

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE MÉXICO



FACULTAD DE CIENCIAS

*Caracterización de óxidos de estaño
preparados mediante oxidación térmica de
estaño*

Tesis

Para obtener el título de:

Físico

Presenta:

Javier Nava Martínez

Asesor:

Dr. Marco Antonio Camacho López

Asesor interno:

Dr. Delfino Reyes Contreras



Toluca, México.

Agosto 2019

*“Caracterización de óxidos de estaño preparados
mediante oxidación térmica de estaño”*

Por: Javier Nava Martínez

Asesor: Dr. Marco Antonio Camacho López

Asesor interno: Dr. Delfino Reyes Contreras

Resumen

La presente tesis trata sobre la oxidación de estaño metálico en forma de granilla. La oxidación se llevó a cabo mediante tratamiento térmico de estaño, utilizando aire como atmosfera oxidante. Dicho proceso, llevó a la obtención de diversos óxidos de estaño, a saber: SnO, Sn₃O₄ y SnO₂. Los tratamientos térmicos se llevaron a cabo utilizando un horno tubular, se variaron los tiempos (1-3 horas) y temperaturas (350 °C- 550 °C) de tratamiento. Este proceso se hizo con la finalidad de poder determinar las condiciones para obtener óxido de estaño por difusión de oxígeno al material de partida durante el proceso de calentamiento. Los productos obtenidos tras el tratamiento térmico, se caracterizaron mediante Espectroscopía micro-Raman (mRS, por sus siglas en inglés) y Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), con sonda de EDS. La primera, proporciona información cualitativa que permite la identificación de materiales como los óxidos metálicos. La segunda permite la obtención de imágenes, las cuales proporcionan información sobre la morfología y composición de la superficie de una muestra. Los resultados muestran que la fase SnO se obtiene a una temperatura de 350 °C con un tiempo de tratamiento térmico de 3 horas. La caracterización por Raman de ésta fase, permite identificar los picos característicos en 116 y 214 cm⁻¹. Las micrografías SEM muestran una morfología distinta al material de partida. Para obtener la fase intermedia, Sn₃O₄, el intervalo de temperatura necesario es de 350 °C a 450 °C. En este caso, se detectaron los picos Raman en 114, 140, 170 y 210 cm⁻¹, indicando la coexistencia de fases de óxido. La formación de estructuras se asemeja a las encontradas en el SnO. Por último, la fase SnO₂ requirió de una temperatura de 550 °C por tres horas para su formación. La caracterización Raman proporciona picos característicos en 475, 635 y 775 cm⁻¹. Las estructuras encontradas en esta muestra son de una simetría mayor que las mostradas en las micrografías para las fases anteriores. Presentan formas similares a prismas, algunas a láminas y otras a esferas.

A mi familia

Agradecimientos

Al Dr. Marco Antonio Camacho López por brindarme la oportunidad de trabajar en su laboratorio, por todos los consejos, por la paciencia y las enseñanzas. Al Dr. Delfino Reyes Contreras por el gran apoyo brindado en la realización de este trabajo y al Dr. Federico Gabriel García Santibáñez Sánchez por sus consejos y aportaciones para esta tesis.

También un agradecimiento al Dr. Víctor Hugo Castrejón Sánchez por su apoyo en la obtención de resultados.

A la Universidad Autónoma del Estado de México (UAEMex), en particular a la Facultad de Ciencias, por la oportunidad que me dió de cursar la educación de nivel superior en sus instalaciones. Al Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán (TESJo), por permitirme el acceso a sus instalaciones y la utilización de sus equipos para la realización de esta tesis. Al Laboratorio de Investigación y Desarrollo de Materiales Avanzados de la Facultad de Química-UAEMex por la infraestructura utilizada para realizar parte de este trabajo.

Por último, agradezco a todos los amigos, profesores y compañeros que formaron parte de mi vida universitaria.

Tabla de contenido

Resumen	iii
Dedicatoria.....	iv
Agradecimientos.....	v
Índice de figuras	viii
Lista de tablas	x
Introducción.....	xi
Capítulo 1 Antecedentes.....	13
1.1 Tratamiento térmico para la obtención de óxidos de Sn.....	14
Capítulo 2 Oxidación de Sn y Técnicas de Caracterización.....	20
2.1 Técnicas de caracterización	23
2.1.1 Espectroscopía Raman.....	24
2.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido	28
Capítulo 3 Desarrollo Experimental.....	33
3.1 Materiales.....	35
3.2 Preparación de muestras	36
3.4 Tratamientos térmicos.....	37
3.5 Caracterización mediante Espectroscopía micro-Raman.....	38
3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)	39
Capítulo 4 Discusión de Resultados	42
4.1 Caracterización Raman	43
4.1.1 Caracterización Raman del SnO	43
4.1.2 Caracterización Raman del Sn ₃ O ₄	44
4.1.3 Caracterización Raman del SnO ₂	46
4.2 Caracterización SEM	48
4.2.1 Caracterización SEM del SnO.....	48
4.2.2 Caracterización SEM del Sn ₃ O ₄	50
4.2.3 Caracterización SEM del SnO ₂	51
4.3 Análisis comparativo	52
Capítulo 5	55
Conclusiones.....	55

Perspectivas	1
Apéndice 1	2
A Diversos estudios sobre oxidación de estaño.....	2
B Complemento Capítulo 3.....	5
C Espectro Raman de comparación	1
Referencias	3

Índice de figuras

Figura 2.1: <i>Mecanismo de oxidación</i>	22
Figura 2.2: <i>Esquema de funcionamiento Raman</i>	26
Figura 2.3: <i>Efecto Raman</i>	27
Figura 2.4: <i>Espectro Raman</i>	28
Figura 2.5: <i>Esquema de funcionamiento SEM</i>	30
Figura 2.6: <i>Micrografía SEM del SnO₂</i>	31
Figura 3.1: <i>Diagrama de Contenido</i>	34
Figura 3.2: A) <i>Horno tubular</i> , B) <i>Estaño metálico</i>	35
Figura 3.3: <i>Esquema del experimento de tratamiento térmico. Posición de muestras dentro del horno tubular</i>	36
Figura 3.4: <i>Equipo de Espectroscopía Raman</i>	38
Figura 3.5: <i>Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i>	40
Figura 3.6: <i>Arreglo experimental para realizar SEM</i>	41
Figura 4.1.1: <i>Espectro Raman del SnO</i>	44

Figura 4.1.2 A: <i>Espectro Raman del Sn₃O₄</i>	45
Figura 4.1.2 B: <i>Región ampliada del espectro del Sn₃O₄</i>	45
Figura 4.1.3: <i>Espectro Raman del SnO₂</i>	47
Figura 4.2: A) <i>Micrografía SEM del Sn</i> , B) <i>Micrografía SEM del SnO</i>	49
Figura 4.2.2: <i>Micrografía SEM del Sn₃O₄</i>	50
Figura 4.2.3: <i>Micrografía SEM del SnO₂</i>	51
Figura 4.3: <i>Comparación de espectros Raman de las distintas fases del óxido de estaño.</i> .	53
Figura A. 1: <i>Limadura de estaño</i>	5
Figura A. 2: <i>Comparación de Espectros Raman a 350 °C</i>	7
Figura A. 3: <i>Comparación de Espectros Raman a 450 °C</i>	8
Figura A. 4: <i>Comparación de Espectros Raman a 550 °C</i>	9
Figura A. 5: <i>Espectro Raman extraído de referencia [3]</i>	1

Lista de tablas

Tabla 1: <i>Trabajos relacionados con el óxido de estaño</i>	18
Tabla 3.1: <i>Tratamientos térmicos del estaño</i>	37
Tabla 4.1: <i>Picos Raman para las fases SnO, Sn₃O₄ y SnO₂ del óxido de estaño.</i>	52
Tabla A. 1: <i>Trabajos sobre óxidos de estaño</i>	2
Tabla A. 2: <i>Tratamientos térmicos para el Sn.</i>	5
Tabla A. 3: <i>Tabla de picos Raman extraída de referencia [5]</i>	1

Introducción

La síntesis de nanopartículas de óxidos metálicos es un campo de interés, tanto científico como tecnológico, debido a las propiedades físicas y químicas que presentan. Dentro de este campo la síntesis de óxidos de estaño ha adquirido relevancia debido a que este material es ampliamente usado en aplicaciones tecnológicas, entre las cuales se encuentran: el sensado de gases [SnO_2], celdas fotovoltaicas, varistorés, entre otras.

El óxido de estaño es un material que presenta gran estabilidad química y mecánica. Es un material semiconductor que tiene una fase estable llamada casiterita (SnO_2) y otra denominada romanchita (SnO). El SnO_2 presenta una estructura tetragonal tipo Rutilo con parámetros de red $a=4.737 \text{ \AA}$ y $c=3.186 \text{ \AA}$ [1, 2].

Se ha reportado que el óxido de estaño, adquiere distintas fases durante su proceso de producción [2,3]. La existencia de fases en este óxido ha llevado al desarrollo de diversos estudios, los cuales han revelado que existe una transición de fases, debido a que se ha reportado la existencia de Sn_3O_4 en la síntesis de SnO_2 . Esto ocurre cuando el SnO se descompone en Sn_3O_4 y este a su vez se transforma en SnO_2 en combinación con Sn [3].

La presente tesis está organizada como a continuación se describe. En el Capítulo 1, se describe el proceso de oxidación de estaño puro para la obtención de su óxido mediante tratamiento térmico, método bien conocido y por el cual se han obtenido los distintos óxidos de éste material. Se dará una descripción del proceso de oxidación en los metales, así como una explicación para los distintos tipos de tratamientos. Así mismo, se citan las propiedades del estaño en forma pura y como óxido.

En el Capítulo 2, se presentan las distintas técnicas por las cuales se han caracterizado los óxidos de estaño, obtenidos en el presente trabajo de tesis. La caracterización de las muestras es realizada por técnicas de espectroscopía y microscopía, por lo que la descripción se enfoca particularmente a la Espectroscopía micro-Raman y la Microscopía Electrónica de Barrido.

En el Capítulo 3 se describe la metodología por la cual se obtuvieron los óxidos de estaño. Se analiza el proceso de oxidación que tiene lugar dentro del horno. Y se da una breve descripción del arreglo experimental ocupado para el tratamiento térmico.

El Capítulo 4 contiene los resultados obtenidos por las distintas técnicas de caracterización. Se discuten los resultados en relación a la versatilidad de esta técnica y los parámetros de preparación por tratamiento térmico en cuanto a la obtención de óxidos de estaño.

Por último, en el Capítulo 5, se concluye en base a los resultados del tratamiento térmico., y además se discute si la ruta utilizada en obtención de óxidos, proporciona una ventaja con respecto a los demás métodos de obtención descritos en el Capítulo 1 y se mencionan los alcances del trabajo descrito en esta tesis, así como las perspectivas asociadas al trabajo realizado.

Capítulo 1

Antecedentes

Es sabido que a partir de estaño puro (Sn), es posible obtener monóxido de estaño (SnO), dióxido de estaño (SnO₂) y las fases intermedias entre estos, denominadas Sn₂O₃ y Sn₃O₄. La obtención de estas fases puede lograrse a través de oxidación térmica. Este tipo de oxidación es un proceso físico con el cual es posible modificar la microestructura y propiedades mecánicas de los metales, debido a que el proceso de oxidación es rápida y eficiente. Los resultados de dicha técnica se describen a continuación.

1.1 Tratamiento térmico para la obtención de óxidos de estaño

En cuanto a la formación de óxidos de estaño mediante el método de oxidación térmica se han reportado diversos trabajos. Luigi Sangaletti *et. al.* [4] investigaron el proceso de oxidación de Sn depositando capas, por la técnica de “*rheotaxial growth*” y oxidación térmica (RGTO, por sus siglas en inglés). El proceso consistió en depositar estaño metálico sobre un sustrato mantenido a una temperatura por encima del punto de fusión de Sn. El objetivo fue obtener información sobre la homogeneidad de la muestra, la segregación de fases y el grado de oxidación. Se detectó por espectroscopía Raman, en los tratamientos térmicos realizados en el rango de temperatura de 250–650 ° C y tiempo de exposición de 5 horas, una fase atribuida a SnO_x sub-estequiométrico. En dicho trabajo [4] se reporta que al menos tres fases coexisten a 450 °C: Sn, SnO y SnO₂. Además de detectar los modos Raman del SnO a 115 y 211 cm⁻¹, también a esta temperatura, se encuentran dos picos bien definidos a 145 y 171 cm⁻¹ los cuales no pueden atribuirse a el SnO₂, por tanto, pertenecen a una fase sub-estequiométrica distinta que se asigna a Sn₃O₄ o Sn₂O₃, que es resultado de un posible crecimiento entre SnO y SnO₂. A 550 ° C y por encima solo está presente la fase casiterita de SnO₂. Por tanto, se puede determinar que para rango de temperatura de 450 a 550 °C existe un mecanismo de crecimiento para obtener el SnO_x en alguna fase intermedia y que a partir de los 550 °C solo se formara la fase SnO₂.

