas. Entre estas podemos mencionar la técnica de rociado pirolítico (“spray pyrolysis”)^[1,3,21], “sputtering” reactivo^[22], CVD (depósito químico de vapor)^[23], evaporación reactiva^[24], recubrimiento por inmersión (“dip coating”)^[25], etc. Las muestras en este trabajo se obtuvieron usando la técnica de **rociado pirolítico**. Técnica que nos permite obtener películas delgadas en grandes áreas de alta calidad a bajo costo. Esta técnica ha sido ampliamente usada en el Laboratorio de Películas Delgadas de la Universidad Nacional de Ingeniería, de donde han salido importantes trabajos como los citados en las referencias [1,3,9,26-28].

2.1.1 PROCESO DE ROCIADO PIROLITICO

El rociado pirolítico es una técnica simple donde una solución iónica (generalmente una sal), que contiene los elementos del compuesto a obtener, es rociado sobre un substrato caliente (200 - 400 °C). Es importante señalar que las sustancias químicas contenidas en la solución que se va a pulverizar deben cumplir ciertos requerimientos:

- a) La descomposición térmica de las sustancias químicas en la solución deben proveer especies/complejos que lleven a reacciones químicas térmicamente activadas para producir la película delgada deseada.

b) El residuo de los constituyentes debe ser volátil a la temperatura del sustrato.

Es práctica común usar cloruros o nitratos. El equipo usado en este trabajo se puede observar en la Fig. 2.1. Este mismo equipo se muestra en forma esquemática en la Fig. 2.2. El proceso de obtención de la película delgada es el siguiente: la solución iónica ingresa a la cámara de pulverización impulsada por

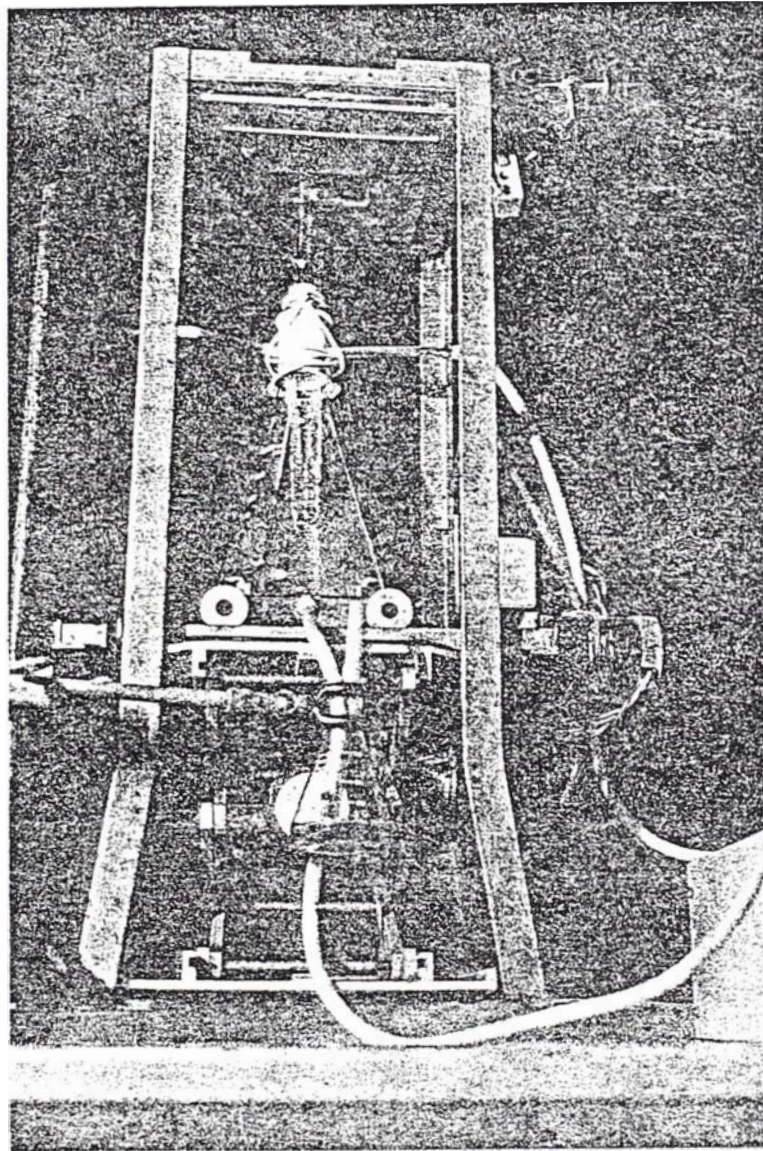


Figura 2.1 Equipo usado para obtener las películas delgadas de $\text{SnO}_2\cdot\text{F}$.

una bomba peristáltica por uno de los conductos del pulverizador neumático. Por el otro conducto del pulverizador neumático ingresa aire a cierta presión (medida por el manómetro) y a un flujo determinado (controlado y medido por un flujímetro). Las películas de $\text{SnO}_2\text{:F}$ fueron producidas en un sistema de rociado pirolítico desarrollado en nuestro laboratorio [1,3,9,26-28]. A continuación describiremos brevemente el sistema. Se produce un aerosol en la cámara de pulverización que viaja a través de la tobera hacia el sustrato que esta a una determinada temperatura debido al control de temperatura del horno. Para una mejor uniformidad se utilizó un sistema móvil rodante con un movimiento oscilatorio sobre el sustrato.

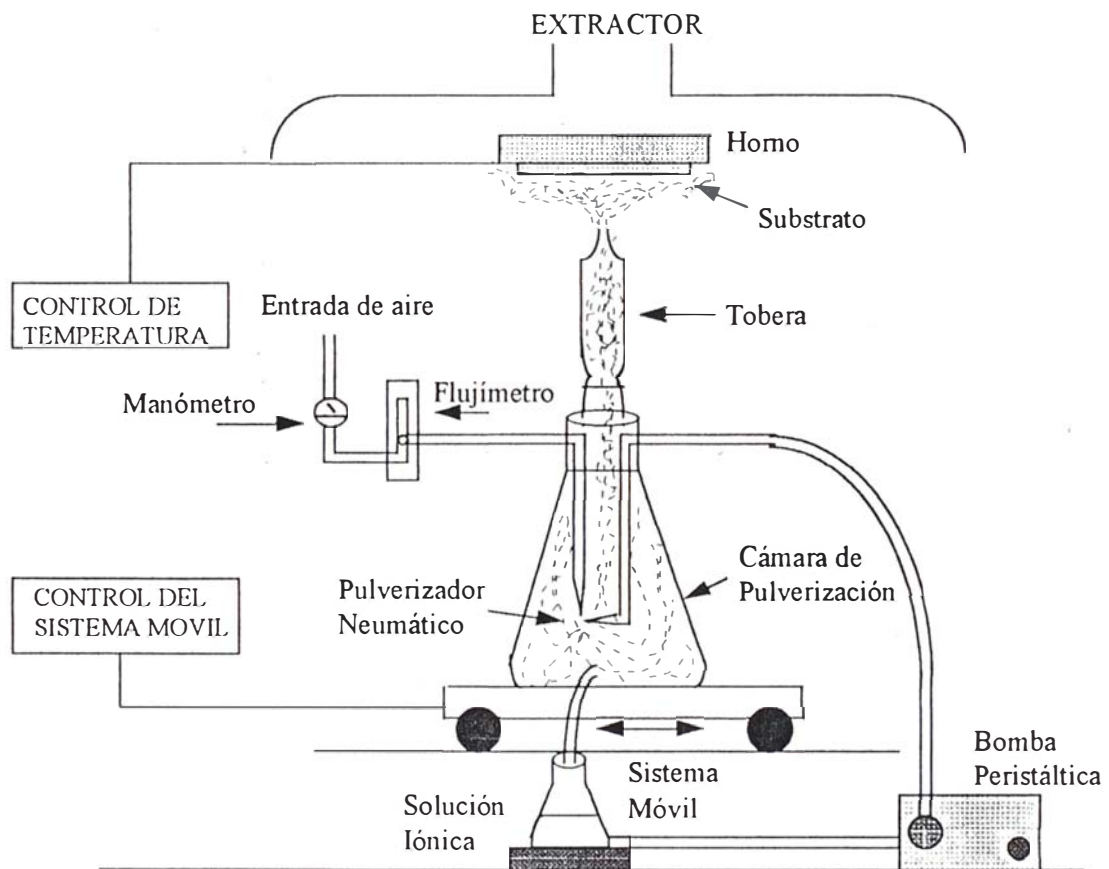


Figura 2.2 Muestra el esquema del equipo de rociado pirolítico usado para la obtención de las películas delgadas.

Para obtener una película delgada de buena adherencia, las gotas que se forman en el aerosol tienen que ser uniformes y el sustrato debe tener una temperatura adecuada. Dependiendo del tamaño de las gotas y del comportamiento térmico de ésta, se da origen a diferentes procesos que podrían ser enmarcados en los siguientes casos:

A) Si la gota es muy grande y/o la temperatura es muy baja, llegará la gota al sustrato sin cambio. Una vez allí el solvente se evaporará en corto tiempo, quedándose el soluto en fase sólida, tipo polvo, por lo que tendrá pobre adherencia.

B) Si la gota es más pequeña y/o la temperatura es un poco más alta que en el caso anterior, el solvente se evaporará antes de que la gota llegue al sustrato. El soluto continuará solo su recorrido hasta alcanzar el sustrato en el que se descompondrá en fase sólida, por lo que también tendrá pobre adherencia.

C) Si el tamaño de la gota y/o la temperatura es la adecuada, el solvente se evapora rápidamente, el soluto sólido se sublimará o se fundirá y será vaporizado. Estando el soluto en esta fase vapor, se producirá la reacción química (pirólisis) en contacto con el sustrato, obteniéndose de esta forma películas de muy buena adherencia.

D) Si las gotas son muy pequeñas y/o la temperatura es muy alta, puede producirse la reacción química prematuramente, por lo que pequeñas partículas de este producto, alcanzarán el sustrato en fase sólida formando una capa de polvo, obteniéndose por lo tanto una pobre adherencia.

De lo anterior podemos decir que para cada caso las películas mostrarán características distintas. Todo esos casos se muestran en la Fig. 2.3.

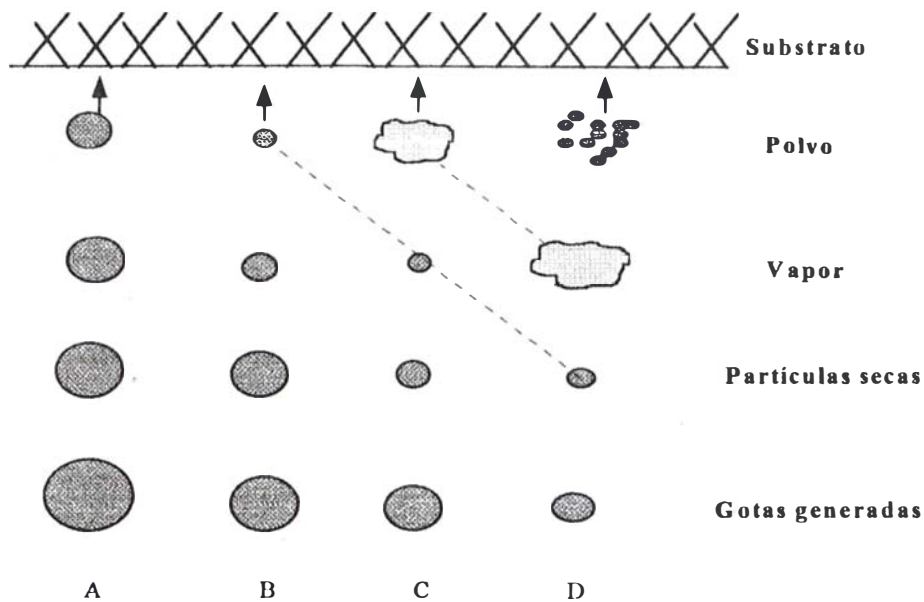


Figura 2.3 Relación entre el proceso de deposición y el tamaño de las gotas.^[1]

Reacciones Químicas

Las reacciones químicas esperadas en nuestro proceso de rociado pirolítico son las siguientes:

La sal hidratada $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, se descompone dando como resultado la formación de SnO_2 y vapor de HCl de acuerdo a la reacción :



De igual forma la descomposición del NH_4F , el cual tiene una temperatura de descomposición bastante baja ($<100\text{ }^\circ\text{C}$)^[20], sigue la siguiente reacción^[19]



2.2 CARACTERIZACION FISICA:

La caracterización física de las películas de SnO₂:F obtenidas en este trabajo estuvieron orientadas principalmente a conocer sus propiedades morfológicas, estructurales, ópticas y eléctricas. Para la caracterización estructural se utilizaron técnicas como Espectroscopía Mössbauer de Electrones de Conversión (CEMS) y Difracción de Rayos X. La caracterización eléctrica se obtuvo usando el Efecto Hall. Las propiedades morfológicas y ópticas se obtuvieron mediante Microscopía de Fuerza Atómica y Espectroscopía Visible respectivamente.

2.2.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELECTRONES DE CONVERSION (CEMS)

La Espectroscopía Mössbauer de Electrones de Conversión (CEMS) nos proporcionó información acerca del grado de cristalinidad y el tipo de fase presente en las películas delgadas de SnO₂:F.

El efecto Mössbauer^[29] es un fenómeno basado en la emisión y absorción resonante de fotones gamma sin pérdida de energía por efecto de retroceso del núcleo. Los fotones gamma tienen energías en el rango de 10-100 KeV. La importancia de estos procesos es que permiten radiación con un ancho natural de línea del orden de 10⁻⁸ eV ($\approx 0,64 \text{ mm/s}$)^[30], obteniéndose la mas alta resolución espectroscópica disponible.

En todo proceso de emisión o absorción de fotones gamma por átomos aislados se debe tener en cuenta el efecto de retroceso que sufren dichos átomos (E_R). Debido a que se debe conservar la energía y la cantidad de movimiento en el sistema átomo - fotón, E_R viene dada por^[29]:

$$E_R = \frac{E_\gamma^2}{2Mc^2} \quad (2.4)$$

donde E_γ es la energía del fotón gamma, M es la masa del átomo y c es la velocidad de la luz.

