



CENTRO DE INVESTIGACIÓN EN MATERIALES AVANZADOS, S. C.

Películas delgadas de WO_3 para sensado del gas CO_2 .

Tesis como Requisito para Obtener el Grado de:

Doctorado en Ciencias de Materiales

Presenta:

M. en C. Alejandro Faudoa Arzate

Directores:

Dr. José Andrés Matutes Aquino

Dr. María Eugenia Botello Zubiarte

Chihuahua, Chihuahua.

Marzo 2017

Películas delgadas de WO_3 para
sensado del gas CO_2

*Dedico este trabajo a mis 3 grandes
amores, mi madre, mi hija, y mi
esposa a quienes siempre llevo en mi
corazón.*

AGRADECIMIENTOS

A mi ángel, Alicia, por haberme apoyado en los momentos difíciles y quien siempre me animó a cumplir mis sueños, te amo madre.

A mi linda esposa Rebeca, por compartir conmigo un sueño.

A mi hija Samantha por hacerme levantarme todos los días a salir adelante pensando en su futuro, y por darme la sonrisa más bonita del mundo en los momentos más difíciles... Nano!

A mi padre, Víctor, mi mejor amigo, guía y mentor.

A mis hermanos, Arcelia y Víctor, por su cariño, apoyo y comprensión

A CONACYT y a CIMAV, por haberme brindado la oportunidad de lograr mi superación académica.

A mis asesores, Dr. José Andrés Matutes Aquino y Dra. María Eugenia Botello Zubiato, por todos los conocimientos que compartieron conmigo y por su valioso tiempo dedicado a este trabajo de tesis, y el gran apoyo que recibí de su parte para mi viaje a Toulouse Francia.

Al Dr. Lionel Presmanes quien gracias a su esfuerzo y dedicación se logró alcanzar los objetivos planteados en la estancia en la universidad Paul Sabatier III en el verano 2016, Siendo más un amigo, que un asesor, ¡Gracias doctor Presmanes!

A la Ing. Renee Joselin Saénz Hernández, y al M. en C. Carlos Roberto Santillan Rodriguez por su disponibilidad y su trato siempre amable, que de ser compañeros de trabajo, se convirtieron en grandes amigos.

A todos los doctores, que durante el transcurso de mi doctorado compartieron conmigo su enseñanza.

A mis amigos, en especial al M en C Álvaro Iván Arteaga Duran, por su apoyo, colaboración y consejos en esta etapa de mi vida.

ÍNDICE TEMÁTICO

Resumen	iv
I. Capítulo 1: Introducción	2
I.1. Introducción	2
I.2. Hipótesis	4
I.3. Objetivos	4
I.3.1. Objetivo general	4
I.3.2. Objetivos particulares	4
I.4 Justificación	5
II. Capítulo 2: Marco Teórico	6
II.1 Películas delgadas	7
II.2 Nucleación y crecimiento de películas delgadas	8
II.3 Trióxido de Tungsteno (WO_3)	13
II.4 Sensores de gas tipo resistivo	15
II.5 Mecanismos de sensado de tipo resistivo	17
III. Capítulo 3: Metodología experimental	19
III.1 Sustrato	20
III.2 Crecimiento de películas delgadas de WO_3	20
III.3 Tratamientos Térmicos	21
III.4 Sensado de gases	22
III.5 Técnicas de caracterización	22
III.5.1 Difracción de rayos x	22
III.5.2 Microscopia Electrónica de Barrido	22
III.5.3 Microscopia de Fuerza Atómica	23
III.5.4 Microscopia Electrónica de Transmisión	23
IV. Capítulo 4: Resultados y discusión	24
IV.1 Difracción de Rayos X	25
IV.1.1 Difracción de rayos X con rampa de temperaturas	30
IV.2 Morfología superficial y composición obtenida por SEM	32
IV.3 Análisis de superficie por AFM	33

IV.4 Análisis de estructura cristalográfica mediante TEM.	34
IV.5 Sensado del gas CO ₂	40
IV.6 Sensado del gas argón (Ar)	47
IV.6 Resistividad en atmosferas con O ₂ y Ar	50
V. Capítulo 5: Conclusiones	54
V.1 Películas de WO ₃	55
V.2 Conclusiones de sensado de gases	56
V.3 Expectativas	57
V.5 Recomendaciones	57
Literatura citada	58

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1.	a) Energía libre de superficie contra tamaño de núcleo, b) velocidad de nucleación como función de la sobresaturación	9
Figura 2.1.	Mecanismos de crecimiento de películas delgadas.	10
Figura 2.3	Imagen simplificada de las interfaces de una isla depositada: Y_s , Y_f y Y_i son las energías libres de superficie entre sustrato – vacío, película – vacío y sustrato – película respectivamente.	11
Figura 2.4	Evolución de la estructura durante la deposición de películas delgadas policristalinas.	12
Figura 2.5	Estructura cubica del WO_3 , Octaedro WO_6 a la izquierda	14
Figura 2.6	Sistema típico de un sensor de gas conductométrico que utiliza una película delgada como material de detección. El perfil de energía de los materiales entre el electrodo también se muestra aquí, así como las reacciones superficiales que implican la transferencia de carga y posibles efectos catalíticos	16
Figura 3.1	Fotografía del sustrato de silicio utilizado para el depósito de películas de WO_3 .	20
Figura 3.2	Izquierda, diagrama de la cámara de un sistema de sputtering, las fuentes de magnetrón se encuentran en la parte inferior y el portasustrato en la parte superior, a la derecha, imagen del interior de la cámara observando las fuentes de magnetrón con obturador cerrado del equipo ATC ORION – 3.	21
Figura 4.1	Patrones de difracción de haz rasante. a) Sin tratamiento térmico, b) Tratamiento térmico a 400 °C, c) Tratamiento térmico a 350°C..	25
Figura 4.2	Comparación de los picos principales de ambas fases ortorrómbicas, β - WO_3 en color rojo y Krasnogorite en azul.	26
Figura 4.3	Patrón de DRX indexado, nos muestra una orientación preferencial en el plano (002).	28
Figura 4.4	Modelo estructural de las fases β - WO_3 (izquierda) y Krasnagorite (derecha).	28
Figura 4.6	Inclinaciones de los octaedros en las diferentes fases a) fase krasnogorite con notación glazer a+b-b- b) β - WO_3 correspondientes a la notación Glazer a0b+c-	30
Figura 4.7	DRX in situ a diferentes temperaturas	31
Figura 4.8	Comparación de DRX a las temperaturas de 50°C y 450°C	31

Figura 4.9	a) Micrografía de una película de β -WO ₃ , se muestra una ampliación de la zona acotada para apreciar las dimensiones de los granos. b) Micrografía de electrones retro dispersados mostrando el espesor de la película en una vista transversal c) Espectro EDS de la película β -WO ₃ .	33
Figura 4.10	a) AFM 2D de la película recién depositada b) AFM 3D de la película recién depositada. c) AFM 2D después del recocido. d) AFM 3D después del recocido	34
Figura 4.11	Micrografía TEM después del primer adelgazamiento, se muestra un detalle de la zona delimitada por el recuadro amarillo.	35
Figura 4.12	Micrografías de resolución atómica. a) Después del primer adelgazamiento a 130 nm, b) Después del segundo adelgazamiento a 80 nm.	36
Figura 4.13	Micrografías de campo claro y campo oscuro, muestran tres cristales en la misma orientación y sus dimensiones.	37
Figura 4.14	Micrografía que muestra el plano paralelo al sustrato (002) y su distancia interplanar, el plano perpendicular al sustrato (020) y su distancia interplanar.	38
Figura 4.15	Modelo del acomodo del cristal C3 sobre el sustrato Si (100)\SiO ₂ , a la derecha se muestra la celda primitiva de β – WO ₃	39
Figura 4.17	Sensado de gas de CO ₂ : resistencia vs tiempo vs temperatura.	41
Figura 4.18	Sensado de gas de CO ₂ a diferentes temperaturas	41
Figura 4.19	% de sensibilidad de 150 °C a 300 °C en calentamiento.	42
Figura 4.20	% de sensibilidad a diferentes temperaturas	43
Figura 4.21	% de sensibilidad a las temperaturas de 400 a 200 °C en enfriamiento	43
Figura 4.22	Figura 4.22: Sensado de gas de CO ₂ por una hora, resistencia vs tiempo vs temperatura	44
Figura 4.23	% de sensibilidad a las temperaturas de 250 a 350°C en Calentamiento/enfriamiento.	45
Figura 4.24	Sensado de gas de CO ₂ a 300°C con tres repeticiones.	46
Figura 4.25	Sensado de gas de Ar: resistencia vs tiempo vs temperatura.	47
Figura 4.26	Sensado de gas de Ar a diferentes temperaturas.	48
Figura 4.27	Sensado de gas de Ar a diferentes temperaturas.	49
Figura 4.28	% de sensibilidad a las temperaturas de 250 a 400 °C.	49

Figura 4.29	Resistividad en aire de 150°C a 450°C y viceversa con una rampa de calentamiento de 2°C/min.	51
Figura 4.30	Resistividad en aire de 150°C a 450°C y viceversa con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.	51
Figura 4.31	Comparación de los ciclos de resistividad con las diferentes rampas de calentamiento/enfriamiento.	52
Figura 4.32	Resistividad en Argón de 150°C a 450°C y viceversa con una rampa de calentamiento de 2°C/min	53

RESUMEN

En el presente trabajo se abordan los resultados del estudio de las películas delgadas de WO_3 depositadas por la técnica de sputtering reactivo, desde el punto de vista de caracterización de la estructura cristalina y microestructura de las películas. Existen diferentes trabajos en los que se han sintetizado películas delgadas de WO_3 por la técnica de sputtering y donde se han evaluado sus propiedades eléctricas, ópticas o de sensado de gases; sin embargo, se han reportado en estos trabajos diferentes estructuras cristalinas, aunque el método de síntesis sea el mismo. La variación de los parámetros de sputtering o de tratamiento térmico puede generar diferencias en sus estructuras y por lo tanto diferencias a la hora de evaluar las propiedades físicas de las películas. Las películas sintetizadas por sputtering reactivo fueron sometidas a tratamientos térmicos sucesivos con el fin de obtener la estructura cristalina Ortorrómbica, durante estos tratamientos fueron encontradas dos estructuras cristalinas de diferentes simetrías, Krasnogorite y β - WO_3 . Las películas delgadas de WO_3 obtuvieron cambios en la resistividad al estar en presencia del gas CO_2 teniendo una respuesta hasta del 15% y un 98% cuando era expuesta en un gas inerte como el Argón.

CAPITULO I.

Introducción

I.1 Introducción

La presencia de gases tóxicos en el medio ambiente, áreas de trabajo o hasta en el mismo hogar pueden ser la causa de problemas de salud, por ejemplo el amoníaco (NH_3), el ácido clorhídrico (HCl) y el dióxido de azufre (SO_2), tienden a causar una irritación inmediata de las vías respiratorias superiores (son aquellas que van desde la nariz hasta la tráquea). Los óxidos de nitrógeno (NO), ozono (O_3) y fósforo (P) causan menos síntomas en las vías altas y pueden alcanzar la periferia causando daño bron-quiolar y alveolar. El cloro y otros gases con solubilidad intermedia dañan el tracto respiratorio en toda su extensión. El dióxido de carbono (CO_2) y el monóxido de carbono (CO) son gases que interfieren en la liberación de oxígeno a los tejidos provocando la muerte por asfixia.

Existen varios tipos de sensores, que incluyen detectores electroquímicos [1] , sensores infrarrojos [2] , detectores ultrasónicos [3] y sensores semiconductores [4]. Los detectores electroquímicos tienen desventajas tales como una vida corta de 1-2 años debido a contaminación química y por corrosión; Los sensores infrarrojos se limitan solamente a los gases activados con el infrarrojo; Y los detectores ultrasónicos solo miden la cantidad de gas que se pierde en una fuga, pero no el tipo y la concentración del gas. La desventaja de los sensores semiconductores en comparación con los sensores infrarrojos es que los sensores semiconductores deben estar en contacto directo con el gas. Los sensores semiconductores pueden ser reducidos y hacerlos mucho más portables debido a los avances en nanotecnología, y los sensores semiconductores en películas delgadas son estable con una vida útil larga y alta sensibilidad en partes por millón de muchos gases como resultado de la gran superficie en los nanomateriales [5]. El sensor semiconductor también puede hacerse selectivo hacia un gas mediante el dopado [6], lo que lo hace versátil para detectar varios de los gases tóxicos para el ser humano.

Los sensores de gas basados en semiconductores usan principalmente óxidos metálicos (MOS) como materiales sensores activos, ya que son rentables y fáciles de escalar, son ligeros de larga vida útil y gran sensibilidad hacia varios gases, además de tener alta resistencia a ambientes hostiles y alta actividad catalítica. Algunos de los MOS de *tipo n* más

investigados durante las últimas tres décadas son TiO_2 , SnO_2 , ZnO , In_2O_3 y WO_3 , mientras que algunos de los MOS de *tipo p* más investigados son Cr_2O_3 , NiO , Co_3O_4 , Mn_3O_4 y Cu_xO [7,8]. Estos MOS tienen brechas energéticas directa o indirecta en el rango de 2-4 eV dependiendo de la fase cristalina [9] .

El desarrollo de películas delgadas de nuevos materiales MOS por su amplia gama de aplicaciones en la industria: microelectrónica, celdas solares, sensores, catalizadores, etc. La investigación en películas delgadas se considera hoy una rama de la ciencia de los materiales debido a los adelantos en las técnicas de fabricación y el desarrollo en la tecnología de vacío[10].

Las propiedades de las películas delgadas pueden ser diferentes a las del material masivo, y esto ocurre cuando el espesor de la capa es extremadamente pequeño. Las variaciones en estas propiedades son afectadas por condiciones que tienen lugar en las etapas iniciales del crecimiento de las películas [10].

Debido a sus propiedades excepcionales las películas delgadas de WO_3 son cada vez más investigadas y aplicadas para el desarrollo de diferentes dispositivos, de acuerdo a su microestructura presentan propiedades electrocrómicas [11], catalíticas [12], y de sensado de gases [13]. Las características microestructurales de las películas delgadas controlan sus propiedades, rendimiento y exactitud en sus diferentes usos, por lo que se requiere controlar su microestructura a través de la manipulación de los procesos en escala atómica para su empleo en aplicaciones tecnológicas específicas [14]. Las técnicas de preparación tales como evaporación térmica del metal [15], sol – gel [16] y ablación laser [17] han sido utilizados para depositar películas delgadas de WO_3 ; comparado con los demás métodos de preparación, el método de pulverización catódica (sputtering) tiene la flexibilidad de cambiar y controlar las condiciones de deposición (potencia, tiempo, temperatura, presión, flujos de argón y oxígeno y distancia blanco – sustrato), por lo que es un método conveniente para depositar películas bajo diferentes parámetros.

Se han obtenido películas delgadas de WO_3 por el método de sputtering reactivo que exhiben diferente estructura cristalina, morfología y superficie. Después de un tratamiento térmico la película delgada pasa por una recristalización en la cual la fase obtenida será dependiente de la temperatura. Debido a que el WO_3 es un material polimórfico presenta varias

transformaciones dependiendo el tratamiento térmico, Monoclínica (ϵ -WO₃, <-43 °C) → triclínica (δ -WO₃, -43 a 17 °C) → monoclínica (γ -WO₃, 17 a 330 °C) → Ortorrómbica (β -WO₃, 330 a 740 °C) → tetragonal (α -WO₃, >740 °C). La energía requerida en películas delgadas de WO₃ para las transformaciones de fase es menor que la del material masivo [18]. La fase ortorrómbica, β -WO₃ de 330°C a 720°C [19], puede ser retenida a temperatura ambiente, lo cual la hace un candidato ideal para ser evaluado en dispositivos prácticos para las aplicaciones mencionadas anteriormente [20].

I.2 Hipótesis

Mediante la optimización apropiada de parámetros de deposición por sputtering reactivo, tratamientos térmicos y técnicas de caracterización eléctrica y microestructurales de alta resolución, es posible entender el crecimiento y sensado de gases de las películas delgadas de WO₃

I.3 Objetivos

I.3.1 Objetivo general

Obtener y estudiar el crecimiento de películas delgadas de trióxido de tungsteno (WO₃) con una estructura cristalina Ortorrómbica, y determinar la respuesta al sensado de los gases CO₂ y argón.

1.3.2. Objetivos particulares

- Depositar películas delgadas de WO₃ por medio de sputtering reactivo (utilizando un blanco de tungsteno metálico y oxígeno como gas reactivo) sobre un sustrato de silicio, determinando los parámetros óptimos de deposición (potencia, tiempo, temperatura, presión y flujos de argón y oxígeno).
- Realizar tratamientos térmicos de cristalización de la película delgada de WO₃.
- Determinar las fases formadas en la película y sus parámetros cristalográficos mediante difracción de rayos X.

- Definir plano de crecimiento y forma de los cristales por microscopia electrónica de transmisión de alta resolución.
- Estudiar la morfología y determinar micro-composición química y el espesor de las películas mediante microscopia electrónica de barrido.
- Sensado del gas CO₂ y Ar a diferentes temperaturas.
- Obtención de la sensibilidad de la película delgada de WO₃ con el gas de CO₂ y Ar en las mejores temperaturas.

I.4 Justificación

El mundo entero ha tomado conciencia del problema causado por la contaminación del medio ambiente y se busca controlar los susceptibles de afectar en mayor medida a la salud pública. De los cuales el CO₂ es de los gases con mayor interés en la actualidad por el cambio climático y el daño que provoca en el ser humano. Para obtener resultados más consistentes en el sensado de este gas, se usan técnicas analíticas como la cromatografía de gases y la espectrometría de masas. Pero estas son técnicas caras y que no pueden ser *in situ*, la solución son los sensores de óxidos metálicos semiconductores los cuales son baratos y pueden ser puestos en donde este el problema, cuentan con buena sensibilidad y pueden durar muchos años [21–23]. Una gran variedad MOS tales como el SnO₂, MoO₃, TiO₂ y WO₃ se han estudiado para detectar gases tóxicos y peligrosos [24–29]. Como un MOS de tipo n, el WO₃ es un material prometedor para la detección de gases tóxicos, ya que es altamente sensible a NO_x, H₂S y NH₃ [30–32]. Aunque algunos de los sensores de gas basados MOS han sido comercializados durante años, todavía hay que resolver muchos problemas para mejorar la sensibilidad, la selectividad y la estabilidad.

CAPITULO II.

Marco Teórico

Marco Teórico

II.1 Películas delgadas

Los materiales masivos a los que estamos acostumbrados tienen propiedades características que suelen referirse a la “unidad de volumen”, suponiendo de forma implícita que las propiedades estudiadas son independientes de la cantidad de volumen del material. Esta suposición deja de ser válida en el momento en que una de sus dimensiones se hace pequeña ya que al aumentar la relación superficie/volumen del material, las propiedades cambian respecto del material masivo. El origen de estos cambios está tanto en la naturaleza del enlace de las películas delgadas como en la microestructura y morfología de las capas, derivadas de la técnica de producción. Las condiciones impuestas en el crecimiento de una capa generalmente impiden que se alcance una situación de equilibrio en los átomos que alcanzan la superficie durante la etapa de formación. Esto es debido, a que el proceso de condensación de los átomos normalmente se realiza en condiciones de sobresaturación, lo cual implica que los átomos se acomodan en la superficie antes de alcanzar las posiciones de mínima energía. Resultan así, en gran número de casos, compuestos cuya composición y estructura de enlace es metaestable, y por lo tanto, muy diferente a la que se obtienen por los métodos ordinarios de síntesis del material masivo. De hecho, el número de defectos presente en una película delgada puede exceder hasta en cinco órdenes de magnitud a los del material obtenido por métodos convencionales.

Estas dos circunstancias, efecto de la superficie y presencia de defectos, permiten interpretar la diferencia del comportamiento de las películas delgadas cuando se compara con el material masivo. Podemos establecer como límite de espesor, para que un material sea considerado como “película delgada”, aquel a partir del cual los fenómenos de superficie predominan sobre los de volumen en las propiedades del material. Evidentemente, este límite está determinado por la propiedad considerada (conductividad, transparencia óptica de luz, dureza, etc.) e incluso para una propiedad dada, puede depender también de la temperatura. En un gran número de casos el límite de espesor puede estar en el orden de las decenas y centenas de nanómetros, mientras que en otros puede estar muy por encima de la micra. El objetivo

fundamental de las películas delgadas es la modificación de las propiedades de superficie de un material dirigido a obtener una mejora en las propiedades del conjunto capa-sustrato o, en otros casos, para realizar una función específica [10].

II.2 Nucleación y Crecimiento de Películas Delgadas

Las características microestructurales de las películas policristalinas controlan sus propiedades, por lo tanto, se requiere controlar la microestructura para definir sus propiedades, a través de los procesos que la definen a escala atómica. A pesar de que existen complejos fenómenos que afectan las estructuras de las películas delgadas, se conocen ciertas tendencias en el comportamiento de los materiales en general, estas tendencias pueden ser comprendidas en términos de los procesos cinéticos que hacen evolucionar la estructura.

La nucleación es definida como una serie de procesos atómicos o moleculares por el cual átomos y moléculas de una fase reactiva se reacomodan en un grupo lo suficientemente grande para tener la propiedad de crecer irreversiblemente hasta un tamaño macroscópico. Este grupo se define como núcleo o núcleo crítico. La nucleación puede ser homogénea, en la ausencia de partículas externas o cristales en la solución, o heterogénea, en la presencia de partículas externas en la solución. Ambos tipos de nucleación son colectivas y se conocen como nucleación primaria. La nucleación secundaria toma lugar cuando la nucleación es inducida por la presencia de cristales de la misma sustancia.