Los estudios realizados por Bianca Eifert y Martin Becker, *et. al.* [5], para identificar las fases del óxido de estaño por tratamiento térmico en capas delgadas, se hicieron de dos maneras. La primera, fue realizando un análisis teórico-computacional para predecir resultados de Rayos X y Espectroscopía Raman. Para ello utilizaron el algoritmo evolutivo de Xtalopt para determinar teóricamente las posibles estructuras estables de las fases. Utilizaron el paquete de simulación (VASP) de Viena con potenciales PAW. Determinaron las frecuencias de fonones y espectros de Raman, utilizando el híbrido HSE06 funcional con interacciones de Coulomb seleccionadas. La segunda fue realizando la oxidación del de estaño mediante varias rutas similares de síntesis y después analizando por Espectroscopía Raman y Difracción de Rayos X, comparando resultados con los espectros y difractogramas teóricos. En la primera ruta, depositaron una película de la fase intermedia directamente mediante sputtering de haz de iones (ISBD, por sus siglas en inglés) sobre un sustrato de zafiro utilizando un flujo de Ar y de oxígeno, con una temperatura del sustrato de 550 ° C. La segunda ruta que siguieron fue creando películas delgadas de SnO depositadas nuevamente por IBSD sobre un sustrato de zafiro, usando un flujo de Argón y Oxígeno, pero ahora a una temperatura del sustrato de 400 ° C. Una vez que tuvieron las películas delgadas llevaron a cabo una oxidación en ellas. Esta se realizó mediante un recocido del material en atmosfera de aire durante 5 horas y a 600 ° C. Por último, realizaron otra muestra de SnO crecida en zafiro mediante deposición por láser pulsado (PLD) a partir de un blanco de SnO usando una energía láser de 200 mJ / pulso, una temperatura del sustrato de 725 ° C y un tiempo de deposición de 30 min. El tratamiento térmico hecho a esta película de SnO para obtener la fase intermedia del oxido se realizó calentando la muestra en aire hasta los 500 ° C variando las temperaturas a una velocidad de 50 ° C por hora. Con el análisis teórico determinaron los picos característicos del espectro Raman de las cuatro fases de óxido de estaño SnO, Sn₂O₃, Sn₃O₄ y SnO₂. Determinaron que los picos característicos del SnO se encuentran en 115, 217 y 347 cm⁻¹. Los picos Raman del SnO₂ se localizan en 129, 467, 624 y 773 cm⁻¹. Las fases intermedias del oxido de estaño presentan una serie de picos extensa. El Sn₂O₃ presenta picos en los rangos desde los 62 cm⁻¹ hasta los 772 cm⁻¹ y la fase Sn₃O₄ desde los 74 hasta los 718 cm⁻¹. Figura A.

symmetry of unit cell				Raman-active modes		
phase	point group	irreducible representations	irrep.	frequencies (cm ⁻¹)		
				This work (theory)	This work (experiment)	Literature
SnO	D_{4h}	$\Gamma_R = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus 2E_g$ $\Gamma_{IR} = A_{2u} \oplus E_u$ $\Gamma_{Ac} = A_{2u} \oplus E_u$	A_{1g}	217	211 ^a	204 ^b , 211 ^c , 211 ^d
			B_{1g}	347	(too weak to be detected)	350 ^b , 370 ^c
			E_{1g}	115	115 ^a	107 ^b , 143 ^e , 113 ^d
				467	475 ^a	446 ^b , 494 ^c
SnO ₂	D_{4h}	$\Gamma_R = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus E_g$ $\Gamma_{IR} = A_{2u} \oplus 3E_u$ $\Gamma_{Sil} = A_{2g} \oplus 2B_{1u}$ $\Gamma_{Ac} = A_{2u} \oplus E_u$	A_{1g}	624	639 ^a	638 ^e , 634 ^f , 636 ^g
			B_{1g}	129	- ^x	105 ^e , 123 ^f , 124 ^g
			B_{2g}	773	- ^o	762 ^e , 776 ^f , 777 ^g
			E_g	467	480 ^a	470 ^e , 475 ^f , 475 ^g
Sn ₂ O ₃	C_{2h}	$\Gamma_R = 15A_g \oplus 15B_g$ $\Gamma_{IR} = 14A_u \oplus 13B_u$ $\Gamma_{Ac} = A_u \oplus 2B_u$	A_g, B_g	62 [†] , 76 [†] , 101 [†] , 109 [†] , 122 [†]		(143, 171, 238,
				131 [†] , 142 [†] , 147 [†] , 155 [†] , 190 [†]		245, 341, 433,
				197 [†] , 235 [†] , 246 [†] , 270 [†] , 278 [†]		450, 472, 584,
				299 [†] , 304 [†] , 371 [†] , 446 [†] , 452 [†] ,		633, 691, 775) ^{h*}
				493 [†] , 494 [†] , 537 [†] , 540 [†] , 580 [†]		
				600 [†] , 648 [†] , 681 [†] , 687 [†] , 742 [†]		(110, 134, 143,
Sn ₃ O ₄	C_{2h}	$\Gamma_R = 9A_g \oplus 9B_g$ $\Gamma_{IR} = 11A_u \oplus 10B_u$ $\Gamma_{Ac} = A_u \oplus 2B_u$	A_g, B_g	74 [†] , 90 [†] , 124 [†] , 132 [†] , 140 [†]	73, 90, 130, 140	172, 212, 239,
				170 [†] , 172 [†] , 247 [†] , 250 [†] , 346 [†]	170, 238, 244, 338	247, 433, 447,
				435 [†] , 446 [†] , 469 [†] , 477 [†] , 579 [†]	433, 448, 472, 480	473, 540, 586,
				584 [†] , 632 [†] , 718 [†]	579, 588, 627, 700	632, 695, 776) ^{h*}

Figura A: Tabla de espectros Raman extraída de la referencia [5]

Los resultados experimentales de la oxidación en las muestras los lleva a la identificación de las frecuencias Raman con picos localizaos para SnO en 115 y 211 cm⁻¹, para el SnO₂ en 480 y 639 cm⁻¹ y por último la determinación de las fases intermedias del óxido de estaño, en particular la fase Sn₃O₄, con la presencia de los picos en el rango de los 73 cm⁻¹ hasta los 700 cm⁻¹. *Figura A*. El descarte de la fase Sn₂O₃, se debió a la nula de presencia de picos característicos en los resultados experimentales para esta fase. El contraste de los espectros Raman tanto teóricos como experimentales determinan que, mediante el método de síntesis empleado, en este trabajo, la estructura Sn₂O₃ propuesta no puede reproducir los picos Raman teóricos principales y por tanto se descarta cualquier rastro de esta fase.

O. M. Berengue et al., presentaron resultados sobre el estudio de estructuras en compuestos de SnO_{2-x} [3]. Este grupo de investigación reportaron nano estructuras (nanobelts) en la fase Sn_3O_4 del óxido de estaño, obtenidas mediante un proceso de evaporación carbotérmica de SnO_2 en polvo. El proceso de reducción requirió de una fuente de óxido a evaporar (SnO_2 , pureza de $> 99.99\%$) que se mezcló con carbono (Fluka, pureza $> 99.99\%$) para permitir la evaporación. La mezcla obtenida se colocó en un crisol de alúmina y luego se insertó en un tubo de alúmina (Lindberg Blue M), donde se controlaron la temperatura, el flujo de gas (oxígeno) y el tiempo de evaporación. La síntesis se llevó a cabo a 1200°C durante 2 h. Mediante Espectroscopía Raman, reportaron que para la fase SnO los picos se encuentran en 110 y 212 cm^{-1} . La fase intermedia Sn_3O_4 presenta picos en 143 y 172 cm^{-1} . Por último, el SnO_2 presenta una serie de picos de intensidad variable en el rango de 470 a 780 cm^{-1} .

Por su parte, J. Geurts, *et al.* [6], reportaron el calentamiento de películas de SnO en una atmósfera de oxígeno a varias temperaturas. El método utilizado en este trabajo que consistió en colocar polvo de SnO_2 sobre un sustrato de vidrio calentado a 400°C mediante evaporación por haz de electrones. Descompuso las moléculas del SnO por evaporación hasta que se completó la oxidación a SnO_2 . Se reportó que el monóxido de estaño presenta picos Raman característicos en 113 y 211 cm^{-1} . Al analizar la fase SnO_2 , encontró que los modos Raman se localizan a 476 cm^{-1} , 638 cm^{-1} y 782 cm^{-1} . También reportó que los modos Raman del SnO desaparecen al aumentar la oxidación. Las nuevas estructuras crecen teniendo posiciones en sus picos característicos en 126 y 171 cm^{-1} . Y que estos también desaparecen a las temperaturas más altas de oxidación, cuando se completa la oxidación a SnO_2 .

Para complementar el estudio del óxido de estaño, en la Tabla 1 se citan diversos trabajos que mediante tratamiento térmico oxidan este estaño, obteniendo las fases estudiadas en este trabajo.

Tabla 1: Trabajos relacionados con el óxido de estaño

Método de obtención	Trabajo	Autores	Año
Tratamiento Térmico	<i>SnO films and their oxidation to SnO₂: Raman scattering, reflectivity and x-ray diffraction studies.</i>	<i>J. Geurts, S. Rau, W. Richter and F. J. Schmitte.</i>	1984
	<i>Synthesizing highly reactive tin oxide using tin(ii)2- ethyl hexanoate Poly nucleation as precursor.</i>	<i>Alejandra Montenegro Hernández y Jorge Enrique Rodríguez Páez</i>	2009
	<i>Raman studies of semiconducting oxide nanobelts</i>	<i>K. Mcguire, Z. W. Pan, Z. L. Wang, D. Milkie, J. Menéndez, and A. M. Rao</i>	2002
	<i>Raman studies of the intermediate tin-oxide phase.</i>	<i>Bianca Eifert, Martin Becker, Christian T. Reindl, Marcel Giar, Lilan Zheng.</i>	2017
	<i>On the structure of Sn₂O₃</i>	<i>F. Porsch, M. Knapp, Th. Röder, H. Giefers, G. Wortmann</i>	Falta el año
	<i>Large-scale rapid oxidation synthesis of SnO₂ nanoribbons</i>	<i>J. Q. Hu, x. L. Ma, n. G. Shang, z. Y. Xie, N. B. Wong, C. S. Lee, and S. T. Lee</i>	2002
	<i>Oxidation of Sn thin films to SnO₂. Micro-Raman mapping and x-ray diffraction studies</i>	<i>Luigi sangaletti, Laura E. Depero, Brigidaallieri, Francesca Pioselli, Elisabetta Comini, Giorgio Sberveglieri, and Marcello Zocchi</i>	1997

No hay duda que la importancia de los tratamientos térmicos de metales en atmosfera oxidante radica en el hecho de que, por medio de ellos, es posible obtener óxidos metálicos. En particular para el óxido de estaño los tratamientos térmicos son un método empleado con regularidad para obtener las fases estequiométricas que se presentan en este metal al inducir su oxidación por calentamiento.

En conclusión, el estudio de las diversas características, tanto físicas como químicas, del SnOx no es algo nuevo, desde hace décadas se ha estudiado este material. Sin embargo, en los últimos años y con el creciente avance en la tecnología e investigación en ciencia de materiales, se ha puesto a discusión diversas características del óxido, que por diversos motivos no se han estudiado. Lo anterior ha permitido que dichos óxidos adquirieran relevancia en la investigación y desarrollo tecnológico, ya que se pueden utilizar en diversas aplicaciones de interés actual.

Capítulo 2

Técnicas de

Caracterización

El óxido de estaño es uno de los materiales utilizados en microelectrónica y optoelectrónica. Por ejemplo, electrodos para la batería de litio y los sensores de gases se fabrican a base de óxido de estaño. También se utiliza en catálisis. Además, el óxido de estaño nanoestructurado se aplica cada vez más en forma de películas delgadas, nano-polvos y nano-cristales en diversas aplicaciones.

Los óxidos de estaño, siguen los mecanismos de formación de los óxidos metálicos. Estos óxidos se forman por la transferencia de electrones, *Figura 2.1*. En general, el proceso de oxidación de un metal mediante tratamiento térmico, ocurre al estar expuesto a temperaturas elevadas, dentro de una atmosfera oxidante gaseosa, compuesta principalmente por oxígeno. Este proceso es llevado a cabo cuando los átomos del metal que son electropositivos (cationes), transfieren electrones hacia los átomos de oxígeno que son electronegativos (aniones).

Los procesos involucrados en dicha oxidación, se describen a continuación.

1.- Al calentarse el metal adsorberá el componente gaseoso, en este caso el oxígeno. Los electrones del metal se excitarán al calentarse e interaccionarán con los electrones del gas circundante que, también estarán excitados debido a la temperatura. Se disociarán las moléculas gaseosas y se llevará a cabo la transferencia de electrones entre el metal y el oxígeno. Al estar expuesto el metal al gas oxidante se forma una pequeña capa de óxido producto de la combinación del gas y del metal. Esta capa actúa como un *“electrolito sólido”* que permite el movimiento iónico a través de su superficie llevando a cabo la oxidación del metal. Mediante enlaces iónicos, los iones del oxígeno y el metal se difunden a través de la capa de óxido y a medida que esta capa aumenta de espesor se va disminuyendo la cantidad de metal existente. [7,8]

2.-Después de la transferencia de electrones, cambiará la configuración cristalina del metal, modificándose con ello las propiedades físicas y químicas del mismo. Dichas modificaciones son las que otorgan las diversas características de cada material.

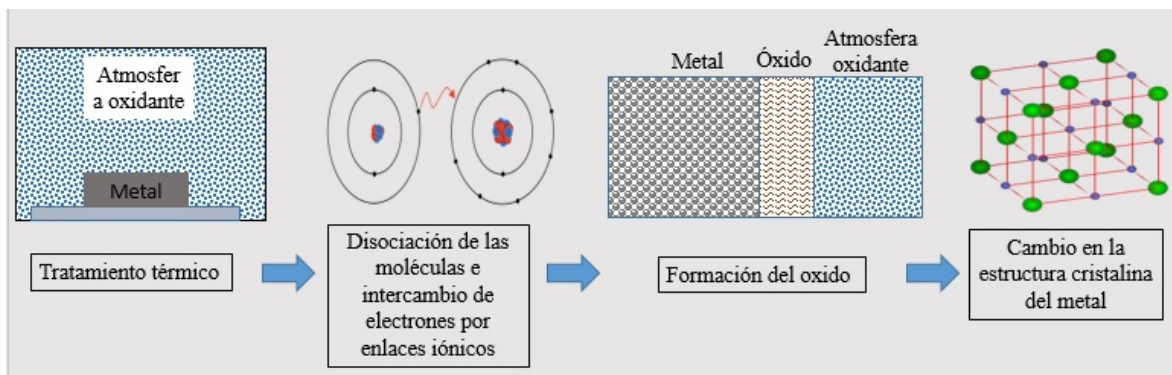


Figura 2.1: Mecanismo de oxidación

Los distintos tipos de óxido de estaño surgen cuando se establece una desproporción de los niveles de oxígeno en el estaño metálico puro, que se hace presente al intentar pasar del estaño metálico al óxido de estaño SnO_2 . Dicha desproporción, depende del método de preparación y tratamiento del Sn.

Se ha encontrado que, mediante tratamientos térmicos, la descomposición del óxido de estaño sigue una secuencia que pasa por diversos estados intermedios [9,10]. Es decir, el estaño pasa de su estado puro (Sn) por diversas fases antes de llegar al óxido estable SnO_2 , como son: el SnO, Sn_2O_3 y el Sn_3O_4 .

El óxido de estaño intermedio, es decir la fase Sn_3O_4 , se conoce desde hace más de 100 años [9,10], aparece en el curso de la descomposición al tratar térmicamente estaño metálico, intentando llegar a la fase SnO_2 . Durante el proceso, el estaño metálico en forma pura llega al monóxido de estaño, que a su vez se descompone en Sn_3O_4 y dióxido de estaño. Por lo tanto, la transformación de SnO en SnO_2 , es un método de preparación para obtener la fase Sn_3O_4 . El Sn_3O_4 obtenido tiene dimensiones del orden de $10\ \mu\text{m}$ aproximadamente y está mezclado, en la mayoría de los casos, por el material de partida que puede ser SnO o el producto final SnO_2 y en algunas ocasiones puede llegar a contener estaño metálico en forma pura, Sn.

2.1 Técnicas de caracterización

Un material resulta definido por las diversas características de su estructura interna, por tanto, es fundamental conocer su composición para de esta manera poder definirlo o caracterizarlo. En general, el proceso de caracterización de cualquier material o sustancia, implica la obtención de información respecto a su composición, estructura, topología, topografía, morfología, a partir de la interacción de una señal eléctrica, luminosa, térmica, etc., con una porción de dicho material.

