UN MÉTODO NO-CONVENCIONAL PARA DEPOSITAR ÓXIDO DE TUNGSTENO

Joel Díaz Reyes [1], Javier Martínez Juárez [2], Miguel Galván Arellano [3]*

- ✓ Este artículo forma parte del "Volumen Suplemento" **S1** de *la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales* (*RLMM*). Los suplementos de la RLMM son números especiales de la revista dedicados a publicar memorias de congresos.
- ✓ Este suplemento constituye las memorias del congreso "*X Iberoamericano de Metalurgia y Materiales (X IBEROMET)*" celebrado en Cartagena, Colombia, del 13 al 17 de Octubre de 2008.
- ✓ La selección y arbitraje de los trabajos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*, quien nombró una comisión *ad-hoc* para este fin (véase editorial de este suplemento).
- ✓ La *RLMM* no sometió estos artículos al proceso regular de arbitraje que utiliza la revista para los números regulares de la misma.
- ✓ Se recomendó el uso de las "Instrucciones para Autores" establecidas por la *RLMM* para la elaboración de los artículos. No obstante, la revisión principal del formato de los artículos que aparecen en este suplemento fue responsabilidad del Comité Organizador del *X IBEROMET*.

Suplemento de la Revista Latinoamericana de Metalurgia y Materiales 2009; **S1** (2): 443-446

UN MÉTODO NO-CONVENCIONAL PARA DEPOSITAR ÓXIDO DE TUNGSTENO

Joel Díaz Reyes [1], Javier Martínez Juárez [2], Miguel Galván Arellano [3]*

1: CIBA-IPN, Ex-Hacienda de San Juan Molino Km. 1.5. Tepetitla, Tlaxcala. 90700. México
2: CIDS-ICUAP, BUAP. CU Edif. No. 137. Col. Sn. Manuel. 72570. Puebla, Pue., México
3: Depto. de Ing. Eléctrica, SEES. CINVESTAV-IPN. A. P. 14-740. México, D.F. 07000. México

** E-mail: jdiazr2001@yahoo.com*

Trabajos presentados en el X CONGRESO IBEROAMERICANO DE METALURGIA Y MATERIALES IBEROMET
Cartagena de Indias (Colombia), 13 al 17 de Octubre de 2008

Selección de trabajos a cargo de los organizadores del evento

Publicado On-Line el 29-Jul-2009
Disponible en: *www.polimeros.labb.usb.ve/RLMM/home.html*

Resumen

Este trabajo describe el método para la síntesis de películas delgadas de óxidos metálicos. La disposición experimental consiste de un filamento del metal instalado dentro de un compartimiento a presión atmosférica. El filamento se puede calentar por una fuente de corriente alterna mientras que el oxígeno es tomado del medio ambiente. De las reacciones entre el oxígeno y el filamento caliente del metal, las especies de óxido volátil, Me_xO_y, donde Me es el metal, puede ser formado, condensando en un substrato cercano. Hemos observado que las películas delgadas de W_xO_y se pueden depositar satisfactoriamente por este método nuevo. Aunque varias técnicas fueran utilizadas para caracterizar los óxidos metálicos, este trabajo acentúa los resultados obtenidos por las espectroscopias infrarrojas y Raman.

Palabras Claves: *Deposición de óxido metálico por filamento-caliente, Nuevos Materiales y Avances Tecnológicos para dispositivos electrocrómicos, crecimiento de Compuestos semiconductores VI-VI, WO_3, espectroscopia Raman, FTIR*

Abstract

This work describes the method for the synthesis of metallic oxide thin films. The experimental disposition consists of a filament of the installed metal within a under atmospheric pressure compartment. The filament can warm up by a source of AC current whereas oxygen is taken from the environment. Of the reactions between the oxygen and the hot filament of the metal, the volatile oxide species, MexOy, where Me is the metal, can be formed, condensing in a near substrate. We have observed that the thin films of WxOy can be deposited satisfactorily by this new method. Although several techniques would be used to characterize metallic oxides, this work accentuates the results obtained by the infrared and Raman spectroscopies.

