

EL SISTEMA SN-O: UN PROBLEMA DE IMPORTANCIA TECNOLÓGICA

EL APORTE DE DOS TÉCNICAS HIPERFINAS

M.S. Moreno*

*Departamento de Física, Facultad de Ciencias Exactas,
Universidad Nacional de La Plata, C.C. 67, 1900 La Plata.*

La importancia tecnológica del sistema Sn-O se debe a las peculiares propiedades ópticas y eléctricas de su dióxido, tanto en forma masiva (*bulk*) como de película delgada. Distintos métodos de preparación frecuentemente conducen a la presencia inicial de más de una fase, en muchas oportunidades amorfas. La utilización de la Espectroscopía Mössbauer y las Correlaciones Angulares Perturbadas ha permitido comprender los procesos que conducen a películas de fase única SnO₂. Con temperaturas de tratamiento crecientes, en su evolución se observa la cristalización del SnO y la posterior descomposición térmica de éste. En ésta se forma un óxido intermedio metaestable.

La utilización tecnológica del sistema Sn-O puede considerarse un ejemplo de los que se denomina Ciencia de Materiales, pues su dióxido presenta, en forma masiva (*bulk*) y de película delgada, propiedades ópticas y eléctricas que posibilitan una gran variedad de aplicaciones. Por ejemplo, se lo usa muy frecuentemente en electrodos transparentes, revestimientos ópticamente selectivos, sensores gaseosos y mezclas metal-cerámico (*cermets*). Para cada uno de esos usos deben satisfacerse exigencias dispares, pues nótese que esa gama de ejemplos comprende características cristalinas y electrónicas contrapuestas, dado que no es posible la ocurrencia simultánea de alta transparencia óptica en la región visible y alta conductividad eléctrica en un material intrínseco. No obstante, con la introducción de defectos en las películas puede lograrse transparencia parcial y bastante buena conductividad. Por otro lado, su utilización como sensor gaseoso requiere de películas que además de fase única posean un tamaño de grano adecuado. Algunas técnicas de preparación de películas conducen a la presencia inicial de más de una fase, frecuentemente amorfas. Este es nuestro caso.

El propósito de este trabajo es resumir las transiciones de fase, producidas por tratamientos térmicos a temperaturas crecientes, que conducen a películas de fase única SnO₂. Su evolución fue seguida desde un elemento constituyente de las mismas (por Espectroscopía Mössbauer de ^{119m}Sn) y desde una impureza implantada (por Correlaciones Angulares Perturbadas (CAP) de ¹⁸¹Hf).

Las películas se prepararon por evaporación reactiva de Sn (99.999%) en atmósfera de O₂ ($\approx 10^{-3}$ Torr) sobre un sustrato de alúmina. La Espectroscopía Mössbauer las evidenció constituidas por SnO y SnO₂ amorfos, y dependiendo de la velocidad de evaporación y presión de O₂ se observó la formación de Sn metálico. Se siguió la evolución de las películas con tratamientos térmicos en aire y Ar (≈ 10 Torr) en el rango 200-1100 °C. Estos se hicieron cada 100°C y duraron 1h. La secuencia de la serie de Ar es la mostrada en la Fig.1. Los tratamientos en Ar se realizaron hasta 500°C, continuándose luego en aire.

Para el estudio de la evolución microestructural de las películas un parámetro importante es el desdoblamiento cuadrupolar (ΔQ), pues está directamente vinculado con la simetría de la distribución de carga producida por los arreglos de primeros vecinos del Sn. En la Fig.1 se muestra la evolución de ΔQ , correspondiente a cada estado de oxidación, con la temperatura de recocido. Por razones de claridad se han omitido los resultados de la serie en aire, pues la evolución de las películas es la misma en ambas atmósferas.