De entre las diversas técnicas existentes para la caracterización de materiales, las técnicas espectroscópicas y microscópicas ofrecen una de las vías más confiables para el estudio de estructuras internas de casi todo material. Ayudan a entender las propiedades atómicas y la estructura interna de los materiales.

Estas técnicas son eficientes dado su carácter no destructivo y mínimamente invasivo. La naturaleza no destructiva permite que, determinar composiciones internas del material sea fácil y confiable. La microscopía es un área de trabajo multidisciplinar y por tanto es aplicable a variados tipos de muestras y procesos.

De entre la diversidad de técnicas para el análisis de materiales, en este capítulo sólo se describirán brevemente dos de estas, las cuales fueron ocupadas en el proceso de caracterización de las muestras analizadas en el presente trabajo: la Espectroscopia Raman (MRS) y la Microscopia Electrónica de Barrido (SEM). Estas técnicas corresponden a las caracterizaciones que tienen que ver con la Espectroscopía Vibracional (VE) y la Microscopia Electrónica (EM) [11].

2.1.1 Espectroscopía Raman

La espectroscopía micro-Raman (RS, por sus siglas en inglés), es una técnica de caracterización cuyo objetivo es la detección de los modos vibracionales moleculares. En esta técnica las muestras no requieren de preparación previa para su análisis y además es aplicable a materiales sólidos, líquidos y gases. Los espectros son tomados en tiempo real y en periodos cortos de análisis. Proporciona información cualitativa que permite la identificación de materiales y compuestos, aun si estos tienen estructuras químicas muy similares. Es posible obtener información estructural del material a partir de los espectros recabados. Esta técnica es aplicable en varios campos de la industria e investigación: forense, farmacéutica, alimentos, arte, semiconductores, nanoestructuras de carbono, biología, entre otras. [12].

El análisis mediante espectroscopía Raman, consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática de cierta frecuencia ν_0 sobre una muestra, para después examinar la luz dispersada en la interacción y determinar con ello, componentes moleculares. A esto se le conoce como dispersión Raman.

La mayor parte de la luz dispersada durante la interacción presenta la misma frecuencia que la luz incidente ν_0 . Debido a que la luz incidente en el efecto Raman, no tiene la energía suficiente para poder excitar a una molécula a un nivel electrónico de mayor energía, solo se consigue cambiar el estado vibracional de la molécula [13]. El haz de luz dispersado presenta nuevas frecuencias $+\nu_r$ y $-\nu_r$. Estas frecuencias son llamadas frecuencias Raman Stokes y anti-Stokes. La dispersión de luz descrita, es la que proporciona información sobre la composición interna, características de la naturaleza química y el estado físico de la muestra.

En la *Figura 2.2* se representan los componentes de un sistema Raman para el análisis de muestras por espectroscopía Raman. Consta de:

- a) Una fuente de excitación que suele ser una luz monocromática (láser de helio/neón, láser de Nd-YAG, láseres de semiconductor).

- b) Un arreglo para visualización y focalización de la muestra, que consta de un microscopio con cámara, el cual tiene una mesa de traslación que sostiene a la muestra y que se puede mover en las direcciones x, y, z.
- c) Un filtro Notch que no deja pasar al espectrómetro la luz Rayleigh
- d) Un sistema de dispersión el cual contiene un espectrómetro que separa la radiación dispersada Raman mediante una rejilla de difracción.
- e) Un sistema de detección (detector CCD) y procesamiento de datos, el cual está diseñado para medir y comparar los cambios de la energía dispersada con respecto a la energía incidente del láser.

Esencialmente la radiación de energía incidente de excitación se guía y se focaliza en la zona de la muestra que se desea analizar. Posteriormente se recoge la luz dispersada Raman y se hace llegar hasta el detector multicanal, el cual emplea un espectrómetro. Todo esto con el objetivo de separar las distintas longitudes de onda y que sean detectadas mediante el detector CCD. [14]

El efecto Raman, como se muestra en la *Figura 2.3*, ocurre cuando los fotones de luz incidente, que tienen energía $h\nu_0$, interaccionan con la molécula, estos tienen una mayor diferencia de energía que los estados vibracionales de la molécula, por lo tanto, la mayor parte la atraviesan y solo una pequeña parte es dispersada. La dispersión de un fotón incidente, lleva a la molécula a un nivel de energía vibracional superior momentáneamente. La molécula reacciona emitiendo un fotón para pasar rápidamente a uno de los niveles de energía permitidos, por lo tanto, la frecuencia del fotón liberado corresponde al salto de energía realizado para que la molécula permanezca en los niveles energéticos permitidos [15].

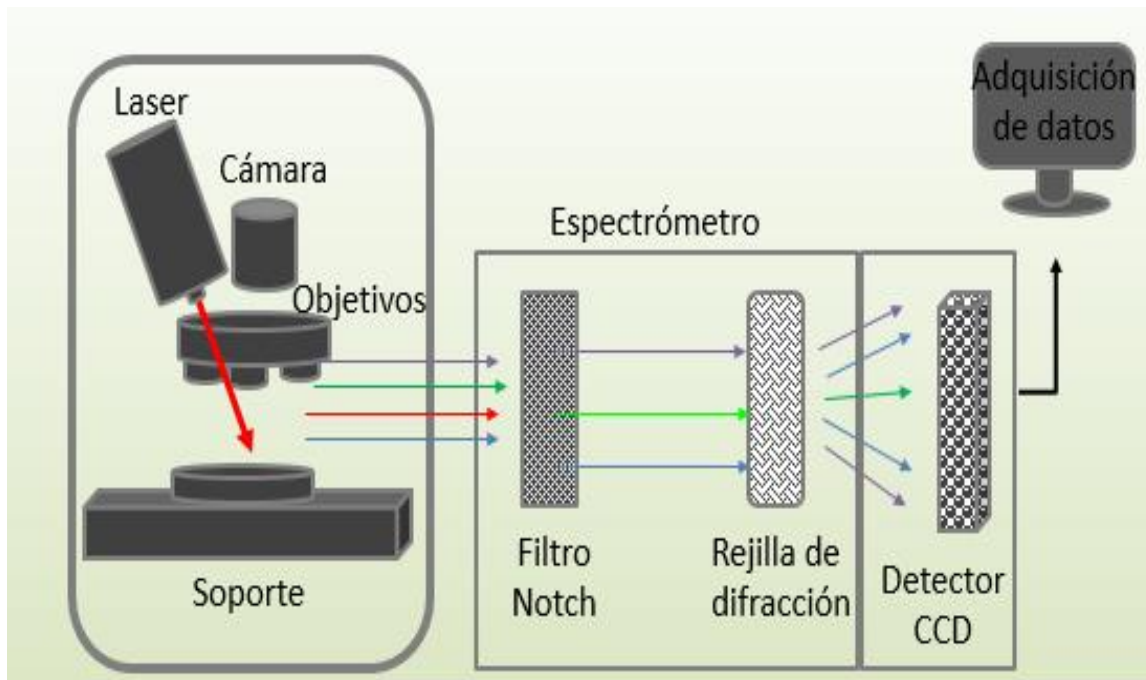


Figura 2.2: Esquema de funcionamiento Raman

En el efecto Raman, existen tres tipos de luz dispersada:

En el *primero*, el fotón dispersado tiene menor frecuencia que la luz incidente. En este caso, la transferencia de energía hace que la molécula, después de que salta al estado de energía no permitido, regrese a un estado energético permitido mayor que el que tenía inicialmente; a éste efecto se le conoce como dispersión Raman Stokes [16].

En el *segundo*, la luz dispersada tiene mayor energía que la luz incidente, es decir, tiene mayor frecuencia. Aquí, la molécula, que se encontraba en su estado vibracional de mayor energía, al interactuar con el fotón en un choque inelástico, regresa a un estado de menor energía vibracional, a esto se le llama dispersión Raman anti-Stokes [16].

En el *tercero*, no hay variación en el estado energético de la molécula después de la interacción con el fotón, es decir, tanto la molécula como el fotón, conservan la misma frecuencia; se le conoce como dispersión Rayleigh.

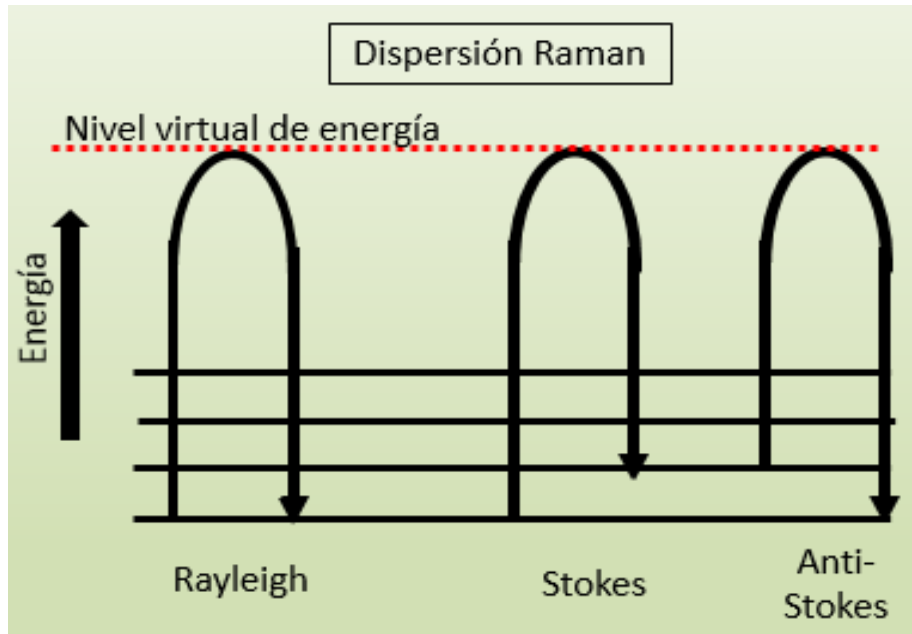


Figura 2.3: Efecto Raman.

Para la obtención del espectro Raman, se toma en cuenta que los materiales tienen frecuencias ϑ_r , características para cada estructura. En los espectros Raman estas características son representadas mediante la intensidad dispersada como función del número de onda, es decir:

$$\vartheta = \frac{\vartheta_r}{c} = \frac{1}{\lambda}$$

Donde ϑ es el número de onda, ϑ_r es la frecuencia característica de cada estructura, C es la velocidad de la luz y λ es la longitud de onda.

El espectro Raman, *Figura 2.4*, está formado por una banda principal llamada Rayleigh y series de bandas secundarias, las cuales corresponden a las dispersiones Stokes y anti-Stokes, situadas al lado de la banda principal.

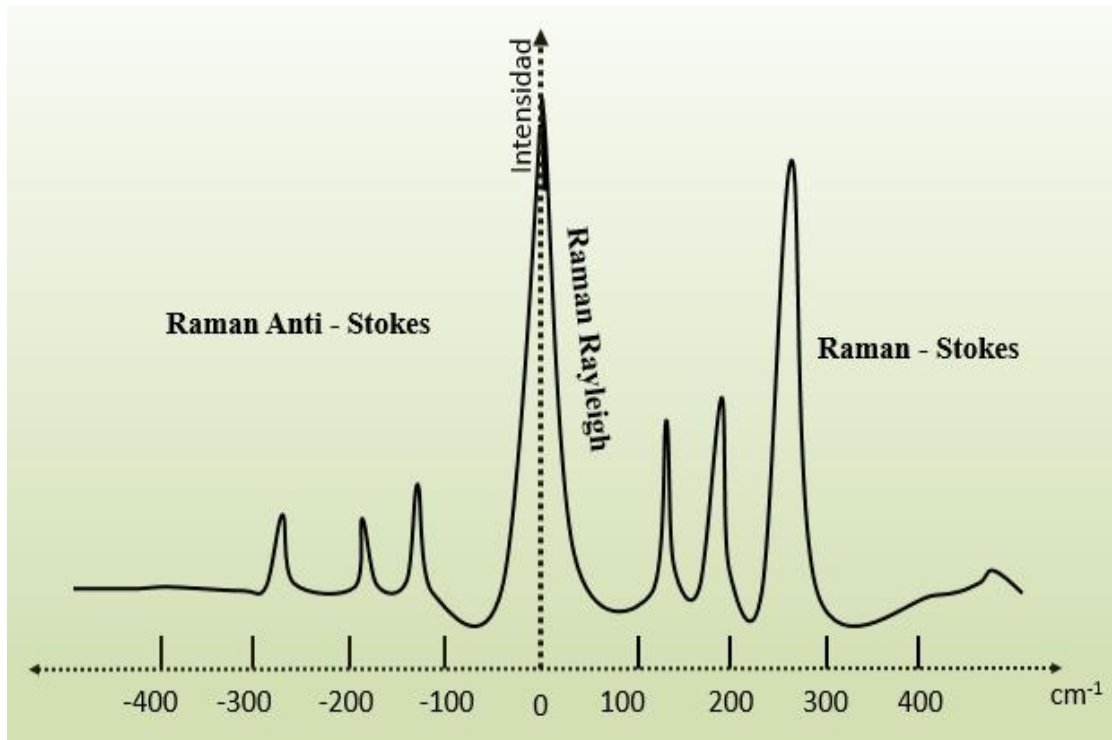


Figura 2.4: *Espectro Raman.*

En los espectros Raman, la línea Rayleigh se suele tomar como el centro del espectro u origen, debido a que, de esta manera, en los valores tomados en el eje de las abscisas aparecerá la diferencia de frecuencias Raman y la excitación del láser o frecuencia incidente la cual estará normalizada con respecto a la velocidad de la luz, adicionando que es más probable que aparezcan frecuencias Raman Stokes que anti-Stokes [15].

2.1.2 Microscopía Electrónica de Barrido

La Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, por sus siglas en inglés), brinda imágenes que dan información sobre la morfología, topografía y la composición de la superficie de una muestra. Es una técnica no destructiva, como el caso de la espectroscopía. El microscopio incluye tres detectores de electrones secundarios (SE) optimizados para el uso en alto vacío (HV), bajo vacío (LV) y modo ambiental (ESEM), así como un detector de electrones retro dispersados (BSE) de estado sólido. SEM se utiliza en la caracterización de todo tipo de

materiales sólidos, en la observación de muestras no conductoras, dispositivos electrónicos, materiales biológicos, polímeros, semiconductores, catalizadores, entre otros. [12]

Los microscopios electrónicos de barrido constan de un cañón electrónico en una columna de alto vacío, en la cual se genera un haz de electrones de alta energía. Este haz es colimado por una serie de lentes electrónicas y focalizado sobre la muestra que se desea analizar.