La proporción de absorción resonante es determinado por el solapamiento de las distribuciones de las líneas de emisión y absorción. En el caso de los fotones gamma el solapamiento es bastante pequeño (Fig. 2.4).

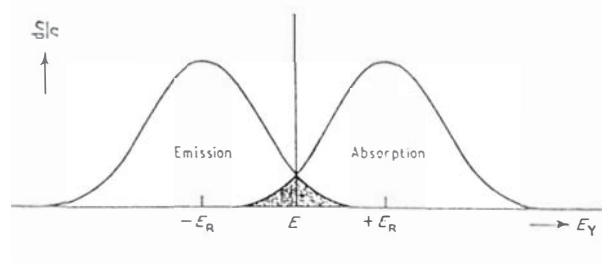


Figura 2.4 Muestra el solapamiento de la resonancia nuclear gamma para un átomo libre (región sombreada) ^[29].

Ahora para poder comprender el proceso de resonancia nuclear sin retroceso podemos analizar tres casos ^[29]:

a) Si la energía de retroceso de un átomo libre es grande comparada a la energía de ligadura del átomo en el sólido entonces el átomo será desalojado de su posición en la red. Debido a que las energías de ligadura están usualmente en el rango de 1 a 10 eV y la energía de retroceso es de 2,57 meV para la transición γ de 23,875 KeV en el caso de ^{119}Sn , este proceso no es posible en nuestros sólidos.

b) Si la energía de retroceso de un átomo libre es mayor que la energía del fonón característico (10^{-3} a 10^{-1} eV). La energía vibracional de la red está cuantizada y cambia en cantidades discretas $0, \pm \hbar w, \pm 2 \hbar w, \pm 3 \hbar w$, etc. Como la energía de

retroceso $E_R \geq \hbar \omega$ y menor que la energía de ligadura, entonces el átomo disipará su energía de retroceso creando fonones.

c) Si la energía de retroceso es menor que la energía del fonón fundamental ($E_R < \hbar \omega$), esta energía no puede crear fonones. Debido a que el átomo no está libre sino es parte de una red cristalina, la E_R es absorbida por toda la red (la masa ya no es la del átomo sino de la red entera). Si consideramos la Ecuación 2.4, la energía de retroceso será despreciable. Este efecto se conoce como efecto Mössbauer.

Debido a que no todos los eventos inducen a procesos de emisión y absorción sin retroceso, existe una probabilidad para que se den estos procesos dada por^[31]:

$$f = \exp\left[-K_o^2 \langle s^2 \rangle\right] \quad (2.5)$$

donde el vector de onda viene dado por $K_o = 2\pi/\lambda$, siendo λ la longitud de onda del rayo gamma y $\langle s^2 \rangle$ es el valor medio del cuadrado de la amplitud de la vibración (térmico) del átomo en la dirección de emisión del fotón. Cuando $\langle s^2 \rangle$ es calculado sobre las bases del modelo de Debye, el factor f se conoce como el factor de Debye - Waller:

$$f = \exp\left[-\frac{E_R}{k\theta_D} \left\{\frac{3}{2} + \frac{\pi^2 T^2}{\theta_D^2}\right\}\right], \quad T \ll \theta_D \quad (2.6)$$

donde k es la constante de Boltzmann y θ_D es la temperatura de Debye, según la Ecuación 2.6 se tiene lo siguiente:

1) f aumenta si la temperatura T disminuye.

2) f disminuye rápidamente con el aumento de E_γ (Ec. 2.4) Por lo que las transiciones γ aptas para el efecto Mössbauer no deben superar los 130 KeV, aun trabajando a temperaturas cercanas al cero absoluto.

3) f es grande si la temperatura de Debye (θ_D) del sólido es alta.

Hasta ahora se ha visto el caso de una transición nuclear, pero la energía en la transición puede ser afectada por el contorno del núcleo. Debido al pequeño ancho de línea (10^{-8} eV \equiv 0,642 mm/s) de las transiciones nucleares, la absorción resonante es muy sensible a variaciones de energía en la radiación gamma. La influencia del entorno electrónico sobre las transiciones nucleares, tanto en emisión como en la absorción, determinará los parámetros hiperfinos de la espectroscopía Mössbauer.

Consideremos el hamiltoniano total de interacción para el átomo de la siguiente forma:

$$H = H_o + H_c + H_m + H_q \quad (2.7)$$

donde:

H_o representa todos los términos del hamiltoniano para el átomo excepto las interacciones hiperfinas que van a ser consideradas.

H_c representa la interacción monopolar eléctrica entre el núcleo y los electrones s ;

H_q representa la interacción cuadrupolar eléctrica;

H_m representa la interacción de tipo dipolar magnético;

términos de mayor orden son despreciados.

Las contribuciones de estas interacciones se pueden estudiar en términos del corrimiento isomérico, desdoblamiento cuadrupolar eléctrico y campo magnético hiperfino.

Debido a que Sn es diamagnético, es decir, no tiene campo magnético intrínseco entonces H_m es cero.

1) Corrimiento Isomérico (δ)

La interacción coulombica H_c , debida a la interacción electrostática entre la distribución de carga del núcleo y aquellos electrones cuya probabilidad es diferente de cero en la región ocupada por el núcleo, altera la separación de energía entre los estados excitado y base del átomo, ésto genera un corrimiento de la posición de la línea de resonancia (Fig. 2.5a), y que comparado a cierta línea patrón originará el llamado corrimiento isomérico (δ).

Para derivar las expresiones de esta interacción es suficiente considerar que:

- a) Las distribuciones de carga, tanto electrónicas como nucleares tienen simetría esférica .
- b) Las densidades de carga electrónica no cambian dentro de la región nuclear debido al pequeño volumen nuclear comparado al volumen ocupado por los electrones.

Teniéndose en cuenta estas consideraciones el corrimiento isomérico respecto de una sustancia patrón es^[31]:

$$\delta = \frac{2\pi Z e^2}{5} \langle R_{\text{exc}}^2 - R_{\text{fund}}^2 \rangle \left\{ |\psi(0)|_{\text{abs}}^2 - |\psi(0)|_{\text{patron}}^2 \right\} \quad (2.8)$$

donde R_{exc} y R_{fund} son los radios del núcleo absorbente excitado y fundamental, respectivamente. $|\psi(0)|_{\text{abs}}^2$ y $|\psi(0)|_{\text{patrón}}^2$ son las densidades electrónicas del átomo absorbente y átomo patrón, respectivamente. En la Ecuación 2.8 se puede observar que el corrimiento isomérico consiste de dos factores: el primer factor es un parámetro nuclear, que es la diferencia entre los radios del núcleo excitado y fundamental, en el caso del Sn es positivo^[29]. El segundo factor expresa la diferencia en la densidad electrónica entre el átomo absorbente y el patrón, esto es un parámetro químico que depende de la configuración electrónica del átomo. También es importante observar que la densidad electrónica $|\psi(0)|^2$ en el núcleo es igual a la densidad total de electrones con momento angular cero, es

decir únicamente los electrones s; los otros electrones con $l \neq 0$ contribuyen indirectamente a este efecto a través del apantallamiento de los electrones s.

2) Desdoblamiento Cuadrupolar (Δ)

Para derivar la expresión para el corrimiento isomérico se ha considerado una simetría esférica de las distribuciones de carga nuclear y una densidad de carga electrónica constante dentro del núcleo. Si estas condiciones no se cumplen aparecen otros efectos que son de mayor orden en la expansión multipolar de la interacción electrostática. Debido a que el momento dipolar eléctrico del núcleo es cero, solo se toma en cuenta la interacción cuadrupolar eléctrica H_q . Este término no desplaza los niveles nucleares sino los desdobra, generando generalmente espectros de dos líneas, es decir levanta parte de su degeneración $2I+1$, donde I es el espín nuclear.

El desdoblamiento cuadrupolar (Δ) es el resultado de la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear, Q, y el gradiente de campo eléctrico producido por una distribución asimétrica de cargas en el cristal alrededor del núcleo (electrones, iones, dipolos, etc.). El momento cuadrupolar refleja la desviación de la simetría esférica del núcleo. Los núcleos cuyo espín son 0 o $\frac{1}{2}$ son esféricamente simétricos y tienen un momento cuadrupolar, Q, igual a cero.

En los enlaces químicos, la distribución electrónica no es esféricamente simétrica. El gradiente de campo eléctrico se define como el tensor $E_{ij} = -V_{ij} = -\partial^2 V / \partial x_i \partial x_j$ ($x_i, x_j = x, y, z$), donde V es el potencial electrostático. Es usual definir el sistema de ejes del átomo resonante de tal manera que $V_{zz} = eq$ sea el máximo valor del gradiente de campo eléctrico.

La ecuación de Laplace requiere que el gradiente de campo eléctrico sea un tensor con traza nula entonces la suma de las segundas derivadas del potencial electrostático es igual a cero.

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 \quad (2.9)$$

Por lo que únicamente dos parámetros independientes son necesarios para especificar completamente el gradiente de campo eléctrico, siendo estos dos V_{zz} y el parámetro de asimetría η definido como:

$$\eta = \frac{(V_{xx} - V_{yy})}{V_{zz}} \quad (2.10)$$

Por convención tomamos que $|V_{zz}| > |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ asegurando que $0 \leq \eta \leq 1$.

El hamiltoniano que describe la interacción entre el momento cuadrupolar nuclear y el gradiente de campo eléctrico se expresa como:

$$H_q = \frac{eQ}{2I(2I-1)} [V_{xx} \hat{I}_x^2 + V_{yy} \hat{I}_y^2 + V_{zz} \hat{I}_z^2] \quad (2.11)$$

donde I es el espín nuclear y \hat{I}_x^2 , \hat{I}_y^2 y \hat{I}_z^2 son los operadores de espín.

Los valores propios de la Ecuación 2.11 para el caso de $I=3/2$ (^{119}Sn) son:

$$E_q = \pm \frac{1}{4} e^2 q Q \left(1 + \frac{\eta^2}{3} \right)^{1/2} \quad (2.12)$$

Para el ^{119}Sn el desdoblamiento cuadrupolar (Δ) y el corrimiento isomérico (δ) son esquematizados en la Fig. 2.5.

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

Figura 2.5 a) Corrimiento Isomérico (δ) b) Desdoblamiento Cuadrupolar (Δ)^[3]

Espectrometría Mössbauer (CEMS)

Es una técnica de análisis de superficies, basada en la detección de los electrones de conversión (principalmente electrones de la capa K) y también de electrones Auger (Fig. 2.6), que son producidos cuando un núcleo excitado pasa a un estado de menor energía. Estos electrones debido a su baja profundidad de escape (menor que los rayos x o los rayos γ) permiten estudiar capas próximas a la superficie entre 3 y 300 nm.

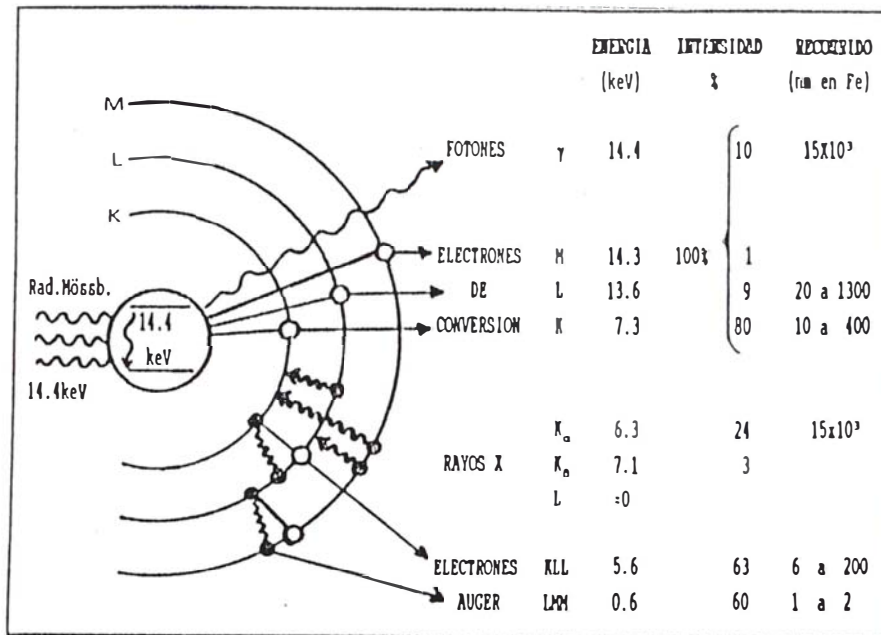


Figura 2.6 Radiaciones producidas por la desexcitación del nivel de 14,4 KeV del núcleo de ^{57}Fe [32].

Espectrómetro Mössbauer

Un diagrama esquemático del espectrómetro Mössbauer utilizado se muestra en la Fig. 2.7, los pulsos de salida del detector (DET) son preamplificados (PRE), amplificados (AMP) y discriminados por el analizador monocanal (SCA), para luego por último ser enviados a un analizador multicanal (MCA). La salida del SCA está sincronizada con el generador de onda (GO) que controla el transductor (TRD) dándole velocidades con aceleración constante en el rango v y $-v$ (mm/s).

