

Síntesis y caracterización de polvos de dióxido de estaño dopado con hierro ($\text{Sn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_2$) para la preparación de películas delgadas

Synthesis and characterization of powders of tin dioxide doped with iron ($\text{Sn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_2$) for the preparation of thin films

López, E.^I; Marín, J.^I y Osorio, J.^{II}

Resumen. En este trabajo se establecen las condiciones apropiadas para la síntesis de polvos SnO_2 dopado con hierro al 10% a través de la ruta sol-gel. La caracterización de los polvos obtenidos por este método se realiza mediante la aplicación de diferentes técnicas espectroscópicas como Mössbauer e infrarroja por transformada de Fourier, así como por difracción de rayos X.

Palabras clave: dióxido de estaño, técnicas de caracterización, sol-gel, pulverización catódica.

Abstract. In this work, the appropriate conditions for the synthesis of SnO_2 powder doped with iron to 10% by using the sol-gel route are established. The powders obtained by this method have been realized by using different spectroscopic techniques such as Raman, Mössbauer and Fourier transform infrared as well as X-ray diffraction.

Keywords: Tin dioxide, characterization techniques, sol-gel.

1. INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, procedimientos que involucran la técnica sol-gel han permitido obtener materiales híbridos, nanoestructurados, mesoporosos y aplicables como sensores, membranas, catalizadores, materiales de encapsulamiento de medicamen-

I Escuela de Física, Universidad Nacional de Colombia, sede Medellín, A. A. 3840 Medellín, Colombia.

II Escuela de Física, Universidad de Antioquia, A. A. 1226, Medellín, Colombia.

tos, etc., como lo exponen Ramírez, Huirache, Espinosa y Hernández (2010). El SnO_2 se ha dopado con V, Cr, Mn, Co y Ni, que son presentados por Hong y Sakai (2005), Fitzgerald et al. (2006), Wang et al. (2006), Zhao et al. (2005) y Coey (2005), y se han observado comportamientos ferromagnéticos. Recientemente, el interés ha cambiado a las estructuras de películas delgadas, las cuales son más atractivas cuando se comparan con las muestras de polvo sinterizado o con películas gruesas.

Entre un número de técnicas de preparación, como la presentada por Galatsis et al. (2003), la pulverización catódica ha mostrado que es uno de los métodos de crecimiento de películas delgadas de óxidos metálicos más usados. Para el conocimiento de los autores, a la fecha no existe un artículo en el cual se estudie el sistema de películas delgadas de SnO_2 dopadas con Fe, depositadas sobre silicio amorfo y cristalino usando pulverización catódica y cuyo blanco sea sintetizado por la técnica sol-gel. A continuación, se plantea el procedimiento experimental y, posteriormente, se discuten los resultados obtenidos.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

2.1 Síntesis sol-gel de polvos de $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_2$

Para la obtención de $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_2$ mediante la técnica sol-gel, los precursores se han preparado disolviendo $\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ y de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en una solución acuosa 0,01 M con una relación metal y acidocítrico 3:1. La mezcla completa se homogenizó a temperatura ambiente y luego hasta 65 °C en 20 min. Posteriormente, se adiciona etilenglicol con una relación molar 5:1 respecto del ácido cítrico para promover la policondensación y se aumentó la temperatura hasta 70 °C, a una tasa de 0,5 °C/min. En ese instante se agregó NH_4 (5 molar) con el propósito de alcanzar un pH neutro. Una vez garantizada esta condición, se procedió a incrementar la temperatura hasta 85 °C a una tasa de 2 °C/min, manteniéndose la agitación hasta obtener el gel deseado.