La sobresaturación, se refiere a la fuerza motriz que conduce a la nucleación o crecimiento del cristal y se define como la diferencia entre el potencial químico entre una molécula en la solución y una en la fase cristalina.

$$\Delta\mu = \mu_s - \mu_c \quad \text{Ec 1}$$

donde μ_s es el potencial químico de la molécula en la solución y μ_c es el potencial químico de la molécula en el cristal. Según la termodinámica, la Ec 1 puede ser expresada de la siguiente forma:

$$\Delta\mu = k_B T \ln S$$

Ec 2

donde k_B es la constante de Boltzmann, T es la temperatura absoluta, y S es el grado de sobresaturación. Cuando $\Delta\mu > 0$ se dice que la solución esta sobresaturada, lo que indica que la nucleación y/o el crecimiento son posibles; en cambio cuando $\Delta\mu < 0$ la disolución está por debajo de la saturación.

De acuerdo a la teoría de la nucleación, el trabajo necesario para formar un n de moléculas es la diferencia entre la energía libre del sistema en sus estados final e inicial más un término relacionado con la formación de una superficie entre núcleo y solución. Esto puede ser expresado como: (asumiendo un núcleo esférico)

$$\Delta G_T = -n\Delta\mu + 4\pi * r^2\sigma$$

Ec 3

donde r es el radio del núcleo y σ es la energía libre de superficie por unidad de área. Si cada molécula en el cristal ocupa un volumen V , entonces cada núcleo contiene $(4/3) \pi * r^3/V$ moléculas. La Ec 3 toma la siguiente forma:

$$\Delta G_T = -\frac{4}{3}\pi * \frac{r^3}{V} \Delta\mu + 4\pi * r^2\sigma$$

Ec 4

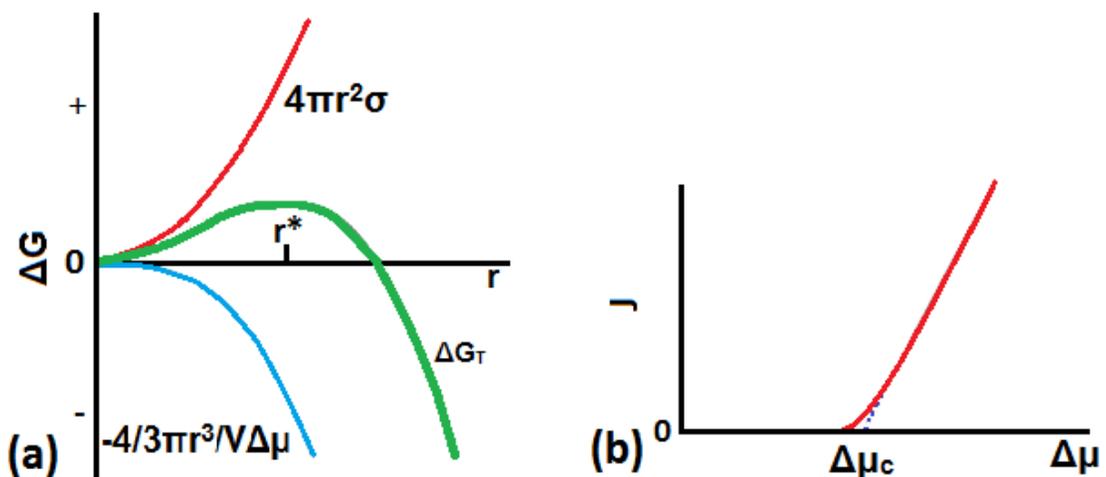


Figura 2.1. a) Energía libre de superficie contra tamaño de núcleo, b) velocidad de nucleación como función de la sobresaturación

La Figura 2.1 muestra una gráfica de ΔG_T como función de r . Se puede ver como la función alcanza un máximo, el cual representa la barrera energética que tiene que ser superada para activar la nucleación (ΔG^*). El valor de r en este máximo (r^*) es definido como el radio crítico o tamaño de núcleo. Este valor está definido por:

$$r^* = \frac{2\pi * V}{KT \ln S} \quad \text{Ec 5}$$

de la Ec 5 se observa que el valor de r^* disminuye (tal como lo hace ΔG^*) cuando la sobresaturación aumenta, lo que significa que la probabilidad de tener nucleación en un sistema dado será alta, cuando la sobresaturación sea alta [33].

Durante el crecimiento del núcleo del cristal, el estado que se obtiene no es necesariamente el más estable, ya que se determina cinéticamente. En general se pueden distinguir tres modos diferentes de crecimiento de películas, los cuales se pueden apreciar en la Figura 2.2. En el modo de crecimiento capa por capa (Frank-van der Merve, FM), la interacción entre el sustrato y la capa de átomo depositado es más fuerte que entre átomos vecinos de la película, cada nueva capa empieza a crecer solo cuando la última ha sido completada; en el caso opuesto cuando la interacción es más fuerte entre átomos vecinos que la interacción con el sustrato conduce a un crecimiento de islas (Volmer-Weber, VW) [34].

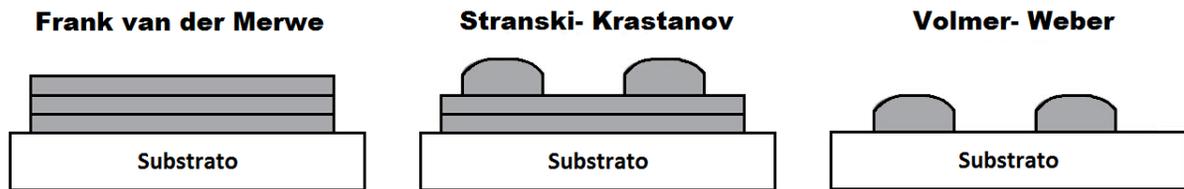


Figura 2.2. Mecanismos de crecimiento de películas delgadas.

El modo de crecimiento capa-islas (Stransky-Krastanov, SK), el cual es un caso intermedio, después de la formación de una o varias monocapas completas, ocurre la formación de islas; para que ocurra el modo capa-islas se puede tomar en cuenta muchos factores, un desajuste reticular entre el sustrato y la película, la simetría y la orientación de las sobrecapas con

respecto al sustrato entre otros. Se puede hacer una distinción simple entre los diferentes modos de crecimiento, usando la energía de superficie o interface (energía libre característica por unidad de área) necesaria para crear una unidad adicional de energía de superficie o interface. También puede ser interpretada como fuerza por unidad de longitud. El equilibrio de fuerzas en el punto de contacto entre una isla y el sustrato, Figura 2.3, puede ser expresada por la Ec 6:

$$Y_s = Y_i + Y_f \cos\phi \quad \text{Ec 6}$$

Donde Y_s es la energía libre superficial en la interface *sustrato-vacío*, Y_f es la energía superficial en la interface *película-vacío*, Y_i es la energía superficial en la interface *sustrato-película*. Los modos de crecimiento capa por capa (FM) y de islas (VW) se pueden distinguir por el ángulo ϕ formado entre la dirección del contacto *sustrato-vacío* con la dirección del contacto *sustrato-película*.

(i) *crecimiento de capa por capa*: $\phi = 0, Y_s \geq Y_f + Y_i$

(ii) *crecimiento de islas*: $\phi > 0, Y_s < Y_f + Y_i$

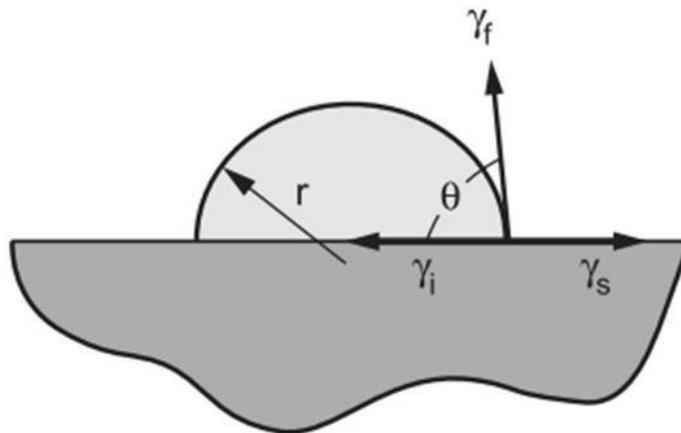


Figura 2.3. Imagen simplificada de las interfaces de una isla depositada: Y_s , Y_f y Y_i son las energías libres de superficie entre sustrato – vacío, película – vacío y sustrato – película respectivamente.

El modo de crecimiento Stranski-Krastanov (capa-isla) puede ser fácilmente explicado asumiendo un desajuste reticular entre la capa depositada y el sustrato. La deformación de

los átomos de la película en contacto con el sustrato trata de ajustarse a la deformación de los átomos del sustrato en contacto con la película, pero al tratar de ajustarse se crea una energía elástica adicional. La transición entre crecimiento de capa por capa y de islas ocurre cuando la cantidad de energía de deformación elástica excede el rango de las fuerzas de adhesión dentro del material depositado [34].

En la Figura 2.4, se muestran los procesos fundamentales de desarrollo de la estructura policristalina de una película delgada durante su formación. Las películas delgadas se forman usualmente a través de la nucleación de cristales aislados sobre la superficie de un sustrato. Este proceso se discute en términos de la condensación de un material en fase vapor a una película sólida, en el más común de los casos, pero ocurre un fenómeno similar durante la formación de la película por electrodeposición, erosión catódica y otros métodos que incluyen el crecimiento desde una solución líquida.

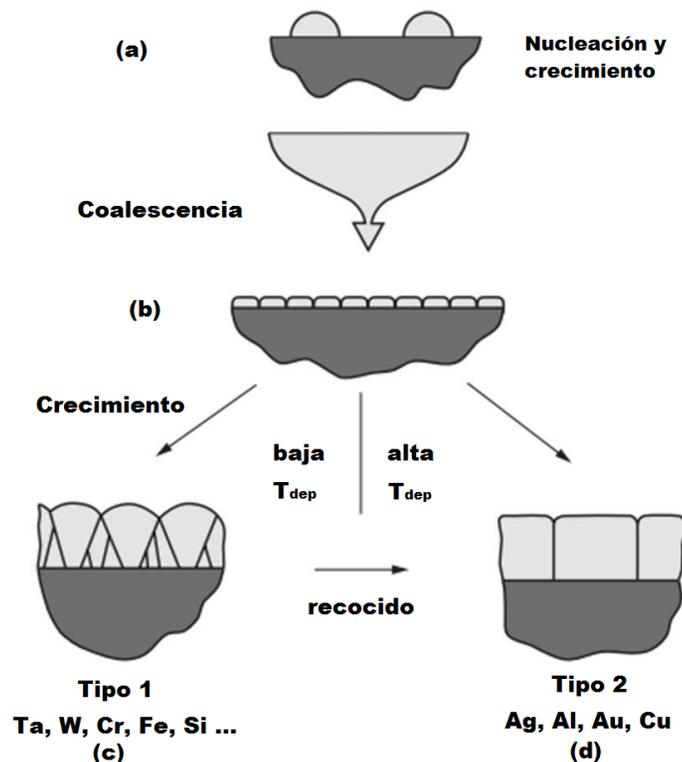


Figura 2.4. Evolución de la estructura durante la deposición de películas delgadas policristalinas.

La evolución mostrada en la Figura 4 también aplica para la formación de películas a través de reacciones en interfaces con fases líquidas, sólidas o gaseosas y también para la cristalización de películas amorfas. Una vez formado el núcleo (a), este comienza a crecer en la fase externa, así como también lateralmente sobre el plano de la interface. El crecimiento lateral da lugar a la fusión de cristales (b), dando como resultado la formación de fronteras de grano y las características iniciales de la estructura de grano de la película recién formada. Una vez que dos islas han crecido hasta el punto de contacto, hay una fuerza que conduce a la formación de fronteras de grano la cual elimina las energías de superficie de las dos islas, a cambio de una baja energía de la recién formada frontera de grano. Las estructuras, mostradas en los Figura 2.4 de la sección transversal (c) y (d) evolucionan a partir de la nucleación, crecimiento y fusión de cristales de determinado material y condiciones de temperatura del método de deposición. [14]

II.3 Trióxido de Tungsteno (WO_3)

El trióxido de tungsteno es un óxido metálico de transición con aplicaciones muy amplias. Más recientemente, los intereses en su investigación se han visto renovados por el descubrimiento de su efecto electrocrómico [35].

Nanoestructurar el WO_3 puede mejorar el desempeño de este material y proporcionarle propiedades que no existen en su forma masiva. Entre las cualidades del WO_3 nanoestructurado comparado con el material en bulto o masivo están.

- i. Incrementa la proporción superficie – volumen lo cual le proporciona más área para interacciones físicas y químicas.
- ii. Se modifican las energías de superficie lo cual permite afinar las propiedades del material, los átomos en la superficie presentaran un diferente enlace de aquellos que están dentro del volumen.
- iii. Efectos de confinamiento cuántico, debido al pequeño tamaño de los materiales nanoestructurados, los cuales tienen una influencia importante en el transporte de carga, estructura de bandas y propiedades ópticas.

Los cristales de WO_3 están generalmente formados por octaedros WO_6 los cuales comparten esquinas, Figura 2.5.

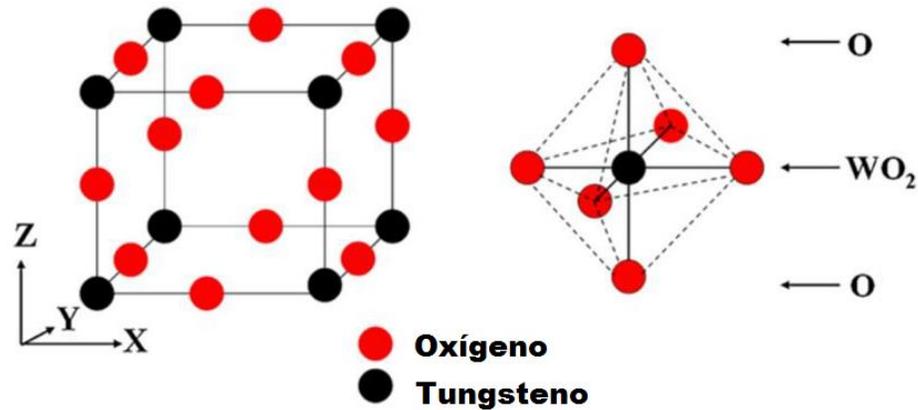


Figura 2.5. Estructura cubica del WO_3 , Octaedro WO_6 a la izquierda

Las estructuras obtenidas por octaedros que comparten esquinas son: monoclinica (ϵ - WO_3), triclinica (δ - WO_3), monoclinica (γ - WO_3), Ortorrónica (β - WO_3), tetragonal (α - WO_3) y cubica, sin embargo la cubica no se observa experimentalmente. La clasificación de estas fases está basada en los ángulos de inclinación y dirección de rotación del octaedro WO_6 con referencia a la estructura cubica ideal, Figura 2.5 [20].

Como otros óxidos metálicos, las transiciones de fase de los cristales de WO_3 toman lugar durante el tratamiento térmico y enfriamiento. La secuencia que ha sido ampliamente reportada para el WO_3 en bulto [18], es la siguiente:

Monoclinica (ϵ - WO_3 , <-43 °C) \rightarrow triclinica (δ - WO_3 , -43 a 17 °C) \rightarrow monoclinica (γ - WO_3 , 17 a 330 °C) \rightarrow Ortorrónica (β - WO_3 , 330 a 740 °C) \rightarrow tetragonal (α - WO_3 , >740 °C).

En películas delgadas se han reportado dos estructuras ortorrónicas en el rango de temperaturas $330 - 740^\circ\text{C}$, la primera reportada por Salje [36], quien tras estudios de difracción de rayos X concluyo que la fase presentada a esta temperatura es una ortorrónica con grupo espacial $Pmnb$; por otro lado Vogt [19], reporto por medio de difracción de neutrones y análisis de condiciones de extinción una fase ortorrónica con grupo espacial $Pcnc$, esta última mantiene consistencia con las fases monoclinica y tetragonal.

En películas de WO_3 se ha descubierto que este material muestra buena sensibilidad a los gases oxidantes, incluso a bajas temperaturas [9,37]. Además, el WO_3 exhibe varias fases cristalinas, mucho más que las otras MOS, que pueden ofrecer beneficios de detección de diferentes gases. La Tabla 1 muestra los diversos gases que las fases WO_3 pueden detectar donde la temperatura óptima de funcionamiento estaba entre $200^{\circ}C-400^{\circ}C$. La temperatura estable a la que se hace referencia en la Tabla 1 se refiere al intervalo de temperatura en el que existe esa fase de WO_3 . Sin embargo, es posible estabilizar estas fases con técnicas de síntesis apropiadas a temperaturas más bajas, de manera que se pueda realizar la detección de gas. Estas fases pueden distinguirse experimentalmente por difracción de neutrones, difracción de rayos X, espectroscopia y Raman.

Estructura	Temperatura Estable ($^{\circ}C$)	Gas
Tetragonal ($\alpha-WO_3$)	>740	H_2S [9,31]
Ortorrónica ($\beta-WO_3$)	320-720	NO [9,38]
Monoclínica ($\gamma-WO_3$)	17-320	O_3, SO_2, CO, CH_4, H_2 [9,31,39]
triclínica ($\delta-WO_3$)	-40-17	$NH_3, NO_2, Alcohol$ [9]
Monoclínica ($\epsilon-WO_3$)	<-43	Acetona [9]

Tabla 1. Los diferentes gases que pueden detectar las diferentes fases del WO_3 .

II.4 Sensores de gas tipo resistivo

Los sensores de gases MOS caen bajo la clase conductométrica de sensores, cuyo mecanismo de sensado se cree que se basa en la interacción del gas con la superficie (adsorción-desorción) del material de sensado en estado sólido [9,40–42]. Cuando se compara con otros tipos de sensores como la absorción ultrasónica, electroquímica, térmica e infrarroja sobre criterios de sensibilidad, precisión, selectividad, tiempo de respuesta, estabilidad, durabilidad, mantenimiento, costo y portabilidad los sensores de gas conductométricos son muy superiores [43]. La Figura 2.6 muestra un esquema de un sensor de gas conductométrico con una película delgada como un material de sensado. Los electrodos se colocan en ambos lados de la película formando un circuito cerrado. La Figura 2.6 también

muestra el perfil de energía de la película entre la interfaz de los electrodos y los límites de grano del material de sensado donde estos contribuyen a la medición de la resistividad o conductividad. La concentración del gas que interactúa en la reacción superficial resulta en un cambio de resistividad medido proporcional por el circuito cerrado debido a la transferencia de carga entre la superficie y el gas [44].

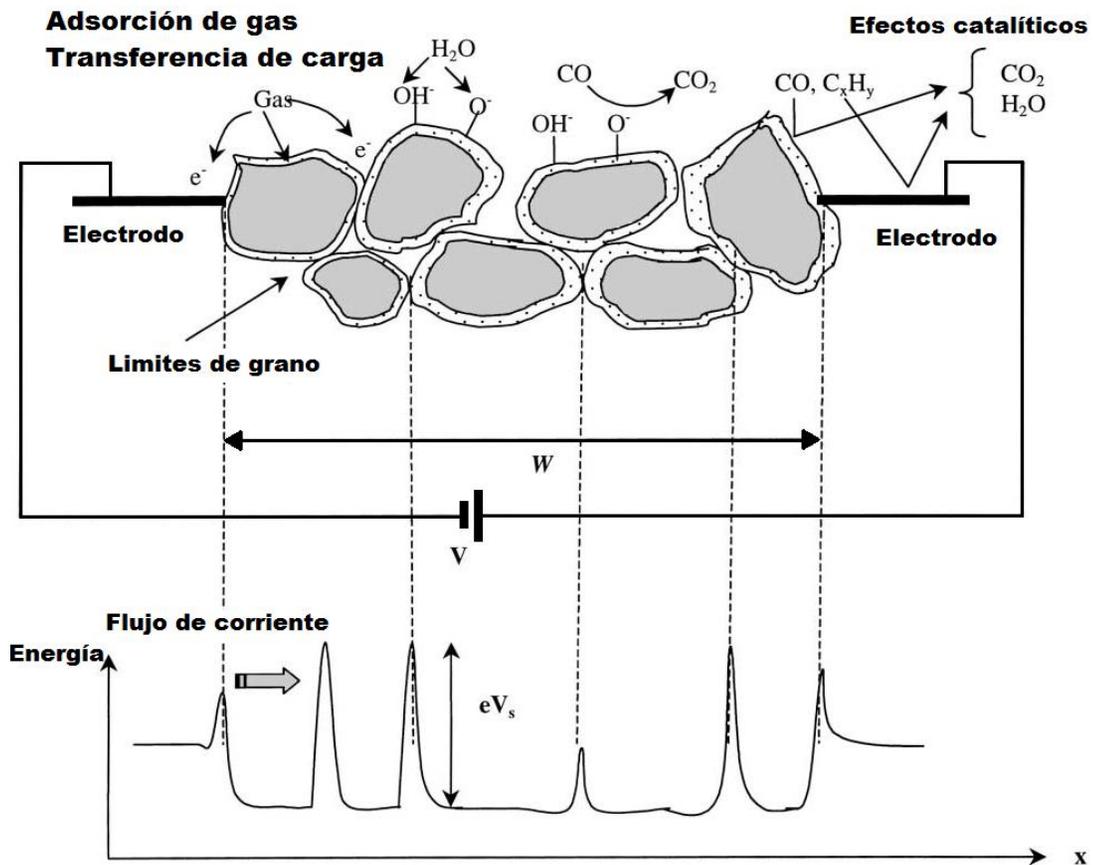


Figura 2.6. Sistema típico de un sensor de gas conductométrico que utiliza una película delgada como material de detección. El perfil de energía de los materiales entre el electrodo también se muestra aquí, así como las reacciones superficiales que implican la transferencia de carga y posibles efectos catalíticos

El rendimiento del sensor puede caracterizarse por [45]:

- 1) la respuesta R del sensor que es la relación de la diferencia en la resistividad de la película con el gas ρ_{gas} y la resistividad en el aire ρ_0 dividida por la resistividad en aire ρ_0 :

$$R = \frac{(\rho_{gas} - \rho_0)}{\rho_0} \quad \text{Ec 7}$$

- 2) La sensibilidad S del sensor que es justamente la relación de la resistividad de la película con el gas ρ_{gas} dividido por la resistividad en el aire ρ_0 :

$$S = \frac{\rho_{gas}}{\rho_0} \quad \text{Ec 8}$$

- 3) El tiempo de respuesta del sensor, es el intervalo de tiempo durante el cual la resistencia alcanza aproximadamente el 90% del valor final, cuando el sensor está expuesto al gas.
- 4) El tiempo de recuperación del sensor, es el intervalo de tiempo durante el cual la resistencia del sensor se reduce al 10% del valor inicial en el momento que sale el gas que se está sensando y se coloca el aire (o gas de referencia).
- 5) La selectividad del sensor, es cuando existe un cambio en la resistividad en presencia del gas medido.