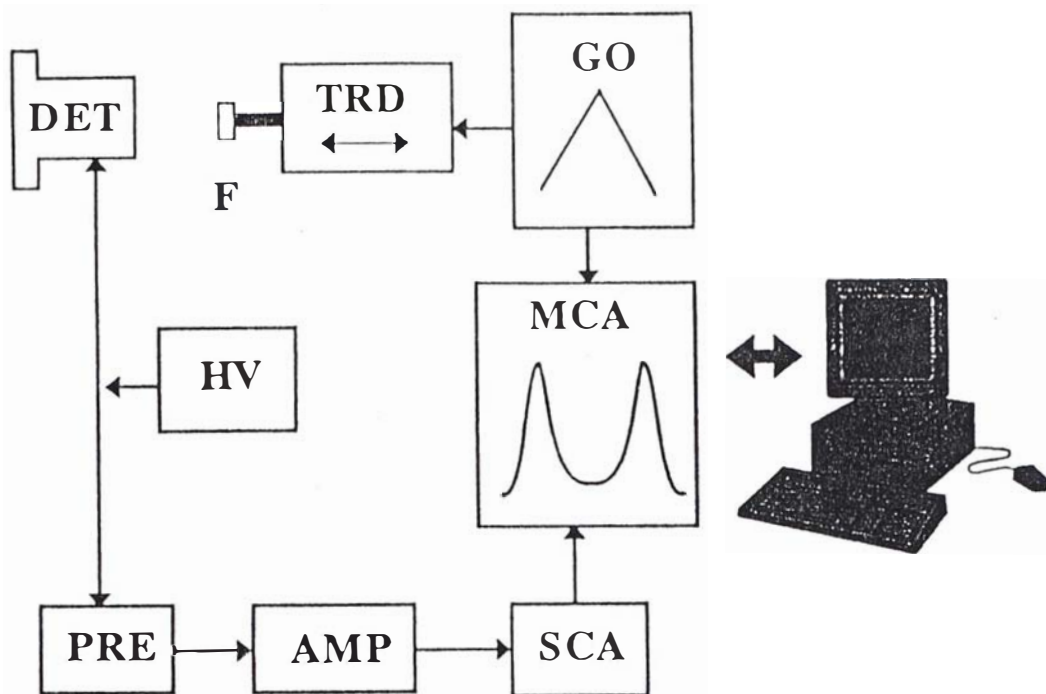


Figura 2.7 Diagrama esquemático de un equipo CEMS^[3].

La fuente de rayos γ ($\text{Ca}^{119\text{m}}\text{SnO}_3$) conectada a un vibrador que cubre un rango de aproximadamente ± 4 mm/s provee la energía necesaria de excitación nuclear debido al corrimiento Doppler. Este corrimiento viene dado por la siguiente ecuación:

$$\varepsilon = \left(\frac{v}{c} \right) E_\gamma \quad (2.13)$$

donde v es la velocidad de la fuente relativo a la muestra y c es la rapidez de la luz ; E_γ es la energía del fotón γ (Para el ^{119}Sn es igual a 23,875 KeV).

La escala de velocidad fue calibrada usando una fuente de $^{57}\text{CoRh}$ y Fe natural (α - Fe) como absorbente. La cámara de aluminio contiene vapor de acetona químicamente pura (9 mbar) el cual actúa como multiplicador de electrones, tal como se muestra en la Fig. 2.8. El detector es un condensador de placas paralelas, cuyo cátodo es la muestra en estudio. El ánodo está formado por una película de grafito conductora y transparente a los rayos γ ^[33], y se encuentra sometido a un alto voltaje (550 V). Luego de incidir los rayos γ sobre la muestra,

los núcleos excitados decaen, emitiendo radiaciones (rayos x, rayos γ , electrones de conversión y Auger). Los electrones al emerger a la superficie se encuentran frente a un campo eléctrico del orden de 500V/mm siendo acelerados hacia el ánodo (placa positiva del condensador) produciéndose pulsos eléctricos cuando llegan al ánodo.

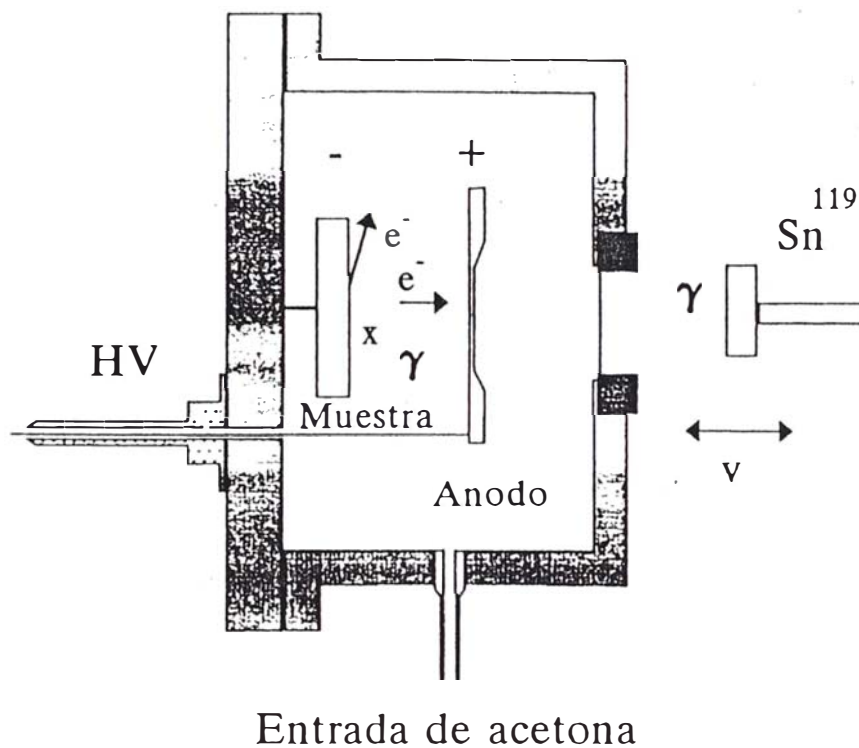


Figura 2.8 Esquema de la cámara del detector CEMS que usa vapor de acetona como multiplicador de electrones^[3].

2.2.2 DIFRACCION DE RAYOS X

La técnica de difracción de rayos X nos proporciona información acerca de la estructura, tamaño de grano y dirección de crecimiento preferencial de los cristales.

La Ley de Bragg nos da la relación entre el ángulo θ , de los rayos X difractados y la distancia entre los planos atómicos, d , (Fig. 2.9)^[34]:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad n = 1, 2, 3, \dots \quad (2.14)$$

donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente. Esta relación es muy importante ya que nos permite determinar las posiciones de los picos de difracción de nuestras películas y luego por comparación con los datos obtenidos en PDF (Powder Diffraction Files)^[40] podemos determinar las fases presentes en nuestras películas.

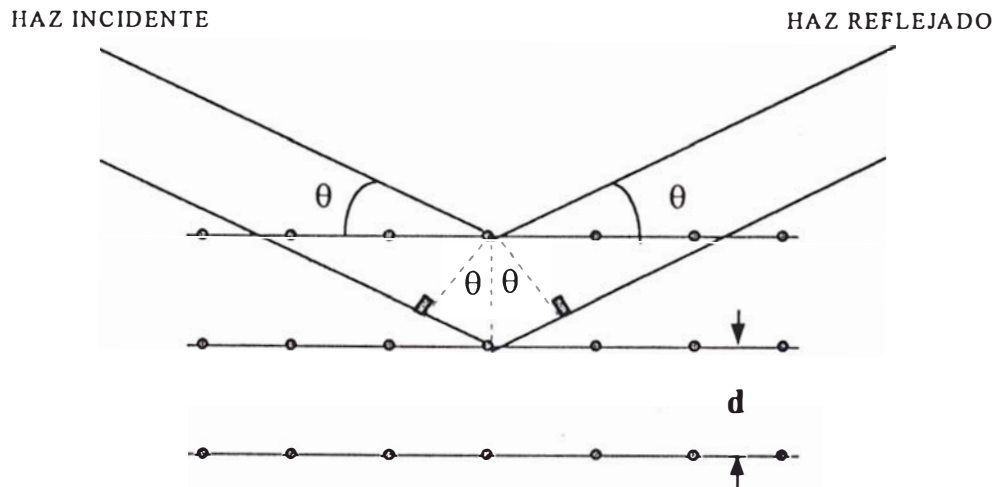


Figura 2.9 Geometría para la difracción de rayos X.

También, del difractograma de rayos X se puede determinar el tamaño de los cristales (t) a partir de la siguiente relación^[34]:

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos \theta} \quad (2.15)$$

donde B es el ancho del pico de difracción expresado en radianes a la mitad de intensidad de la misma.

Los parámetros de estructura cristalina se obtienen del análisis de los picos de difracción. Si la intensidad de los picos de difracción difieren de los de una muestra en polvo, esto nos indica que en nuestras películas delgadas hay direcciones de crecimiento preferencial.

El equipo de difracción de rayos X (Fig. 2.10), usado es un difractómetro Siemens D5000 operada con radiación $\text{CuK}\alpha$, es decir una radiación producida en la transición electrónica $2p \rightarrow 1s$ del cobre, que tiene una longitud de onda de $1,5406 \text{ \AA}$.

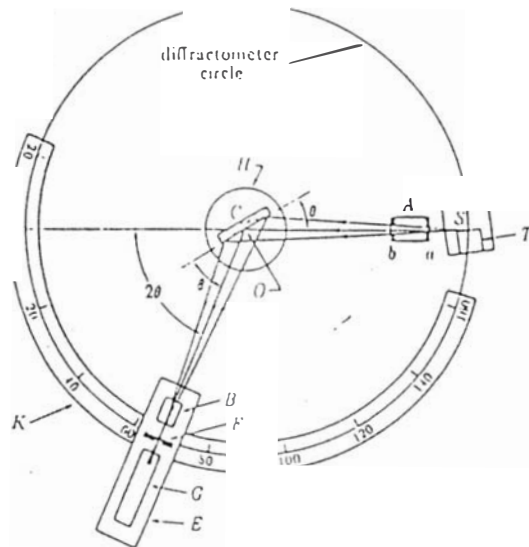


Figura 2.10 Diagrama esquemático de un difractómetro de rayos X^[34].

2.2.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA (AFM)

Esta técnica de análisis superficial nos permitió observar la morfología de la superficie de las películas delgadas obtenidas a diferentes grados de dopaje. La posibilidad de resolver las superficies a escala atómica fue alcanzada en 1982, cuando Binnig inventó el microscopio de efecto túnel (STM). Este microscopio se basa en la corriente túnel que existe entre la punta de prueba y la muestra, por lo que se limita únicamente a materiales conductores^[35]. Para vencer esta limitación Binnig en 1986 inventó el microscopio de fuerza atómica (AFM).

Las imágenes de AFM son obtenidas al mantener constante la fuerza ejercida sobre una viga flexible de punta aguda creada por la proximidad de ésta a la superficie de la muestra. Esta fuerza se mantiene constante con un mecanismo de retroalimentación (Fig. 2.11).

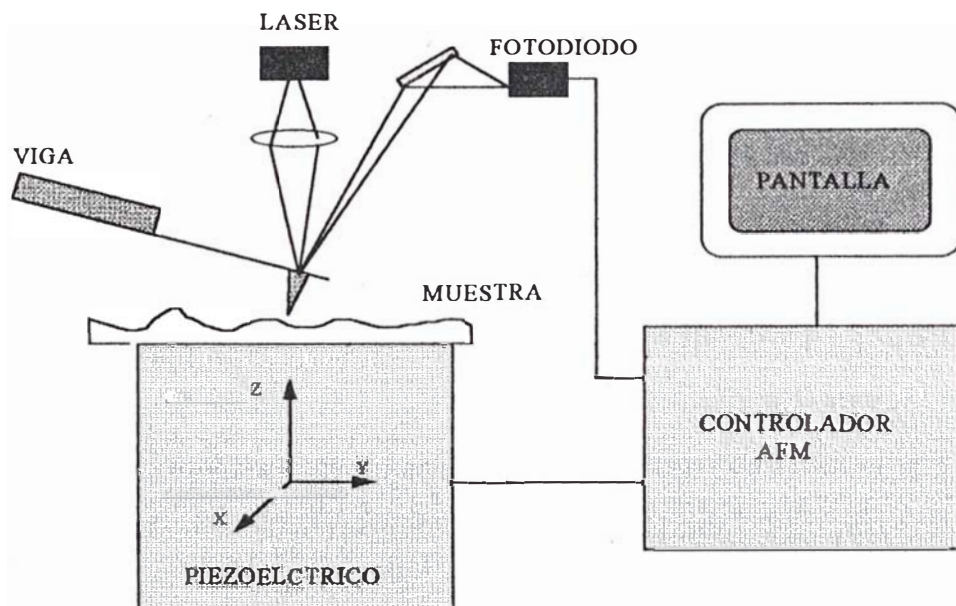


Figura 2.11 Figura esquemática de un microscopio de fuerza atómica.

La viga de soporte al barrer con la punta la superficie, refleja el haz de láser, que incide sobre un sensor de posición, el cual conectado a un sistema de retroalimentación regula el cristal piezoeléctrico manteniendo de esta manera la fuerza atómica constante y tomando la distancia z a la cual ocurre. Los valores a los que se logra esta condición se almacenan, construyéndose de esta manera la topografía de la superficie del material.

2.2.4 ESPECTROSCOPIA VISIBLE

Esta técnica nos permitió medir la transmitancia, el índice de refracción y el espesor de las películas.

En el estudio de las propiedades de las películas delgadas una adecuada medición del índice de refracción y el espesor de las películas es muy importante ya que muchas de sus propiedades son dependientes de estas. El método usado en este trabajo para la medición del índice de refracción y el espesor de las películas es el de interferencia en el rango visible (350-850 nm).

Espectrofotómetro

El espectrofotómetro, con el que se realizaron las medidas de transmitancia óptica es marca Optometrics Corporation, modelo RS-325 (Rango 325 -800 nm).

En este equipo, una radiación policromática producida por una lámpara halógena de tungsteno de 200 W es focalizada por una lente de cuarzo hacia la rendija de un monocromador. Esta radiación luego se refleja por un espejo plano de difracción hacia un espejo esférico, en donde se colima y se dirige hacia la rejilla, tal como se muestra en la Fig. 2.12. La radiación policromática es difractada en la rejilla, dispersándola en sus componentes espectrales y dirigida nuevamente hacia el espejo esférico. Una porción del espectro es focalizada hacia la rendija de salida por el espejo esférico. La longitud de onda de la radiación

monocromática que sale por la rendija de salida es dependiente de la posición angular de la rejilla, cuyo mecanismo es manejado por un motor a paso que rota la rejilla de tal modo que las longitudes de onda discretas son secuencialmente focalizadas hacia la rendija de salida.