2.2 Secado y moldeado del blanco de $\text{Sn}_{(1-x)}\text{Fe}_x\text{O}_2$

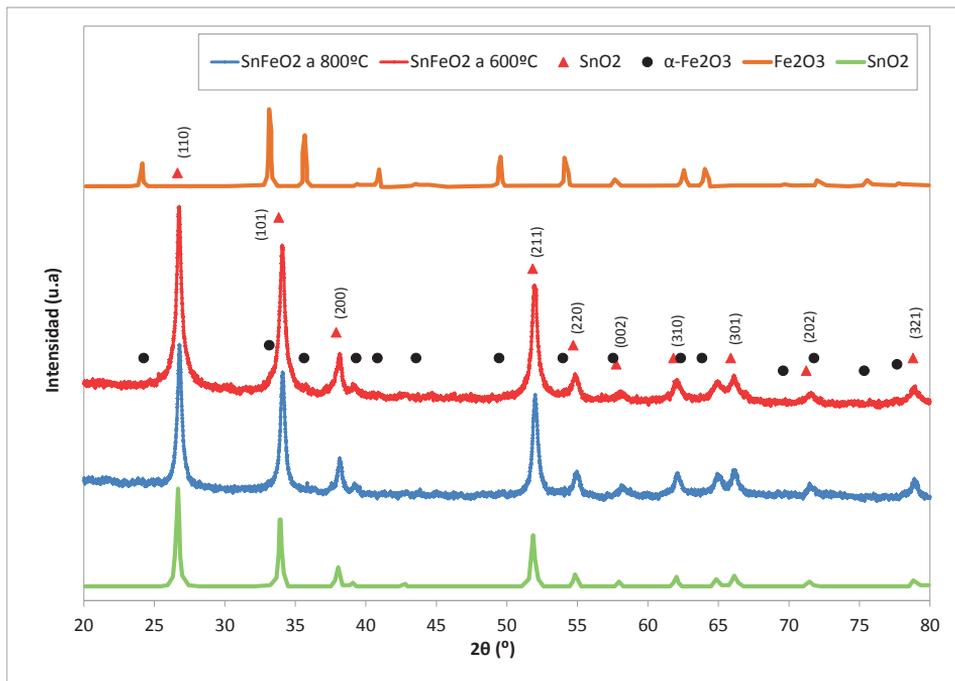
El gel se seca a una temperatura de 200 °C por 12 h aproximadamente, aumentando la temperatura de 26 a 200 °C a una tasa de 2 °C/min y parando una hora en 150 °C antes de llegar a 200 °C, luego el producto seco es macerado durante 30 min en un mortero de ágata y a continuación se sinteriza a 600 °C por 12 h, incrementando la temperatura de 26 °C a 600 °C a una tasa de 5 °C/min. Luego, se tamiza el producto en una malla número 50 y se conforma el blanco en forma de disco sometiendo los polvos a tres presiones diferentes: 500, 1000 y 1500 psi, durante 5 min y después,

subiendo hasta 1800 psi durante 20 min, inmediatamente, se sinteriza a 850 °C durante 48 h. Los polvos sinterizados a 600 °C y posteriormente sometido a un nuevo tratamiento térmico son analizados a continuación.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Difracción de rayos x

En la figura 1, se muestran los patrones de difracción de rayos X (obtenidos con un difractómetro marca Bruker AX 5 D8 Advance, utilizando radiación Cu K α , $\lambda=1,5406$ Å, monocromador secundario de grafito, detector de centelleo YAP(Ce), apertura fija, geometría de haces paralelos y ángulo rasante. El generador fue operado a 40 kV y 30 mA. El paso de medida en el ángulo de barrido 2 θ fue de 0,013° a un tiempo de 2 s por paso para polvos tratados a dos diferentes temperaturas de sinterización, 600 y 800 °C, con tiempos de permanencia en el horno de 24 y 48 h, respectivamente.