El alto valor inicial de ΔQ evidencia la naturaleza amorfa del material. La variación del correspondiente al estado 2+ con el primer tratamiento claramente señala la cristalización del SnO, permaneciendo amorfo el SnO₂. La posterior evolución de ambos estados de oxidación sólo puede entenderse a partir de medidas complementarias Mössbauer y de DRX realizadas en condiciones similares sobre muestras de SnO en polvo. Estas mostraron que el SnO se descompone térmicamente, lentamente a $T \geq 300$ °C y tiene su mayor

* Becario CONICET

velocidad entre 400 y 500°C. En la misma se forma, además de SnO₂ y Sn, un óxido intermedio

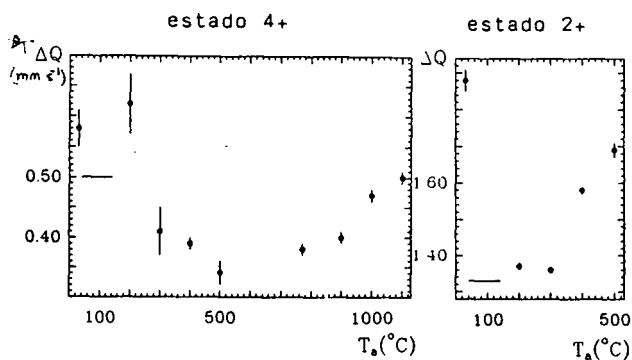


Figura 1: Evolución de los ΔQ (véase el texto) con la temperatura de tratamiento. Las líneas llenas indican los valores correspondientes para SnO₂ y SnO cristalinos.

metaestable, de valencia mixta, Sn₂O₉¹ cuyo estado 2+ está caracterizado por un $\Delta Q \approx 2.00$ mm/s.² Dado que esa fase intermedia no se puede aislar, aun no se dispone de la caracterización de su estado 4+. No obstante, esto permite atribuir las desviaciones observadas en las películas (hasta 500°C) a la formación de Sn₂O₉ en las mismas.² Lamentablemente no se puede hacer una estimación cuantitativa de las fracciones de cada fase, pues no se conocen los factores de Debye-Waller (factores f) de cada una de ellas.

Una posibilidad de superar este inconveniente es seguir, mediante CAP, la evolución de las películas desde impurezas implantadas. Se utilizó la sonda ¹⁸¹Hf y la dosis del dopaje fue < 10¹⁴ iones/cm². La secuencia de tratamientos fue la de Ar. En el rango 200-500 °C se observaron dos interacciones: una bien definida, h.i._I, caracterizada por una frecuencia $\nu_Q = 752$ MHz y $\eta = 0.0$ superpuesta sobre una amplia distribución (h.i._{II}) centrada a alrededor de 1000 MHz. Las fracciones permanecieron inalteradas, a lo largo de toda la serie, en 10% y 90% respectivamente.

La caracterización previa de la interacción hiperfina del SnO y SnO₂ para ¹⁸¹Hf,⁹ permitió identificar a h.i._I como SnO cristalino. Considerando la información Mössbauer, la interacción h.i._{II} puede ser asociada al estado 4+. Esta puede incluir configuraciones amorfas y no estequiométricas introducidas por el método de preparación, así como daño por implantación remanente, además de en-

tornos originados en la descomposición térmica del SnO.⁴

Al tratar térmicamente en aire a altas temperaturas (≥ 770 °C), tanto en los experimentos Mössbauer como en los de Correlaciones se detecta una interacción adicional a la del SnO₂ que no se corresponde con la de algún compuesto estable. Esta interacción vista por CAP constituye el 50% del espectro hasta 900°C. Dado que los experimentos Mössbauer muestran sólo el estado 4+, dicha interacción podría atribuirse a un entorno resultante de la oxidación del óxido intermedio. Esto mostraría que se elimina primero el estado 2+, dejando una configuración muy estable. Finalmente, ambas técnicas muestran que la misma se elimina al recocer a 1100 °C, obteniéndose así una película de fase única SnO₂.

Por último, la correspondencia cualitativa entre los resultados de alta temperatura de las dos técnicas hiperfinas, indicaría que no existe alguna influencia microscópica de la impureza en el proceso de cristalización final.

RECONOCIMIENTOS

Deseo agradecer a los Dres. R.C. Mercader y A.G. Bibiloni por la revisión del manuscrito y también por las valiosas oportunas sugerencias.

REFERENCIAS

- [1] G.Murken y M.Trömmel, Z. anorg. all. Chem 397 (1973) 117.
- [2] M.S.Moreno, J.Desimoni, R.C.Mercader y A.G.Bibiloni, Hyp. Int. (1991), aceptado para su publicación.
- [3] M.S.Moreno et al., Phys. Review B 43, (1991) 10086.
- [4] M.S.Moreno, J.Desimoni, F.G.Requejo, M.-Rentería, A.G.Bibiloni y K.Freitag, Hyp.Int. (1991), aceptado para su publicación.