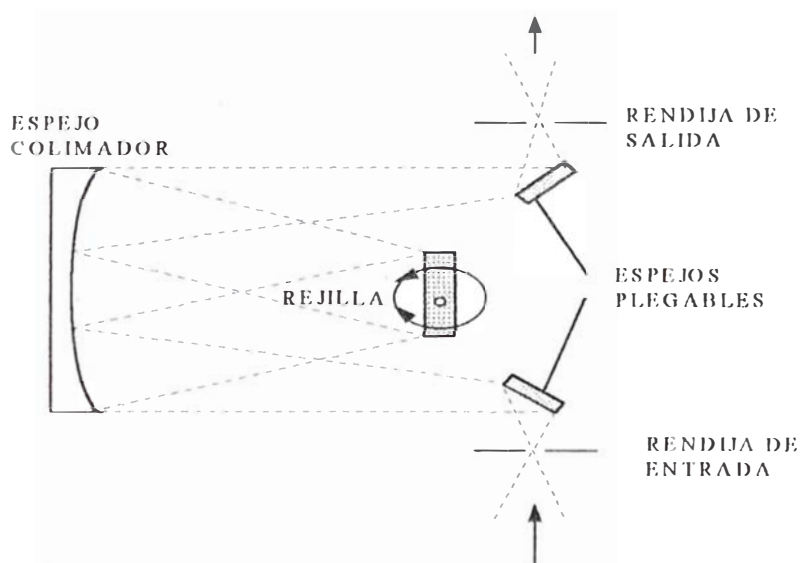


Figura 2.12 Esquema de un monocromador.

De aquí, la radiación monocromática pasa a través de la apertura variable, ingresa al compartimiento de la muestra y es focalizada en el centro de la celda contenedora por una lente de cuarzo. Una segunda lente focaliza la radiación en el detector que luego es almacenado en el computador. Un arreglo esquemático se muestra en la Fig. 2.13.

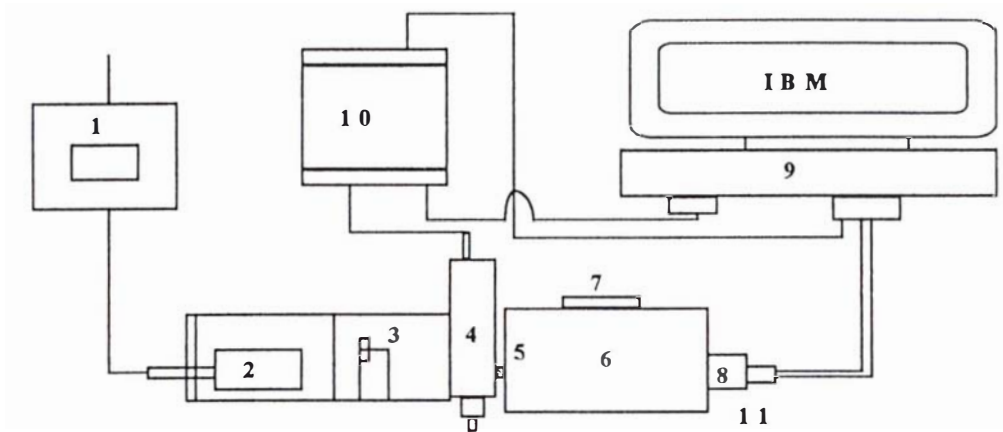


Figura 2.13 Figura esquemática de un espectrofotómetro.

- 1.- Alimentación de la lámpara
- 2.- Lámpara
- 3.- Rendija de entrada al monocromador
- 4.- Monocromador
- 5.- Apertura variable
- 6.- Compartimiento de la muestra
- 7.- Detector
- 8.- Detector
- 9.- Computadora
- 10.- Controlador del motor a pasos
- 11.- Módulo del detector

Un espectro característico obtenido por este equipo, se muestra en la Fig. 2.14. Allí se pueden observar dos zonas importantes:

Zona I.- Caracterizada por una alta absorción, λ : (350-400 nm)

Zona II.- Caracterizada por una alta transmitancia, λ : (400-800 nm)

La información de la zona I, nos permite hallar el coeficiente de absorción α , y de aquí hallar la separación vertical entre la banda de valencia y la banda de conducción, tal como ha sido mostrado por E. Montoya^[9].

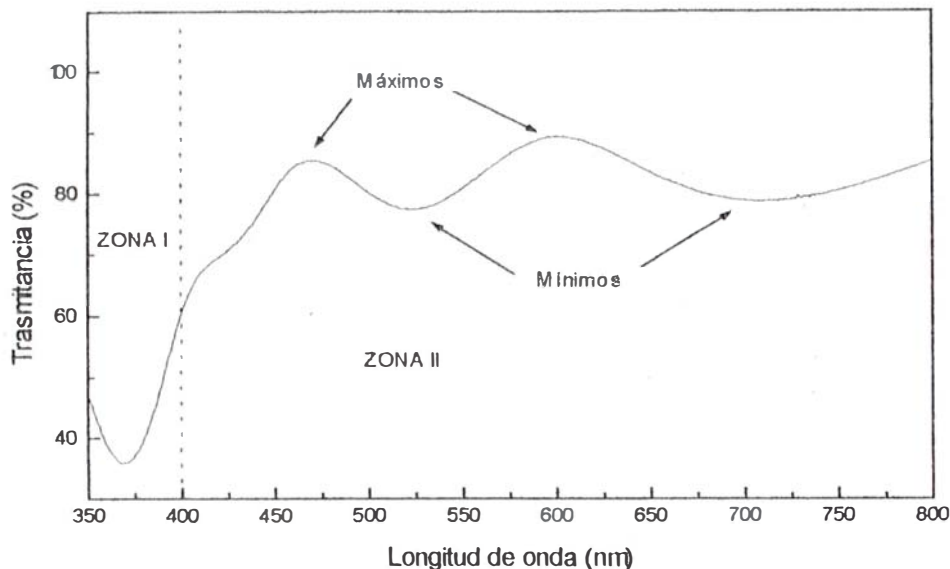


Figura 2.14 Espectro de trasmittancia característico para una película delgada.

La zona II, con la ayuda de las ecuaciones de Fresnel nos permiten hallar el grosor de las películas, por lo que haremos un análisis del espectro en esta zona.

La trasmittancia óptica, T , considerándose el índice de refracción del aire igual a uno, esta dada por la siguiente ecuación^[36,37]:

$$T = \frac{8n_o(n^2 + k^2)}{E \cosh(\alpha d) + F \sinh(\alpha d) - G \cos(\alpha' d) - H \sin(\alpha' d)} \quad (2.16)$$

donde:

$$E = (n^2 + k^2 + 1)(n^2 + k^2 + n_o^2) + 4n^2 n_o \quad (2.17)$$

$$F = 2n \left[n_o (n^2 + k^2 + 1) + (n^2 + k^2 + n_o^2) \right] \quad (2.18)$$

$$G = (n^2 + k^2 - 1)(n^2 + k^2 - n_o^2) - 4k^2 n_o \quad (2.19)$$

$$H = 2k \left[n_o (n^2 + k^2 - 1) + (n^2 + k^2 - n_o^2) \right] \quad (2.20)$$

$$\alpha = \frac{4\pi k}{\lambda} \quad (2.21)$$

$$\alpha' = \frac{4\pi n}{\lambda} \quad (2.22)$$

n_o = índice de refracción del substrato,

n = índice de refracción del material que forma la película,

k = coeficiente de extinción del material que forma la película,

d = espesor de la película,

λ = longitud de onda de la radiación incidente.

Debido a la alta transmitancia de la zona II y usando la Ecuación 2.16 podemos hallar el índice de refracción (ver Apéndice I), en forma espectral, en función del índice de refracción del substrato:

$$n = \left\{ \frac{(2 - T_m)n_o + 2n_o(1 - T_m)^{1/2}}{T_m} \right\}^{1/2} \quad (2.13)$$

De la misma forma haciendo un análisis de mínimos y máximos en la zona II y usando la Ecuación 2.13, obtenemos la siguiente expresión para el espesor de la película (ver Apéndice II):

$$d = \frac{\lambda_1 \lambda_2}{2n(\lambda_2 - \lambda_1)} \quad (2.24)$$

donde n es el índice de refracción, λ_1 y λ_2 son las longitudes de onda de dos máximos (o mínimos) adyacentes en el espectro de transmitancia.

2.2.5 EFECTO HALL

La medida de las propiedades eléctricas de las películas, tales como la resistividad (ρ), la densidad de portadores de carga (n) y la movilidad (μ), fueron obtenidas usando el método de van der Paw^[38], técnica basada en el efecto Hall. Este efecto que es una consecuencia de la fuerza de Lorentz establece que si un campo magnético externo es aplicado sobre cargas negativas en movimiento, las cargas serán afectadas por una fuerza perpendicular a la dirección de movimiento y al campo magnético externo aplicado, de la forma:

$$\mathbf{F} = -e(\mathbf{E} + \mathbf{V} \times \mathbf{B}) \quad (2.25)$$

Si la corriente pasa a través de la placa en forma perpendicular al campo aplicado (Fig. 2.15) las cargas negativas tenderán a irse a uno de los bordes y las positivas (huecos) hacia el otro. Debido a que no existe corriente en la dirección Y , las cargas que se almacenan en los bordes en cierto momento crearán un campo eléctrico que ejercerá una fuerza en dirección opuesta a la que genera el campo magnético, llegándose por lo tanto a un estado de equilibrio. De esta condición obtenemos:

$$E_y = -\frac{j_x B_z}{ne} \quad (2.26)$$

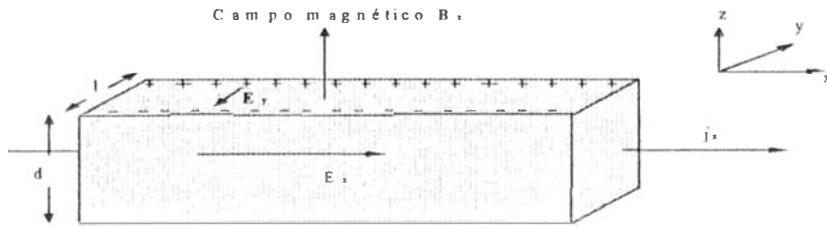


Figura 2.15 Muestra el efecto Hall en un conductor.

El método de van der Paw considera que si tenemos una muestra del tipo mostrada en la Fig. 2.16, la resistividad de esta, en ausencia de campo magnético esta dado por:

$$\rho = \frac{\pi d}{2 \ln 2} \left(\frac{V_{DC}}{I_{AB}} + \frac{V_{AD}}{I_{BC}} \right) f \quad (2.27)$$

donde:

V_{ij} = Voltaje entre i y j.

I_{ij} = Corriente entre i y j.

f = factor geométrico ≤ 1 .

d = grosor de la película.

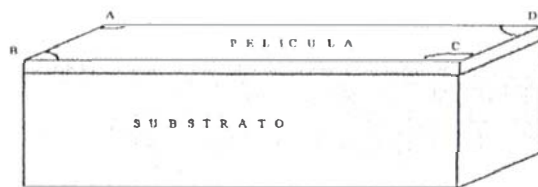


Fig. 2.16 Forma de la muestra usada para las mediciones por efecto Hall.

Después de la aplicación de un campo magnético al plano de la película y manteniendo la corriente constante entre los puntos A y C (Fig. 2.16), podemos graficar V_{BD} versus el campo magnético aplicado, B, y de aquí mediante la Ecuación 2.28 podemos determinar la constante de Hall, R_{Hf} .

$$\Delta V_{BD} = \left(\frac{R_H I_{AC}}{d} \right) \Delta B \quad (2.28)$$

De aquí el número de portadores queda expresado de la forma:

$$n = -\frac{1}{eR_H} \quad (2.29)$$

donde:

e : es la carga del electrón.

Debido a que el SnO_2 , es un semiconductor de tipo $n^{[13]}$, la movilidad (μ), queda expresada de la siguiente forma:

$$\mu = \frac{1}{\rho n e} \quad (2.30)$$

Un arreglo esquemático del equipo usado para la determinación de las propiedades eléctricas por efecto Hall, se muestra en la Fig. 2.17.

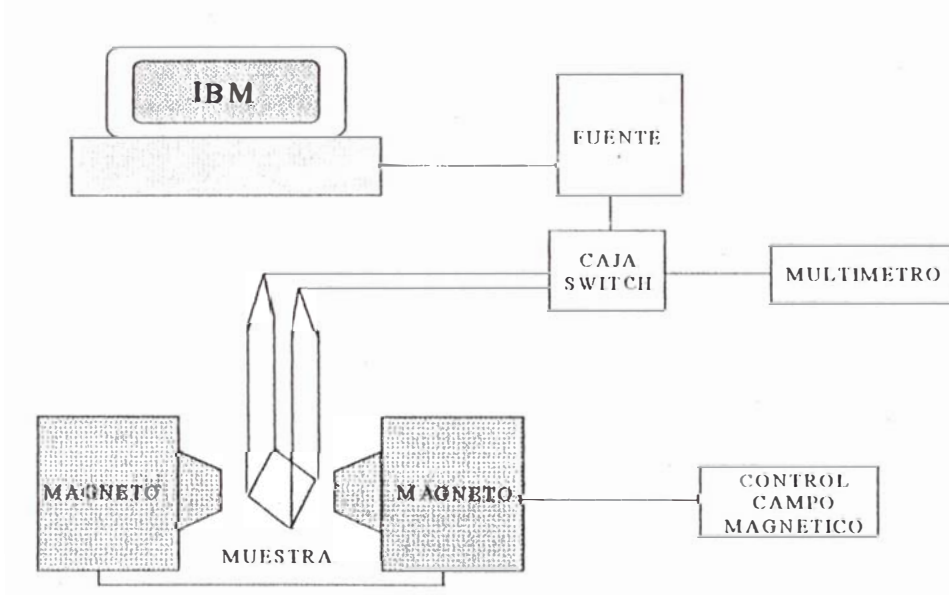


Figura 2.17 esquema del equipo usado para las mediciones por efecto Hall.

donde:

Fuente: Proporciona una intensidad de corriente estable.