II.5 Mecanismos de sensado de tipo resistivo

El mecanismo de sensado de tipo resistivo, depende de la concentración de oxígeno y de la temperatura para un buen funcionamiento del sensor. Se cree que el oxígeno del medio ambiente es en primer lugar fisisorbido por fuerzas de van der Waals en la superficie de la capa del sensor, después se quimiadsorbe. Por lo tanto, el mecanismo de detección está restringido microscópicamente a la superficie de la partícula.

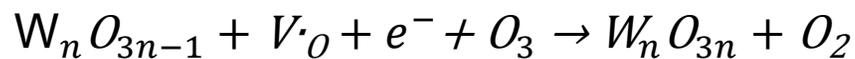
La adsorción de oxígeno sobre la superficie de WO_3 hace que el oxígeno sea aceptador de electrones y se sitúa justo por debajo del nivel de Fermi E_F . Una región de agotamiento se forma en la superficie de WO_3 , cuando el oxígeno adsorbido toma electrones de la banda de conducción C_E del WO_3 y las vacancias intrínsecas de oxígeno [46,47].

La microestructura del WO_3 que toca los electrodos influye grandemente en el mecanismo de sensado. En la superficie de la película de WO_3 , existen trayectorias de percolación creadas por contactos de grano a grano que contribuyen a la conductividad eléctrica en la película. En los límites de grano, se forman barreras de Schottky que son barreras de potencial aumentadas que obstaculizan el flujo de electrones libres dentro de la película. Estas barreras de Schottky dependen del equilibrio termodinámico de la adsorción y desorción del oxígeno que provoca un aumento de la resistencia. La distribución de Maxwell-Boltzmann describe el número de electrones que pueden superar la barrera de potencial y la conductancia G se expresa como la Ec. 9 [48]

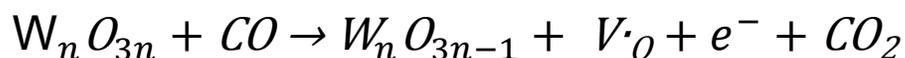
$$G \approx e^{\left(\frac{-eV_{sur}}{k_B T}\right)} \quad \text{Ec 9}$$

En el caso de los gases de reducción tales como NH_3 y CO , hay una oxidación total del gas. Por ejemplo, en el caso de CO , los grupos carbonato resultan de la reacción con el ion de oxígeno adsorbido para después de adsorberse como CO_2 . De este modo, los electrones que fueron localizados se liberan de nuevo al óxido metálico, después de la desorción de los productos del gas reaccionado. Esto implica que el gas sensado provoca un aumento significativo de la densidad electrónica. Por el contrario, para gases oxidantes tales como NO_2 y O_2 , hay quimisorción directa tal que los átomos de oxígeno son donados a la red. Estos átomos de oxígeno aceptan electrones de las vacancias de oxígeno del óxido metálico y eliminan los electrones del bulto. Lo anteriormente explicado se puede resumir en las siguientes dos reacciones:

- En presencia de un gas oxidante incrementa la resistividad



- En presencia de un gas reductor disminuye la resistividad



CAPITULO III.

**Metodología
Experimental**

CAPÍTULO III

Metodología Experimental

III.1. Sustrato

Para depositar el óxido de tungsteno se utilizó un sustrato de Silicio (100), de 5 X 7 mm, con una capa superficial de SiO₂ de 3 nm, como se muestra en la Figura 3.1. El sustrato pasa por un proceso de limpieza para eliminar grasa y otras impurezas de modo que ofrezca una buena adhesión. Este proceso de limpieza se realizó mediante un baño de 2-propanol en ultrasonido por 15 minutos, después fue lavado con acetona por otros 15 minutos en ultrasonido, y por último se lavó con agua regia al 30% para obtener una superficie limpia.

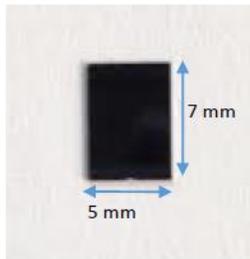


Figura 3.1. Fotografía del sustrato de silicio utilizado para el depósito de películas de WO₃.

III.2. Crecimiento de Películas Delgadas de WO₃

Para la elaboración de las películas delgadas de WO₃, se utilizó el sistema de pulverización catódica Marca AJA Modelo ATC ORION – 3, en la Figura 3.2 se muestra un esquema de las fuentes de magnetrón y el porta sustrato, así como también una imagen de las fuentes de magnetrón con los obturadores cerrados. Se colocó en el magnetrón 1 un target de Tungsteno (W) metálico de una pureza del 99.99 % y de 2 pulgadas de diámetro, a una distancia de 150 mm entre blanco y sustrato. Se evacuó la cámara a una presión de 3.19×10^{-7} Pa. Se obtuvo inicialmente el plasma con gas argón y se realizó un pre-sputtering durante un tiempo de 5 minutos con el obturador cerrado y solo con el flujo de argón, posteriormente se introduce el

flujo de oxígeno y se regula a 5 mTorr la presión total de la cámara. Para mantener la presión de la cámara en 5 mTorr se ajustan los flujos de Argón y oxígeno en 4.94 y 1.53 sccm (una relación de 3:1) respectivamente. Se inicia la deposición abriendo el obturador con una potencia de 60 W y manteniendo una reflectancia de 0 W durante 60 minutos, la temperatura del sustrato se mantuvo a $TS = 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ mientras el porta sustrato se mantenía girando a 30 rpm.

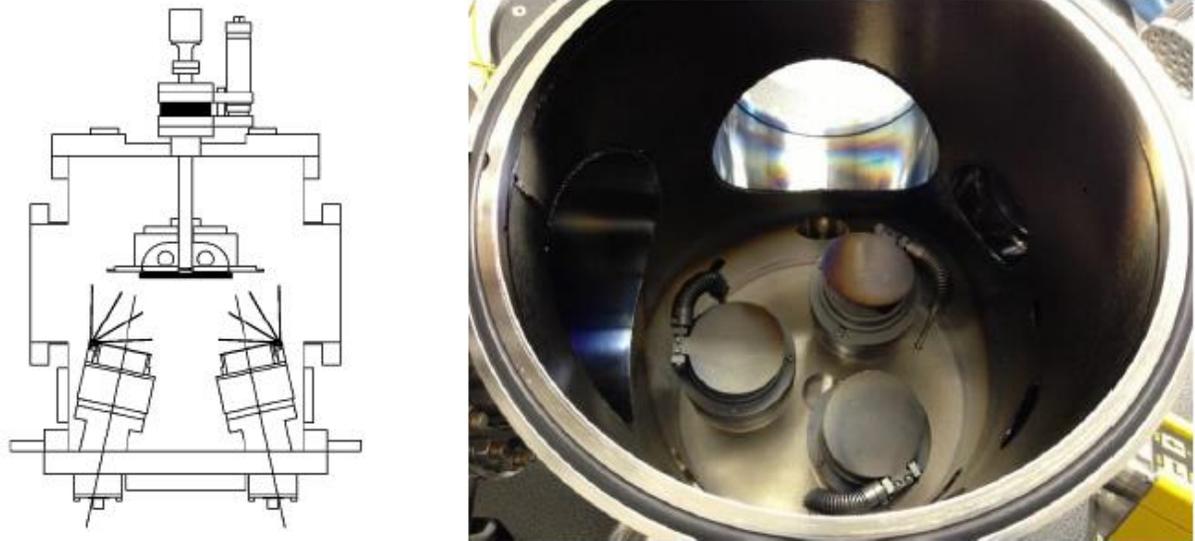


Figura 3.2. Izquierda, diagrama de la cámara de un sistema de sputtering, las fuentes de magnetrón se encuentran en la parte inferior y el portasustrato en la parte superior, a la derecha, imagen del interior de la cámara observando las fuentes de magnetrón con obturador cerrado del equipo ATC ORION – 3.

III.3. Tratamientos Térmicos

Se hizo un tratamiento térmico inicial en un horno de alta temperatura, modelo Thermolyne 4600. Este tratamiento fue hecho a una temperatura de 400°C durante 6 horas, una rampa de calentamiento de 5°C por minuto y una rampa de enfriamiento de 2°C por minuto (T1). Se hizo un tratamiento térmico secundario, en el mismo horno T2, a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante una hora, con una rampa de calentamiento de 5°C por minuto y sin rampa de enfriamiento, se apagó el horno y se dejó enfriar a la temperatura ambiente (T2).

III.4. Sensado de gases

La impedancia de las películas delgadas de WO_3 en presencia del gas se midió mediante un medidor RCL de Fluke PM6306. Los experimentos se llevaron a cabo desde la temperatura ambiente hasta $450\text{ }^\circ\text{C}$, utilizando un horno tipo tubo con un controlador de temperatura programable. El flujo total de gas se fijó a $100\text{ cm}^3/\text{min}$. Se utilizaron dos botellas de gas, una con aire seco sintético y la otra con el mismo aire seco, con una concentración de 5000 ppm de CO_2 , la más utilizada en la bibliografía. La respuesta al CO_2 se define como la diferencia relativa de la resistencia de la película entre el aire y la atmósfera de CO_2 $(R_{\text{CO}_2} - R_{\text{air}}) / R_{\text{air}}$, donde R_{CO_2} es la resistencia de la película registrada en la atmósfera de CO_2 y R_{air} es la resistencia en el aire.

III.5. Técnicas de Caracterización

III.5.1 Difracción de rayos X

Se caracterizó por difracción de rayos X con un difractómetro marca Phillips, modelo PANalytical, utilizando la técnica de haz rasante (GIXRD) con un ángulo rasante de 0.2° . El sistema de rayos X está equipado con una fuente de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 0.154\text{ nm}$). Se realizó el experimento en un rango de $20^\circ - 60^\circ$ con un paso angular de 0.02° y un tiempo de integración de 10 segundos por paso. Este experimento se realizó para ambos tratamientos térmicos T1, T2 y para la película sin tratamiento térmico. También se realizaron difracciones de rayos X con las mismas condiciones pero con una rampa de calentamiento de 50°C a $450\text{ }^\circ\text{C}$

III.5.2 Microscopia Electrónica de Barrido

Se determinó el espesor de la película de WO_3 por medio de microscopia electrónica de barrido, en un equipo JSM-7401F, utilizando electrones retrodispersados en un corte transversal de la película. El análisis de la superficie fue hecho mediante imagen con electrones secundarios para observar la morfología de la superficie en la película con

tratamiento T2, β -WO₃, se realizó también un análisis de composición mediante un análisis de dispersión de energía de rayos X (EDS)..

III.5.3 Microscopia de Fuerza Atómica

La rugosidad de la película se determinó mediante AFM marca VEECO modelo SPM Multimode, en modo tapping. Se caracterizó morfología y rugosidad de la película en un área de contacto de 1 μ m x 1 μ m. El modo de operación tapping es uno de los más usados en la microscopia de fuerza atómica, debido a que en este modo las fuerzas laterales entre la sonda y la muestra son minimizadas, reduciendo el daño en la muestra y deformaciones de la superficie o de la punta de la sonda.

III.5.4 Microscopia Electrónica de Transmisión

Para el estudio de la estructura cristalina de la película β -WO₃, se realizó un corte transversal y adelgazamiento con un equipo de haz de iones enfocados (FIB) marca JEOL, modelo JEM-9320FIB; se hizo el primer adelgazamiento de la muestra hasta 130 nm de espesor y posteriormente se observó en el microscopio. Se hicieron imágenes de resolución atómica de la película, sin embargo, debido a un alto contraste entre la película de Oxido de Tungsteno y el sustrato de Silicio fue difícil apreciar el detalle la resolución atómica en la película de WO₃. Teniendo en cuenta esta diferencia y debido a la dificultad de obtener micrografías de resolución atómica de la película de Oxido de Tungsteno, se optó por realizar un segundo adelgazamiento en la misma muestra que ya se había adelgazado hasta los 130 nm, esta vez la muestra obtenida después del proceso de haz de iones enfocado, obtuvo un espesor de 80 nm aproximadamente. Después de este segundo adelgazamiento de la muestra y su posterior observación en el microscopio de transmisión marca JEOL, modelo JEM2200FS, fue posible obtener micrografías de resolución atómica. Se realizaron micrografías por las técnicas de alta resolución, campo claro, campo oscuro y difracción de electrones.

CAPITULO IV.

**Resultados y
Discusión**

Resultados y Discusión

IV.1. Difracción de Rayos X

Los difractogramas obtenidos por la técnica de haz rasante, Figura 4.1, muestran los patrones de 3 películas diferentes, todas fueron depositadas bajo los mismos parámetros, ya mencionados en el desarrollo experimental. La primera película, Figura 1a, fue analizada por difracción de rayos X después de retirarla del equipo de sputtering, la cual exhibió un patrón amorfo y no se llegó a formar una estructura cristalina definida, por lo que la película de WO_3 recién depositada fue de estructura amorfa con un orden de corto alcance. En otros trabajos se menciona que se obtuvieron películas de estructura amorfa justo después de la deposición por evaporación térmica [49] y por sputtering [50].

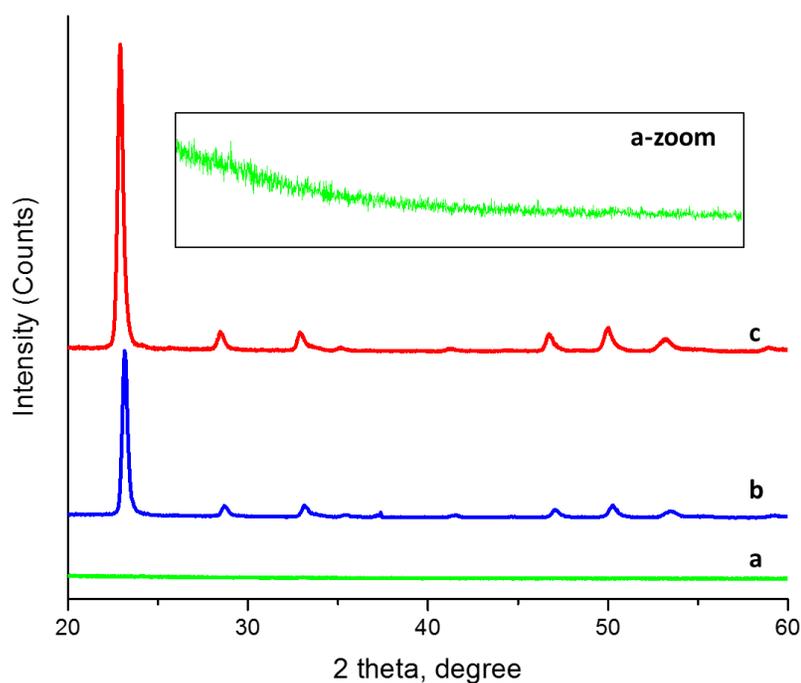


Figura 4.1. Patrones de difracción de haz rasante. a) Sin tratamiento térmico, b) Tratamiento térmico a 400 °C, c) Tratamiento térmico a 350°C.

Un tratamiento térmico generó en las películas una cristalización en una fase policristalina y con una orientación preferencial, mostrado la Figura 4.1b, la cual se atribuye a una estructura cristalina ortorrómbica de grupo espacial PMNB No. 62, llamada Krasnogorite (ICSD 01-071-0131), esta estructura se obtuvo mediante un tratamiento térmico inicial de 400 °C durante 6 horas y fue reportada por Salje por encima de 475°C mientras estudiaba los cambios de fase en cristales de WO_3 [36].

El tratamiento térmico secundario, produjo el patrón mostrado en la Figura 4.1c que coincide con una estructura ortorrómbica con un grupo espacial PCNB No. 60, comúnmente llamada β - WO_3 (ICSD 01-089-4479), obtenida a 350°C de calentamiento durante 1 hora; Vogt encontró [19], a diferencia de Salje, que esta es la fase estable entre las temperaturas de 320 y 720 °C. En el caso de las películas delgadas estas fases se forman en ese intervalo de temperaturas ya sea por evaporación térmica [49] o por sputtering reactivo [50].

En esta investigación se obtuvieron las dos fases, en películas delgadas, por medio de tratamientos térmicos sucesivos coincidiendo con Salje en el caso del primer tratamiento y con Vogt en el segundo. Al observar los difractogramas de las dos fases (Krasnogorite y β - WO_3), se observó, Figura 4.2, que el pico de mayor intensidad en ambas fases es el (002) siendo el más alto el de la fase β - WO_3 y con un desplazamiento de 0.25° hacia a la izquierda con respecto a la fase Krasnogorite.

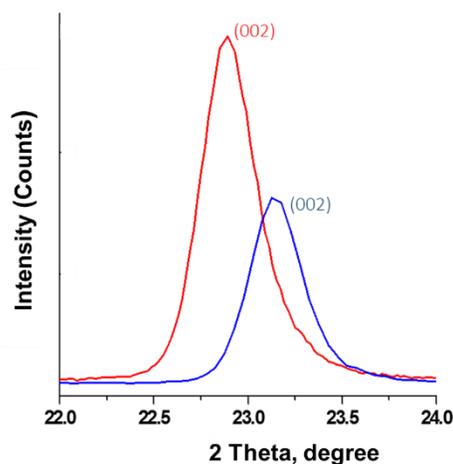


Figura 4.2. Comparación de los picos principales de ambas fases ortorrómbicas, β - WO_3 en color rojo y Krasnogorite en azul.

El desplazamiento a la izquierda de la fase β -WO₃ con respecto a la Krasnagorite se debe a la diferencia en los parámetros de la red cristalina de ambas fases. Como ya se vio en la Figura 4.1 y Figura 4.2, en las películas delgadas cristalinas se presentó un pico principal que correspondió al plano (002). Un análisis detallado de rayos X [51] reveló que las películas delgadas tienen una dirección de crecimiento preferencial que cambia cuando se incrementa la presión dentro de la cámara de sputtering, en el cual a presiones menores a 10 mTorr se presenta un solo pico, a presiones de deposición mayores a 25 mTorr es muy notorio los tres picos principales (200), (020) y (002) [52]. En esta investigación las películas fueron depositadas a una presión de 5 mTorr por lo cual presentaron un solo pico principal en los difractogramas de rayos X.

Figura 4.3, podemos observar que la más alta intensidad la tiene el pico (002), como se explicaba en el párrafo anterior, la dirección de crecimiento preferencial cambia en función de las condiciones de sputtering, en este caso se debe a un efecto de la presión durante el proceso [53]. Se ha reportado también que esta orientación preferencial ha sido obtenida variando la proporción de oxígeno presente en el flujo Ar – O₂, en este sentido, Yamamoto [54] propone que para una proporción de 25 % de Oxígeno en el flujo se presentaran la fase ortorrómbica y la película de óxido se orientara preferencialmente hacia el plano (002) debido a que la presión total es baja [55]. Para esta investigación se utilizó un flujo de 24% de oxígeno y una presión total en la cámara de 5 mTorr, estos parámetros corresponden con los citados para obtener una estructura ortorrómbica con una orientación preferencial en (002).

Analizando los patrones de difracción de las dos fases dentro de la Figura 4.3, los picos indexados que corresponden a los mismos planos se encuentran en color negro, sin embargo hay picos que solo corresponden a la fase Krasnagorite como es el caso del (031) y (033), los cuales debido a sus condiciones de reflexión $0kl : k+l = 2n$ y $hkl : h+l, k = 2n$ solo están permitidas para la Krasnagorite; sin embargo, para la fase β -WO₃ no aparece en el difractograma el plano (031) ya que no es una reflexión permitida, debido a que sus condiciones de reflexión están dadas por $0kl : k = 2n$ y $hkl : h+k, l = 2n$; en cambio el plano (114), marcado en rojo, es una reflexión permitida para la fase β -WO₃ ya que cumple con las condiciones de reflexión antes mencionadas [56].

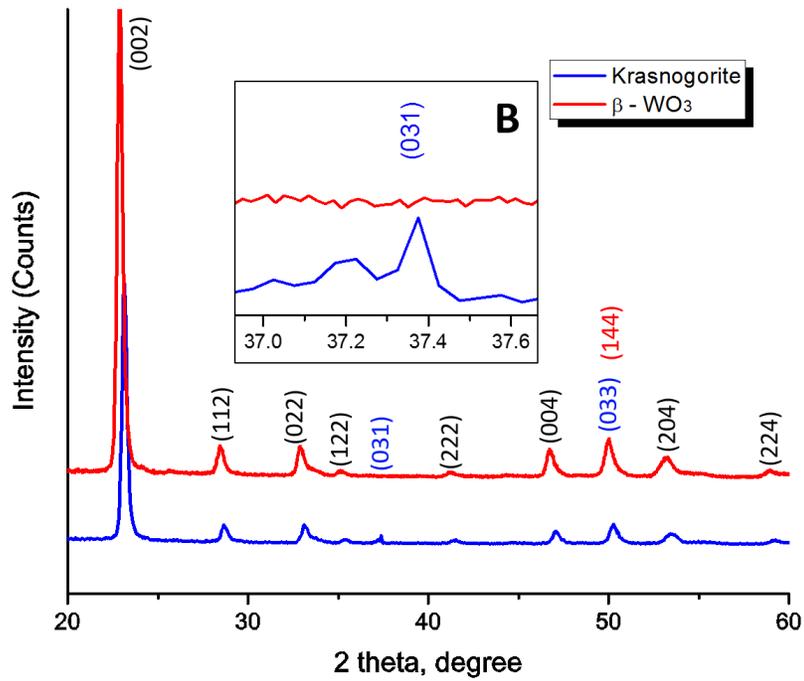


Figura 4.3. Patrón de DRX indexado, nos muestra una orientación preferencial en el plano (002).