Keywords: *Metallic oxide deposition by filament-hot, New Materials and Technological Advances for electrochromic devices, growth of semiconducting Compounds VI-VI, WO3, Raman spectroscopy, FTIR*

1. INTRODUCCIÓN

Ha habido muchos progresos en espectroscopia infrarroja (IR) y Raman [1]. Sin embargo, éstos no fueron investigados sistemáticamente para una misma muestra usando las dos técnicas. Especialmente los compuestos inorgánicos tales como WO_3 no fueron estudiados sistemáticamente. Granqvist había dado breves afirmaciones sobre vibraciones en el rango 400-1200 cm^{-1} [2]. La dispersión Raman puede detectar las estructuras de las películas. El modo de la vibración de Raman es relacionado con las estructuras moleculares por comparación de espectros de compuestos estándar o con los cálculos teóricos de Raman. El uso de dispersión Raman para estudiar películas delgadas se ha reportado [3]. La exactitud, la confiabilidad, y la interpretación de los espectros de Raman de los catalizadores del WO_3 se ha discutido [4].

Como es sabido, la estructura y componentes del material dominan las características de películas delgadas. Las espectroscopias IR y de Raman son herramientas muy poderosas para analizar la estructura, la fase y los componentes de materiales tales como óxidos del tungsteno [5,6]. Ellas Son adecuadas para estudiar la vibración y la rotación de moléculas. Con estas técnicas, es posible no sólo identificar diversas fases del óxido sino también detectar intercalado del H_2O. Las espectroscopias de

la vibración desempeñan un papel dominante en la caracterización de películas electrocrómicas (EC). Tales estudios permiten obtener información fundamental sobre las películas WO_3 para sus aplicaciones. En este trabajo, una investigación de la espectroscopia Infrarroja y Raman de las películas delgadas del óxido del tungsteno se hace, y todos los datos del espectro de la vibración, incluyendo el IR y Raman, se resumen y se discuten.

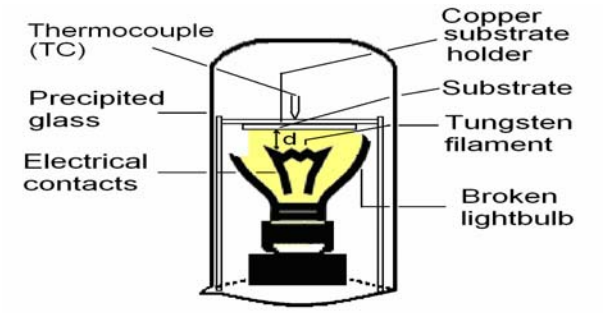


Figura 1. Representación esquematica del montaje experimental dentro de la camara de crecimiento. El soporte de cobre de sustratos de 50x30x7 mm^3; TC - termopar; separacion filamento-a-sustrato: 30 mm.

2. DETALLES EXPERIMENTALES

El filamento WO_3 fue obtenido de un foco (entre 5-10 mg en el filamento) que es más que suficiente caracterizar el compuesto por espectroscopia infrarroja y Raman. La Fig. 1 representa el montaje experimental que fue diseñado para la deposición de los óxidos de metales de transición. El filamento, que se obtiene de un foco montado en su socket y conectado, el cual se rompe con precaución para destapar el filamento, es resistivamente calentado por una fuente de corriente alterna. El oxígeno es tomado directamente del medio ambiente. Las temperaturas del sustrato se miden usando un termopar de aleación cromel-níquel y aluminio y las temperaturas del filamento se determinan con un pirómetro óptico a través de un vidrio. El análisis de espectroscopia infrarroja fue realizado usando un espectrómetro infrarrojo Brucker vertex 70 en los modos de la reflexión difusa (DR). Los experimentos de dispersion Raman fueron realizados a temperatura ambiente usando la línea de 6328 Å de un láser He-Ne en la incidencia normal para la excitación. La luz láser fue enfocada a un diámetro del μm 6.0 en la muestra usando (abertura numérica 0.9) un objetivo del microscopio 50x. La energía nominal del láser usada en estas medidas fue 20 mW. Cuidado fue tomado para evitar el calentamiento de la muestra inadvertidamente al punto de cambiar su espectro de Raman. La luz dispersada era analizada usando un sistema de micro-Raman (modelo de Lambram de Dilor), un filtro de notch holográfico hecho por Kaiser Optical System, Inc. (modelo superNotch-Plus), un CCD 256x1024-pixel usado como detector enfriado a 140 K usando nitrógeno líquido, y dos rejillas permutables (600 y 1800 g/mm). El tiempo típico de la adquisición del espectro fue limitado a 60 seg para reducir al mínimo los efectos térmicos de la muestra discutidos arriba. La calibración espectral absoluta de la posición de la característica a mejorar que 0.5 cm^{-1} fue realizada usando la posición observada del Si que es cambiada de 521.2 cm^{-1} de la línea de la excitación.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