El cañón de electrones es el primer componente del microscopio y es el que produce el haz de electrones. Consta de un filamento emisor de electrones, los cuales son acelerados por un ánodo polarizado positivamente a una tensión variable (5 a 30 kV). El haz generado, es posteriormente colimado por una serie de lentes electrónicas y pequeñas aperturas hasta que es focalizado sobre la superficie de la muestra, *Figura 2.5*. Un sistema de bobinas desvía el haz de tal manera que una zona de la superficie de la muestra es continuamente explorada (*scanning*) y las señales resultantes, (e^- secundarios y e^- retro dispersados), son registradas por los detectores. El diámetro del haz de electrones es uno de los factores que determina la resolución final de la imagen. La señal de electrones secundarios se forma en una delgada capa superficial, del orden de 50 a 100 Å. Son electrones de baja energía, menos de 50 eV, que pueden ser desviados fácilmente de su trayectoria emergente. Permiten obtener información de zonas que no están a la vista del detector, con lo cual se aporta información “en relieve” de la muestra. [17]

La emisión de electrones retro-dispersados durante el barrido de la muestra depende fuertemente del número atómico de ésta. Esto implica que dos partes de la muestra que tengan distinta composición se revelan con distinta intensidad, aunque no exista ninguna diferencia de topografía entre ellas. Los rayos X que se generan cuando una muestra es sometida a un bombardeo electrónico permiten identificar los elementos presentes y establecer su concentración.

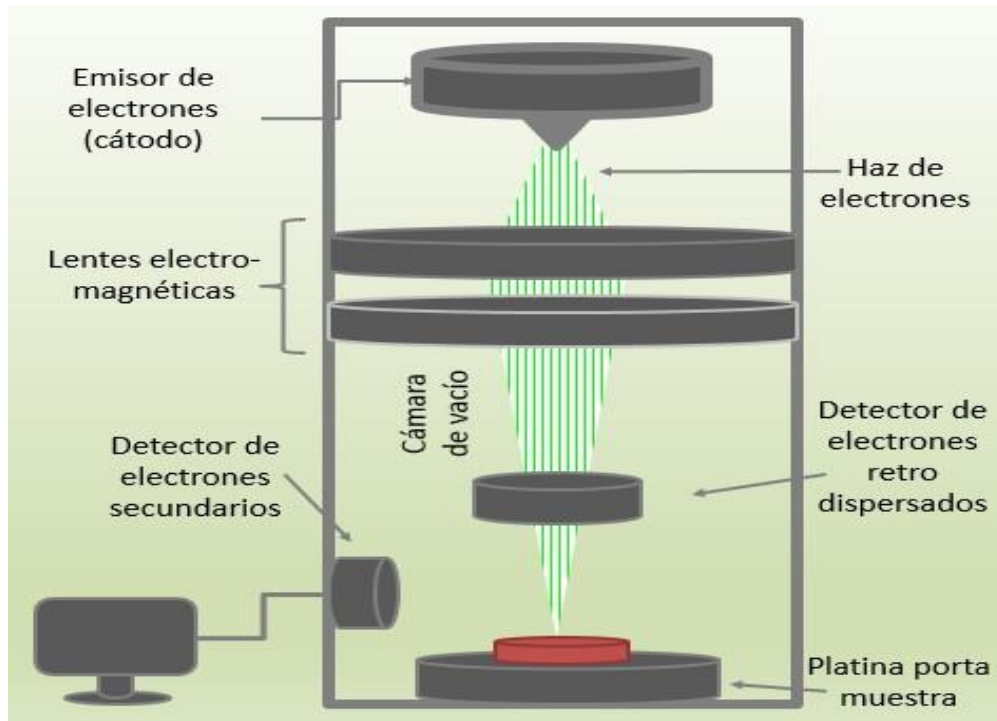


Figura 2.5: Esquema de funcionamiento SEM

En la estructura del microscopio electrónico, es la cámara de vacío la que contiene la platina donde se coloca la muestra. En esta cámara se colocan también los detectores para registrar las distintas señales emitidas por la muestra. Los detectores registran las señales originadas por la interacción entre el haz de electrones y la muestra. La imagen se va formando a medida que el haz de electrones se desplaza sobre una porción de su superficie haciendo un barrido, línea por línea sobre una pequeña zona, que se visualiza en forma ampliada en la imagen final. A medida que el haz explora la muestra, la intensidad de la señal generada varía según el punto particular analizado en cada instante. La señal detectada puede ser entonces analizada, ampliada y finalmente procesada para su visualización, *Figura 2.6*.

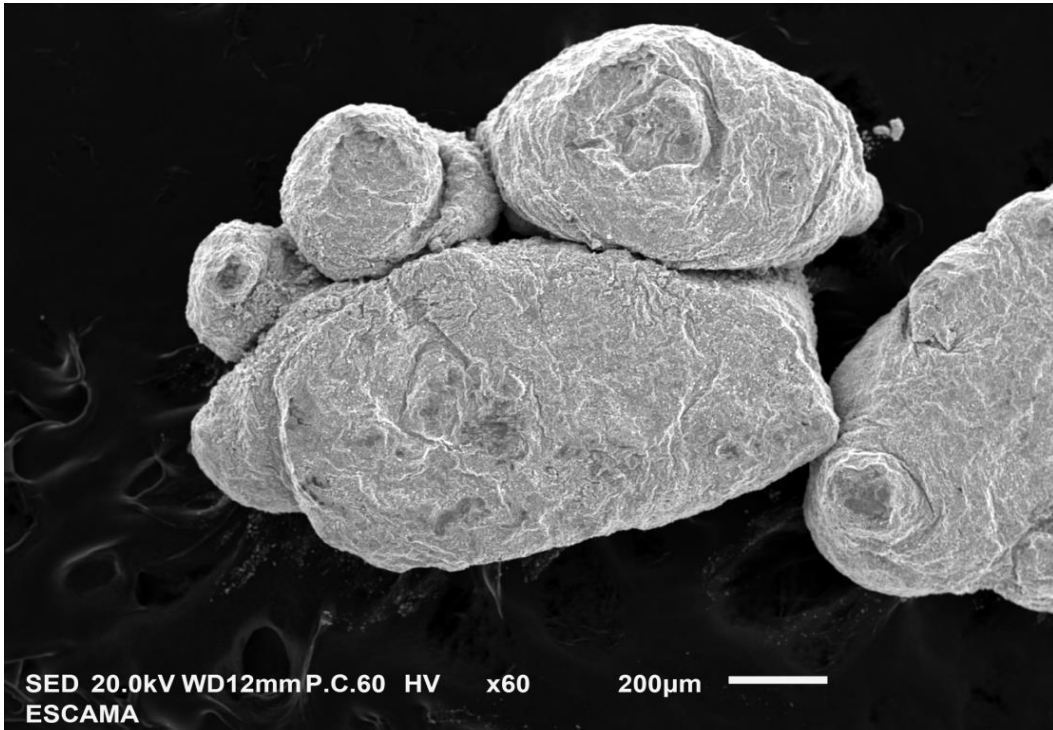


Figura 2.6: *Micrografía SEM del SnO₂*

En la figura 2.6 se muestra una parte de color negro la cual corresponde a la banda de carbono que se ocupó como sujeción para el polvo de estaño tratado térmicamente, el cual se ve de color blanco en la imagen y corresponde a la fase SnO₂ del óxido de estaño. A diferencia de una imagen óptica, el microscopio electrónico de barrido no forma una imagen real del objeto, sino que construye una imagen virtual a partir de las diferentes señales emitidas por la muestra.

Capítulo 3

Desarrollo

Experimental

En este capítulo se da una descripción general del método empleado para la obtención de las diversas fases del óxido de estaño estudiadas en el presente trabajo. Para tener una mejor comprensión de los detalles experimentales que se llevaron a cabo, la Figura 3.1 presenta un diagrama de flujo en donde se describen de manera general los pasos seguidos en la determinación de los de síntesis de los óxidos y su caracterización.

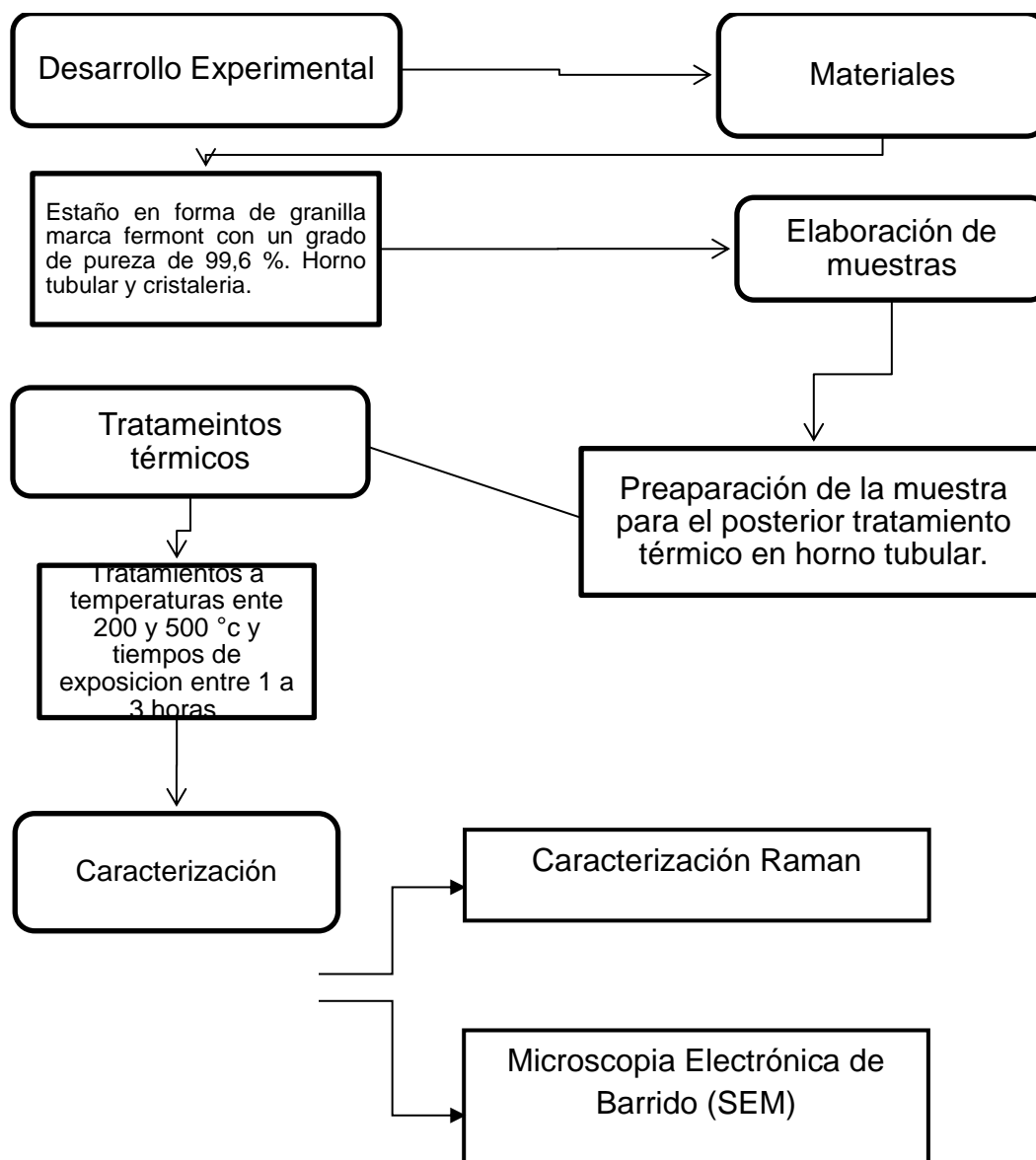


Figura 3.1: Diagrama de Contenido

3.1 Materiales

Los materiales utilizados en la elaboración de muestras para la obtención de las fases de óxido de estaño SnO , Sn_3O_4 y SnO_2 fueron los siguientes:

Estaño metálico de la marca *Fermont* con un grado de pureza del 99.6% y un tamaño de partícula >1 mm, con una forma geométrica, conocida como granilla, de forma irregular y con imperfecciones, como se muestra en la Figura 3.2-B las imperfecciones se deben al proceso de obtención del metal. Todas las muestras estudiadas en este trabajo fueron realizadas con este tipo de metal. No fue necesario el tamizado de la granilla, debido a la gran homogeneidad en los tamaños de partícula.

Para llevar a cabo los tratamientos térmicos, se utilizó un horno tubular de la marca *Lindberg*^R, modelo MOLDA-MINIMITE 55036, programable digitalmente, el cual se muestra en la Figura 3.2-B. Este horno tiene una cavidad cilíndrica interior recubierta de cerámica con un diámetro de 2.5 cm y una longitud de 30 cm. Cuenta con una resistencia eléctrica en la parte superior, responsable de elevar la temperatura dentro de la cavidad calentando, tanto el material como el aire próximo, induciendo con esto el proceso de oxidación en el material. Al ser el diámetro de la cavidad tubular del horno tan reducido las corrientes de convección en este horno son casi nulas, por lo que las variaciones de temperatura en su interior se mantienen constantes, permitiendo un proceso de oxidación eficiente.



Figura 3.2: A) *Horno tubular*, B) *Estaño metálico*.

3.2 Preparación de muestras

Utilizando la granilla de estaño, se llevó a cabo el proceso la oxidación en el horno descrito. Para realizar esta prueba, el arreglo experimental consistió en lo siguiente: se colocaron de 3 a 2 gramos de material (granilla) en el centro de un porta objetos de cristal, el cual fue desprovisto de cualquier impureza mediante un lavado con acetona al 99 %. Posteriormente, se introdujeron las muestras en el horno, una a una, teniendo precaución de colocar la muestra justo por debajo de la resistencia eléctrica y por encima del termostato, el cual registra las variaciones de temperatura en el interior. Para los tratamientos que superaban el límite de temperatura que puede soportar el cristal, alrededor de 500 °C, las muestras fueron colocadas sobre una superficie cerámica. En la Figura 3.3 se esquematiza el arreglo experimental. Con esto será posible determinar los parámetros necesarios para lograr la oxidación a bajas temperaturas en metal.