Caja Switch: Permite establecer la corriente entre dos puntos cualesquiera de la muestra, así como medir el voltaje entre los otros dos.

Multímetro: Proporciona los valores de corriente y voltaje (FLUKE, 8840 A).

Magnetos: Proporciona el campo magnético (Varian Associates, mod 3603).

3. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Los resultados experimentales serán agrupados en dos grupos, el primero nos indicará la forma como fueron obtenidas las películas delgadas de $\text{SnO}_2\text{:F}$ y el segundo mostrará los resultados obtenidos de la caracterización, tanto a nivel estructural, morfológica, óptica como eléctrica .

3.1 CONDICIONES DE FABRICACION

Las películas fueron obtenidas por el método de rociado pirolítico descrito en la sección 2.1. Las soluciones usadas fueron hechas de $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ disuelta en etanol absoluto (0,4 M), agregándose a esta diferentes volúmenes de NH_4F disuelta en agua destilada (5,0 M) para obtener diferentes concentraciones de dopaje. Se tomó 100 mL de SnCl_4 (0,4 M), luego se agregó 0, 2,5, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 mL de NH_4F (5,0 M) para obtener los dopajes ($\text{SnO}_2\text{:F}$) de 0, 5, 9, 17, 23, 28, 33, y 38 % en peso del flúor en la solución. Esta mezcla se diluyó, agregando etanol hasta tener un volumen de 200 mL. Del trabajo realizado previamente por E. Montoya^[9] se establece que la concentración de F en la solución está en proporción directa a la concentración de F en la película por lo que para facilidad de lenguaje en adelante el grado de dopaje se refiere a la concentración de F en la solución. Se ha observado que la concentración óptima para obtener películas delgadas de SnO_2 de baja resistividad^[1] es 0,2 M.

Los substratos utilizados fueron láminas de vidrio de 2,5 cm x 7,5 cm, a las que se sometió al siguiente proceso de limpieza :

- 1) Se sumergió el substrato en una solución acuosa diluida de HCl al 20% por 5 minutos.
- 2) Se enjuagó el substrato con agua destilada.
- 3) Se colocó el substrato en un horno para el proceso de secado.

Con respecto a los parámetros de fabricación de las películas, éstas se fijaron tomando como referencia los trabajos hechos en este tema por A.Gutarra^[1] y E.Montoya^[9]; se variaron aquellos parámetros hasta obtener películas delgadas con una buena transmitancia y alta conductividad. Estos parámetros se mantuvieron constantes durante la obtención de todas las películas delgadas obtenidas en este trabajo y fueron los siguientes:

a) Temperatura del substrato:

La temperatura del substrato sobre las que se hizo el rociado pirolítico fue de 350 ± 5 °C.

b) Tiempo de rociado:

El tiempo de rociado fue de 8 minutos. La frecuencia de las oscilaciones fue de 0,1 Hertz.

c) Presión y flujo del aire:

La presión del aire que ingresó a la cámara fue de 2 Kg/cm² y el flujo fue de 8 L/min.

d) Posición de la tobera:

La distancia de la tobera al substrato se fijó en 1 cm.

3.2 CARACTERIZACION FISICA

3.2.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELECTRONES DE CONVERSION (CEMS):

Los espectros fueron tomados a temperatura ambiente, usando como fuente una matriz de Ca^{119m}SnO₃, la velocidad del equipo fue calibrada con una fuente de ⁵⁷CoRh usándose como absorbente una lámina de α-Fe.

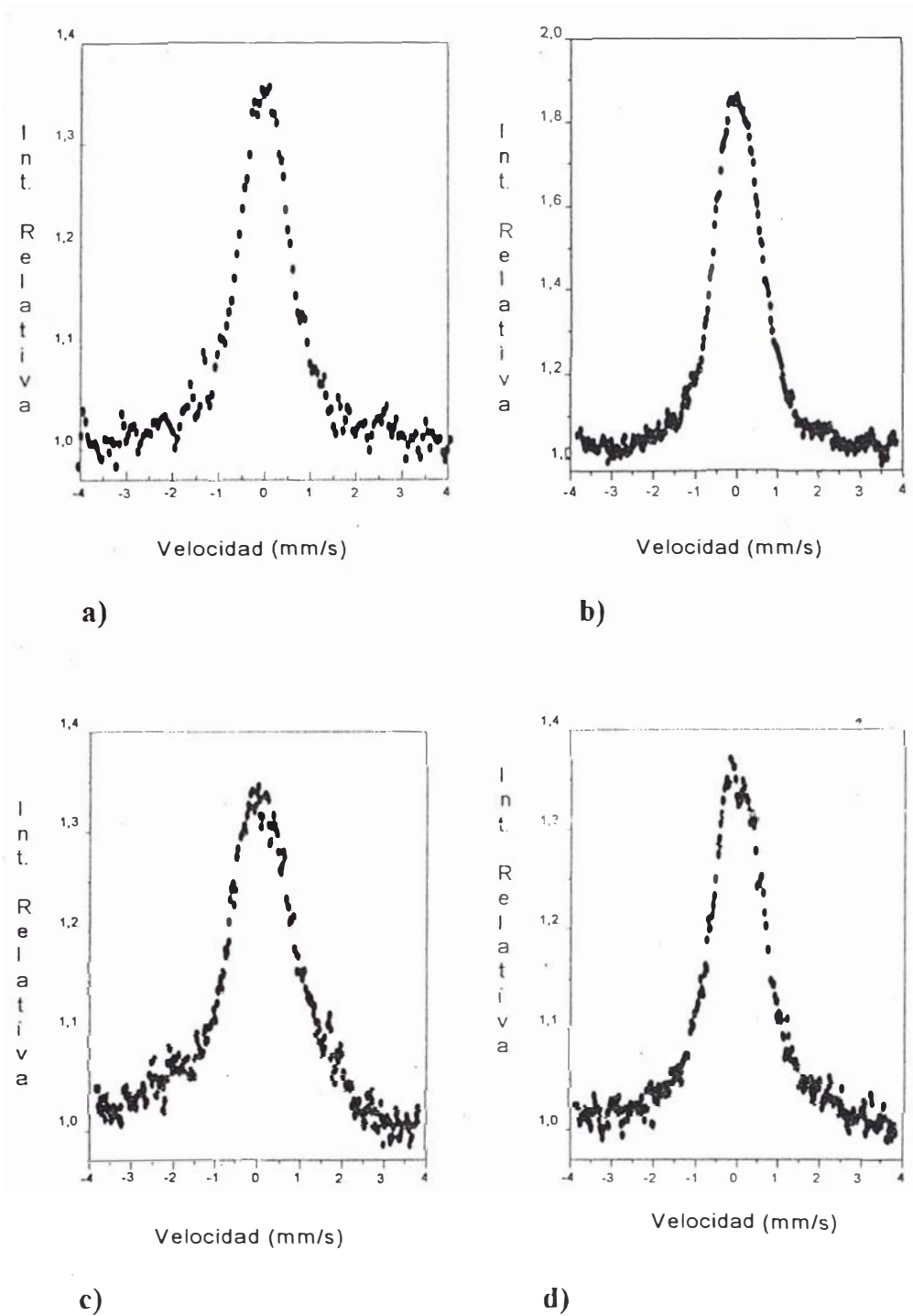


Figura 3.1 Espectros CEMS de películas delgadas de $\text{SnO}_2\text{:F}$, preparadas a 350°C , con diferentes grados de dopaje. a) 0 % ; b) 5 %; c) 23% y d) 38 % en peso de F.

La Fig. 3.1 muestra los espectros CEMS obtenidos de películas de SnO₂:F preparadas a 350°C, a medida que se incrementa el grado de dopaje en estas.

Para obtener los parámetros hiperfinos de estos espectros se usó un programa de ajuste por mínimos cuadrados^[3]. Los valores obtenidos con este programa de ajuste se dan en la Tabla 3.1 y se pueden observar en la Fig. 3.2.

Al comparar los resultados obtenidos en la Tabla 3.1 con trabajos realizados anteriormente en este tema^[3,13], pudimos establecer que las películas obtenidas en este trabajo presentan únicamente la fase SnO₂. Es importante considerar también que debido a que la estadística de conteaje fue del orden de 5000 cuentas, fases del estaño que están en proporción muy pequeña con respecto al SnO₂ no se han podido observar.

A medida que el dopaje se incrementa se puede observar:

1) El corrimiento isomérico (δ), Fig. 3.2, se incrementa hasta aproximadamente 20% para luego disminuir para mayores grados de dopaje.

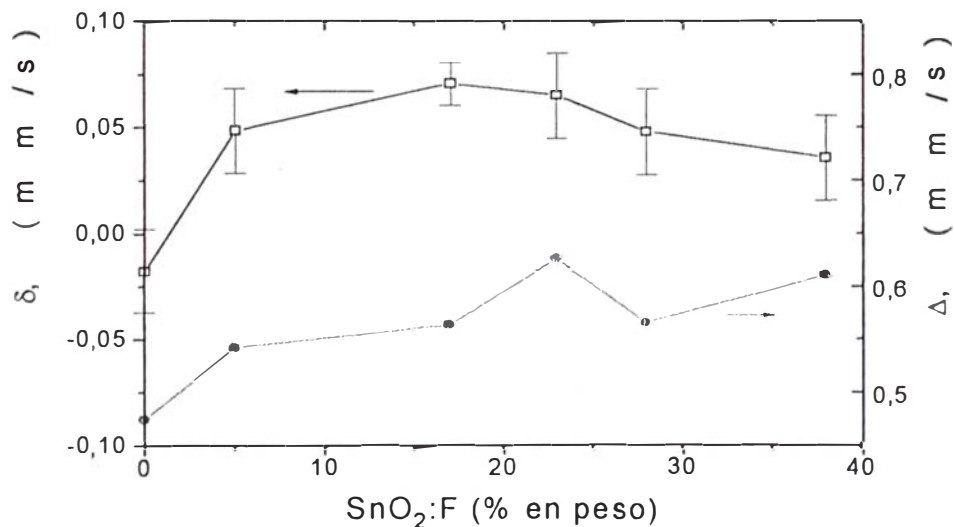


Figura 3.2 Los parámetros hiperfinos de películas delgadas de SnO₂:F como el Corrimiento Isomérico (δ) y el Desdoblamiento Cuadrupolar (Δ) en función del dopaje.

2) El desdoblamiento cuadrupolar (Δ), Fig. 3.2, se incrementa hasta aproximadamente 20% y luego Δ es aproximadamente 0,6 mm/s para mayores grados de dopaje.

Tabla 3.1

Parámetros hiperfinos de los espectros CEMS, de las películas delgadas de SnO₂:F, obtenidas por el método de rociado pirolítico a una temperatura de rociado de 350°C.

F/(F+Sn) % en peso	Corrimiento Isomérico, δ . (mm/s)	Desdoblamiento Cuadrupolar, Δ . (mm/s)	Ancho de línea, Γ . (mm/s)
0	-0,02 \pm 0,02	0,48 \pm 0,02	0,93 \pm 0,02
5	0,05 \pm 0,02	0,54 \pm 0,02	0,90 \pm 0,02
17	0,07 \pm 0,01	0,56 \pm 0,01	1,35 \pm 0,01
23	0,07 \pm 0,02	0,63 \pm 0,02	1,47 \pm 0,02
28	0,05 \pm 0,02	0,57 \pm 0,02	0,86 \pm 0,02
38	0,04 \pm 0,02	0,61 \pm 0,02	1,07 \pm 0,02

3.2.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

Los espectros de difracción de rayos X, fueron obtenidos usando un difractómetro Siemens D5000 operado a 45 kV usando una radiación CuK _{α} con una longitud de onda de 1,5406 Å. La Fig. 3.3 muestra los difractogramas de las películas delgadas de SnO₂:F con diferentes grados de dopaje.

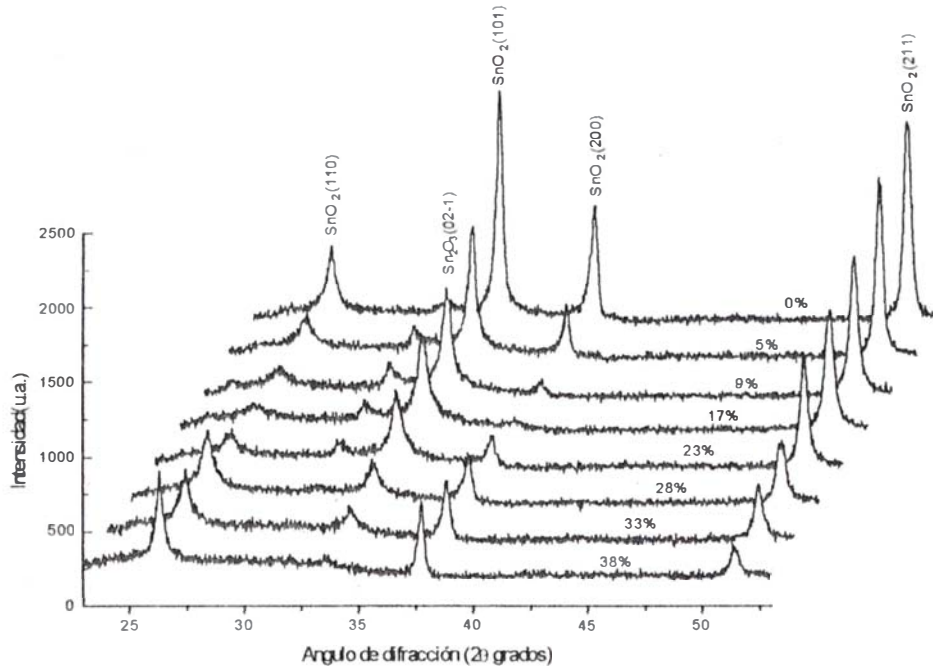


Figura 3.3 Difractogramas de rayos X de películas delgadas de SnO₂:F, obtenidas a 350°C con diferentes grados de dopaje.