Fuente: los autores

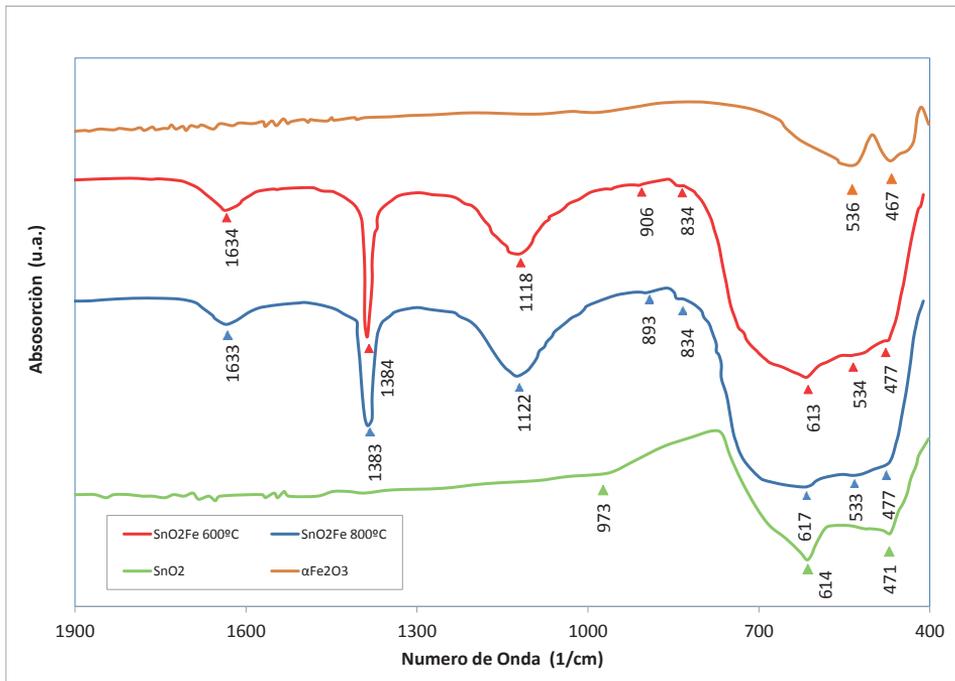
Figura 1. Patrones de difracción de rayos X del polvo tratado a 600 °C durante 24 h y 800 °C durante 48 horas

De estos difractogramas, se puede observar la presencia de diferentes formas microestructurales de Fe-SnO_2 y la presencia de los picos característicos del SnO_2 . Estos picos se presentan a 26,65 (1 1 0), 33,83 (1 0 1), 37,90 (2 0 0), 51,83 (2 1 1), 54,71 (2 2 0), 57,76 (0 0 2), 61,82 (3 1 0), 65,88 (3 0 1), 71,23 (2 0 2), 78,81 (321), y corresponden a cristales de casiterita SnO_2 tetragonal, con una estructura de tipo rutilo. También, se observan picos para Fe y Fe_2O_3 (óxido mixto), lo cual es un indicativo de una formación heteroestructural. Se asume que la existencia de estas formas son el resultado de la presencia de Fe_2O_3 que, asociadas con el estaño metálico, se comportan como agentes nucleantes.

Estos resultados permiten concluir que el SnO_2 dopado con hierro y obtenido por la técnica sol-gel, es de naturaleza policristalina, sin que se evidencie la existencia de fases de SnO , pero si de fases $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ y $\beta\text{-Fe}_3\text{Sn}$. Adicionalmente, el hecho de que los radios atómicos del Sn^{4+} y del Fe^{3+} son 0,71 Å y 0,64 Å, respectivamente, permite garantizar que los átomos Sn^{4+} de la red puedan ser sustituidos por átomos de Fe^{3+} .