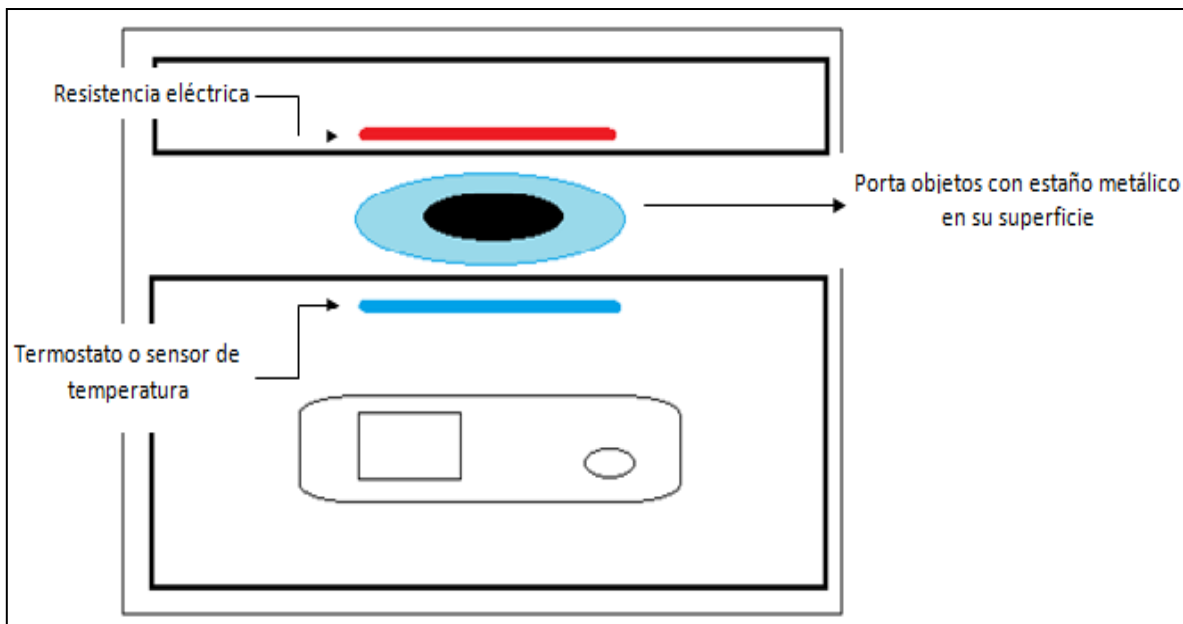


Figura 3.3: Esquema del experimento de tratamiento térmico. Posición de muestras dentro del horno tubular.

3.4 Tratamientos térmicos

Con la finalidad de establecer el tiempo y la temperatura a los cuales los tratamientos térmicos tenían efecto sobre las muestras de estaño metálico se realizaron muestras modificando los tiempos de exposición a la temperatura de tratamiento, una descripción completa del cómo se llevó a cabo este procedimiento se describe con mayor detalle en el Apéndice 1-B.

Las diversas pruebas realizadas revelaron las temperaturas y tiempo para los tratamientos térmicos a los cuales se sometió el estaño metálico para obtener sus fases estequiométricas. Estos parámetros se describen en la Tabla 3.1.

Tabla 3.1: *Tratamientos térmicos del estaño*

Muestra	Temperatura	Tiempo
Muestra 1	350 °C	3 horas
Muestra 2	450 °C	3 horas
Muestra 3	550 °C	3 horas

Las pruebas realizadas en el análisis de la oxidación del estaño se realizaron con granilla metálica y bajo los mismos parámetros establecidos en la sección anterior. Las muestras se sometieron a un proceso de enfriamiento al aire libre después de cada tratamiento térmico.

Las variaciones de temperatura dentro del horno se consideraron despreciables debido a la colocación céntrica de la muestra, con respecto a la resistencia eléctrica. Variaciones de temperatura ocasionadas por corrientes de convección no superaron los 5° centígrados, de donde se concluye que su influencia en la formación de los óxidos es nula.

3.5 Caracterización mediante Espectroscopía micro-Raman

Mediante esta técnica se analizaron las diferentes fases obtenidas tras los tratamientos térmicos. El equipo utilizado fue un equipo de espectroscopía Micro-Raman *Jobin-Yvon-Horiba* modelo HR 800-LABRAM, mostrado en la Figura 3.4, el cual está equipado con un microscopio OLYMPUS BX41, y con un láser de longitud de onda de 632.8 nm.

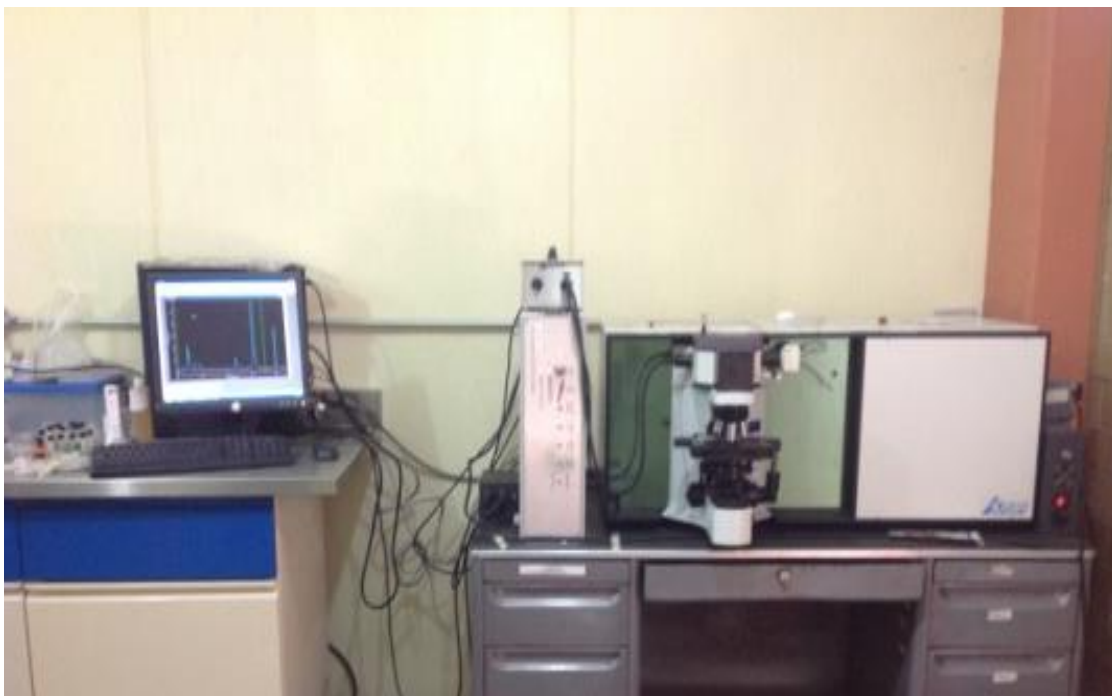


Figura 3.4: *Equipo de Espectroscopía Raman.*

El procedimiento para análisis Raman de las muestras se llevó a cabo de la siguiente manera:

Primero se indicaron las especificaciones al equipo para que realice el análisis correspondiente:

- Se asigna el número de adquisiciones requeridas para el análisis, recordando que un mayor concentrado de adquisiciones, mejorará la definición de los espectros obtenidos. Para este trabajo se usaron 10 adquisiciones de 30 segundos cada una.

- Se especifica el rango de cm^{-1} en el que se desea a trabajar, es decir, el intervalo de número de onda en el que se obtendrá el espectro, en éste caso, el rango manejado fue de 30 cm^{-1} hasta los 1200 cm^{-1} .

Posteriormente, una vez extraída la muestra del horno y a temperatura ambiente, se colocó debajo del microscopio con el que cuenta el quipo. Se bajó el obturador de la cámara para tener una visualización preliminar de la muestra, esto se hace encendiendo la lámpara principal, que es de luz blanca y ayuda en la visualización de las muestras. Al enfocar la muestra, se centra en la zona deseada para el análisis.

Una vez realizado el enfoque necesario en la imagen, se apaga la lámpara y se enciende el láser. Finalmente, se lleva a cabo la adquisición del espectro.

3.6 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Como ya se mencionó en el Capítulo 2, con esta técnica es posible analizar la morfología del material a estudiar. El objetivo principal del análisis por SEM es brindar un estudio de las superficies de las muestras a distintas ampliaciones, para determinar, de ser posible, un cambio morfológico en estas.

Para el análisis SEM, se utilizó un equipo marca JEOL, modelo JSM-IT100, equipado con una micro-sonda marca Bruker, con el cual se pueden hacer diversos aumentos e incluso análisis EDS. La Figura 3.5 es una foto del equipo.



Figura 3.5: Equipo de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El procedimiento que se siguió para el análisis de las muestras mediante esta técnica fue el siguiente:

- Se extrajo un aproximado de 3 mg de polvo de cada tratamiento térmico, así como de estaño sin tratar, para su análisis por SEM.
- Se colocaron sobre una porción de cinta de carbono, con el fin de evitar los sedimentos residuales de carga que pudieran interferir con el análisis.
- Después se formó un arreglo como el mostrado en la Figura 3.6, identificando las distintas muestras para su posterior análisis y catalogación.

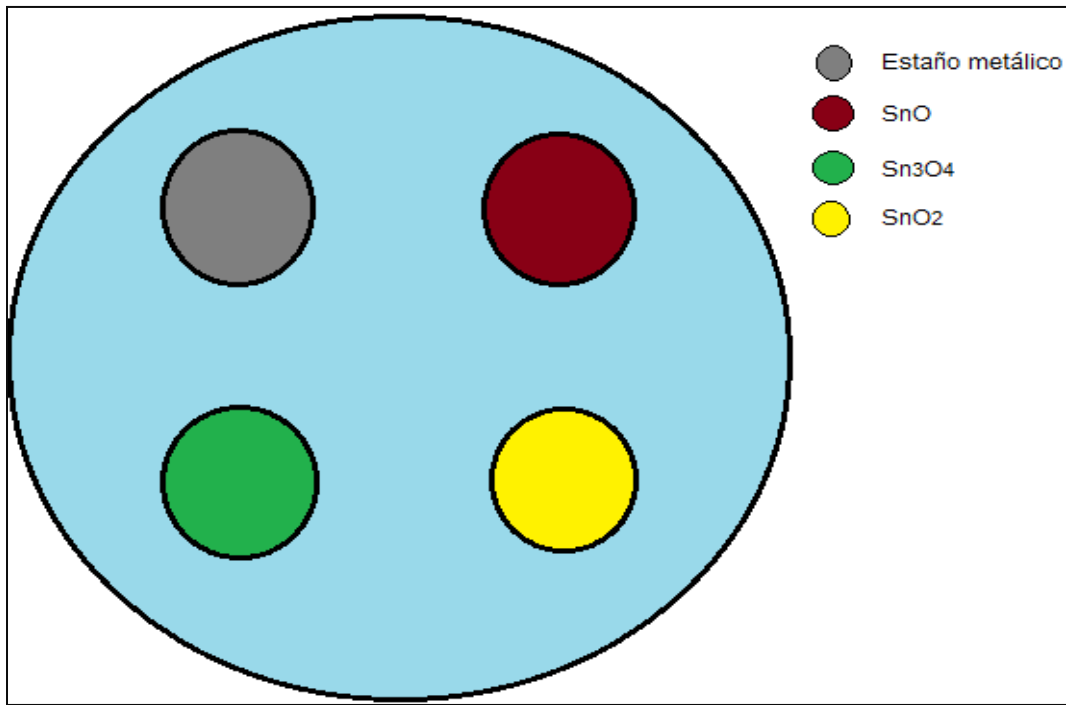


Figura 3.6: Arreglo experimental para realizar SEM

Después de llevar a cabo los pasos anteriores, se introdujo la muestra en el equipo SEM. Después de cerrar el equipo se realizó un vacío dentro de la cámara en la cual se colocaron las muestras. Este vacío permite el flujo de electrones sin complicaciones ya que, de no ser así, el aire ionizado en la cámara interferiría con el análisis y generaría imágenes distorsionadas.

Una vez que se alcanza el vacío se realizó el estudio de las muestras, enfocando puntos de interés, observándolos con diversos aumentos en la imagen y haciendo impresiones de estas. Para este trabajo los aumentos realizados están en el rango de 10 a 30 mil. El haz de electrones que impacto sobre las muestras tuvo una energía de 20.0 keV.

Capítulo 4

Discusión de

Resultados

Con los parámetros descritos en el capítulo anterior, se determinó la temperatura en la que el estaño comienza su oxidación. El análisis de resultados de las muestras obtenidas por el tratamiento térmico, se llevó a cabo mediante las técnicas expuestas en el capítulo 2, con las cuales se determinó que la fase conocida como SnO, que se obtiene con un tratamiento a una temperatura de 350 °C, la fase Sn₃O₄ es obtenida en el intervalo de 350 a 450 °C y la fase SnO₂ a una temperatura de 550 °C.

Los aspectos estructurales del óxido de estaño cristalino y sus interfaces con la composición Sn₃O₄, muestra la posibilidad de formación de diferentes cristales de óxido de estaño no estequiométricos y las interfaces SnO₂/SnO. Todas las geometrías tienen componentes similares a la conocida estructura de rutilo SnO₂ y la estructura de las geometrías SnO. [18].

4.1 Caracterización Raman

4.1.1 Caracterización Raman del SnO

La Figura 4.1.1 contiene el espectro Raman obtenido para la muestra tratada a 350 °C por un tiempo de 3 h. El espectro presenta picos Raman que corresponden a monóxido de estaño (SnO) según lo reportado en la literatura., donde pueden observarse los picos Raman localizados en 116 (B_{1g}) y 214 (A_{1g}) cm⁻¹.

El análisis Raman del SnO que se ha reportado en la literatura, establece que los picos característicos del material se encuentran en 110 (B_{1g}) y 215 (A_{1g}) cm⁻¹ [3,5,6]. Las variaciones en las posiciones de los picos se deben posiblemente a las condiciones en el proceso de transformación.

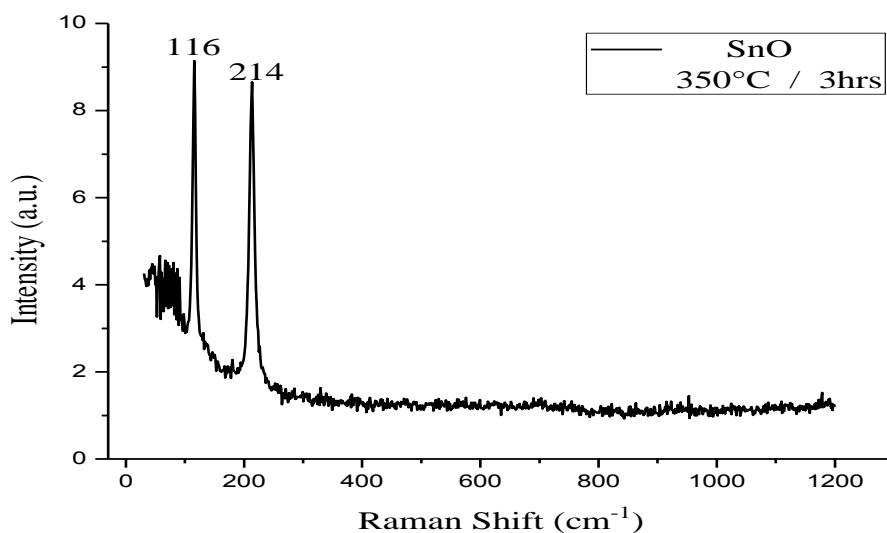


Figura 4.1.1: Espectro Raman del SnO

Las bandas Raman de la Figura 4.1.1 concuerdan con lo establecido para definir a la fase SnO [5,6]. Al existir un desfase en la frecuencia Raman con lo reportado [3,5,6], el tratamiento térmico posiblemente solo este induciendo un pequeño cambio en zonas del material.