La identificación de los picos fueron obtenidas al compararlos con los patrones de compuestos estaño-oxígeno de la JCPDS^[40]. De la Tabla 3.2 y la Fig. 3.3 se puede observar que las direcciones de crecimiento de las películas cambian a medida que se incrementa el grado de dopaje. Las películas sin dopaje presentan crecimiento preferencial en el plano (101). A medida que se incrementa el dopaje, tenemos que de 5 a 28% de dopaje la dirección de crecimiento preferencial cambia al plano (211). Por último a 33 y 38 % la dirección de crecimiento preferencial es el plano (200) y (110) respectivamente. Además se observa una disminución en la intensidad de los picos de difracción a medida que se incrementa la concentración de F en la solución.

Tabla 3.2

Intensidades relativas de los picos de difracción de rayos X, para las diferentes orientaciones de los cristales de SnO₂:F con diferentes concentraciones de dopaje.

SnO ₂ :F (% en peso)	ORIENTACION			
	(110)	(101)	(200)	(211)
0	29	100	51	90
5	20	68	26	100
9	14	70	11	100
17	13	64	9	100
23	21	57	25	100
28	94	54	80	100
33	93	41	100	94
38	100	12	83	36
POLVO	100	80	25	65

También del análisis de los espectros de difracción se ha podido observar la presencia de un pico a $2\theta \approx 31,5^\circ$ en el rango de dopaje de 0-23% que está asociada probablemente a la fase Sn₂O₃ tal como ha sido reportado por M. Soares^[41] en películas de SnO₂ obtenidas por Sputtering.

De los difractogramas de rayos X y usando la Ecuación 2.15 podemos ver como cambia el tamaño de grano a medida que se incrementa el dopaje (Apéndice III) tal como se muestra en la Fig. 3.4. De allí podemos observar que el tamaño de los cristales decrece para concentraciones de dopaje mayores al 5 % en peso de F en la solución.

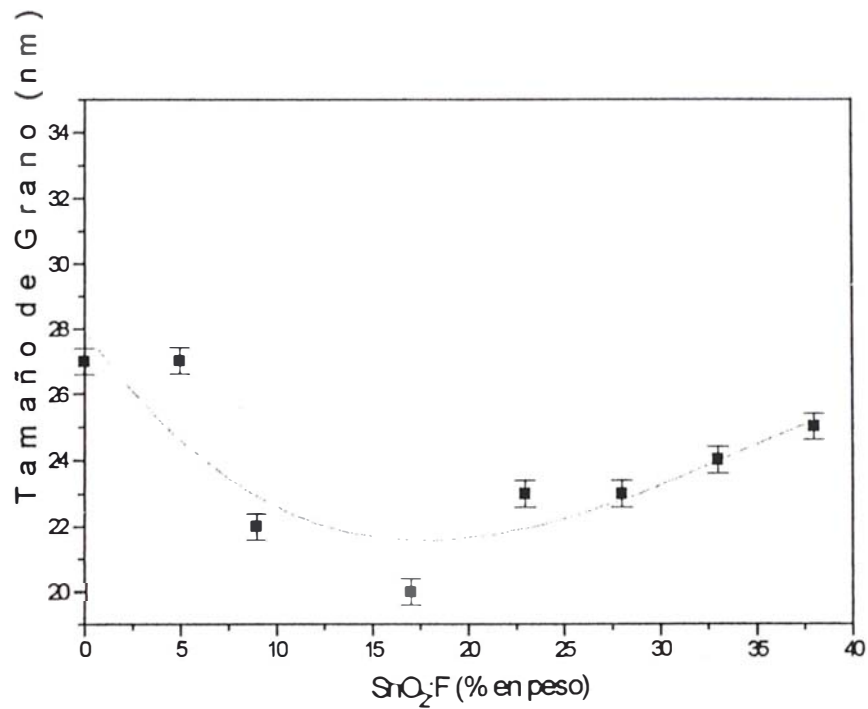


Figura 3.4 Dependencia del tamaño de grano a medida que se incrementa el dopaje en las películas de SnO₂:F.

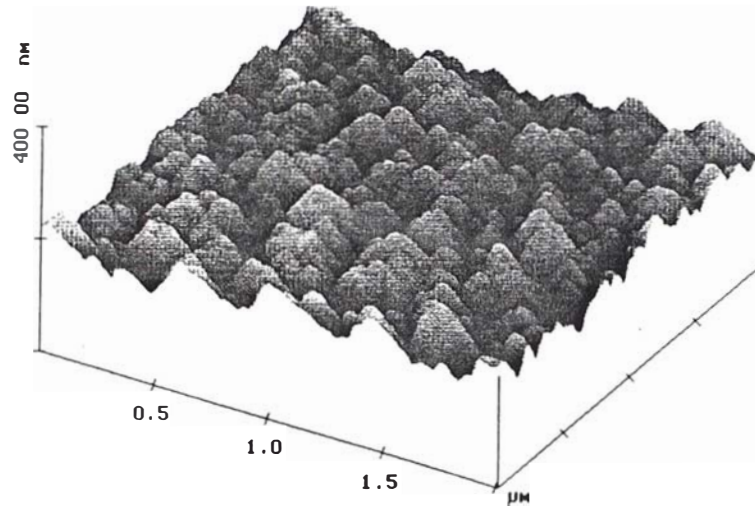
De los difractogramas de rayos X, mostrados en la Fig. 3.3 también podemos observar que las posiciones de los picos de difracción para las películas delgadas de SnO₂:F se mueven ligeramente a un ángulo más pequeño con respecto a la película no dopada (0%), este corrimiento es de aproximadamente 0,2°, esto significa que la distancia promedio entre los átomos de las películas delgadas de SnO₂:F dopadas es más grande que en las no dopadas.

3.2.3 MICROSCOPIA DE FUERZA ATOMICA

La topografía de las muestras fueron obtenidas con un microscopio de fuerza atómica NanoScope III. Las microfotografías de las películas delgadas de

$\text{SnO}_2:\text{F}$ sugieren que la medida de los conglomerados de granos decrece a medida que se incrementa el dopaje, tal como se muestra en la Fig. 3.5.

a)



b)

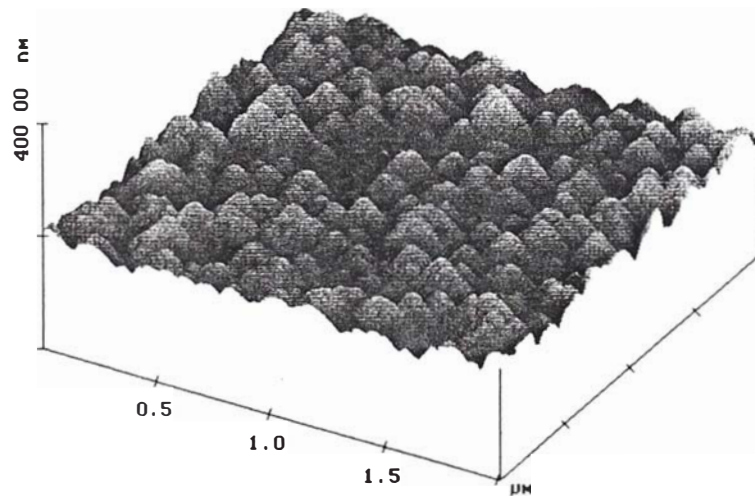


Figura 3.5 Micrografía AFM de una muestra de SnO_2 a) sin dopar y b) con un dopaje de 23% en peso de Flúor.

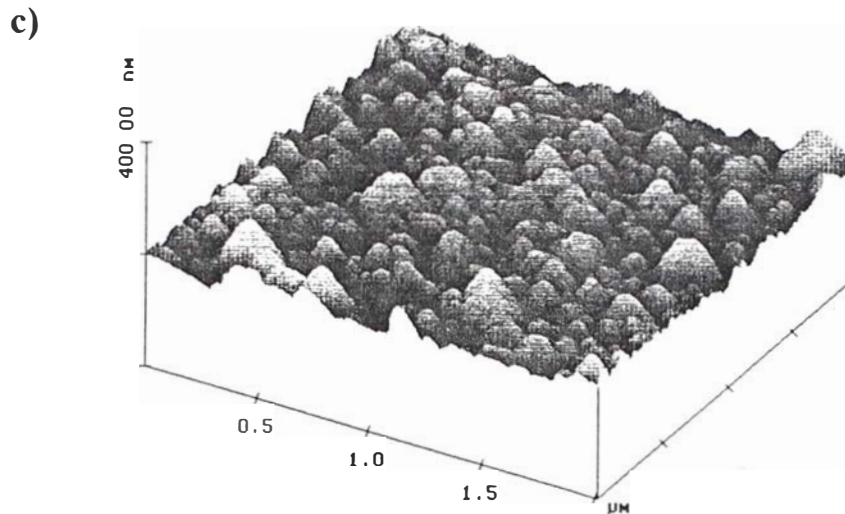


Figura 3.5 Micrografía AFM de una muestra de SnO₂ c) con un dopaje de 38% en peso de Flúor.

Tabla 3.3 Rugosidad de las películas delgadas de SnO₂:F obtenidas de la micrografía AFM.

SnO ₂ :F (% en peso)	Rugosidad
0	14,5
23	13,5
28	11,8

La disminución de rugosidad mostrada en la Tabla 3.3 nos indica que las superficie de las películas se hacen mas uniformes a medida que se incrementa el grado de dopaje de Flúor.

3.2.4 ESPECTROSCOPIA VISIBLE

El estudio de las propiedades ópticas estuvo básicamente orientado al análisis de los espectros de trasmittancia obtenidos. Los espectros de trasmittancia tomados en el rango visible (400-800 nm) para diferentes dopajes como 0, 5, 9, 17, 23, 28 y 33 % en peso respectivamente, se muestran en la Fig. 3.6.

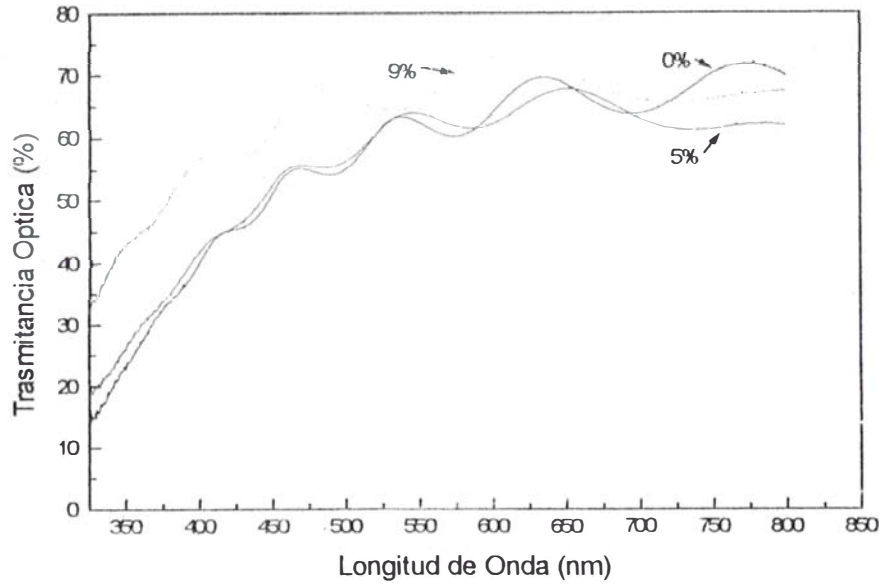


Figura 3.6a Transmitancia óptica para películas delgadas de SnO₂:F al 0, 5 y 9 % en peso de Flúor respectivamente.

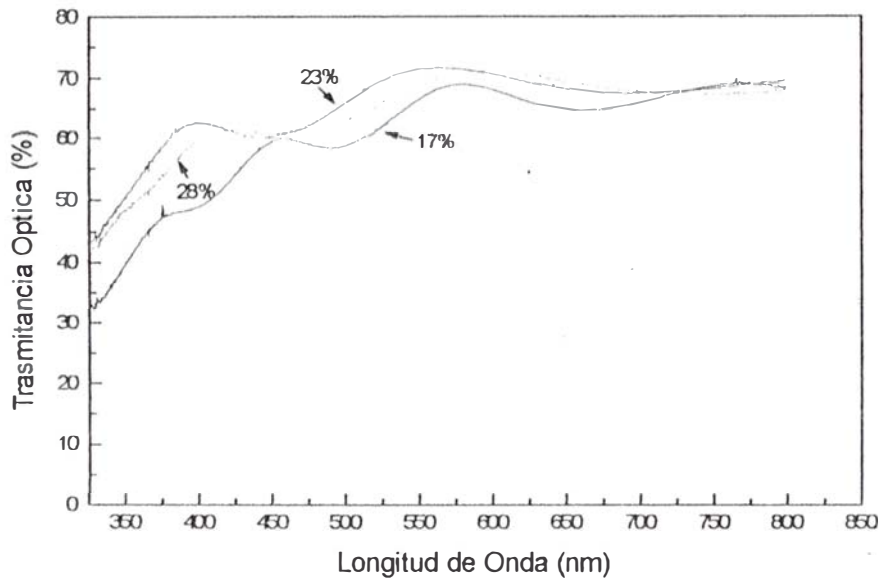


Figura 3.6b Transmittancia óptica para películas delgadas de SnO₂:F al 17, 23 y 28 % en peso de Flúor respectivamente.