3.2 Espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de transmisión por FTIR de las muestras se presentan en la figura 2; el FTIR usado es de marca Shimadzu. Los picos de absorción en 3427 cm^{-1} , 3431 cm^{-1} , 1633 cm^{-1} y 1634 cm^{-1} se atribuyen a vibraciones de los grupos hidróxilo (OH), debido al comportamiento higroscópico del SnO_2 que interactúa con la humedad presente en el ambiente. En relación con las bandas en 2957 cm^{-1} , 2956 cm^{-1} , 2924 cm^{-1} , 2857 cm^{-1} , 2854 cm^{-1} , 2767 cm^{-1} , 2766 cm^{-1} y 1383 cm^{-1} y 1384 cm^{-1} , estas se pueden asignar a las vibraciones C-H, donde estos C-H se atribuyen a trazas orgánicas residuales. La banda de aproximadamente 2340 cm^{-1} corresponde a la adsorción e interacción del CO_2 con la humedad de la atmósfera, hecho que está ampliamente descrito por Emiroglu, Barsan, Weimar y Hoffmann (2001), mientras que las bandas observadas en el 1122 cm^{-1} y 1118 cm^{-1} se asocian con la vibración de diferentes tipos de grupos hidróxilo de la superficie; desde el punto de vista del estudio, estas bandas son de poco interés. Por otro lado, Lenaerts, Roggen y Maes (1995) han reportado que las bandas en 1068 cm^{-1} y 970 cm^{-1} aparecen con más fuerza en los espectros de SnO_2 debido a que este toma O_2 a temperatura ambiente. Se sugiere que estas absorciones de los modos Sn=O y Sn-O se presentan en la superficie y son una consecuencia de los enlaces de oxígeno y los cationes del Sn y del Fe. Las vibraciones correspondientes a los enlaces Sn-O-Sn y Fe-O se encuentran en el rango de 400 cm^{-1} - 700 cm^{-1} y ellas son el resultado de la reacción de condensación. Finalmente, los picos a 617 cm^{-1} , 613 cm^{-1} , 533 cm^{-1} y 534 cm^{-1} se deben a las vibraciones antisimétricas de los enlaces Sn-O-Sn .



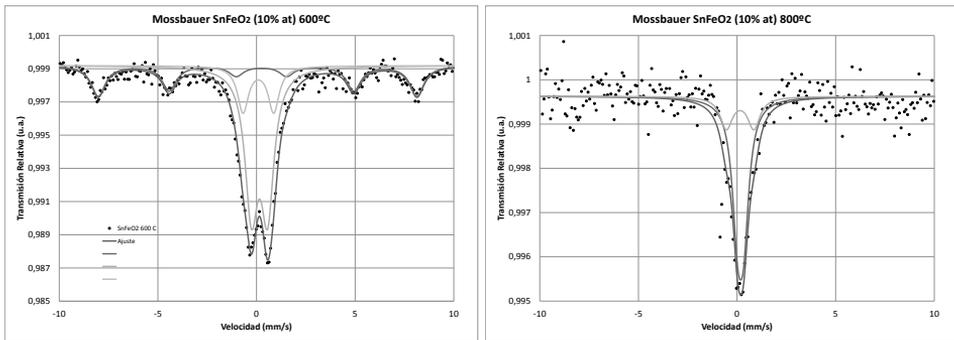
Fuente: los autores

Figura 2. Patrón de FTIR del polvo tratado a 600 °C durante 24 h y 800 °C durante 48 h

3.3 Espectroscopía Mössbauer

En la figura 3, se observan los espectros Mössbauer, realizados a temperatura ambiente, para polvos de $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$ que fueron tratados térmicamente a 600 y 800 °C, respectivamente. Se puede evidenciar la existencia de dos dobletes en ambos espectros, donde para la muestra tratada a 600 °C los parámetros correspondientes al primer doblete (D1) son: cambio isomérico $\delta = 0,16$ mm/s, desdoblamiento cuadrupolar $\Delta = 0,82$ mm/s, ancho del pico $\Gamma = 0,79$ mm/s y área de la intensidad = 55,5%; y los datos para el segundo doblete (D2) son $\delta = 0,55$ mm/s, $\Delta = 0,15$ mm/s, $\Gamma = 0,67$ mm/s y el área de la intensidad es del 15,6%. Además, se tiene un sextete, cuyos datos son $\delta = 0,18$ mm/s, $\Delta = -0,18$ mm/s, $\Gamma = 0,78$ mm/s y el área de la intensidad es del 28,9%, que indica la presencia de hematita en esta muestra. Por otro lado, para la muestra tratada a 800 °C los parámetros de D1 son $\delta = 0,16$ mm/s, $\Delta = 0,34$ mm/s, $\Gamma = 0,64$ mm/s y el área de la intensidad es del 81,4% y los datos para el D2 son $\delta = 0,28$ mm/s, $\Delta = 0,12$ mm/s, $\Gamma = 0,72$ mm/s y el área de la intensidad es del 18,6%.