Se modelaron las dos fases encontradas, utilizando los parámetros cristalinos de la base de datos ICSD, obteniendo las estructuras como se aprecia en la Figura 4.4, se puede observar una diferencia la distribución de los átomos entre las fases Krasnogorite ICSD #836 y β -WO₃ ICSD #50730.

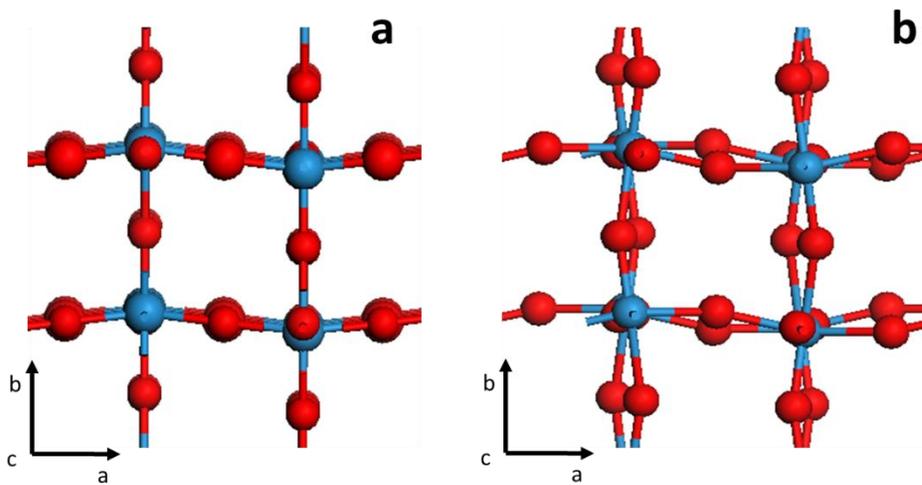


Figura 4.4. Modelo estructural de las fases β -WO₃ (izquierda) y Krasnogorite (derecha).

Haciendo un análisis a detalle de las diferencias, se aislaron los octaedros dentro de cada una de las estructuras modeladas anteriormente. Los cristales de WO_3 están generalmente formados por octaedros WO_6 que comparten las esquinas. La fase obtenida depende de los ángulos de inclinación y rotación de los octaedros WO_6 con respecto a la estructura cubica ideal de referencia (tipo ReO_3) [20]. Inicialmente se obtuvo la fase krasnogorite, dentro de la cual se observa que el octaedro no sufre inclinaciones, pero el centro del octaedro el cual es un átomo de tungsteno que se desplaza hacia arriba o hacia abajo saliendo de su posición centrada; en cambio para la fase $\beta\text{-WO}_3$ la cual se obtuvo en el siguiente tratamiento térmico, además de que los tungstenos están desplazados de su centro, los octaedros sufren una inclinación como lo muestra la Figura 4.6, esta inclinación causa distorsión en los parámetros de la celda y genera una estructura de menos simetría [57].

Se pueden describir las inclinaciones de las fases Krasnogorite y $\beta\text{-WO}_3$ utilizando el sistema de notación Glazer [58], La notación correspondiente para la fase krasnogorite es la a^+b^- y la notación correspondiente para la fase $\beta\text{-WO}_3$ es $a^0b^+c^-$ como se observa en la Figura 4.6. Cuando se usa la notación Glazer se describen rotaciones e inclinaciones específicas en cada uno de los tres ejes cartesianos. Tomando como ejemplo la fase $\beta\text{-WO}_3$; En la dirección [100] no ocurre ninguna inclinación de los octaedros, esto está indicado por la primera parte de la notación a^0 ; si observamos en la dirección [010] la notación indica b^+ , esto significa que la inclinación de los que se encuentran atrás en la imagen, será en la misma dirección a lo largo del eje de inclinación; en cambio, en la dirección [001] la notación indica c^- por lo que los octaedros de las capas adyacentes se inclinarán en dirección opuesta a lo largo del eje de inclinación, en el caso de la notación de la krasnagorite, se repite la letra b, esto significa que en las dos direcciones las inclinaciones son las mismas.

La fase $\beta\text{-WO}_3$ se tomó como referencia para las caracterizaciones siguientes, debido a que esta fase mantiene consistencia con la fase monoclinica que es la más estable a temperatura ambiente [19].

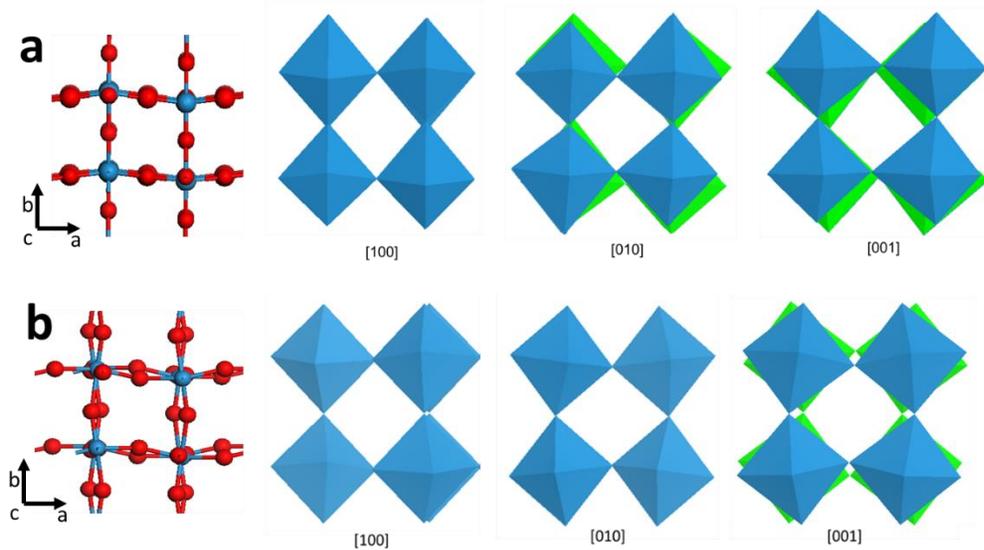


Figura 4.6 Inclinaciones de los octaedros en las diferentes fases a) fase krasnogorite con notación glazer a^+b^- b) β -WO₃ correspondientes a la notación Glazer $a^0b^+c^-$

IV.1.1 Difracción de rayos X con rampa de temperaturas

Se procedió a hacer DRX in situ a diferentes temperaturas, se comenzó a 50°C y se terminó en 450°C y cada 50°C se hacía una toma de DRX, utilizando la técnica de haz rasante con los mismos parámetros anteriormente mencionados. La máxima temperatura se seleccionó en 450° porque normalmente a la temperatura máxima de sensado es precisamente 450°C y se quería observar las fases presentes a esas temperaturas. Los resultados los pueden observar en la Figura 4.7. De 50°C a 200°C la fase presente es monoclinica, de 250°C a 450°C la fase presente es la Krasnogorita ortorrómbica misma fase que anteriormente habíamos estudiado en este trabajo. La Figura 4.7 no muestra una clara diferencia entre las fases, solo hasta que se comparan los DRX de 50°C con el de 450°C como se puede observar en la Figura 4.8. Las mayores diferencias se encuentran en los 33° donde aparece un nuevo pico, a los 37° aparece el pico de la krasnogorita y a los 58° aparece otro pico característico de la fase krasnogorita. Con este se puede apreciar la diferencia de las dos fases y como cuando en bulto la fase ortorrómbica comienza por los 320 °C en películas delgadas se presenta a los 250°C

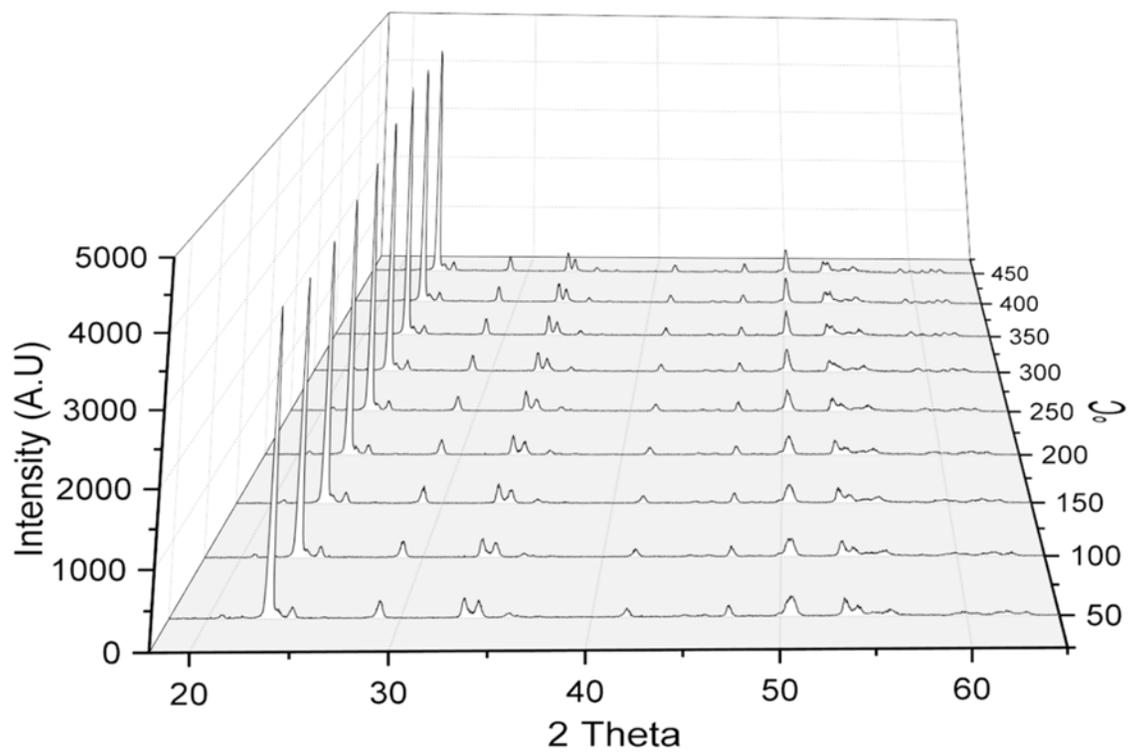


Figura 4.7: DRX in situ a diferentes temperaturas

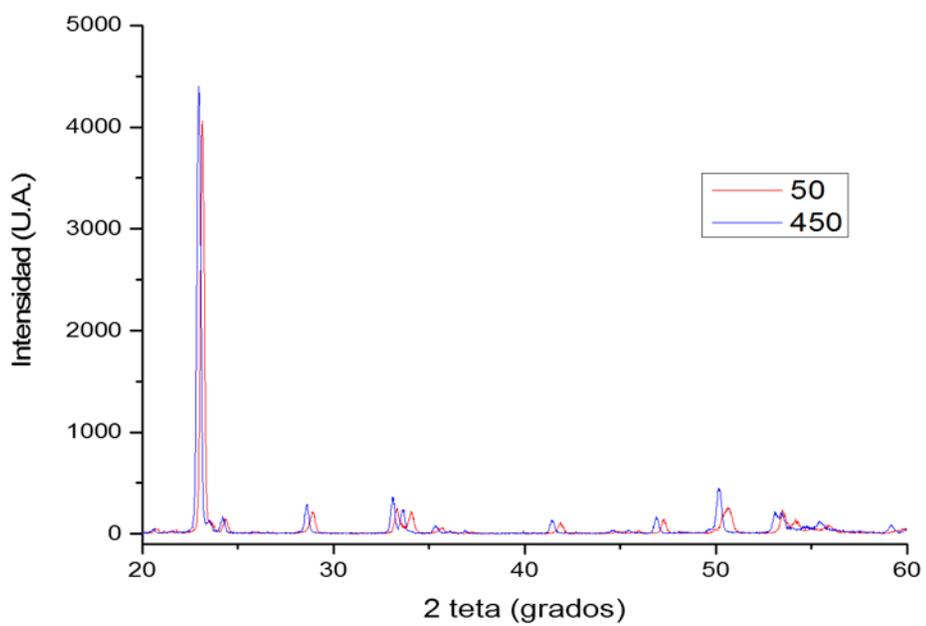


Figura 4.8: Comparación de DRX a las temperaturas de 50°C y 450°C

IV.2. Morfología superficial y composición obtenida por SEM

Se realizaron micrografías de la película β -WO₃, Figura 4.9a, donde se puede apreciar la microestructura y la distribución de los granos sobre la superficie y su morfología donde se observó una amplia variedad de formas, dentro de las cuales predominan los granos con forma laminar de entre 50 y 150 nm de largo, así como también hay presencia de granos de formas compactas y redondeadas por debajo de los 50 nm. Este tipo de microestructura se ha reportado en un estudio en base a la concentración de oxígeno durante el proceso de sputtering [18], donde sus resultados indican que a bajas concentraciones de oxígeno, debajo del 50%, predomina una microestructura con granos de forma laminar; por el contrario a altas concentraciones de oxígeno, por encima de 50%, la microestructura dominante son granos compactos y redondeados.

El espesor de la película se observó en SEM por medio de electrones retrodispersados, Figura 4.9b. Se muestra en la imagen una sección transversal de la película delgada β -WO₃, la zona más brillante de la imagen representa la película y como se puede apreciar el espesor de la película se mantiene en 141 nm, por lo que podemos asumir que este es el espesor a lo largo de la película.

Se realizó un análisis de composición en la superficie de la película usando espectroscopia de energía dispersa de rayos X (EDS). El espectro obtenido, Figura 4.9c, exhibe los picos característicos de W y O presentes en la película. La ausencia de otros picos a excepción del Tungsteno y el Oxígeno es una evidencia de la formación de Oxido de Tungsteno sobre la superficie y el crecimiento de las películas sin impurezas de otros elementos. El acrecentamiento del pico más prominente de tungsteno, Figura 4.9c, es debido a la superposición en la emisión de los rayos X en la línea W M α con la línea Si K α , la cual tiene contribución del silicio que se usó como sustrato; asimismo es complicado un análisis cuantitativo de la formación de WO₃ debido a que la línea O K α también tiene una contribución por parte del sustrato de silicio [59].

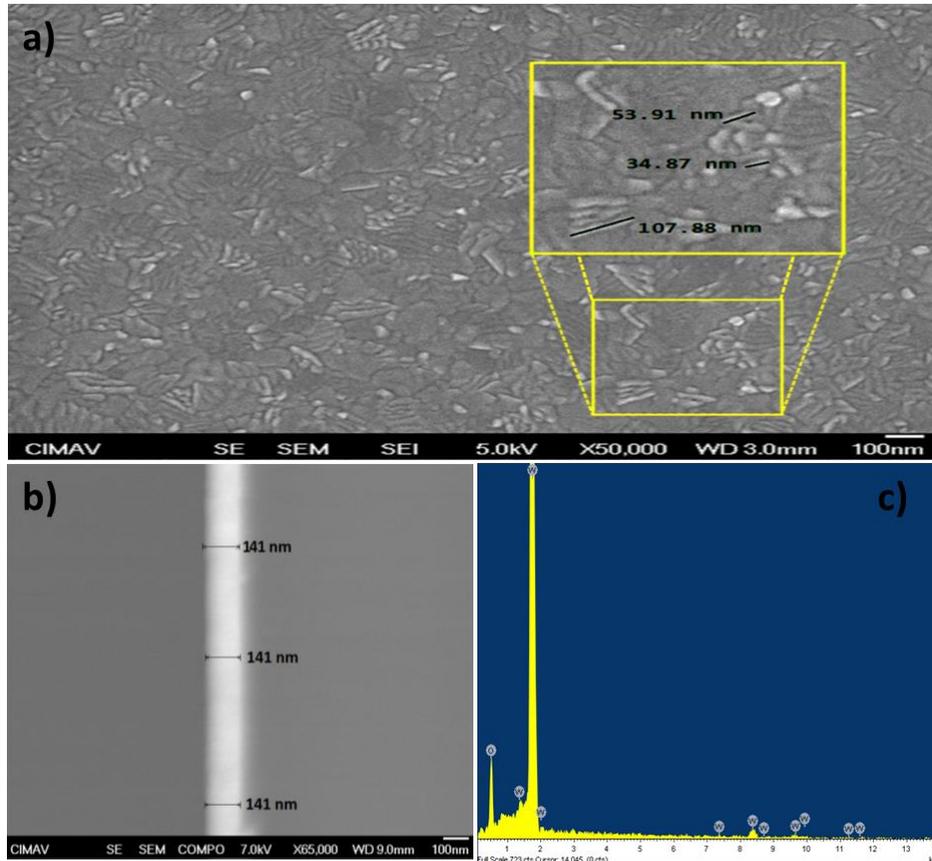


Figura 4.9. a) Micrografía de una película de β - WO_3 , se muestra una ampliación de la zona acotada para apreciar las dimensiones de los granos. b) Micrografía de electrones retro dispersados mostrando el espesor de la película en una vista transversal c) Espectro EDS de la película β - WO_3 .

IV.3. Análisis de superficie por AFM

La Figura 4.10 muestra imágenes de AFM en 2D y 3D en un área de $1 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m}$ de la película después de depositar y después de los dos tratamientos (T1+T2). La Figura 4.10a y 4.10b muestra la película recién depositada con una superficie suave y con algunos granos que no están bien definidos sus límites y el tamaño de sus granos están en un rango de 40-60 nm. El valor medio de la rugosidad es de 1.4342 nm. Con una altura máxima de 15.8 nm.

La Figura 4.10c y 4.10d muestra una mayor rugosidad, con granos bien definidos y tamaños de granos con rangos de 80-110 nm. Se han estudiado por AFM películas delgadas de WO_3 a diferentes tratamientos térmicos, dando como resultado que la rugosidad aumenta al

incrementar la temperatura del tratamiento térmico, en cambio tratamientos térmicos sucesivos generan superficies de baja rugosidad [15], el valor medio de la rugosidad es de 2.7058 nm con una altura máxima de 19.5 nm. En resumen la rugosidad media creció de 1.4352 a 2.7058 después de hacerle un tratamiento térmico.

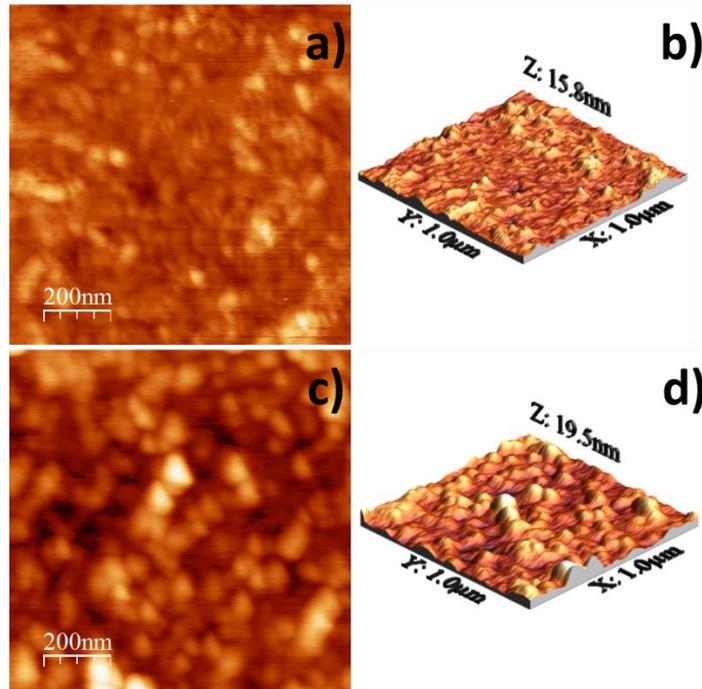


Fig 4.10. a) AFM 2D de la película recién depositada b) AFM 3D de la película recién depositada. c) AFM 2D después del recocido. d) AFM 3D después del recocido.

IV.4. Análisis de estructura cristalográfica mediante TEM.

Se obtuvieron micrografías de la sección transversal de la película β - WO_3 . En la micrografía, Figura 4.11, tomada después del primer adelgazamiento se pueden diferenciar las capas de la muestra en su corte transversal, se observó el sustrato de Silicio (100) como una zona clara en la esquina inferior derecha y justo después la película de WO_3 como una zona oscura; en la interface entre estos dos materiales, se pudo observar con mayor detalle en el recuadro amarillo de la Figura 4.11, que es una capa amorfa de SiO_2 de 3 nm de espesor, esta capa se formó a causa de la oxidación de la superficie del silicio al estar en contacto con el oxígeno atmosférico. Después de la capa delgada de Oxido de Tungsteno se encontró una capa de platino y una capa clara por encima del platino se trata de carbón amorfo, estas capas de

platino y carbón fueron depositada con el fin de proteger la película de WO_3 durante el proceso de adelgazamiento por medio del haz de iones enfocado. Se obtuvieron imágenes de resolución atómica de la película después de un segundo adelgazamiento de la muestra, la diferencia entre las micrográficas en el primero y segundo adelgazamiento se observa en la Figura 4.12, a la izquierda se puede ver en la imagen del primer adelgazamiento a 130 nm, que no es posible diferenciar las columnas atómicas de la película $\beta\text{-WO}_3$; en cambio en la imagen de la derecha, obtenida después del segundo adelgazamiento a 80 nm, se pudieron apreciar fácilmente las columnas atómicas. Este efecto se debe a que un espesor mayor de la muestra aumenta la dispersión, provocando que una cantidad menor de electrones atraviesen la muestra; dicho efecto también es dependiente del número atómico, a mayor número atómico habrá una mayor dispersión [60], en la primera micrografía se pudo observar que la película $\beta\text{-WO}_3$ es muy oscura, en cambio el sustrato de silicio es más claro debido al efecto de dispersión por numero atómico; al adelgazar la muestra se puede ver de manera más clara la película $\beta\text{-WO}_3$ ya que disminuye el efecto de dispersión por espesor

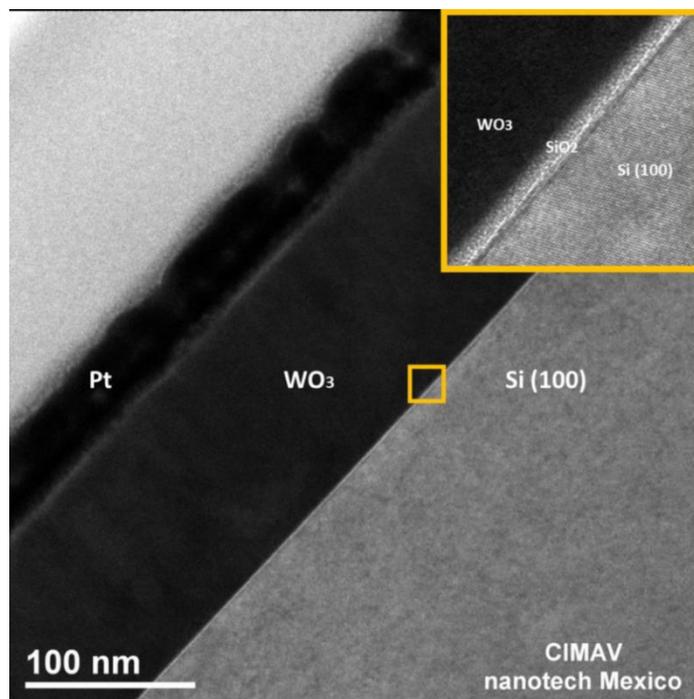


Figura 4.11. Micrografía TEM después del primer adelgazamiento, se muestra un detalle de la zona delimitada por el recuadro amarillo.