4.1.2 Caracterización Raman del Sn₃O₄

En la Figura 4.1.2 se presenta el espectro Raman de la fase del óxido de estaño Sn₃O₄ en combinación con SnO y SnO₂. Esta coexistencia ya ha sido reportada por *Luigi Sangaletti et al.* [4]. La presencia simultanea de fases se alcanza tratando el material a una temperatura de 450 °C tratándolo térmicamente por 3 horas. A esta temperatura es cuando se detecta la existencia Sn₃O₄. En el zoom del espectro, se identificaron diversos picos, localizados a 75, 93, 114, 140, 170 y 210cm⁻¹. Como en el caso anterior, estos picos son similares a lo reportado en la literatura [3,5], por lo que también se puede concluir que se ha obtenido la fase deseada.

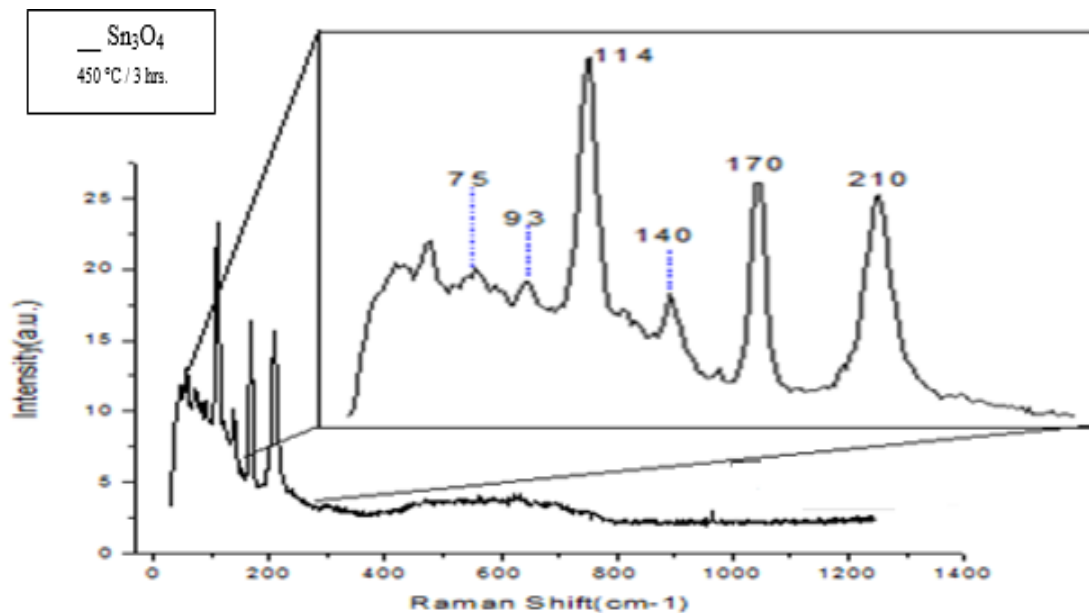


Figura 4.1.2 A: *Espectro Raman del Sn₃O₄*

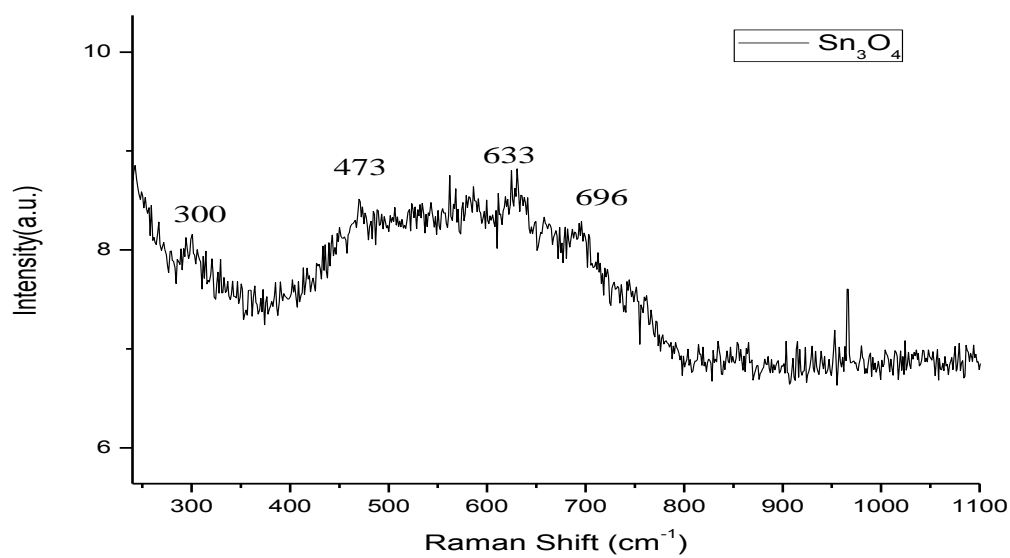


Figura 4.1.2 B: *Región ampliada del espectro del Sn₃O₄*

La ampliación en la *Figura 4.1.2 A*, con los picos existentes entre 70 y 220 cm^{-1} , permite observar la coexistencia de las fases SnO y Sn₃O₄, hecho que se deduce de la presencia de los picos en 114 y 210 cm^{-1} , los cuales son cercanos a lo obtenido en la *Figura 4.1.1* y que

corresponden a el SnO. También se aprecia haciendo una ampliación entre 400 a 800 cm^{-1} , *Figura 4.1.2 B*, una variación en la intensidad Raman, que es un indicativo de la formación de SnO₂. La contaminación de la muestra con estos dos tipos de óxidos es esperada debido a que el Sn₃O₄ es un óxido intermedio entre la formación de SnO y SnO₂ [19].

El origen de los picos localizados en 75 y 93 cm^{-1} también se atribuye a la fase Sn₃O₄. Estas bandas Raman podrían ser causadas por la descomposición incompleta en la estructura del SnO durante el tratamiento térmico [5]. Se ha reportado una transformación de fases al aumentar la temperatura de oxidación mediante una desaparición de bandas Raman de 113 y 211(A_{1g}) cm^{-1} , correspondientes a las del SnO, y apareciendo en su lugar dos más localizadas entre los picos 126,145 y 170 cm^{-1} característicos de la fase Sn₃O₄ [4,6]. Pero la aparición de las dos frecuencias localizadas por debajo de los 100 cm^{-1} aún no se ha reportado en la literatura con exactitud.

4.1.3 Caracterización Raman del SnO₂

Como se mencionó en el capítulo 3, esta fase del óxido de estaño es un material ampliamente estudiado, es utilizado como sensor de gas [20]. En [4,5] se estudia esta fase en películas delgadas. Se menciona que la película delgada se vuelve homogénea después de tratamientos de recocido a más de 550 ° C, en donde solo se detecta la fase de casiterita del SnO₂.

En este trabajo de tesis que presentamos, se logró obtener esta fase a una temperatura de 550 °C y un tiempo de exposición de tres horas, con la característica de presentar tres picos bien definidos en el rango de los 450 a 800 cm^{-1} y uno en 173 cm^{-1} .

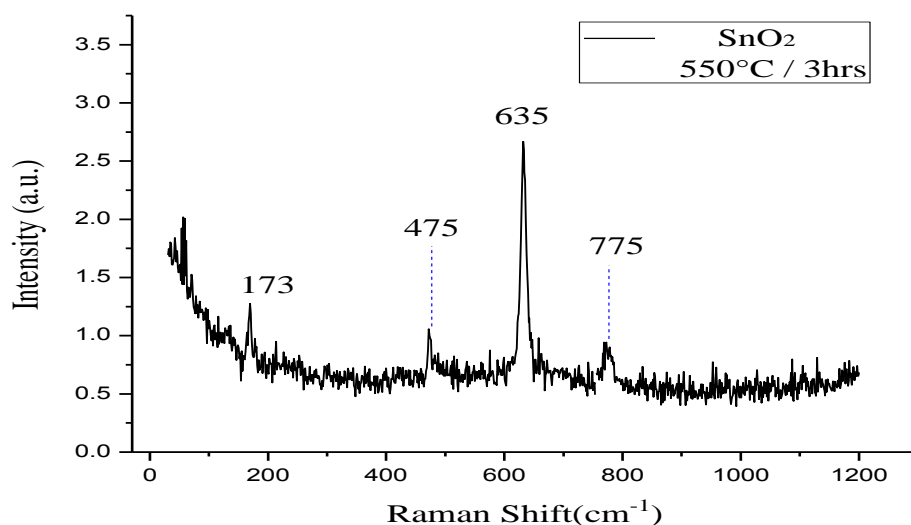


Figura 4.1.3: Espectro Raman del SnO₂

La Figura 4.1.3, contiene el espectro Raman correspondiente al SnO₂. Este espectro contiene las frecuencias Raman de picos característicos localizados en 475 (E_g), 635(A_{1g}) y 775(B_{2g}) cm⁻¹. Frecuencias Raman similares ya han sido previamente reportadas para esta fase [3, 6,21]. Por tal motivo, se deduce que la formación de SnO₂ por el tratamiento térmico se logra con cierta precisión. El estudio de SnO₂ [5,6,21], ha revelado que se encuentran modos Raman con picos activos a 476 (E_g), 634 (A_{1g}) y 778 (B_{2g}) cm⁻¹, siendo similares a los detectados en este trabajo.

Observando las frecuencias Stokes situadas al lado de la frecuencia de 635 cm⁻¹ se nota que estas no están totalmente definidas. No se distinguen sobresaliendo del resto del espectro en forma de pico, tal y como, lo hacen las frecuencias bien definidas. Incluso la frecuencia localizada en 475 cm⁻¹ presenta una intensidad similar a la localizada 173 cm⁻¹, la cual como ya se dijo es causada por la aparición de una fase intermedia en el en la formación del óxido.

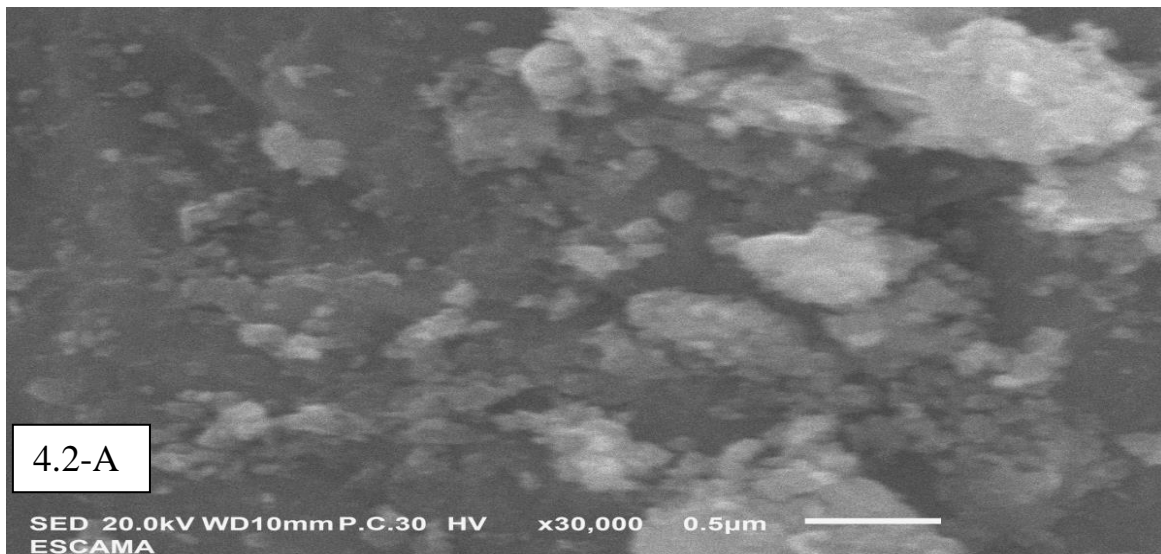
Por estos motivos se puede deducir que la formación de SnO₂, bajo las condiciones desarrolladas en este trabajo, se logra, pero no con un alto grado de pureza. Incluso la contaminación de una fase intermedia de óxido de estaño se hace presente corroborando así lo descrito en la literatura [3].

4.2 Caracterización SEM

4.2.1 Caracterización SEM del SnO

Se tomaron imágenes con SEM para el SnO, las cuales se muestran en la Figura 4.2-B. Dicha imagen proporciona una visualización de la muestra. Pueden apreciarse cambios morfológicos de ésta, debidos al tratamiento. Además, con esta imagen, se sabrá si existe un cambio total o parcial en la muestra, complementando con ello lo descrito en los espectros Raman.

Para comprobar que el tratamiento térmico surtió efecto en el material de partida y visualizar la transformación de Sn a SnO el análisis por Microscopía Electrónica de Barrido nos proporcionó imágenes como la mostrada en la Figura 4.2. En ella se muestra la comparación del material antes (4.2-A) y después del tratamiento (4.2.1- B).



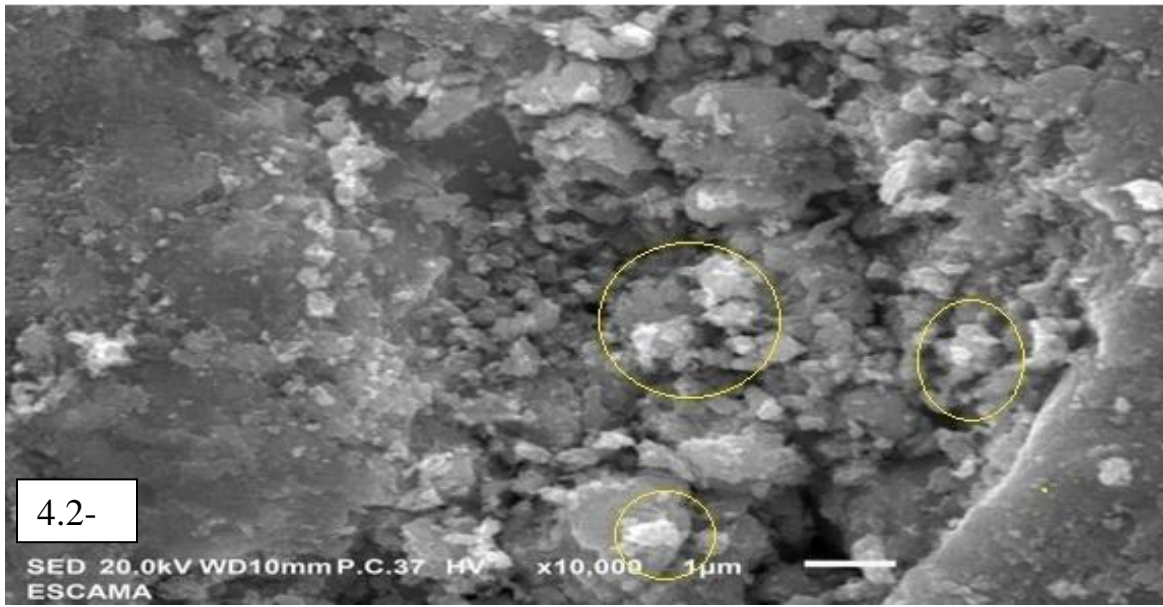


Figura 4.2: A) *Micrografía SEM del Sn*, B) *Micrografía SEM del SnO*

En la Figura 4.2-B la *Imagen SEM* correspondiente a la fase SnO, fue tomada a 10,000 aumentos. En esta micrografía, se observa el comienzo de deformación de estructuras cristalinas resaltadas por los círculos amarillos.