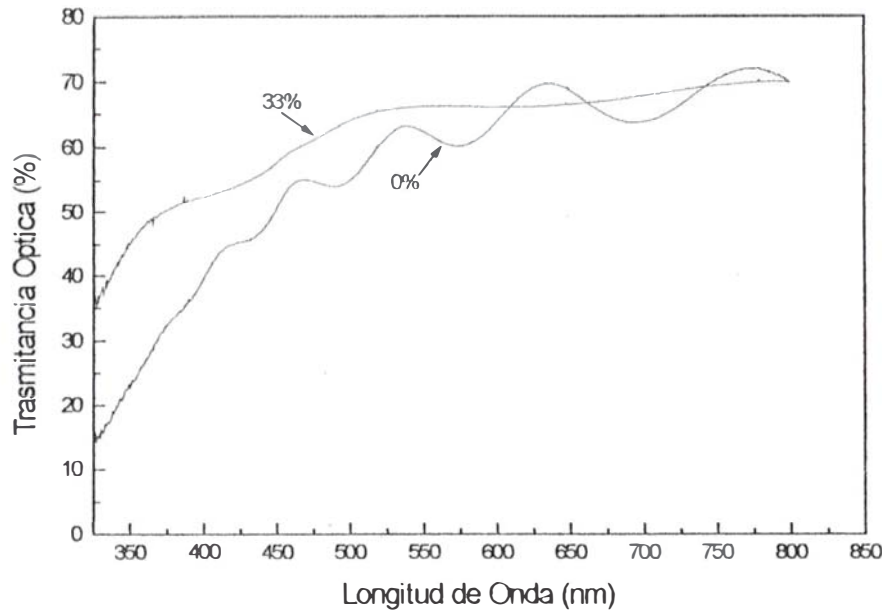


Figura 3.6c Trasmittancia óptica para películas delgadas de SnO₂:F al 0 y 33 % en peso de Flúor respectivamente.

De la Fig. 3.6a se puede observar que la película delgada sin dopaje posee una trasmittancia de 63%. Al incrementarse el dopaje hasta 28% en peso de Flúor se observa un incremento gradual en la trasmittancia hasta 70%. Por último para películas delgadas dopadas al 33% en peso de Flúor, la trasmittancia decae al 66% aproximadamente tal como muestran las Figuras 3.6b y 3.6c. Los valores de trasmittancia se tomaron a 550 nm.

Del análisis de los espectros de trasmittancia de la Fig. 3.6 y con la ayuda de la Ecuación 2.24, podemos hallar el espesor de las películas, tal como se muestra en la Fig. 3.7. Adicionalmente, debido a que el tiempo de deposición de las películas fue de 8 minutos, podemos conocer la velocidad de crecimiento de las películas.

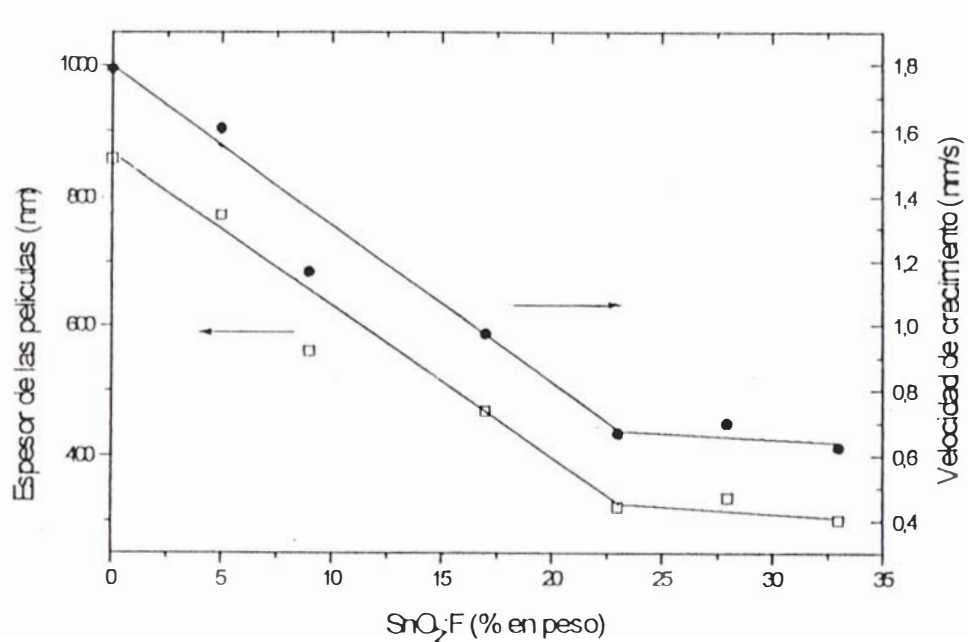


Figura 3.7 Dependencia del espesor y velocidad de crecimiento de las películas delgadas a medida que se incrementa el dopaje, manteniendo constante el tiempo de deposición.

De la Fig. 3.7 se observa que el espesor de las películas delgadas de SnO₂:F disminuye con el incremento de dopaje, es decir el dopaje con Flúor retarda el proceso de formación de la película.

3.2.5 EFECTO HALL

La medida de las propiedades eléctricas de las películas, tales como la resistividad (ρ), la movilidad (μ) y la densidad de portadores de carga (n) realizadas a temperatura ambiente, fueron obtenidas usándose el método de van der Paw^[39], para el cual se tomaron muestras de 1x1 cm².

La intensidad del campo magnético perpendicular a la muestra se varió desde 0 a 5 T, con pasos de 0,05 T.

La Fig. 3.8 muestra el comportamiento de la resistividad de las películas delgadas de SnO₂:F, a medida que se incrementa la concentración de Flúor en la solución.

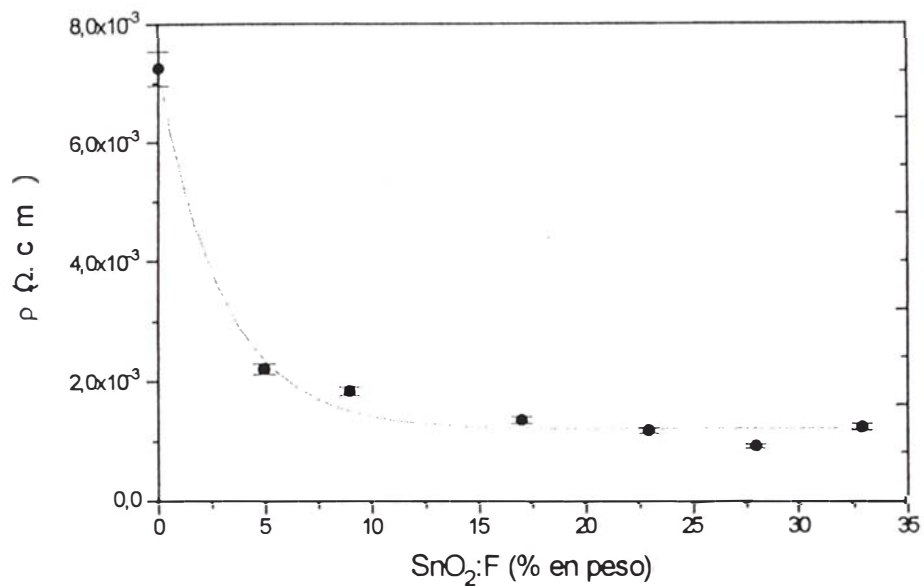


Figura 3.8 Resistividad de las películas delgadas de SnO₂:F como función del dopaje de Flúor.

En la Fig. 3.8 se observa que el dopaje produce una disminución significativa de la resistividad en las películas delgadas de SnO₂:F de $7,2 \times 10^{-3} \Omega.cm$ a $1,1 \times 10^{-3} \Omega.cm$ para dopajes de 0% y mayores al 5% en peso de Flúor, respectivamente.

La Fig. 3.9 muestra el comportamiento del número portadores de carga, a medida que se incrementa el dopaje en las películas.

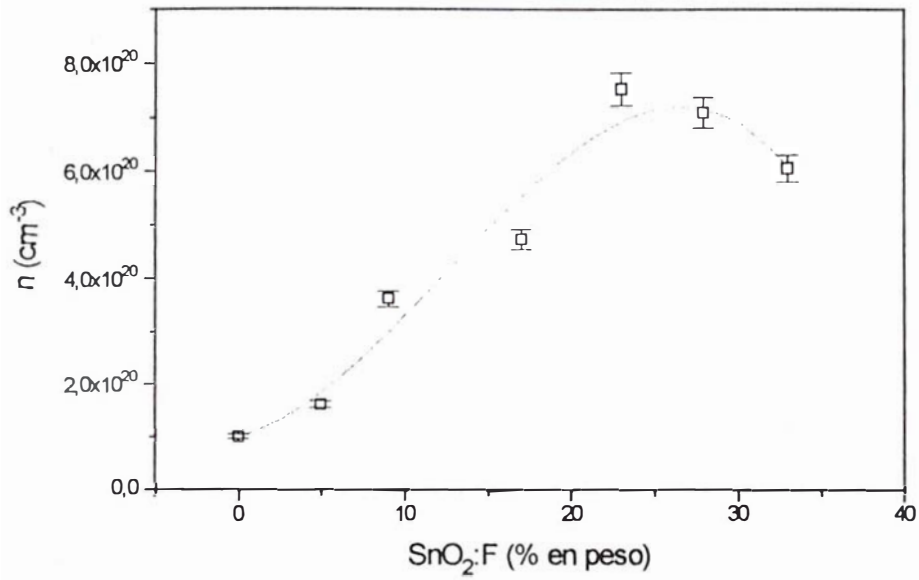


Figura 3.9 Número de portadores de carga en las películas delgadas de SnO₂:F como función del dopaje de Flúor.

De la Fig. 3.9 se observa que el número de portadores en las películas delgadas de SnO₂:F se incrementa desde $1 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ hasta un máximo de $7,5 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ para dopajes de 0 y 23% en peso de Flúor respectivamente.

Para dopajes mayores al 23 % en peso de Flúor se observa una disminución en el número de portadores.

Finalmente, la Fig. 3.10 muestra el comportamiento de la movilidad de los portadores de carga a medida que se incrementa el dopaje. Se observa, que la movilidad en películas delgadas de SnO₂:F se incrementa desde $8,6 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ a $17,5 \text{ cm}^2/\text{V.s}$ para dopajes de 0% y 5% en peso de Flúor, respectivamente. Para dopajes mayores al 5% se observa una disminución de la movilidad a aproximadamente $9,8 \text{ cm}^2/\text{V.s}$.

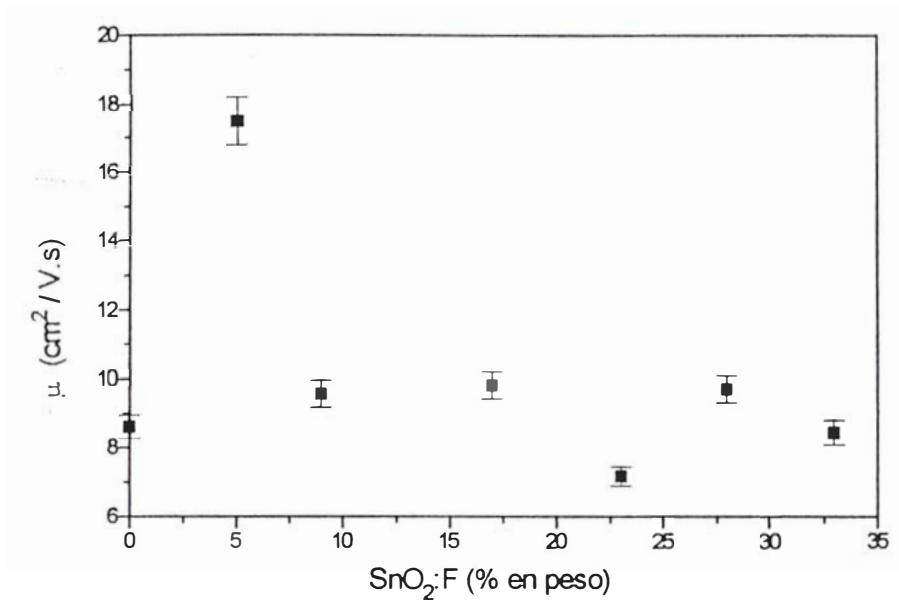


Figura 3.10 Movilidad de los portadores en las películas delgadas de SnO₂:F como función del dopaje de Flúor.

4. DISCUSION

De los resultados obtenidos por CEMS (ver Fig. 3.2) se puede deducir que el óxido de estaño en las películas delgadas lo conforman básicamente estaños del tipo Sn^{+4} . En efecto, hemos obtenido que el corrimiento isomérico (δ) está entre -0,02 y 0,07 mm/s y el desdoblamiento cuadrupolar (Δ) es menor que 0,64 mm/s que según trabajos previos (3,13) y los discutidos en la sección 3.2.1, corresponden a los parámetros hiperfinos del Sn^{+4} . Por otro lado aparentemente el átomo de F en las proporciones utilizadas no forma compuestos con el Sn actuando básicamente como impureza; sin embargo no se descarta la posibilidad de que se formen compuestos en proporciones tales que escapan del límite de detección de la técnica Mössbauer.

El incremento observado en el corrimiento isomérico (ver Fig. 3.2) a medida que se aumenta el dopaje, cuando estos son menores del 20%, puede asociarse al proceso de sustitución de O por F. En este proceso se espera que se libere un electrón hacia la banda de conducción incrementándose el potencial atractivo coulombiano y por lo tanto una expansión de la función de probabilidad de los electrones s. La ligera tendencia decreciente del corrimiento isomérico para porcentajes en peso del fluoruro de amonio en la solución mayores que el 20% (ver Fig. 3.2) puede atribuirse a la presencia de F en las posiciones intersticiales de la red, que debido a su fuerte electronegatividad podría localizar los electrones disminuyendo la densidad de portadores libres y el potencial coulombiano, y con esto la disminución en la densidad de probabilidad de los electrones tipo s en el núcleo. Sin embargo no se descarta la posibilidad de que se esté formando un compuesto de SnF_4 el cual también provocaría una disminución del corrimiento isomérico.

De la Fig. 3.1 se observa que el desdoblamiento cuadrupolar (Δ) se incrementa a medida que aumenta el grado de dopaje (cuando la proporción del fluoruro de amonio en la solución es $< 20\%$); este comportamiento puede estar

correlacionado al decrecimiento del tamaño de grano con el dopaje. Según podemos deducir de las medidas de AFM (ver figura 3.5) y de los picos de difracción (ver figura.3.4), el tamaño de grano disminuye con el dopaje generando una distorsión de la red. La ligera disminución del desdoblamiento cuadrupolar para dopajes mayores al 20% indica una mejora en la cristalinidad. Este resultado es consistente con aquellos obtenidos por J. Solis^[3] en donde se muestra que los parámetros hiperfinos del SnO₂ amorfo (o nanoestructurado) son mayores a los del SnO₂ cristalino.