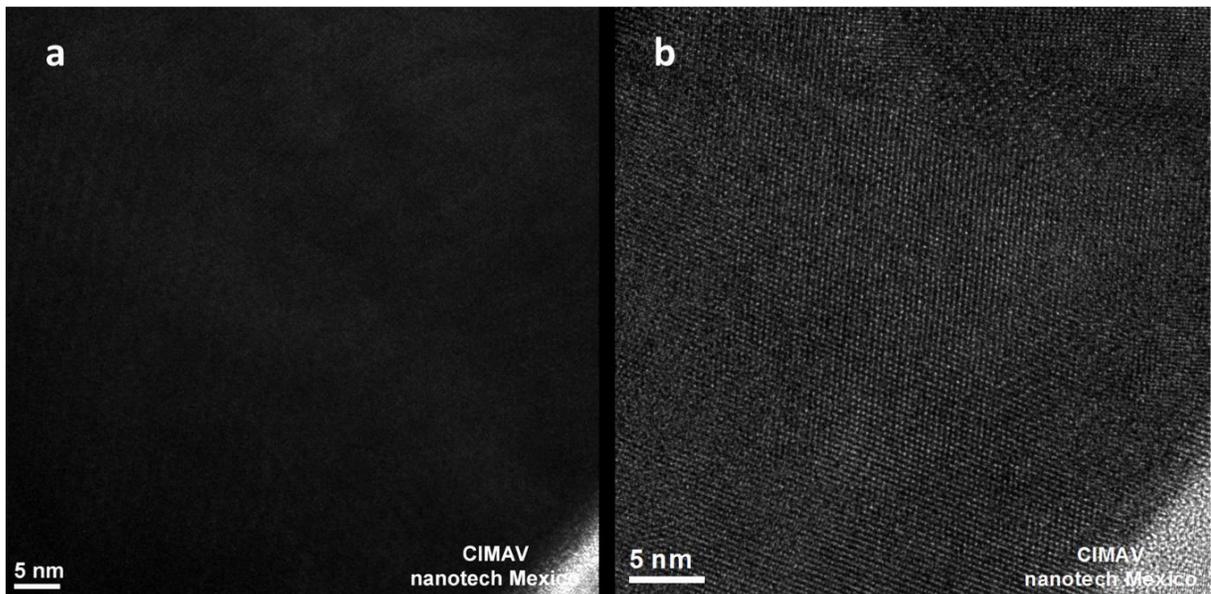


Figura 4.12. Micrografías de resolución atómica. a) Después del primer adelgazamiento a 130 nm, b) Después del segundo adelgazamiento a 80 nm.

Se obtuvieron imágenes de campo claro y campo oscuro, Figura 4.13, en las cuales se resaltaron tres cristales que se encuentran en la misma orientación, etiquetados como C1, C2 y C3 en la imagen de campo claro; por otro lado, en la micrografía de campo oscuro se apreció la forma y el ancho de cada uno de estos cristales, los cuales crecen desde el sustrato hasta el límite de la película de WO_3 de una manera de columnas paralelas. Este tipo de crecimiento columnar se ha reportado en películas que han crecido de manera epitaxial sobre diferentes sustratos cristalinos [61], este crecimiento se dio durante la deposición. Un aspecto interesante de la película $\beta\text{-WO}_3$ es que fue depositada sobre un sustrato amorfo SiO_2 e inicialmente después de depositarla era una película amorfa, la evolución de su estructura cristalina se dio a partir de los tratamientos térmicos sucesivos, los cuales hicieron evolucionar la estructura de amorfa a policristalina, haciendo crecer los cristales de manera columnar como se muestra en las micrografías.

Un aspecto importante de este trabajo, es que no se ha encontrado en la literatura un estudio con el nivel de detalle reportado aquí, acerca de películas policristalinas depositadas sobre

sustratos amorfos, donde la evolución de su estructura cristalina se da a partir del tratamiento término y no durante la deposición.

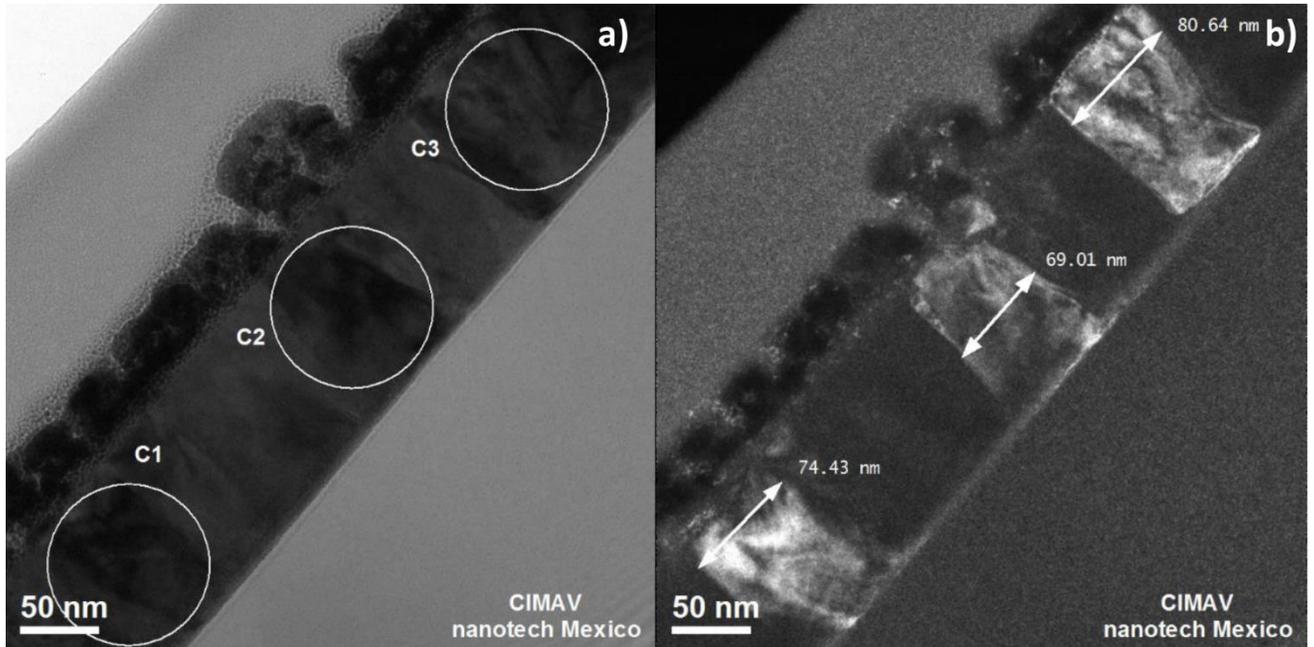


Figura 4.13. Micrografías de campo claro y campo oscuro, muestran tres cristales en la misma orientación y sus dimensiones.

Una vez identificado que los cristales tenían una forma columnar, se obtuvo un patrón de difracción del cristal C3, Figura 4.14, con el objetivo de definir el plano de crecimiento del cristal. Para definir este plano fue necesario identificar el eje de zona, para lo cual primero se indexan tres haces dentro del patrón de difracción, Figura 4.14; se realiza un círculo entre los tres haces indexados, si el haz transmitido está fuera del círculo, como en este caso, la nomenclatura de los haces indexados será en el sentido de las manecillas del reloj (g_1 , g_2 y g_3) [62]. El eje de zona resulta del producto cruz fue [100].

$$B = g_1 \times g_2 \quad \text{Ec 10}$$

Por medio de la Ec 10 se estimó la dirección del eje de zona que es la dirección de observación, por lo cual tomando en cuenta este eje de observación se pudo definir el plano paralelo al sustrato el cual es el plano de crecimiento de la película de WO_3 , (002), Figura 4.14. Se puede observar en la micrografía, señalados en sus direcciones, el plano (002) que es aparentemente paralelo al sustrato de silicio; y el plano (020) que es aparentemente

perpendicular al sustrato. Se realizó una medición interplanar de estos planos con ayuda del software Digital Micrograph, dando como resultado que el plano de crecimiento efectivamente corresponde con su distancia interplanar reportada en la ficha cristalográfica 01-089-4480; estos resultados de microscopia coinciden también con los resultados de difracción de rayos X donde se encontró una reflexión preferencial en el plano (002).

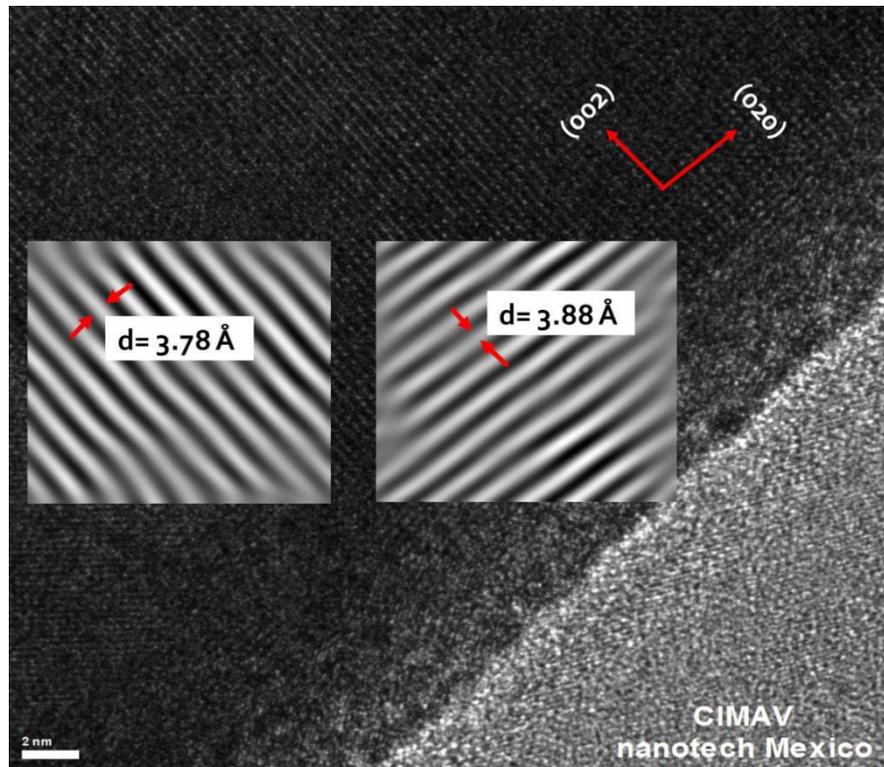


Figura 4.14. Micrografía que muestra el plano paralelo al sustrato (002) y su distancia interplanar, el plano perpendicular al sustrato (020) y su distancia interplanar.

Para poder explicar el crecimiento de las películas delgadas es necesario conocer el plano de crecimiento de las mismas [51], es por eso que el trabajo realizado en microscopia electrónica de transmisión por medio de las técnicas de alta resolución y difracción de electrones, ayudó a obtener esta información. Tomando en cuenta que el plano de crecimiento es el (002) y la dirección de observación del microscopio es [100] se pudo realizar un modelo del acomodo del cristal C3 con ayuda del software Powder Cell, Figura 4.15, donde se observa que el plano de crecimiento es el plano (002) y está compuesto solamente por oxígenos, asimismo, este plano crece sobre un sustrato amorfo que es el SiO_2 , en el recuadro verde se muestra la

estructura simple de la fase ortorrómbica β - WO_3 . Este modelo fue concebido solo para el cristal C3 debido a que las caracterizaciones por microscopia se hicieron con detalle solo para este cristal, sin embargo, se puede sugerir que el cristal C1 y C2 corresponden al mismo modelo planteado, ya que como se mostró anteriormente en las micrograffías de campo oscuro tienen la misma orientación del cristal C3.

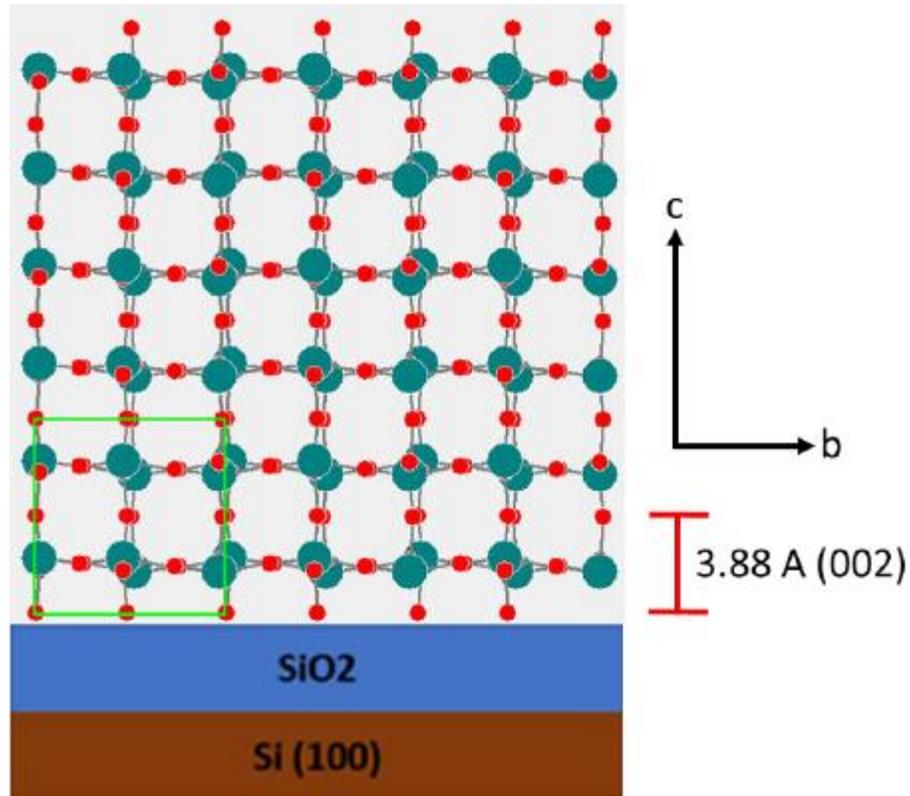


Figura 4.15. Modelo del acomodo del cristal C3 sobre el sustrato $\text{Si}(100)\backslash\text{SiO}_2$, a la derecha se muestra la celda primitiva de $\beta - \text{WO}_3$

Debido a que la película es amorfa y esta crece sobre un sustrato amorfo, al cristalizarse por medio de un tratamiento térmico el crecimiento de cristales es controlado por la energía de interface o superficie, para minimizar esta energía se tiene que reducir el área superficial total de los diferentes cristales existentes en la película, a menor área, menor energía, por lo que cristales pequeños se fusionan para formar cristales más grandes durante el tratamiento térmico por lo que reducen el área superficial; estos cristales crecen en dirección del plano de menor energía que en el caso del WO_3 es el (002), como ya se ha reportado anteriormente [63]. Un aspecto importante de este trabajo es que se muestra un estudio a detalle de la

estructura cristalográfica de la fase ortorrómbica β - WO_3 la cual es muy similar a la fase krasnogorite, en otros trabajos se mencionan varias estructuras ortorrómbicas, entre ellas la β - WO_3 , donde se hace un estudio de las propiedades de la película; pero no se hace un hincapié en su estructura cristalina lo que deja ciertas dudas sobre si se trata de la fase β - WO_3 u otra fase ortorrómbica como la krasnogorite.

IV.5. Sensado del gas CO_2 .

En la Figura 4.16 se puede apreciar los primeros resultados de sensado en presencia del CO_2 , la prueba consistió en empezar a la temperatura de $150\text{ }^\circ\text{C}$, se dejó durante una hora en presencia de aire seco, al terminar esta hora se introdujo el CO_2 a la cámara por media hora para después dejarlo media hora más en aire, y este procedimiento se repitió en cada temperatura. Una vez llegado a $400\text{ }^\circ\text{C}$, se repitió el mismo procedimiento pero esta vez de 400 a $150\text{ }^\circ\text{C}$.

El experimento fue diseñado para que la primera hora en presencia del aire seco se estabilizara la resistividad y limpiara completamente la cámara, el contacto del gas de CO_2 se buscó que fuera rápido solo para poder observar dos cosas: que hubiera un cambio de resistividad y a cual temperatura sería la de mayor cambio y la media hora final en aire seco, se hizo solo para observar que la resistividad volviera a donde estaba en un principio y limpiar la cámara del CO_2 .

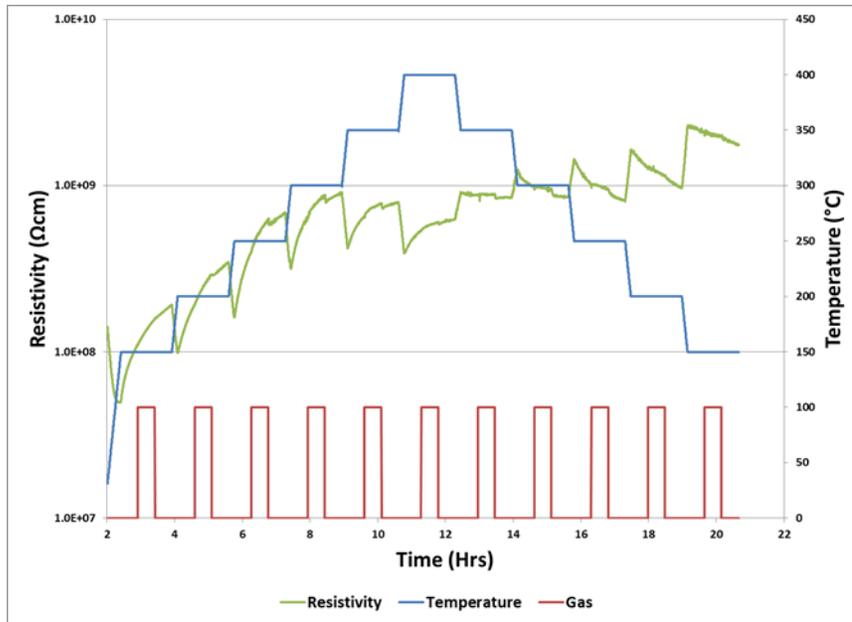


Figura 4.17: Sensado de gas de CO₂: resistencia vs tiempo vs temperatura.

Si hacemos zoom en cada temperatura se puede apreciar con mayor claridad el efecto que tuvo el CO₂ en la resistividad del WO₃. En la figura 4.18 se pueden apreciar las temperaturas de 150, 200, 250 y 300 °C.