La formación de las estructuras se debe, a la introducción de oxígeno en el estaño puro durante el proceso de calentamiento dentro del horno. Al realizar una comparación con la Figura 4.2- A se aprecia el cambio sufrido por el material. En la primera figura (4.2-A) no se logran observar formaciones en la superficie distintas al resto, mientras que en 4.2-B se aprecia que una estructuración, en apariencia cristalina, que se comienza a formar en el material original [22]. Por tanto, se puede inferir que después del tratamiento térmico, el material se transformó, pasando de ser Sn a ser SnO. Las variaciones estructurales en diversas zonas de la superficie son el indicativo de la presencia de SnO.

4.2.2 Caracterización SEM del Sn₃O₄

En la Figura 4.2.2 se observa la micrografía para el Sn₃O₄ del estaño metálico tratado térmicamente a una temperatura de 450 °C. En esta imagen se pueden observar con más detalle las estructuras cristalinas formadas por el tratamiento térmico, cuando se comparan con las Figuras 4.2-A y B.

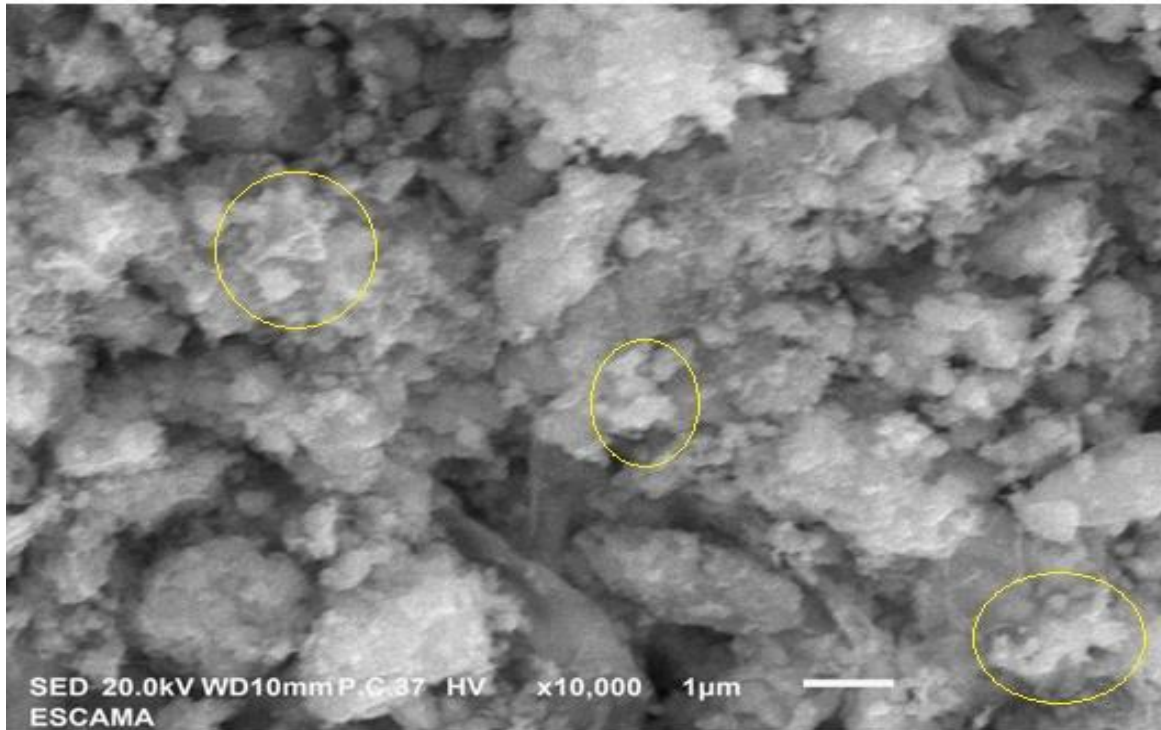


Figura 4.2.2: *Micrografía SEM del Sn₃O₄*

En la micrografía, se visualizan formaciones de estructuras de aspecto geométrico y en proporción mayor a las vistas en la figura 4.2.1-A. Se observa un incremento en el número de formas estructuradas, así como su tamaño, deduciendo con esto que la temperatura para el cual los tratamientos térmicos son realizados, influye en la formación de este tipo de estructuras.

4.2.3 Caracterización SEM del SnO₂

La micrografía SEM de esta muestra, se presenta en la Figura 4.2.3, tomada a 10,000 aumentos. Esta muestra fue tratada térmicamente a una temperatura de 550 °C durante tres horas. En la ampliación de la zona con presencia de estructuras en la superficie, señaladas con círculos amarillos, se observa la formación de estructuras geométricas mejor definidas, siendo las más destacables las encontradas en la esquina inferior derecha.

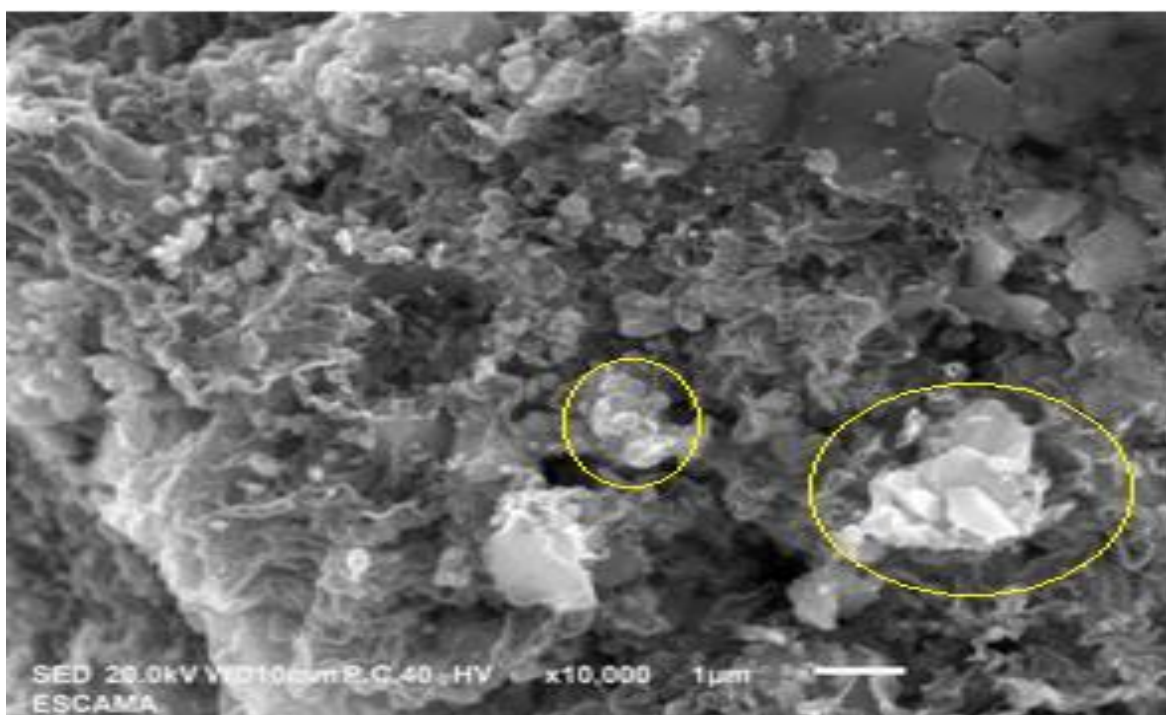


Figura 4.2.3: *Micrografía SEM del SnO₂*

La aparición de este tipo de formas o estructuras indica que se ha logrado un cambio interno del material, como producto de la captación de oxígeno durante el proceso de tratamiento térmico con ello dando lugar a la llamada formación tipo Rutilo característica de este material [18].

4.3 Análisis comparativo

El contenido de oxígeno en el óxido de estaño puede variar, es decir, estar entre el SnO y el SnO₂, existen fases intermedias entre estos dos tipos de óxidos, las cuales dependen de la cantidad de oxígeno en el material [1].

Se ha reportado la coexistencia de fases del óxido de estaño [3]. Se encontró que este adquiere distintas fases en el proceso de producción. La existencia de fases en este óxido ha llevado al desarrollo de diversos estudios, los cuales han revelado que existe una transición de fases. Se ha reportado la existencia de Sn₃O₄ en la síntesis de SnO₂. Esto ocurre cuando el SnO se descompone en Sn₃O₄ y este a su vez se transforma en SnO₂ en combinación con Sn [3, 19,23]. En este trabajo se lograron obtener dichas transiciones por tratamiento térmico. Los resultados obtenidos, son comparados con los reportados previamente en la literatura, como se muestra en la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Picos Raman para las fases SnO, Sn₃O₄ y SnO₂ del óxido de estaño.

SnO ^A	SnO [*]	Sn ₃ O ₄ ^B	Sn ₃ O ₄ [*]	SnO ₂ ^C	SnO ₂ [*]
		73	75		
		90	93		
112	110		114		
		130			
		140	140		
		170	170		
210	214		210		
		238			
		338	300		
		433			
		472	473	473	475
		579			
		627	633	632	635
		700	696	773	775

(A) Referencia [24]. (B) Referencia [5]. (C) Referencia [25]. * Este trabajo

En la Figura 4.3 se presentan los espectros Raman para las fases de óxido de estaño estudiadas en este trabajo. Con el fin de hacer visible lo descrito en la anterior tabla.

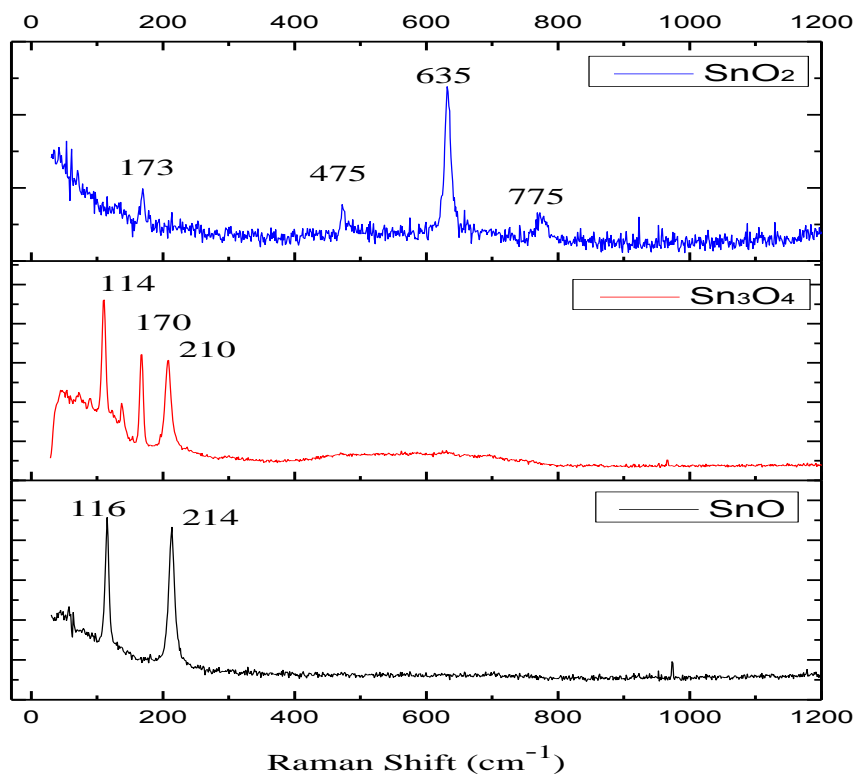


Figura 4.3: Comparación de espectros Raman de las distintas fases del óxido de estaño.

Tanto en la figura 4.3 como en la tabla 4.1, al comparar los espectros Raman de las fases del óxido de estaño, se nota que además de los picos con números de onda 140, 170 y 210 cm⁻¹ correspondientes a la fase Sn₃O₄, existe un pico en 210 cm⁻¹ indicando la presencia de SnO en la muestra. Con ello se corrobora la coexistencia de estas dos fases. Además de un abultamiento en el rango de longitud de onda que va de 400 a 800 cm⁻¹ correspondiente a la frecuencia de SnO₂. Si bien no se puede decir que se haya formado en su totalidad, debido a que los picos no están bien definidos, este aumento en la intensidad indica su presencia.

Las posiciones de los picos Raman en los espectros del SnO, SnO₂ y Sn₃O₄ son acordes a la literatura [3, 6, 19, 23]. Esto da muestra de la efectividad del método por el cual se obtuvieron los distintos óxidos estudiados en este trabajo. Además, comprueban la coexistencia de fases cristalinas en una sola muestra como lo ilustra el espectro de la muestra tratada a 450 °C.

Capítulo 5

Conclusiones

Los resultados obtenidos en esta tesis nos permiten concluir que:

- a) La obtención de óxidos de estaño, es posible mediante el tratamiento térmico, en atmosfera oxidante de aire, de las muestras estaño.
- b) Los resultados son comparables a los obtenidos por otros grupos de investigación utilizando otras técnicas para la obtención de óxidos de estaño.
- c) La oxidación por tratamiento térmico de metales en atmosfera oxidante es una técnica sencilla, rápida y de costo bajo.
- d) La transición de fases expuesta aquí confirma que el óxido de estaño para pasar del SnO hacia el SnO₂ tiene mínimo una fase intermedia conocida como Sn₃O₄. Y que estas fases pueden coexistir en una sola muestra tal y como lo refleja la gráfica 4 de este trabajo, en donde solo basto variar la temperatura de exposición en 100 °C con respecto a la anterior muestra, para lograr la transformación del material, obteniendo las fases del óxido deseadas

La transformación se lleva a cabo pasando de Sn a SnO a Sn₃O₄ y a SnO₂ aumentando la temperatura y manteniendo fijo el tiempo de tratamiento de oxidación.

Perspectivas a futuro

Las perspectivas planeadas para este trabajo son:

- Realizar experimentos para obtener la fase Sn_3O_4 como fase pura.
- Realizar una caracterización para determinar si el estaño metálico se transforma en su totalidad en óxido de estaño.
- Llevar a cabo estudios de fotocátalisis utilizando los materiales obtenidos en este trabajo como fotocatalizadores.