Por difracción de rayos X se obtuvo que de las películas de WO_3 presentan dos fases cristalinas: monoclínico y ortorrómbico. Como es sabido, la estructura y los componentes del material dominan las características de las películas delgadas. El IR y la espectroscopia Raman son herramientas muy poderosas para analizar la estructura, la fase y los componentes de materiales tales como óxidos de tungsteno. Con estas técnicas, es posible no sólo identificar diversas fases del óxido sino también detectar H_2O intercalada. Las espectroscopias de la vibración desempeñan un papel dominante en la caracterización de las películas EC. Tales estudios permiten el obtener información fundamental sobre las películas WO_3 para los usos. En este trabajo, una investigación de las espectroscopias FTIR y de Raman en las películas delgadas del óxido del tungsteno se hace. Debido a la alta sensibilidad del FTIR en presencia del grupo del OH, la prueba experimental directa de la presencia agua en las películas se puede deducir del espectro IR. Esto es importante debido al papel actuado por el agua en el mecanismo de la EC.

La Fig. 2 muestra un espectro típico de IR en modo de reflexión difusa de las capas de WO_3, el cual esta constituido por muchos picos en la región 1400-3600 cm^{-1}. Una banda ancha en la región de 2500-3800 cm^{-1}, y cuatro picos situados en 1433, 1633, 1867 y 2065 cm^{-1} bien resueltos en el espectro DR. Esas bandas originadas de la humedad son asignadas a los modos δ(OH) y ν(OH) de agua adsorbida. Especialmente el pico localizado en 1433 cm^{-1} del cual es deducido que un grupo de OH´s esta fuertemente enlazado a moléculas de agua o a átomos de oxígeno superficiales [7]. Encontramos

evidencia de la formación de grupos de OH´s en el rango espectral entre 1400 y 3600 cm^{-1}. En la región de >3700 cm^{-1} las películas exhiben una transmitancia muy alta debido a su bajo carácter de absorción. Las principales vibraciones del óxido de tungsteno se encuentran en las regiones infrarrojas de 600-1453 cm^{-1} y de 3454 cm^{-1} que corresponden al modos de estiramiento (stretching) tungsteno-oxígeno, doblamiento (bending) y de la red [8]. Aquí encontramos algunas bandas relativamente fuertes y débiles en 528, 700, 670 893, 962 y 1041 cm^{-1}, ver la inserción en Fig. 2. El pico en 528 cm^{-1} se asigna al fuerte acoplamiento de la red del óxido en material hidratado $WO_3 \bullet nH_2O$ [5,9]. El pico en 700 cm^{-1} se asigna al modo W-O-W de deformación del plano saliente, cuando el hidrógeno es localizado en un cuadrado coplanario de átomos de O [10].

Una banda relativamente débil en 1041 cm^{-1}, que se asigna al modo deformacional (bending) del plano W-OH, fue encontrada. Este pico se asigna a δ(OH) en el grupo W-OH [9]. Porque la creación de grupos W-OH débilmente ligados se forman en la película como-depositada. En el rango de frecuencia de 400 a 1300 cm^{-1}, el hombro alrededor 962 cm^{-1} (modos terminales de W═O de los granos superficiales) [11] y el modo "bridging" W-O-W en 893 cm^{-1} [12].

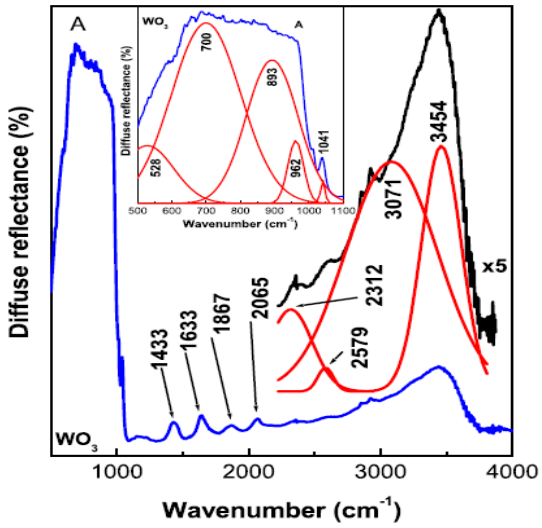


Figura 2. Espectro de reflectancia difusa de película delgada de WO3 depositada a 300 K y -127 V. El inserto muestra una amplificación del pico A.