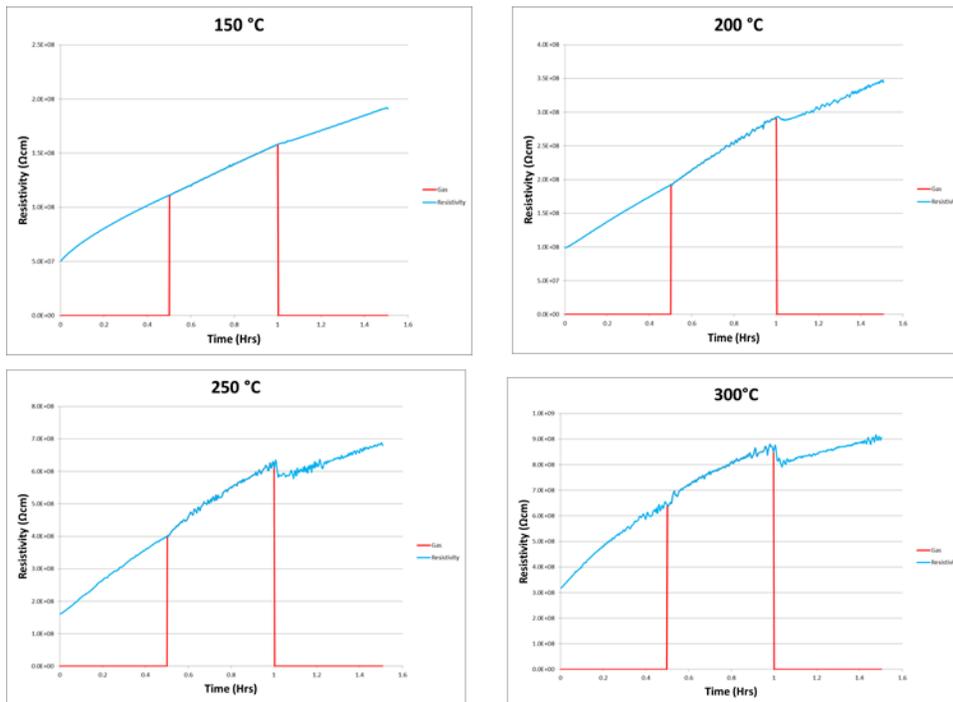


Figura 4.18: Sensado de gas de CO₂ a diferentes temperaturas

Se puede apreciar que a 150°C tiene una ligera afectación en la resistividad, pero esta es casi imperceptible, no así en las siguientes temperaturas, donde se puede apreciar que a la temperatura de 250 °C y 300 °C se ve un crecimiento de la resistividad, además de observarse que en lo que sale el CO₂ la resistividad baja. Para poder apreciar mejor esto, fue necesario modelar la línea donde solo está presente el aire y la respuesta al CO₂ se definió como la diferencia relativa de la resistencia de la película entre el aire y la atmósfera de CO₂ ($R_{CO_2} - R_{air}$) / R_{air} , donde R_{CO_2} es la resistencia de la película registrada en la atmósfera de CO₂ y R_{air} es la resistencia en el aire. Figura 4.19

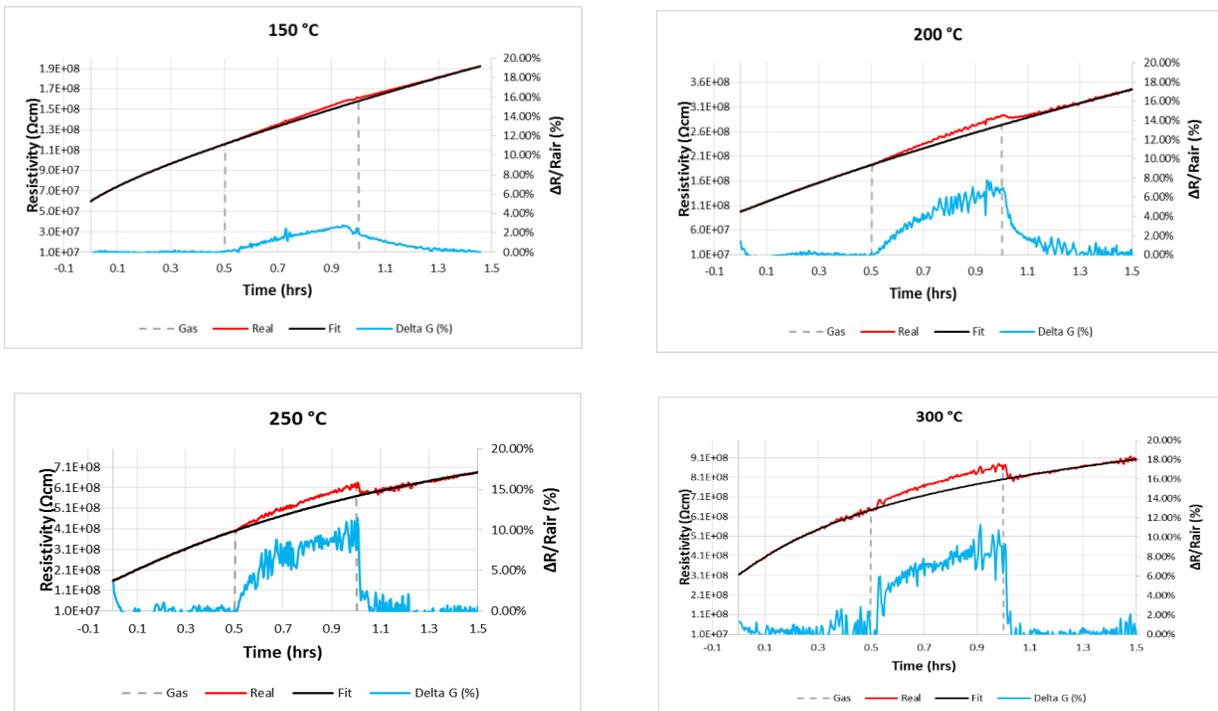


Figura 4.19: % de sensibilidad de 150 °C a 300 °C en calentamiento.

Del lado izquierdo en el eje de las “Y” se tiene la resistividad y del lado derecho en el mismo eje, el porcentaje de sensibilidad. La línea negra es la resistividad del aire y la línea roja la resistividad del CO₂, como podrán observar en la Figura 4.19 a la temperatura de 150 °C se tiene una sensibilidad de apenas un 3%, a 200°C es de 8%, a 250°C la cual fue la temperatura que mayor sensibilidad tuvo fue de 12% y ya a 300°C la sensibilidad bajo a 10%.

En la figura 4.20, se muestran las temperaturas faltantes de la primera parte del experimento, que son 350, 400 °C. A 350°C la sensibilidad baja a 6% en comparación con la de 300°C y a

400 °C solo se tiene sensibilidad muy baja de tan solo un 2%, haciendo casi imperceptible alguna alteración de la resistividad.

La segunda parte del mismo experimento, se pueden apreciar en la figura 4.21 se observan los resultados obtenidos a 350, 300, 250 y 200 °C, en donde nuevamente la mejor temperatura para sensado fueron a 250 °C con una sensibilidad de 8% y muy de cerca la temperatura de 300°C con una sensibilidad de 6%.

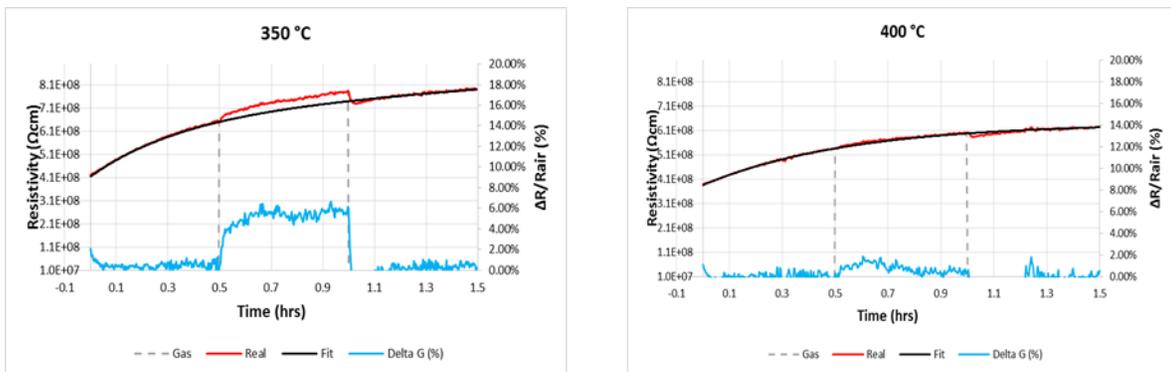


Figura 4.20: % de sensibilidad a diferentes temperaturas

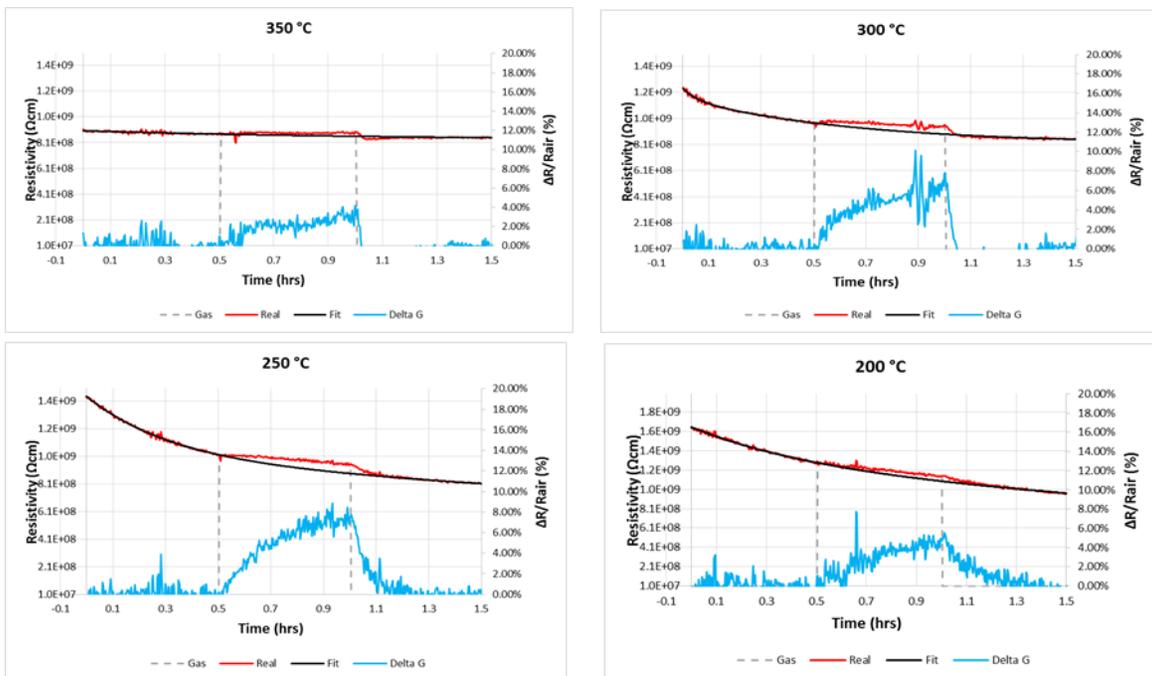


Figura 4.21: % de sensibilidad a las temperaturas de 400 a 200 °C en enfriamiento.

En la Figura 4.22, se observa el siguiente experimento que se realizó en la película delgada de WO_3 en presencia de CO_2 , esta vez el tiempo de exposición de la película con el gas de CO_2 fue de una hora de duración y solo se analizó a las temperaturas de $250^\circ C$, $300^\circ C$ y $350^\circ C$, y como en el experimento anterior, se hizo calentando y enfriando.

Esta vez se puede apreciar mucho mejor el aumento de la resistividad cuando está presente el CO_2 en la cámara, como se puede apreciar en la Figura 4.22, en el momento en que entra el gas CO_2 , la resistividad comienza a crecer paulatinamente hasta notarse claramente la diferencia entre las dos curvas, Cuando el gas CO_2 es retirado de la cámara la resistividad baja de una forma más rápida regresando así a los valores de resistividad normales en el aire. La temperatura que tuvo mayor incremento en la resistividad fue la de $250^\circ C$ tanto en calentamiento como en enfriamiento, el cambio de resistividad a $300^\circ C$ fue ligeramente menor que a $250^\circ C$ tanto en calentamiento como en enfriamiento. La temperatura de $350^\circ C$ también presento cambio en su resistividad pero no fue tanto, como a 250 y $300^\circ C$. Estos resultados se repitieron del experimento anterior, en donde las temperaturas de prueba fueron de $150^\circ C$ a 450° en calentamiento y en enfriamiento.

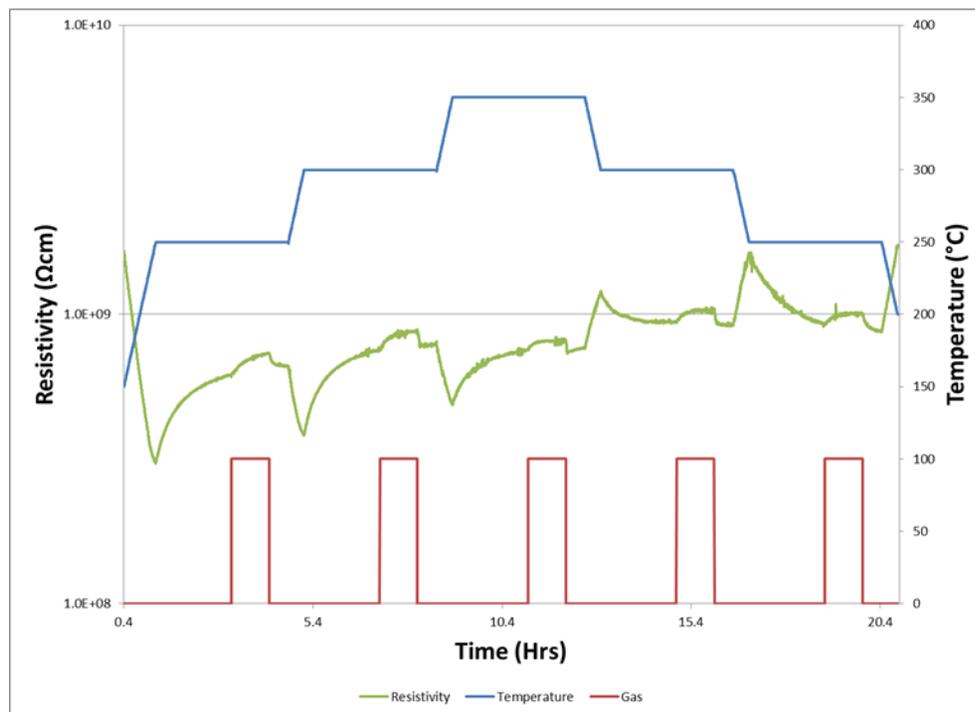


Figura 4.22: Sensado de gas de CO_2 por una hora, resistencia vs tiempo vs temperatura

La sensibilidad a las diferentes temperaturas se puede apreciar en la Figura 4.23. La temperatura de 250 °C tanto en calentamiento y enfriamiento tiene una sensibilidad de 13 %, mientras que la de 300°C tiene un 11% de sensibilidad tanto calentando como enfriando, y 350°C solo alcanza un 9% en las dos rampas. En las tres temperaturas el aumento en la sensibilidad fue considerable y esto se debió a que la película delgado duro expuesta más tiempo en presencia del CO₂ aumentando considerablemente la sensibilidad, tomando como referencia la temperatura de 250 °C, esta de tener una sensibilidad de 8% aumento hasta un 13%, siendo la única variante en los dos experimentos el tiempo de exposición de la película de WO₃ con el CO₂, de media hora en el primero, a una hora en el segundo experimento.

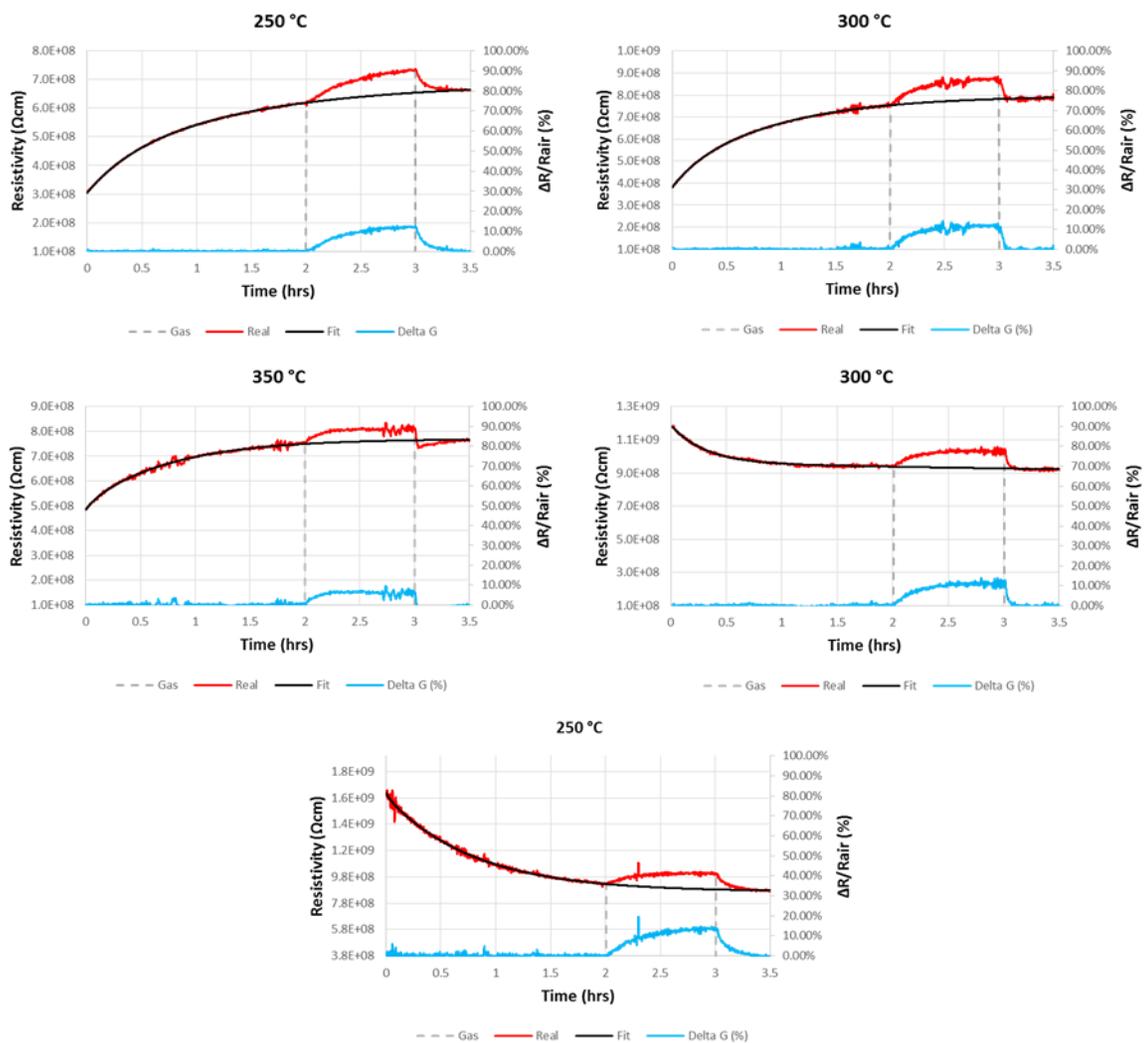


Figura 4.23: % de sensibilidad a las temperaturas de 250 a 350°C en Calentamiento/enfriamiento.

La temperatura de 250 °C tanto en calentamiento y enfriamiento tiene una sensibilidad de 13 %, mientras que la de 300°C tiene un 11% de sensibilidad tanto calentando como enfriando, y 350°C solo alcanza un 9% en las dos rampas. En las tres temperaturas el aumento en la sensibilidad fue considerable y esto se debió a que la película delgada duro expuesta más tiempo en presencia del CO₂ aumentando considerablemente la sensibilidad, tomando como referencia la temperatura de 250 °C, esta de tener una sensibilidad de 8% aumento hasta un 13%, siendo la única variante en los dos experimentos el tiempo de exposición de la película de WO₃ con el CO₂, de media hora en el primero, a una hora en el segundo experimento.

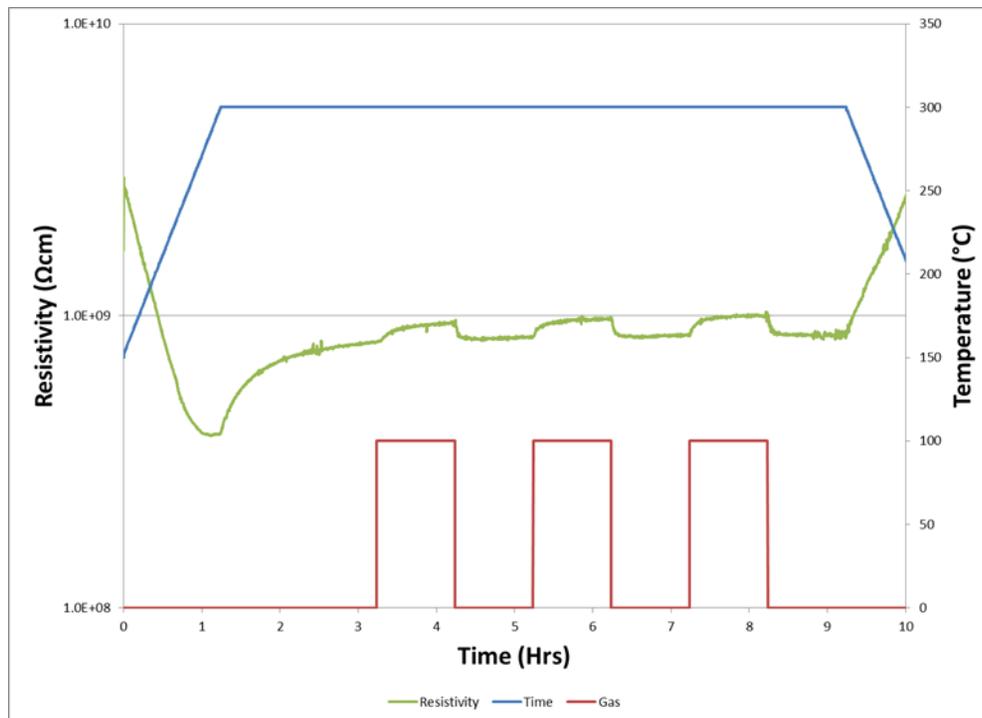


Figura 4.24: Sensado de gas de CO₂ a 300°C con tres repeticiones.

En la Figura 4.24 se puede apreciar que la película delgada de WO₃ fue expuesta 3 veces al gas de CO₂ en una misma temperatura, con una duración de una hora en cada exposición y con una hora en aire para limpiar la cámara del CO₂, antes de que volviera a entrar en contacto de nuevo con el CO₂. Nuevamente la película mostro un aumento de la resistividad, al estar en contacto con el CO₂, y una disminución cuando el CO₂ era retirado, la muestra sensó correctamente en las tres ocasiones, y no disminuyo la capacidad para sensar. Las tres veces tuvo una sensibilidad de 15% con un ligero aumento en la última exposición.

IV.6. Sensado del gas argón (Ar).