El doblete D1 se debe a los iones de hierro que sustituyen a los átomos de estaño, rodeados por seis iones de oxígeno vecinos que son los más cercanos al hierro, mientras que el doblete D2 y, de acuerdo con los resultados experimentales reportados por Pearton, Heo, Ivill, Norton y Steiner (2004), también se debe a iones de hierro que reemplazan a los de estaño, rodeados de al menos una vacante de oxígeno. La relación de área D1/D2 es aproximadamente de cuatro para ambas muestras, lo que sugiere que los iones de hierro prefieren estar localizados lejos de los defectos generados por el oxígeno. Finalmente, se observa que la hematita tiende a desaparecer al incrementar la temperatura de 600 a 800 °C.



Fuente: los autores

Figura 2. Espectros Mössbauer del polvo tratado a 600 °C durante 24 h y 800 °C durante 48 h

4. CONCLUSIONES

En este trabajo, se logró establecer las condiciones apropiadas para la síntesis de polvos SnO₂ dopado con hierro a través de la ruta sol-gel. Mediante las técnicas de caracterización espectroscópicas de DRX y de FTIR se confirmó la presencia de hierro y estaño.

A partir de los resultados obtenidos con espectroscopia Mossbauer, se infiere que los iones de hierro prefieren localizarse lejos de los defectos generados por el oxígeno y, adicionalmente, se observa que la hematita tiende a desaparecer al incrementar la temperatura de 600 a 800 °C. Este hecho es destacable debido a que el análisis de DRX y FTIR, no permiten establecer diferencia alguna entre muestras tratadas a estas dos temperaturas diferentes.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen al grupo GES de la Universidad de Antioquia, a la Universidad Nacional, sede Medellín, al grupo GIGA y al profesor Marco Márquez de esta última universidad, por la colaboración prestada para la adecuada realización de este estudio.

REFERENCIAS

- Coey, J. M. D. (2005). Dilute Ferromagnetic Oxides. *Lectures Notes Physic*, 678, 185.
- Emiroglu, S. et al. (2001). In situ diffuse reflectance infrared spectroscopy study of CO adsorption on SnO₂. *Thin Solid Films*, 391(2), 176-185.
- Fitzgerald, C. B. et al. (2006). Magnetism in dilute magnetic oxide thin films based on SnO₂. *Physical Review B*, 74, 115-307.
- Galatsis, K. et al. (2003). p-and n-type Fe-doped SnO₂ gas sensors fabricated by the mechanochemical processing technique. *Sensors and Actuators B*, 93, 562.
- Hong, N. H. y Sakai, J. (2005). Ferromagnetic V-doped SnO₂ thin films. *Physical Review B*, 358, 265.
- Lenaerts, S.; Roggen, J. y Maes, G. (1995). FT-IR characterization of tin dioxide gas sensor materials under working conditions. *Spectrochemical*, 51(5), 883-894.
- Pearton, S. J. et al. (2004). Dilute magnetic semiconducting oxides. *Semiconductor Science Technology*, 19, 59-74.
- Ramírez Palma, M. T. et al. (2010). Estado del arte del proceso sol-gel en México. *Ciencia Ergo Sum*, 17(2), 183-188.
- Wang, Y. et al. (2006). Hydrogenation-Induced Room-Temperature Ferromagnetism in Co-Doped ZnONanocrystals. *Journal Electroceramics*, 16, 389-391.
- Zhao, T. et al. (2005). Electric field effect in diluted magnetic insulator anatase Co: TiO₂. *Physical review letters*, 94, 126601

| Referencia | Fecha de recepción | Fecha de aprobación |
|--|-------------------------|------------------------|
| E. LópezI , J. MarínI, J. OsorioII Síntesis y caracterización de polvos de dióxido de estaño dopado con hierro (sN(X-1)fEXo2) para la preparación de películas delgadas Revista Tumbaga (2012), 7, 47-53 | Día/mes/año 26/11/11 | Día/mes/año 6/02/12 |