Puesto que los compuestos inorgánicos tienen bandas vibratorias principalmente debajo de 1200 cm^{-1}, una investigación de IR y de espectroscopia Raman de las películas delgadas de WO_3 fue hecha en el rango 100~1200 cm^{-1} [1]. Bange [13] ha estudiado películas de WO_3 depositadas al vacío por espectroscopia de masa, él observado que el espectro de masa de las películas consiste de WO_2, WO_3, W_2O_6 y W_3O_8.

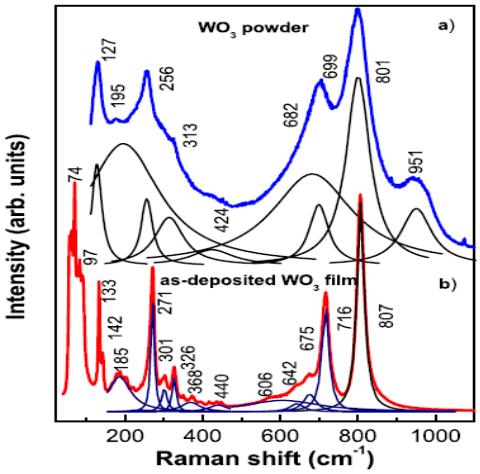


Figura 3. Análisis del ajuste de curvas de los espectros de Raman de las películas WO3 depositadas en el RT y -110 V: a) Polvo de WO3 y b) película fina como-depositada de WO3.

La Fig. 3 muestra los espectros Raman de polvo y de una película delgada como-depositada de WO_3. El ajuste de los espectros Raman fue hecho para asignar las bandas presentes. Nosotros discutiremos primero la Fig. 3a debido a que ella presenta pocos picos y permite identificarlos más fácilmente y luego hacer la extrapolación al espectro de las películas de WO_3. El espectro Raman presenta bandas en el rango de 70-1100 cm^{-1}. Las bandas Raman del óxido del metal de transición (M) situadas en el rango 1050-950 cm^{-1} se pueden asignar a un modo que estiramiento simétrico de bandas cortas terminal M=O, ν_s (terminal M=O). Las bandas Raman en el rango 750-950 cm^{-1} se atribuyen al estiramiento antisimétrico de los enlaces M-O-M (es decir, ν_{as} [M-O-M]) o al estiramiento simétrico (-O-M-O) de los enlaces O-M-O- (es decir, ν_s[-O-M-O-]) [14]). El pico fuerte situado en 951 cm^{-1} pertenece a ν_s (terminal de W=O) de las fronteras de cluster [15]. El estiramiento terminal de W=O pertenece a los enlaces W-O en la superficie libre de granos internos. Esta notable intensidad relativa del enlace doble W=O, típica de no puenteo de O, es causada por las moléculas de agua absorbida y frecuentemente vista en películas depositadas por sputtering o evaporadas a más bajas temperaturas [5]. Una banda ancha se observa en el rango de 500

a 900 cm^{-1} en Fig. 3a. La banda viene de la combinación de los picos en 801, 699 e inclusive probablemente 682 cm^{-1} también. Los picos en 801 y 699 cm^{-1} son picos típicos Raman de WO_3 cristalino (m-fase), que corresponden a las vibraciones de estiramiento del enlace de oxígeno [16]. Estos picos se asignan a los modos de estiramiento de W-O (ν), doblez del W-O (δ) y de deformación de O-W-O (γ), respectivamente [15]. Rougier [7] probó los resultados antedichos. El pico en 682 cm^{-1} se asocia a la fase nanocristalina del WO_3. Todas las discusiones antedichas indican que los clusters de la película son conectados el uno al otro por W-O-W o por enlaces de hidrógeno a través de los puentes de agua con enlaces terminal W=O en la superficie de los clusters.