Se repitió el primer experimento, pero esta vez el gas a sensor era el Ar y se introducía dos veces, el interés de sensor Ar, es para ver la respuesta de la película delgada en ausencia de O_2 debido a que cuando el Ar estaba presente era 100% Ar. Como se puede apreciar en la Figura 4.25 es muy notorio el cambio de resistividad cuando el Ar está presente, a temperatura bajas, 150-250 °C, hay cambio en la resistividad pero muy poco comparado con 300 a 450 °C, donde se ve una caída muy fuerte de la resistividad, casi hasta un orden de magnitud. Esto es de esperarse, porque al no haber oxígeno en el medio y al haber temperatura, hay una mayor generación de vacancias y no hay oxígeno que ocupe esas vacancias por consiguiente aumenta la conducción [64]

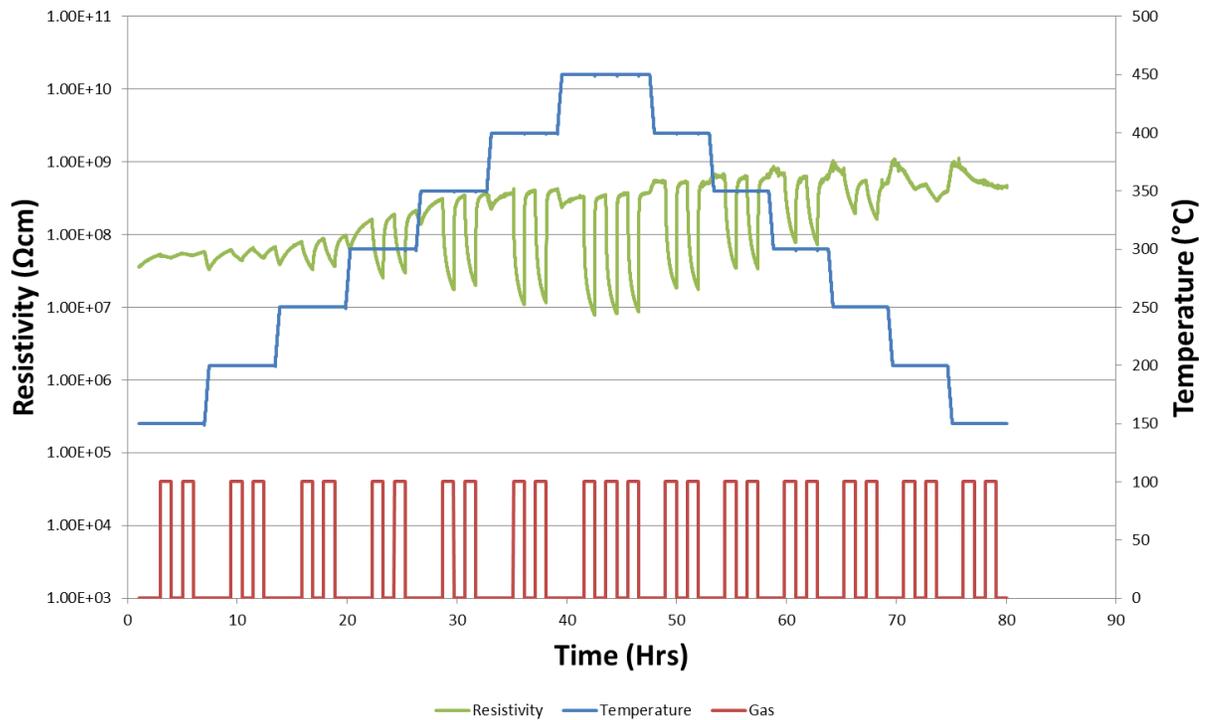


Figura 4.25: Sensado de gas de Ar: resistencia vs tiempo vs temperatura.

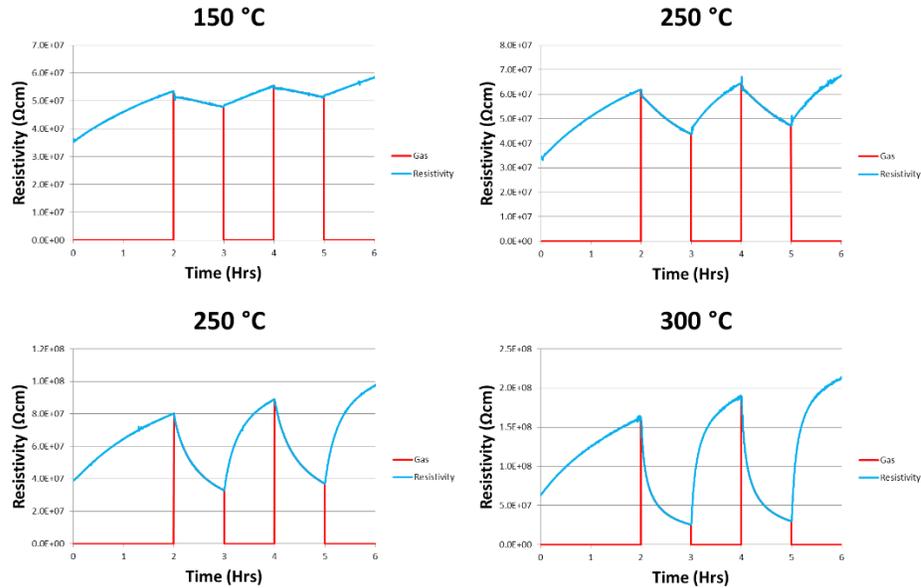


Figura 4.26: Sensado de gas de Ar a diferentes temperaturas.

En la Figura 4.26 se puede apreciar a más detalle como la resistividad se ve afectada en el momento que entra el gas. A tomar en consideración en las temperaturas de 150 y 200 °C, es la respuesta es lenta, el cambio de resistividad cuando entra el gas es relativamente muy despacio, alcanzando su menor resistividad, a la hora de estar el gas presente en la cámara, de igual forma, cuando el gas es retirado, el aumento de la resistividad es paulatino llegando a la resistividad “normal”, después de una hora que el gas fue retirado. A las temperaturas de 250 y 300 °C ya el cambio es más veloz, no es aún un cambio rápido, pero ya se nota mucho más veloz la respuesta ante el gas. En la figura 4.27, a las temperaturas de 350 y 400 °C la respuesta ya es muy rápida y el cambio de resistividad es muy evidente, llegando a tener hasta un orden de magnitud de diferencia.

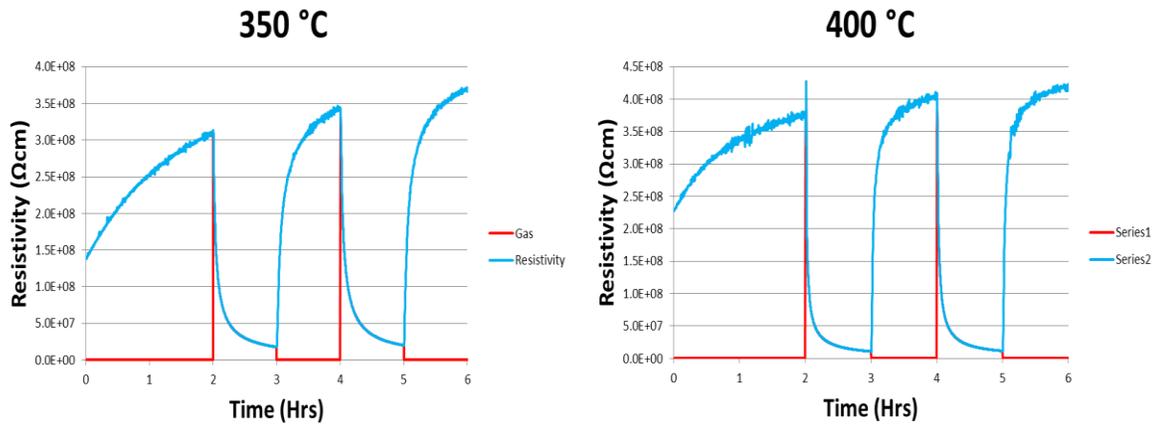


Figura 4.27: Sensado de gas de Ar a diferentes temperaturas.

El cambio de resistividad tuvo el mismo efecto al estar enfriando, es decir de pasar de 400 a 150 °C.

La sensibilidad que tuvo las películas en presencia del argón fue medido y puede apreciarse en la Figura 4.28. En la figura se ven dos temperaturas una a 250 °C y otra a 400°C siendo estas dos temperaturas las más representativas, 250° C por ser la temperatura en donde la película de WO_3 tuvo mejor sensibilidad ante el gas CO_2 y 400°C por ser esta vez la temperatura con mayor sensibilidad. A la temperatura de 250 °C se tiene una sensibilidad del 62%, mientras que a 400°C la sensibilidad es del 98%. Si bien a la temperatura de 250°C es una muy buena sensibilidad, en comparación con 400°C se puede apreciar que la respuesta es lenta y tanto en presencia del gas como en ausencia de este, el cambio es paulatino. Siendo todo lo contrario a 400°C.

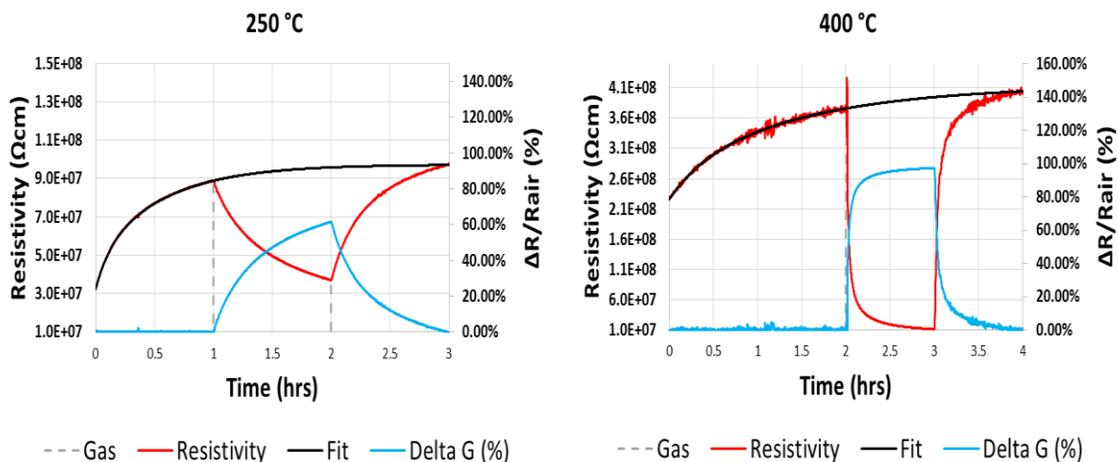


Figura 4.28: % de sensibilidad a las temperaturas de 250 a 400 °C.

Si se compara las sensibilidades entre el CO_2 y el Ar se puede decir, que en CO_2 la resistividad aumenta y esto debido a que el oxígeno ocupa las vacancias de la superficie, mientras que en el Ar, hay un aumento de las vacancias y por lo tanto la resistividad disminuye. Otra diferencia es que en el sensado de gas de CO_2 no por aumentar más la temperatura, la sensibilidad de la película de WO_3 aumentaba, sino todo lo contrario, a temperaturas mayores la sensibilidad disminuía, siendo que a 400°C la sensibilidad era de un 2%. En el caso del gas de Ar es todo lo contrario, con forme se aumento la temperatura la sensibilidad fue mayor, es de tomar en consideración que en el caso del Ar no se midió a más de 400°C , por lo que no se sabe si a mayor temperaturas la sensibilidad cambie.

IV.7. Resistividad en atmosferas con O_2 y Ar.

En los experimentos pasados se observaba que conforme se aumentaba la temperatura la resistividad bajaba pero al llegar a la temperatura y mantenerse en esa temperatura comenzaba a subir la resistividad, se observo que llegaba a una estabilidad después de 3 horas estando a esa misma temperatura, eso lo pueden apreciar en la Figura 4.24 donde después de 3 horas la resistividad se mantiene y ya no tiene un aumento. Por lo que se decidió medir la resistividad de la película de WO_3 haciendo ciclos de 150°C a 450°C y luego de 450°C a 150°C , en la Figura 4.29 se puede observar los resultados de estos ciclos, es de notar la esteresis que se forma, la resistividad no es la misma que cuando se calienta la película a cuando se enfría y esto es debido a que conforme se va calentando se está promoviendo la generación de vacancias, las cuales a mayor temperatura mayores vacancias y menor la resistividad, pero cuando se está enfriando se deja de generar vacancias y al estar en presencia de O_2 estas vacancias son ocupadas por O_2 provocando que la resistividad sea mayor que cuando es calentado. Pensando en este mecanismo, en la figura 4.30 se realizo el mismo experimento pero esta vez con una rampa mayor de calentamiento/enfriamiento, donde la esteresis se hizo más pequeña debido a que el cambio en la temperatura es más rápido y no da oportunidad al O_2 de acomodarse en las vacancias por mucho tiempo, por lo tanto la resistividad que se ve más afectada es cuando se está calentando, y cuando se enfría se ve menos afectada, en la Figura 4.31 se puede observar la comparación de las dos gráficas.

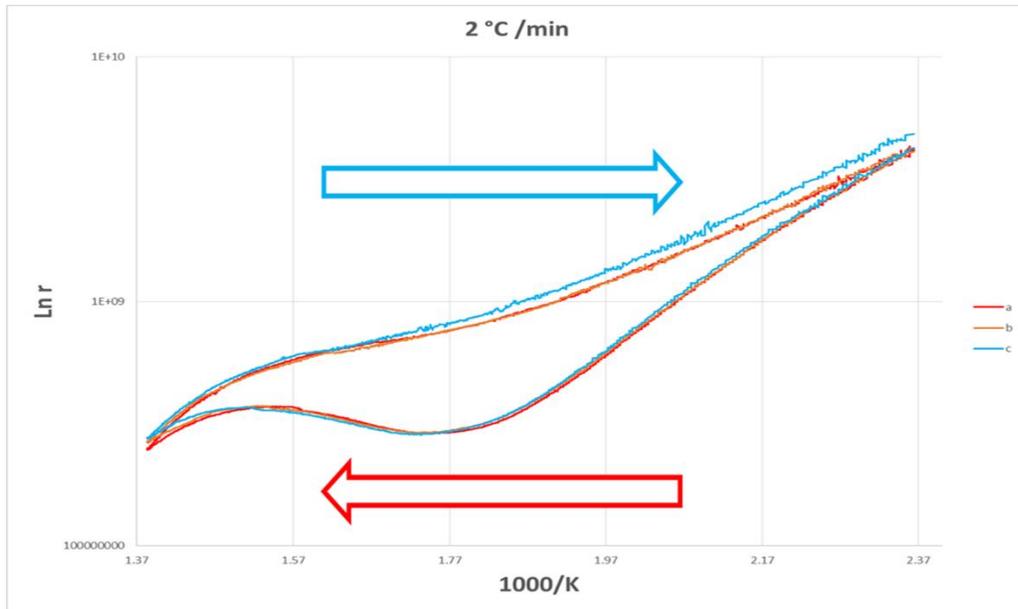


Figura 4.29: Resistividad en aire de 150°C a 450°C y viceversa con una rampa de calentamiento de 2°C/min.

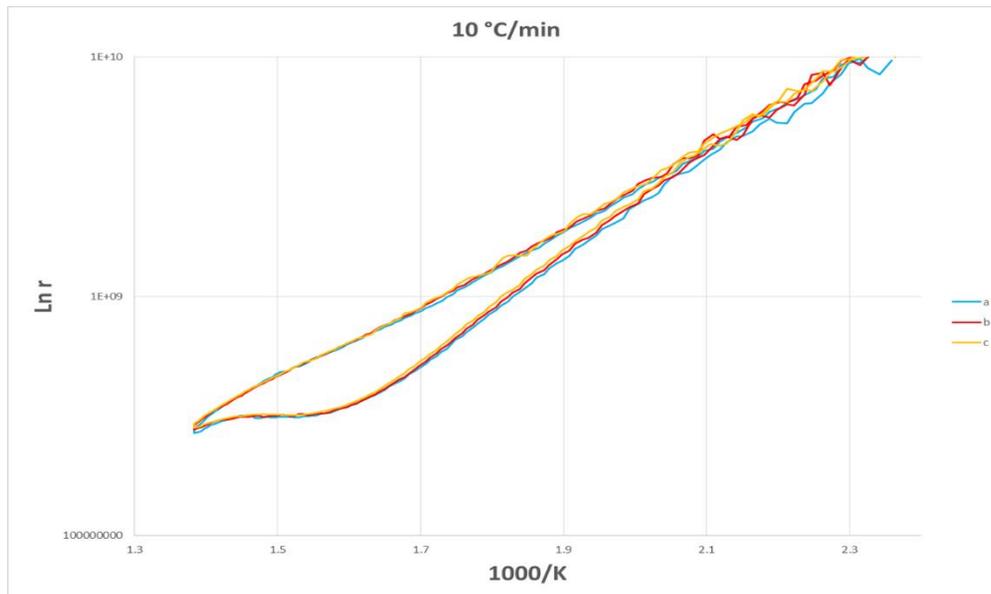


Figura 4.30: Resistividad en aire de 150°C a 450°C y viceversa con una rampa de calentamiento de 10 °C/min.

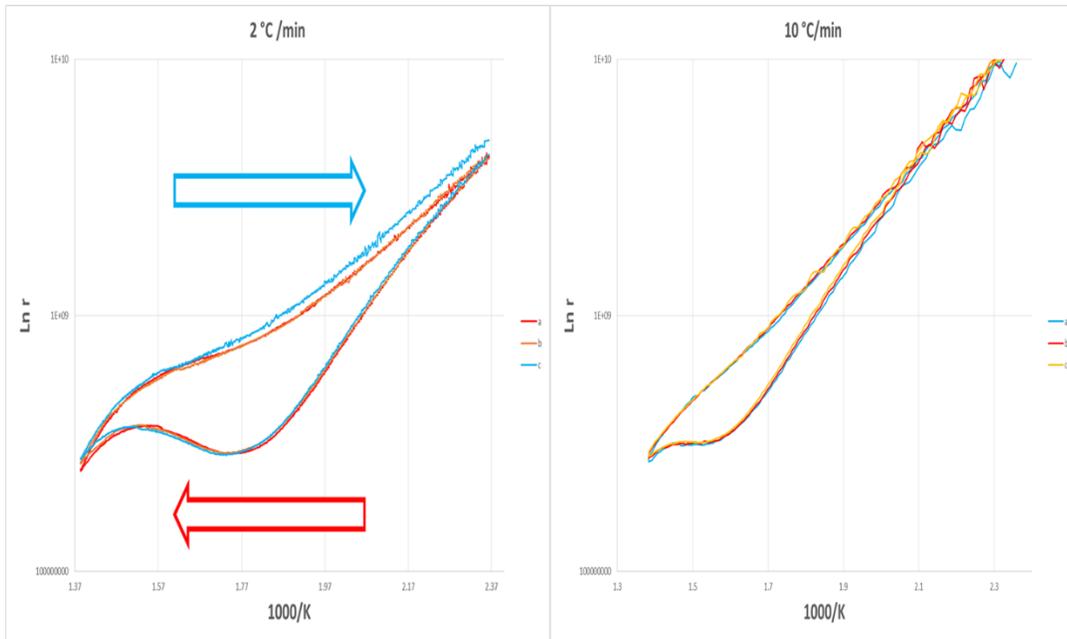


Figura 4.31: Comparación de los ciclos de resistividad con las diferentes rampas de calentamiento/enfriamiento.

Si la formación de la esteresis es por la presencia de O_2 si se ponen en un ambiente completamente libre de este gas, las curvas de resistividad no deben de presentar la esteresis, y esto se puede observar en la Figura 4.32 donde los ciclos se hicieron en presencia de argón y con una rampa de calentamiento de $2^\circ C/min$, se puede apreciar, que no hay formación de esteresis y se puede decir que tanto en calentamiento como enfriamiento sigue el mismo camino. Con esto se puede comprobar como el oxígeno afecta fuertemente a la película, tanto al calentar como al enfriar.

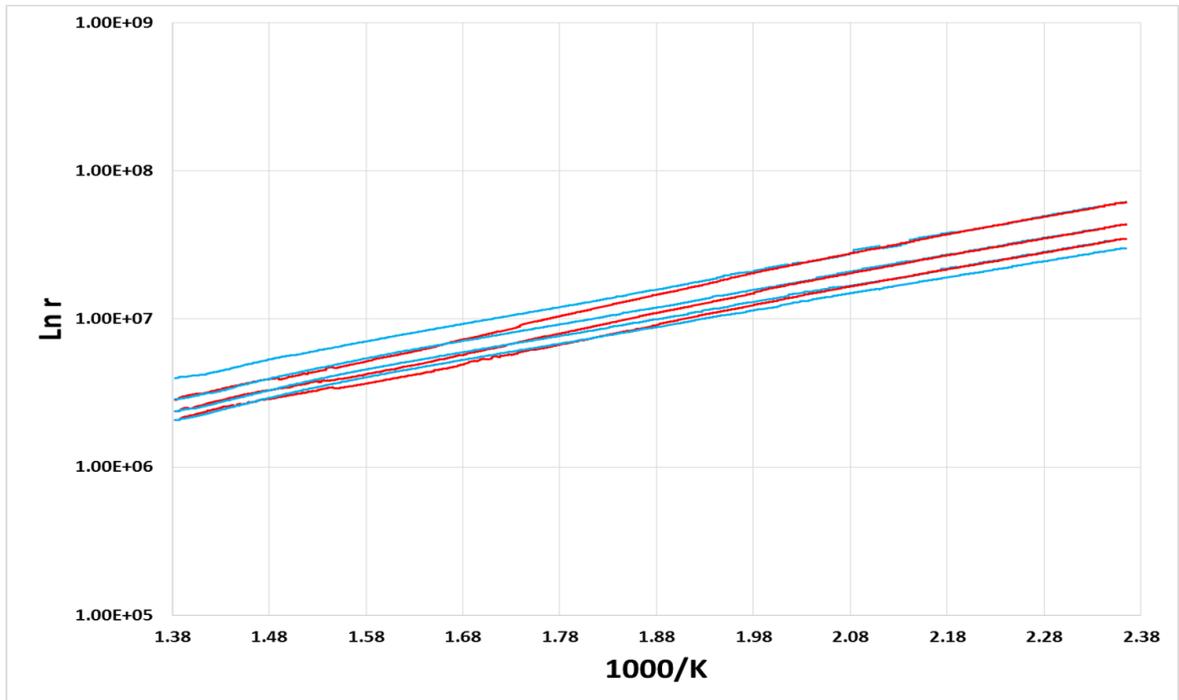


Figura 4.32: Resistividad en Argón de 150°C a 450°C y viceversa con una rampa de calentamiento de 2°C/min.

CAPITULO V.