Los resultados obtenidos en los difractogramas de rayos X (Fig. 3.3) indican la predominancia de la fase SnO₂. Los resultados indican que las películas obtenidas son policristalinas y con una estructura tipo rutilo; el grado de cristalinidad (ver Fig. 3.4) disminuye a medida que se incrementa el dopaje (mientras la concentración sea < 20%). Este efecto se manifiesta por la sistemática disminución de los picos de difracción; para los dopajes mayores al 20% se observa un incremento en la intensidad de los picos (110) y (200) lo que estaría indicando un mejoramiento de la cristalinidad de las películas. Este resultado es consistente con la variación del momento cuadrupolar (ver Fig. 3.2).

Claramente se observa también que la textura del material varía de una manera sistemática con el dopaje, en donde los casos extremos claramente se observan comparando los picos para 0%F con 38%F. Una variación similar en la intensidad de los picos de difracción también fue observada por E. Montoya^[9].

La Fig. 3.7 muestra la variación del espesor y la velocidad de crecimiento de las películas con el incremento del dopaje. En ella se puede observar que ambos disminuyen paulatinamente en la región de 0% - 20%F, para luego permanecer aproximadamente constante para mayores proporciones de F. Este efecto aparentemente estaría implicando un efecto de pasivación del flúor que estaría retardando la cinética de formación del SnO₂. Este efecto sugiere que algún compuesto de Sn-F estaría formándose en la superficie del material, sin embargo no hemos encontrado una evidencia clara de ella por CEMS.

Se conoce que la dirección de crecimiento preferencial varía con la temperatura^[7]; a la luz de nuestros resultados podemos afirmar que éste también puede ser variado, con el dopaje cuando éste se incorpora a niveles particularmente drásticos. Se puede señalar entonces que las orientaciones de crecimiento para las películas de SnO₂:F dependen tanto de la temperatura como del dopaje..

En los difractogramas de rayos X, también se observa un pico en la posición $2\theta = 31,5^\circ$ que indica la presencia de la fase Sn₂O₃. Sin embargo este pico disminuye sistemáticamente con el incremento de flúor, implicando que la presencia del flúor disminuye la posibilidad de formación del Sn₂O₃ (esto es, de la presencia de SnO).

De los resultados mostrados en la Fig. 3.9 podemos señalar que el número de portadores aumenta con el incremento de F. Este incremento se produce hasta aproximadamente 20% en flúor; éste hecho sugiere que el F sustituye al O. Cuando el dopaje es mayor del 20% el número de portadores disminuye, que podría implicar la presencia del F en las posiciones intersticiales. Estos resultados son coherentes con las medidas de la resistividad. De la Fig. 3.8 se puede observar que la resistividad, ρ , es gobernada básicamente por el comportamiento del número de portadores, n , resultado que no es sorprendente ya que como se sabe el SnO₂, es un semiconductor degenerado^[19]. La ligera caída de n para concentraciones en flúor mayores del 20 % es compensada por el incremento de la movilidad en esa región (ver Fig. 3.10), de modo que la resistividad se mantiene aproximadamente constante para los diferentes valores de %F.

El comportamiento de la movilidad a medida que se incrementa el dopaje podría explicarse de la manera siguiente: considerando que en las películas sin dopar la red está distorsionada alrededor de las vacancias de oxígeno, que actúan como fuertes centros de dispersión, cuando los niveles de dopaje son bajos (< 5%) los átomos de F llenarían inicialmente estas vacancias lo que conllevaría a un abrupto decrecimiento en la movilidad, tal como se observa en la Fig. 3.10. Este

mecanismo tendría lugar en los bordes de grano, proceso que incrementaría la movilidad^[39]. La reducción en la movilidad para mayores niveles de concentración del dopante, podría deberse a una disminución en el tamaño de grano (Fig. 3.4) provocando el incremento en la dispersión en los bordes de grano; la disminución en el espesor de las películas (850 a 300 nm) y/o a la dispersión que producen las impurezas ionizadas son factores que también habría que considerar.

5. CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

5.1 CONCLUSIONES

- Se obtuvieron películas delgadas de $\text{SnO}_2:\text{F}$ con diferentes concentraciones de flúor usando la técnica de rociado pirolítico sobre sustratos de vidrio a una temperatura de 350°C .

Los parámetros hiperfinos de la Espectroscopía Mössbauer de Electrones de Conversión (CEMS), esto es, el corrimiento isomérico (δ) y desdoblamiento cuadrupolar (Δ), sugieren que las muestras analizadas tienen los óxidos de estaño en la forma Sn^{+4} y que el átomo dopante de F actúa únicamente como impureza en la red cristalina debido a que no forma compuesto con el Sn. El comportamiento del corrimiento isomérico estaría indicando que el F ingresa como impureza sustitucional para dopajes $< 20\%$ y como impureza intersticial a mayores grados de dopaje. El aumento del desdoblamiento cuadrupolar observado cuando se incrementa el dopaje indica que se produce una distorsión en la red incrementando la asimetría.

Los difractogramas de rayos X indican la existencia de la fase policristalina de SnO_2 ; se mantiene la estructura tipo rutilo, no se altera con el incremento de dopaje; pero las orientaciones de crecimiento de la película delgada sí son alteradas con el nivel de dopaje.

- La resistividad eléctrica disminuye con el dopaje en un 80%. La variación del número de portadores asociado a la presencia de F en las posiciones

substitucionales (para dopajes <20%) y en las posiciones intersticiales (para dopajes mayores >20%) concuerda con los resultados obtenidos por CEMS. Los valores mas altos de movilidad corresponden a bajas concentraciones (<5%), valores de baja resistividad pueden ser obtenidos con dopajes > 5%.

5.2 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

Podemos sugerir:

- Hacer un estudio de las películas delgadas de SnO₂:F como películas sensoras de gas.
- Tratar de investigar el carácter retardador del F en la velocidad de crecimiento de las películas delgadas.
- Hacer un estudio mas detallado de la influencia del dopaje en la textura del material.
- Estudiar por CEMS la presencia de otras fases SnO_x mejorando la estadística de contaje .

REFERENCIAS

- [1] A. GUTARRA, *Obtención de Películas Delgadas de Dióxido de Estaño su Caracterización Óptica, Eléctrica y Estructural*, Tesis de Licenciatura, UNI, Lima, 1991.
- [2] V. VASU y A. SUBRAHMANYAM, *Thin Solid Films*, **202** (1991) 283.
- [3] J. SOLIS, *Investigación de Películas Delgadas de SnO_x Como Sensores de Gas*, Tesis de licenciatura, UNI, Lima, 1992.
- [4] E. SHANTI, A. BANERJEE, V. DUTTA y K. L. CHOPRA, *J. Appl. Phys.*, **51** (1980) 6253.
- [5] A. K. SAXENA, R. THANGARAJ, S. P. SINGH y O. P. AGNIHOTRI, *Thin Solid Films*, **131** (1985) 121.
- [6] M. FANTINI y I. TORRIANI, *Thin Solid Films*, **138** (1986) 255.
- [7] C. AGASHE, B. R. MARATHE, M. G. TAKWALE y V.G.BHIDE, *Thin Solid Films*, **164** (1988) 261.
- [8] J. FERRON y R. ARCE, *Thin Solid Films*, **204** (1991) 405.
- [9] E. MONTOYA, *Estudio de las Propiedades Estructurales, Ópticas y Eléctricas de SnO:F Obtenido de Soluciones Pirolíticas con Alto Contenido de Flúor*, Tesis de Maestría, UNI, Lima, 1996.
- [10] H. HAITJEMA, *Spectrally Selective Tin oxide and Indium oxide Coatings*, PhD Thesis, Applied Physics Department, Delft University of Technology, The Netherlands, 1989.
- [11] LANDOLT - BÖRNSTEIN, *Numerical Data and Functional Relationships in Science and Technology*, New Series III /17F, (Springer - Verlag, Berlin, 1975).
- [12] J. ROBERTSON, *J. Phys. C: Solid State*, **12** (1979) 4767.
- [13] B. STJERNA, *Electrical and Optical Properties of Non-stoichiometric Tin Oxide Films*, Department of Physics, Göteborg, Sweden, 1990.

- [14] F. J. ARLINGHAUS, *J. Phys. Chem. Solids*, **48** (1987) 171.
- [15] A. SVANE y E. ANTONCIK, *J. Phys. Chem. Solids*, **48** (1987) 171.
- [16] K. C. MISHRA, K. H. JOHNSON y P. C. SCHMIDT, *Phys. Rev. B*, **51** (1995) 13972.
- [17] S. MUNNIX y M. SCHMEITS, *Phys. Rev. B*, **27** (1983) 7624.
- [18] C. G. FONSTAD y R. H. REDIKER, *J. Appl. Phys.*, **42** (1971) 2911.
- [19] C. AGASHE y S. S. MAJOR, *J. Mater. Sci. Lett.* **15** (1996) 497.
- [20] R. C. WEAST, *Handbook of Chemistry and Physics*, (CRC Press, Florida, 1990).
- [21] G. BLANDENET, M. COURT y Y. LAGARDE, *Thin Solid Films*, **77** (1981) 81.
- [22] H. W. LEH y R. WIDMER, *Thin Solid Films*, **27** (1975) 359.
- [23] J. KANE, H. P. SCHEWEISER y W. KERN, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 270.
- [24] W. SPENCE, *J. Appl. Phys.*, **38** (1967) 3767.
- [25] C. JEFFREY BRINKER y G. W. SCHERER, *Sol-Gel Science*, (Academic Press, Inc., New York, 1990).
- [26] R. REYES, *Oxido de Tungsteno Pirolítico : Caracterización Electroquímica, Electrocrómica y Estructural*, Tesis de Licenciatura, UNI, Lima, 1993.
- [27] F. PARAGUAY, *Obtención de Películas Delgadas de Oxido de Zinc: Caracterización Estructural y Optica*, Tesis de Licenciatura, UNI, Lima, 1993.
- [28] M. GOMEZ, *Estudio Electrocrómico, Estructural y Morfológico de Películas Delgadas de Oxido de Níquel Preparadas por la Técnica del Rociado Pirolítico*, Tesis de Licenciatura, UNI, Lima, 1993.
- [29] N. N. GREENWOOD y T. C. GIBB, *Mössbauer Spectroscopy*, (Chapman and Hall Ltd., London, 1971).
- [30] J. ISSIDORSON, *Electrochromism and Valence-State Changes in Li*

- Intercalated Tin Oxide Films*, Licentiate thesis, Uppsala University, 1996.
- [31] J. DANON, *Lectures on the Mössbauer Effect*, (Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., New York, 1968).
- [32] J. DAVALOS, *Espectroscopía Mössbauer: Fundamentos y Aplicaciones*, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, 1994.
- [33] C. ROSALES, *Estudio Espectroscópico de Fenómenos de la Superficie usando los Electrones de Conversión de la Espectroscopía Mössbauer*, Tesis de Licenciatura, UNI, Lima, 1987.
- [34] B. D. CULLITY, *Elements of X-Ray Difraccction*, (Addison-Wesley Company, Inc., 1978).
- [35] F. AMIN, *Diseño y Construcción de un Microscopio de Efecto Túnel*, Tesis de Licenciatura, UNI, Lima, 1996.
- [36] O. S. HEAVENS, *Optical Propierties of Thin Solid Films*, (Butterworths Scientific Publications, London, 1955).
- [37] M. GARCIA y H. SANCHES, *An Alternative Way For The Complex Refraction Index Calculation*, Revista Colombiana de Física 20, N° 1-2, 53, 1988.
- [38] J. V. DER PAW, *Philips Research Report*, 1958.
- [39] K. L. CHOPRA, S. MAJOR y D. K. PANDYA, *Thin Solid Films* **102** (1983) 1.
- [40] POWER DIFRACCTION FILE, Smarthmore Method, Joint Committe on Powder Difraccction Standars, 1978.
- [41] M.R.F SOARES, *Deposição e Exposição a Gases de Filmes Finos de Oxido de Estanho*, Tesis de Maestria, Porto Alegre, Brasil, 1991.

- Intercalated Tin Oxide Films*, Licentiate thesis, Uppsala University, 1996.
- [31] J. DANON, *Lectures on the Mössbauer Effect*, (Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., New York, 1968).
- [32] J. DAVALOS, *Espectroscopía Mössbauer: Fundamentos y Aplicaciones*, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, 1994.
- [33] C. ROSALES, *Estudio Espectroscópico de Fenómenos de la Superficie usando los Electrones de Conversión de la Espectroscopía Mössbauer*, Tesis de Licenciatura, UNI, Lima, 1987.
- [34] B. D. CULLITY, *Elements of X-Ray Difraccion*, (Addison-Wesley Company, Inc., 1978).
- [35] F. CAMINO, *Diseño y Construcción de un Microscopio de Efecto Túnel*, Tesis de Licenciatura, UNI, Lima, 1996.
- [36] O. S. HEAVENS, *Optical Propierties of Thin Solid Films*, (Butterworths Scientific Publications, London, 1955).
- [37] M. GARCIA y H. SANCHES, *An Alternative Way For The Complex Refraction Index Calculation*, Revista Colombiana de Física 20, N°.1-2, 53, 1988.
- [38] J. V. DER PAW, *Philips Research Report*, 1958.
- [39] K. L. CHOPRA, S. MAJOR y D. K. PANDYA, *Thin Solid Films* **102** (1983) 1.
- [40] POWER DIFRACCTION FILE, Smarthmore Method, Joint Committe on Powder Difraccion Standars, 1978.
- [41] M.R.F SOARES, *Deposição e Exposição a Gases de Filmes Finos de Oxido de Estanho*, Tesis de Maestria, Porto Alegre, Brasil, 1991.