El pequeño pico en 424 cm^{-1} se atribuye a δ(W-O) [11]. Además, el espectro Raman presenta picos en bajos números de onda. Como se observa en la Fig. 3a, hay un grupo de picos localizados en el rango de 100 a 400 cm^{-1} en el espectro de Raman. La mayoría de los picos debajo de 200 cm^{-1} se atribuyen a los modos de la red, mientras que las regiones intermedias y de alta frecuencia corresponden a los modos de deformación y estiramiento, respectivamente. Los picos agudos 256 y 313 cm^{-1} son asignados a la vibración de doblamiento δ(O-W-O) [5,7]. La Fig. 3b muestra el espectro Raman de una película delgada de WO_3 como-depositada, la cual presenta picos bien resueltos, lo que indican una mejor calidad cristalina los cuales se desplazan hacia frecuencias más alta. D. Gazzoli [4] indicó que las posiciones en el espectro Raman dependen del contenido del tungsteno: cuanto más alto es el contenido de W, más alto es la frecuencia a la cual las bandas aparecen y la remoción de agua causa un desplazamiento Raman a frecuencias más altas.

Para el caso de la película como-depositada de WO_3 los picos presentes en el espectro de Raman tienen el mismo origen que los discutidos previamente. Hay algunas diferencias interesantes entre los dos espectros Raman. En el espectro Raman de la película como-depositada desaparece el pico de W=O indicando que la película contiene menos H_2O. La banda en 642 cm^{-1} se asocia a movimientos de estiramiento dentro del plano ecuatorial y está dentro del rango de 600-800 cm^{-1}. A la muestra como-depositada hay cuatro picos en bajas frecuencias abajo de 200 cm^{-1}; 142, 133, 97 y 74 cm^{-1}, que se atribuyen a los modos de la red. Los picos en 271 y 326 cm^{-1} se asignan a la vibración de doblamiento δ(O-W-O) [5,7]. El pico Raman en 271 es intenso, así que significa que una fracción grande de fase cristalina esta presente en las películas. Los picos en 807, 716 y 271 cm^{-1} son modos típicos de la película de WO_3 cristalina. Todos estos picos están en el buen acuerdo con qué se ha encontrado en WO_3.

4. REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] P. Delichere, P. Falaras, M. Froment, A. Hugot-Le Goff. Thin Solid Films 161 (1988) 35.

[2] C. G. Granqvist, Handbook of Inorganic Electrochromic Materials, (Elsevier, Amsterdam, 1995).

[3] J. Z. Wan, F. H. Pollak, and B.F. Dorfman. J. Appl. Phys. 81 (1997) 6407.

[4] D. Gazzoli, M. Valigi, R. Dragone, A. Marucci and G. Mattei. J. Phys. Chem. B 101 (1997) 11129.

[5] F. Daniel, B. Desbat, J. C. Lassegues, B. Gerand, M. Figlarz. J. Solid State Chem. 67 (1987) 235.

[6] E. Salje. Acta Cryst. A 31(1975) 360.

[7] A. Raougier, F. Portemer, A. Quede, M. EI Marssi. Appl. Surf. Sci. 153 (1999) 1.

[8] P. Delichere, P. Falaras, M. Froment, A. Hugot-Le Goff. Thin Solid Films 161 (1988) 35.

[9] C. J. Wright. J. Solid State Chem. 20 (1977) 89.

[10] M. J. Sienko, H. Oesterreicher. J. Am. Chem. Soc. 90 (1968) 6568.

[11] J. Pfeifer, C. Guifang, P. Tekula-Buxbaum, B. A. Kiss, M. Farkas-Jahnke, and K. Vadasdi, J. Solid State Chem. 119 (1995) 90.

[12] I. Hargittai, M. Hargittai, V. P. Spiridonov and E. V. Erokhin, J. Mol. Struct. 8 (1971) 31.

[13] K. Bange. Sol. Ener. Mater. and Sol. Cell 58 (1999) 1.

[14] B. M. Weckhuysen, J.-M. Jehng, I. E. Wachs. J. Phys. Chem. B 104 (2000) 7382.

[15] T. Kubo, Y. Nishikitani. J. Electrochem. Soc. 145 (1998) 1729.

[16] G. A. de Wijs and R. A. de Groot. Electrochimica Acta 46 (2001) 1989.