Conclusiones

CAPÍTULO V

Conclusiones y Trabajos a Futuro

V.1. Películas de WO₃

Las películas delgadas de WO₃ son amorfas justo después de la deposición por sputtering reactivo bajo los siguientes parámetros: 60 minutos de deposición, 300 °C de temperatura del sustrato, 60 W de potencia, 4.94 y 1.53 sccm de flujo para Argón y Oxígeno respectivamente. Se obtuvieron películas continuas de baja rugosidad superficial, 2.70 ± 0.14 nm en comparación con 141 nm del espesor de la película. La película depositada cubre completamente el sustrato.

Las películas delgadas de WO₃ presentan cambios en su estructura cristalina con forme se aumenta la temperatura, como sucede así en bulto, con la diferencia de que en las películas delgadas la transformación va de un monoclinico (γ -WO₃) a un ortorrómbico Krasnagorita y no un ortorrómbico (β -WO₃). Además las temperaturas de transformación de fase cambian de 330 °C en el caso del bulto, a 250°C en películas delgada.

Motivo por el cual el primer tratamiento térmico, de 400°C durante 6 horas, ocasiono una cristalización desde la fase amorfa a una estructura cristalina ortorrómbica Krasnogorite; sin embargo, esta fue transformada posteriormente en un segundo tratamiento térmico, de 350° C por 1 hora, a una estructura ortorrómbica β -WO₃. Un análisis detallado de sus patrones de rayos X y sus condiciones de extinción permitió definir que se trataba de dos fases ortorrómbicas diferentes. Al estudiar el cambio de la estructura krasnogorite a la β -WO₃, la diferencia es la inclinación de los octaedros WO₆, donde la fase krasnogorite presenta inclinaciones con una notación de Glazer a^+b^- y la fase β -WO₃ presenta inclinaciones que fueron descritas por el sistema de inclinación glazer como $a^0b^+c^-$.

Se definió que el plano de crecimiento (002) de las películas delgadas de WO₃ de fase ortorrómbica β -WO₃, así como también la forma columnar de los cristales ya que crecen desde el sustrato hasta la superficie de la película, con tamaños que van de los 50 nm a los 80 nm .

Esta información se pudo obtener mediante imágenes de alta resolución, campo oscuro y difracción de electrones utilizando microscopía electrónica de transmisión; así como también herramientas de software de tratamiento de imágenes (digitalMicrograph) y modelación de la estructura cristalina (PowderCell).

V.2. Conclusiones de sensado de gases.

El sensado de CO₂ se pudo llegar a cabo después de probar diferentes tratamientos térmicos en las películas delgadas de WO₃, Siendo el mejor tratamiento térmico el de subir y bajar la temperatura hasta 500°C, con una rampa de calentamiento de 0.9 °C/min. Con este tratamiento térmico se pudo observar un aumento de la resistividad cuando la película era expuesta al CO₂, y un regreso a su resistividad normal, cuando el gas de CO₂ era retirado. Las mejores temperaturas de sensado fueron las de 250°C y 300°C teniendo entre estas dos temperaturas, muy poca diferencia en la sensibilidad. La película presentó buen comportamiento cuando se expuso por varios ciclos y siempre mostró los mismos resultados de sensado. La respuesta en presencia y ausencia del gas CO₂ es inmediata observando claramente cómo afecta la resistividad en la presencia del CO₂.

El sensado del gas Ar mostró una gran sensibilidad en la mayoría de las temperaturas sensadas (150-450°C) siendo a 400°C la de mayor sensibilidad teniendo un 98% de respuesta en presencia del gas. A temperaturas bajas la respuesta ante el argón es paulatina no así a temperaturas mayores, donde la respuesta es inmediata tanto en presencia como ausencia del gas.

Cuando se hacen ciclos de calentamiento/enfriamiento de 150 a 450°C y viceversa en una atmósfera de aire, se forma una histeresis que disminuye conforme se aumenta la rampa de calentamiento. El Oxígeno presente en el aire es el que provoca esta histeresis al ocupar y desocupar de una manera más rápida las vacancias que se forman al aumentar la temperatura y no así cuando se enfría. Al aumentar la rampa de calentamiento, la histeresis disminuye debido a que se generan más rápido vacancias provocando una adsorción y desorción rápida de O₂ en la superficie de la película de WO₃. En presencia de una atmósfera inerte como sería en argón, la resistividad en ciclos de calentamiento/enfriamiento con una rampa de 2°C/min no presenta histeresis, y esto al no haber oxígeno las vacancias no son ocupadas y siempre tiene la misma respuesta en calentamiento/enfriamiento.

V.3. Expectativas

Con el conocimiento adquirido con las películas de WO_3 se pudiera desarrollar un dispositivo que sea útil para la industria y/o en la fabricación de una nariz electrónica. Se tiene un conocimiento de las temperaturas de operación, la respuesta a gases como el CO_2 y el comportamiento de la película en ausencia de O_2

V.5. Recomendaciones

Se recomienda, al trabajar con un material polimórfico como el WO_3 , realizar las caracterizaciones propuestas en este trabajo para determinar exactamente la estructura cristalina obtenida, ya que este material tiene varias transformaciones dependientes de la temperatura, incluso en la fase ortorrómbica se obtuvieron dos estructuras diferentes; por lo cual, es importante definir la estructura cristalina de la película antes de evaluar sus propiedades, ya que las propiedades de un material son controladas por la estructura cristalina del mismo. Por lo que en el caso del sensado se pudo observar que la estructura dominante fue la krasnagorite, pero se pudiera evaluar con las mismas condiciones pero con diferentes fases.

LITERATURA CITADA

- [1] J.R. Stetter, P.C. Jurs, S.L. Rose, Detection of hazardous gases and vapors: pattern recognition analysis of data from an electrochemical sensor array, *Anal. Chem.* 58 (1986) 860–866. doi:10.1021/ac00295a047.
- [2] G. Stewart, W. Jin, B. Culshaw, Prospects for fibre-optic evanescent-field gas sensors using absorption in the near-infrared, *Sensors Actuators B Chem.* 38 (1997) 42–47. doi:10.1016/S0925-4005(97)80169-4.
- [3] V. Magori, Ultrasonic sensors in air, 1994 Proc. IEEE Ultrason. Symp. 1 (1994) 471–481 vol.1. doi:10.1109/ULTSYM.1994.401632.
- [4] C. Schultealbert, T. Baur, A. Schütze, S. Böttcher, T. Sauerwald, A novel approach towards calibrated measurement of trace gases using metal oxide semiconductor sensors, *Sensors Actuators B. Chem.* 239 (2017) 390–396. doi:10.1016/j.snb.2016.08.002.
- [5] E. Roduner, Size matters: why nanomaterials are different, *Chem. Soc. Rev.* 35 (2006) 583. doi:10.1039/b502142c.
- [6] M. Hjiri, R. Dhahri, K. Omri, L. El Mir, S.G. Leonardi, N. Donato, G. Neri, Effect of indium doping on ZnO based-gas sensor for CO, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 27 (2014) 319–325. doi:10.1016/j.mssp.2014.07.009.
- [7] K.J. Choi, H.W. Jang, One-dimensional oxide nanostructures as gas-sensing materials: Review and issues, *Sensors.* 10 (2010) 4083–4099. doi:10.3390/s100404083.
- [8] G. Eranna, B.C. Joshi, D.P. Runthala, R.P. Gupta, Oxide Materials for Development of Integrated Gas Sensors—A Comprehensive Review, *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.* 29 (2004) 111–188. doi:10.1080/10408430490888977.
- [9] G. Korotcenkov, Metal oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?, *Mater. Sci. Eng. B Solid-State Mater. Adv. Technol.* 139 (2007) 1–23. doi:10.1016/j.mseb.2007.01.044.
- [10] M. Ohring, *Materials Science of Thin Films, Second Edition*, 2001. doi:10.1016/B978-0-12-524975-1.50018-5.
- [11] Ö. Tuna, A. Sezgin, R. Budakoğlu, S. Türküz, H. Parlar, Electrochromic properties of tungsten trioxide (WO₃) layers grown on ITO/glass substrates by magnetron

- sputtering, *Vacuum*. 120 (2015) 28–31. doi:10.1016/j.vacuum.2015.02.036.
- [12] Z. SONG, Q. ZHANG, J. ZHANG, P. NING, H. LI, Y. WANG, M. WANG, Y. DUAN, Effect of WO₃ content on the catalytic activity of CeO₂-ZrO₂-WO₃ for selective catalytic reduction of NO with NH₃, *J. Fuel Chem. Technol.* 43 (2015) 701–707. doi:10.1016/S1872-5813(15)30021-9.
- [13] P. Samarasekera, Gas sensing properties of tungsten oxide thin films in methane and nitric oxide gases, *Nitric Oxide*. 2 (2009) 44–50.
- [14] C. V Thompson, Structure Evolution During Processing of Polycrystalline Films, *Mater. Sci.* (2000).
- [15] A.H. Jayatissa, A. Dadi, T. Aoki, Nanocrystalline WO₃ films prepared by two-step annealing, *Appl. Surf. Sci.* 244 (2005) 453–457. doi:10.1016/j.apsusc.2004.10.101.
- [16] Y. Yamaguchi, S. Imamura, S. Ito, K. Nishio, K. Fujimoto, Influence of oxygen gas concentration on hydrogen sensing of Pt/WO₃ thin film prepared by sol–gel process, *Sensors Actuators B Chem.* 216 (2015) 394–401. doi:10.1016/j.snb.2015.04.020.
- [17] H. Kalhori, S.B.P. Amir, S. Esmaily, M. Coey, M. Ranjbar, H. Salamati, S.B. Porter, Title: Morphology and Structural Studies of WO₃ Films Deposited on SrTiO₃ by Pulsed Laser Deposition, *Appl. Surf. Sci.* 390 (2016) 43–49. doi:10.1016/j.apsusc.2016.08.052.
- [18] R. Vemuri, M. Engelhard, C. Ramana, Correlation between surface chemistry, density, and band gap in nanocrystalline WO₃ thin films, *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 4 (2012) 1371–1377. doi:10.1021/am2016409.
- [19] T. Vogt, P.M. Woodward, B.A. Hunter, The High-Temperature Phases of WO₃, *J. Solid State Chem.* 144 (1999) 209–215.
- [20] H. Zheng, J.Z. Ou, M.S. Strano, R.B. Kaner, A. Mitchell, K. Kalantar-zadeh, Nanostructured Tungsten Oxide - Properties, Synthesis, and Applications, *Adv. Funct. Mater.* 21 (2011) 2175–2196. doi:10.1002/adfm.201002477.
- [21] E. Rossinyol, J. Arbiol, F. Peiró, a. Cornet, J.R. Morante, B. Tian, T. Bo, D. Zhao, Nanostructured metal oxides synthesized by hard template method for gas sensing applications, *Sensors Actuators B Chem.* 109 (2005) 57–63. doi:10.1016/j.snb.2005.03.016.
- [22] A. Chapelle, M.D. Yaacob, I. Pasquet, L. Presmanes, A. Barnabé, P. Tailhades, J. Du Plessis, K. Kalantar-Zadeh, Structural and gas-sensing properties of CuO/Cu_xFe_{3-x}O₄ nanostructured thin films, *Sensors Actuators B*. 153 (2011) 117–124. doi:10.1016/j.snb.2010.10.018.

- [23] Y. Wang, X. Wu, Y. Li, Z. Zhou, Mesoporous SnO₂ as sensing material for gas sensors, *Solid State Electron.* 48 (2004) 627–632. doi:10.1016/j.sse.2003.09.015.
- [24] M.S. Barbosa, P.H. Suman, J.J. Kim, H.L. Tuller, J.A. Varela, M.O. Orlandi, Gas sensor properties of Ag- and Pd-decorated SnO micro-disks to NO₂, H₂ and CO: Catalyst enhanced sensor response and selectivity, *Sensors Actuators, B Chem.* 239 (2017) 253–261. doi:10.1016/j.snb.2016.07.157.
- [25] S. Morandi, G. Ghiotti, A. Chiorino, B. Bonelli, E. Comini, G. Sberveglieri, MoO₃–WO₃ mixed oxide powder and thin films for gas sensing devices: A spectroscopic characterisation, *Sensors Actuators B Chem.* 111–112 (2005) 28–35. doi:10.1016/j.snb.2005.06.037.
- [26] R.M. Walton, J.L. Gland, J.W. Schwank, Gas sensing characteristics of ultrathin TiO_{2-x} films investigated with XPS, TPD and in situ resistance measurements, *Surf. Interface Anal.* 25 (1997) 76–80. <http://www.scopus.com/scopus/inward/record.url?eid=2-s2.0-0031071092&partnerID=7tDmEqzL&rel=3.0.0&md5=0b83dfbf2a992afd0294b6f5540476ff>.
- [27] D. Shin, T.M. Besmann, B.L. Armstrong, Phase stability of noble metal loaded WO₃ for SO₂ sensor applications, *Sensors Actuators, B Chem.* 176 (2013) 75–80. doi:10.1016/j.snb.2012.08.084.
- [28] F. Oudrhiri-Hassani, L. Presmanes, A. Barnabe, A. Kammouni, P. Tailhades, CO₂ sensing characteristics of CuO/Spinel thin films deposited on micro-heater, *J. Mater. Environ. Sci.* 6 (2015) 3496–3500.
- [29] G. Korotcenkov, V. Brinzari, J. Schwank, M. Dibattista, a Vasiliev, Peculiarities of SnO₂ thin film deposition by spray pyrolysis for gas sensor application, *Sensors Actuators, B Chem.* 77 (2004) 244–252.
- [30] L. Saadi, C. Lambert-Mauriat, V. Oison, H. Ouali, R. Hayn, Mechanism of NO_x sensing on WO₃ surface: First principle calculations, *Appl. Surf. Sci.* 293 (2014) 76–79. doi:10.1016/j.apsusc.2013.12.095.
- [31] I.M. Szilágyi, S. Saukko, J. Mizsei, A.L. Tóth, J. Madarász, G. Pokol, Gas sensing selectivity of hexagonal and monoclinic WO₃ to H₂S, *Solid State Sci.* 12 (2010) 1857–1860. doi:10.1016/j.solidstatesciences.2010.01.019.
- [32] N. Ramgir, N. Datta, M. Kaur, S. Kailasaganapati, A.K. Debnath, D.K. Aswal, S.K. Gupta, Ammonia sensor based on WO₃ thin films, *Sensors Actuators, B Chem.* 185 (2012) 185–187. doi:10.1016/j.snb.2012.07.157.

- [33] V.G. Dubrovskii, *Nucleation theory and growth of nanostructures*, 2014. doi:10.1007/978-3-642-39660-1.
- [34] H. Lüth, *Solid Surfaces, Interfaces and Thin Films*, Springer, 2010.
- [35] C. Chananonawathorn, S. Pudwat, M. Horprathum, P. Eiamchai, P. Limnontakul, C. Salawan, K. Aiempanakit, Electrochromic Property Dependent on Oxygen Gas Flow Rate and Films Thickness of Sputtered WO₃ Films, *Procedia Eng.* 32 (2012) 752–758. doi:10.1016/j.proeng.2012.02.008.
- [36] E. Salje, The Orthorhombic Phase of WO_3 , *Acta Cryst. B.* 33 (1977) 574–577.
- [37] E. Salje, K. Viswanathan, Physical properties and phase transitions in WO₃, *Acta Crystallogr. Sect. A.* 31 (1975) 356–359. doi:10.1107/S0567739475000745.
- [38] M. Di Giulio, D. Manno, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, Gas-sensing properties of sputtered thin films of tungsten oxide, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 30 (1997) 3211–3215. doi:10.1088/0022-3727/30/23/005.
- [39] A. Boudiba, C. Zhang, C. Bittencourt, P. Umek, M.G. Olivier, R. Snyders, M. Debliquy, SO₂ gas sensors based on WO₃ nanostructures with different morphologies, *Procedia Eng.* 47 (2012) 1033–1036. doi:10.1016/j.proeng.2012.09.326.
- [40] E. Comini, Metal oxide nano-crystals for gas sensing, *Anal. Chim. Acta.* 568 (2006) 28–40. doi:10.1016/j.aca.2005.10.069.
- [41] I.D. Kim, A. Rothschild, H.L. Tuller, Advances and new directions in gas-sensing devices, *Acta Mater.* 61 (2013) 974–1000. doi:10.1016/j.actamat.2012.10.041.
- [42] S. Basu, P.K. Basu, Nanocrystalline metal oxides for methane sensors: Role of noble metals, *J. Sensors.* 2009 (2009) 1–20. doi:10.1155/2009/861968.
- [43] P.T. Moseley, Solid state gas sensors, *Meas. Sci. Technol.* 8 (1997) 223. doi:10.1088/0957-0233/8/3/003.
- [44] S. Capone, P. Siciliano, F. Quaranta, R. Rella, M. Epifani, L. Vasanelli, Moisture influence and geometry effect of Au and Pt electrodes on CO sensing response of SnO₂ microsensors based on sol-gel thin film, 77 (2001) 503–511.
- [45] B.W. Mwakikunga, S. Motshekga, L. Sikhwivhilu, M. Moodley, M. Scriba, G. Malgas, A. Simo, B. Sone, M. Maaza, S.S. Ray, A classification and ranking system on the H₂ gas sensing capabilities of nanomaterials based on proposed coefficients of sensor performance and sensor efficiency equations, *Sensors Actuators, B Chem.* 184 (2013) 170–178. doi:10.1016/j.snb.2013.03.128.
- [46] S. Samson, C.G. Fonstad, Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals, *J. Appl. Phys.* 44 (1973) 4618–4621. doi:10.1063/1.1662011.

- [47] G.F. Fine, L.M. Cavanagh, A. Afonja, R. Binions, Metal oxide semi-conductor gas sensors in environmental monitoring, *Sensors*. 10 (2010) 5469–5502. doi:10.3390/s100605469.
- [48] M.J. Madou, S.R. Morrison, *Chemical sensing with solid state devices*, 1989. doi:http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-464965-1.50001-6.
- [49] A. Al Mohammad, M. Gillet, Phase transformations in WO₃ thin films during annealing, 408 (2002) 302–309.
- [50] A. Kumar, S. Keshri, D. Kabiraj, Influence of annealing temperature on nanostructured thin films of tungsten trioxide, *Mater. Sci. Semicond. Process.* 17 (2014) 43–52. doi:10.1016/j.mssp.2013.07.018.
- [51] M.B. Johansson, G. Baldissera, I. Valyukh, C. Persson, H. Arwin, G. a Niklasson, L. Osterlund, Electronic and optical properties of nanocrystalline WO₃ thin films studied by optical spectroscopy and density functional calculations., *J. Phys. Condens. Matter.* 25 (2013) 205502. doi:10.1088/0953-8984/25/20/205502.
- [52] M.B. Johansson, G. a. Niklasson, L. Österlund, Structural and optical properties of visible active photocatalytic WO₃ thin films prepared by reactive dc magnetron sputtering, *J. Mater. Res.* 27 (2012) 3130–3140. doi:10.1557/jmr.2012.384.
- [53] C. Cantalini, W. Wlodarski, Y. Li, M. Passacantando, S. Santucci, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Investigation on the O₃ sensitivity properties of WO₃ thin films prepared by sol–gel, thermal evaporation and r.f. sputtering techniques, *Sensors Actuators B Chem.* 64 (2000) 182–188. doi:10.1016/S0925-4005(99)00504-3.
- [54] A. Yamamoto, Y. Abe, M. Kawamura, K. Sasaki, Effects of oxygen gettering and target mode change in the formation process of reactively RF sputtered WO_x thin films, *Vacuum.* 66 (2002) 269–273. doi:10.1016/S0042-207X(02)00153-7.
- [55] Y. Yamada, K. Tabata, T. Yashima, The character of WO₃ film prepared with RF sputtering, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells.* 91 (2007) 29–37. doi:10.1016/j.solmat.2005.11.014.
- [56] H. Wondratschek, U. Müller, *International Tables for Crystallography Vol. A1: Symmetry relations between space groups*, 2004. doi:10.1107/97809553602060000110.
- [57] L.J. LeGore, R.J. Lad, S.C. Moulzolf, J.F. Vetelino, B.G. Frederick, E. a. Kenik, Defects and morphology of tungsten trioxide thin films, *Thin Solid Films.* 406 (2002) 79–86. doi:10.1016/S0040-6090(02)00047-0.
- [58] A.M. Glazer, The classification of tilted octahedra in perovskites, *Acta Crystallogr.*

- Sect. B Struct. Crystallogr. Cryst. Chem. 28 (1972) 3384–3392.
doi:10.1107/S0567740872007976.
- [59] K.J. Lethy, D. Beena, R. Vinod Kumar, V.P. Mahadevan Pillai, V. Ganesan, V. Sathe, D.M. Phase, Nanostructured tungsten oxide thin films by the reactive pulsed laser deposition technique, *Appl. Phys. A*. 91 (2008) 637–649. doi:10.1007/s00339-008-4492-4.
- [60] C. V Ramana, S. Utsunomiya, R.C. Ewing, C.M. Julien, U. Becker, Electron microscopy investigation of structural transformations in tungsten oxide (WO₃) thin films, *Phys. Status Solidi a-Applications Mater. Sci.* 202 (2005) R108–R110. doi:DOI 10.1002/pssa.200521076.
- [61] D. Deniz, D.J. Frankel, R.J. Lad, Nanostructured tungsten and tungsten trioxide films prepared by glancing angle deposition, *Thin Solid Films*. 518 (2010) 4095–4099. doi:10.1016/j.tsf.2009.10.153.
- [62] B. Fultz, J. Howe, *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2002.
- [63] C. Lambert-Mauriat, V. Oison, L. Saadi, K. Aguir, Ab initio study of oxygen point defects on tungsten trioxide surface, *Surf. Sci.* 606 (2012) 40–45. doi:10.1016/j.susc.2011.08.018.
- [64] N. BARSAN, D. KOZIEJ, U. WEIMAR, Metal oxide-based gas sensor research: How to?, *Sensors Actuators B Chem.* 121 (2007) 18–35. doi:10.1016/j.snb.2006.09.047.