Apéndice 1

A *Diversos estudios sobre oxidación de estaño*

Para complementar el estudio del óxido de Sn, en la Tabla A. 1 se mencionan diversos trabajos que mediante la ocupación de distintos métodos al tratamiento térmico oxidan este metal, obteniendo similitud de resultados para las fases estudiadas en este trabajo

Tabla A. 1: Trabajos sobre óxidos de estaño

<i>Método de obtención</i>	<i>Trabajo</i>	<i>Autores</i>	<i>Año</i>
<i>Precipitación controlada</i>	<i>Obtención de óxido de estaño en el sistema SnCl₂-H₂O: mecanismo de formación de las partículas</i>	<i>Carol J. Aguilar, Vasser H. Ochoa, Jorge Rodríguez-Páez</i>	
<i>Sol-gel</i>	<i>SnO₂ thin films prepared by sol gel method for "honeycomb" textured silicon solar cells</i>	<i>E. Manea , E. Budianu , M. Purica , C. Podaru , A. Popescu</i>	<i>2007</i>
	<i>Síntesis y caracterización de películas delgadas de dióxido de estaño dopadas con hierro al 10%.</i>	<i>Eduin alexander lópez patiño</i>	<i>2012</i>
	<i>Síntesis y caracterización de polvos de dióxido de estaño Dopado con hierro (Sn(1-x) Fexo 2) para la preparación de Películas delgadas</i>	<i>Lopez, E.; Marin, J. Y Osorio, J.</i>	
<i>Spray pyrolysis</i>	<i>Mn doped SnO₂ semiconducting magnetic thin films prepared by spray pyrolysis method</i>	<i>K.Vadivel, V.Arivazhagan, S.Rajesh</i>	<i>2011</i>
	<i>Studies on tin oxide films prepared by electron</i>	<i>K. Shamala and K. Narasimha Rao</i>	<i>2004</i>

	<i>beam evaporation and spray pyrolysis methods</i>		
<i>Ablación laser</i>	<i>Caracterización de bicapas TiO₂/SnO₂ depositadas por ablación láser para fotocátalisis</i>	<i>J. Pérez-Álvarez, L. Escobar-Alarcón, E. Camps, S. Romero</i>	<i>2007</i>
	<i>Nanostructures SnO and SnO2 low density targets for laser produced plasma source</i>	<i>Sher Zaman, Xin Jianguo</i>	<i>2013</i>
	<i>Optical properties of SnO2 quantum dots synthesized by laser ablation in liquid</i>	<i>Manish Kumar Singh , Mohan Chandra Mathpal, Arvind Agarwal</i>	<i>2012</i>
	<i>Synthesis of ultrafine SnO2-x nanocrystals by pulsed laser-induced reactive quenching in Liquid medium</i>	<i>Changhao Liang, Voshiki Shimizu, Takeshi Sasaki, and Naoto Koshizaki*</i>	<i>2003</i>
<i>Electron beam evaporation</i>	<i>Morphological analysis of nanocrystalline SnO2 for gas sensor applications</i>	<i>A. Diéguez, a. Romano-Rodríguez , J.R. Morante a, U. Weimar , M. Schweizer-Berberich , W. Goepel</i>	<i>1996</i>
	<i>Surface morphology and gas-sensing characteristics of SnO2_x, Thin films oxidized from Sn. films</i>	<i>Kwang Soo Yoo , Nam Woong Cho , Han Sang Song.</i>	<i>1995</i>
<i>Magnetron sputtering</i>	<i>Record mobility in transparent p-type tin monoxide films and devices by phase engineering</i>	<i>Jesus Caraveo-Frescas, Pradipta K. Nayak, Hala Al-jawhari, Danilo Granato,</i>	
<i>Carbothermalreduction</i>	<i>Synthesis of SnO2 nanostructures by carbothermal reduction of SnO2 powder</i>		

<i>Thermally treated</i>	<i>Hydrothermal synthesis of SnO₂ nanoparticles and their gas-sensing of alcohol</i>	<i>Hui-chi chiu, and chen-sheng yeh</i>	2007
	<i>Synthesizing highly reactive tin oxide using tin(ii)2- ethyl hexanoate Polynucleation as precursor</i>	<i>Alejandra Montenegro Hernández y Jorge Enrique rodríguez Páez</i>	2009
	<i>Raman studies of semiconducting oxide nanobelts</i>	<i>K. Mcguire, Z. W. Pan, Z. L. Wang, d. Milkie, J. Menéndez, and A. M. Rao</i>	2002
	<i>On the structure of Sn₂O₃</i>	<i>F. Porsch, M. Knapp, Th. Röder, H. Giefers, G. Wortmann</i>	
	<i>Large-scale rapid oxidation synthesis of SnO₂ nanoribbons</i>	<i>J. Q. Hu, X. L. Ma, N. G. Shang, Z. Y. Xie, N. B. Wong, C. S. Lee, and S. T. Lee</i>	2002
	<i>Oxidation of Sn. thin films to SnO₂. Micro-Raman mapping and x-ray diffraction studies</i>	<i>Luigi Sangaletti, Laura E. Depero, Brigidaallieri, Francesca Pioselli, Elisabetta Comini, Giorgio Sberveglieri, and Marcello Zocchi</i>	1997

La Tabla A1 muestra diversos procesos por los cuales se pueden obtener los óxidos de estaño. La gran variedad de métodos existentes proporciona vías alternativas de obtención. Ejemplo de esto es el trabajo "Síntesis y Caracterización de Películas Delgadas de Dióxido de Estaño Dopadas con Hierro al 10 %"; de Eduin Alexander et al. En el reporta que, mediante la técnica de Sol-Gel, el SnO₂ muestra modos vibracionales Raman de varios grupos localizados en 627, 765 y 470 cm⁻¹.

También puede citarse el trabajo de A. Diéguez y A. Romano-Rodríguez en el trabajo "Morphological analysis of nanocrystalline SnO₂ for gas sensor applications", en el que se ocupó un método de deposición física de vapor. Reportan la existencia de frecuencias Raman en 465, 632 y 773 cm⁻¹ para SnO₂. La totalidad de los trabajos mencionados en la tabla presenta valores similares reportados en las referencias [3-19], pero mediante un método distinto de obtención.

B**Complemento Capítulo 3**

Para conocer los parámetros requeridos para la determinación de las fases estequiométricas, SnO y SnO₂, del óxido de estaño se realizó un experimento que consistió en hacer un seguimiento en los cambios sufridos en la muestra debido al tratamiento térmico. Para esto se varió las temperaturas y tiempos de tratamiento. Este seguimiento se basó en modificar los tiempos a los cuales se realizaba el experimento para cada temperatura, tabla A. 2. Las muestras de estaño metálico sometidas al tratamiento consisten en limadura de estaño, Figura A. 1, la cual es obtenida de una barra comercial de este material, de la marca omega con una pureza de un 60 %, Figura A. 1.

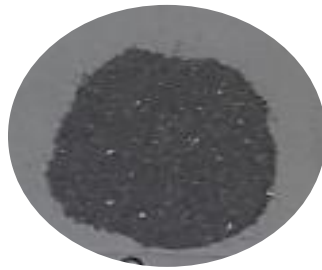


Figura A. 1: Limadura de estaño

La tabla A. 2 muestra los diversos experimentos realizados. Se aprecia que las variaciones de temperatura se realizaron desde 350 °C hasta los 550 °C y con tiempos de tratamiento de 1 hasta 3 horas.

Tabla A. 2: Tratamientos térmicos para el Sn.

	1 hora	2 horas	3 horas
350 °C			
450 °C			
550 °C			

Las imágenes presentadas en la tabla, corresponden a las muestras tratadas. En ellas se puede apreciar con cierto grado de nitidez el cambio en la coloración el cual depende del tiempo de tratamiento.

Se aprecia que conforme el tiempo y temperatura aumentan, (de izquierda a derecha en la tabla), la tonalidad del estaño pasa por distintas tonalidades: primero por un gris levemente negro, después por un gris más oscuro y terminando en una tonalidad blanquecina. Este cambio en la tonalidad es importante ya que es uno de los indicativos de la oxidación sufrida en la muestra.

La finalidad de este ejercicio como ya se mencionó es realizar un seguimiento en la ruta de oxidación del estaño. Para analizar este seguimiento las muestras se caracterizaron mediante Espectroscopia Raman. Se verificó si la oxidación, llevada a cabo en el estaño, resulta eficiente y a que fase de oxidación corresponde cada tratamiento. En las figuras A. 2, A. 3 y A. 4, se realiza una comparación de los espectros Raman realizados para cada una de las muestras. Cada figura es un comparativo de los tratamientos hechos a una temperatura fija, pero variando el tiempo de exposición.

La *Figura A. 2* corresponde a los experimentos que tuvieron una temperatura de tratamiento de 350 °C. Como se ve los picos en esta figura van variando de acuerdo a los parámetros de oxidación. Para el tiempo de exposición más bajo solo se aprecia un pico en 179 cm^{-1} de muy baja intensidad. Este pico corresponde a la fase Sn_3O_4 . Al aumentar el tiempo de tratamiento a 2 horas, se aprecian dos picos en 179 y 217 cm^{-1} que es un indicio de la coexistencia de fases estequiométricas del óxido de estaño [3]. Y al pasar a un tiempo de 3 horas se ve un solo pico definido en 214 cm^{-1} que es el correspondiente al SnO .

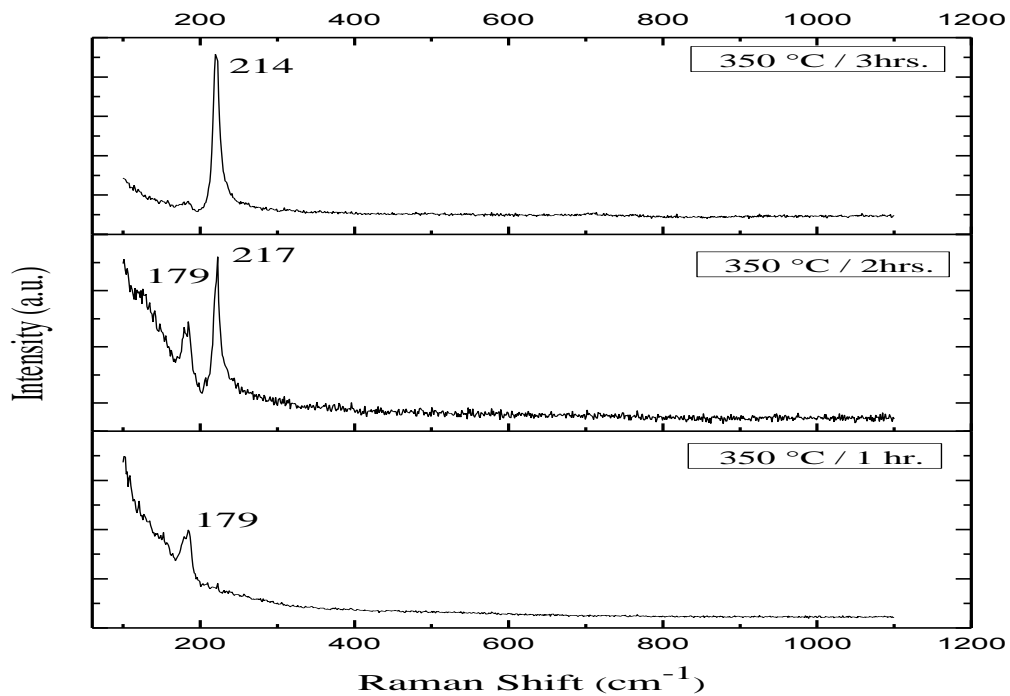


Figura A. 2: Comparación de Espectros Raman a 350 °C

La *Figura A. 3* corresponde a un tratamiento térmico a una temperatura de 450 °C. Aparecen picos característicos conforme se va aumentando el tiempo de exposición. Para 1 hora de tratamiento solo se ve un pico en 173 cm^{-1} , para 2 horas comienza la aparición de un nuevo pico en 240 cm^{-1} y para las 3 horas solo se visualiza un pico en 240 cm^{-1} , similar a lo visto en la figura 2. También se nota la aparición de dos picos Raman en el rango que va de 400 a 800 cm^{-1} , que por su localización corresponden a el SnO_2 , solo que falta un pico en la posición 775 cm^{-1} , aproximadamente, por lo cual se deduce que si bien existe SnO_2 aún no está formado en su totalidad.

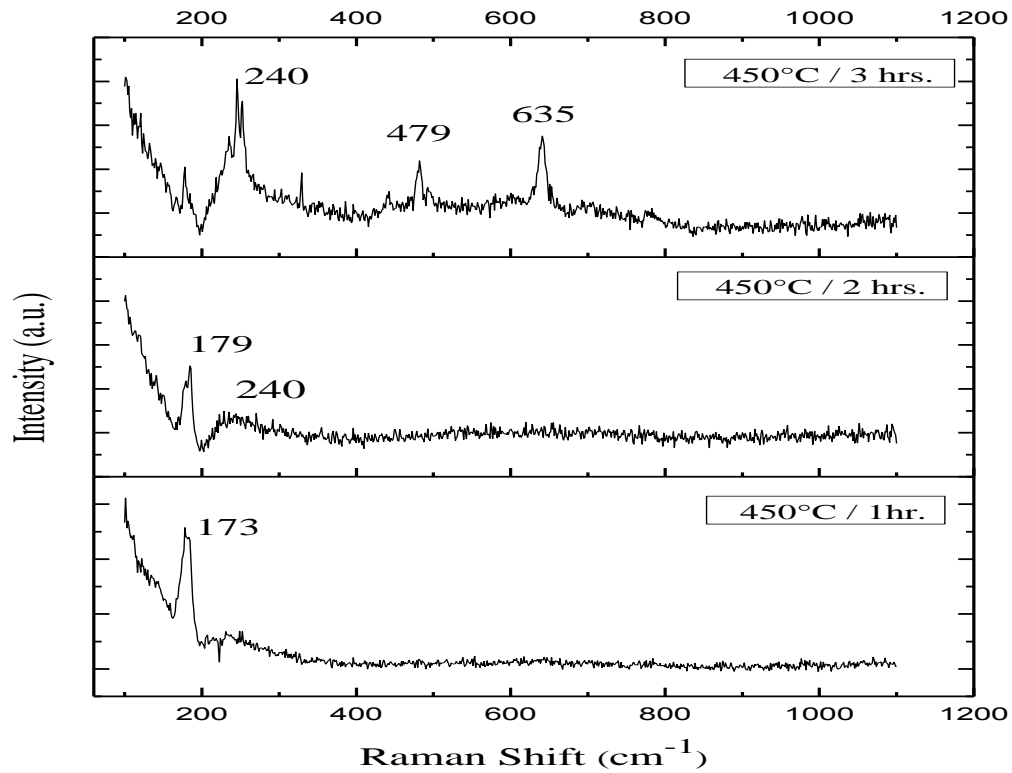


Figura A. 3: Comparación de Espectros Raman a 450 °C

Por último, en la *Figura A. 4*, se determinó la existencia de SnO_2 debido a la aparición de picos Raman en las proximidades de 475, 635 y 775 cm^{-1} . Se nota la mejoría de los picos debido a tanto a la temperatura como a el tiempo de tratamiento. Al igual que en los experimentos anteriores los picos característicos tienen una mejoría en su definición cuando el tiempo de exposición llega a las 3 horas.

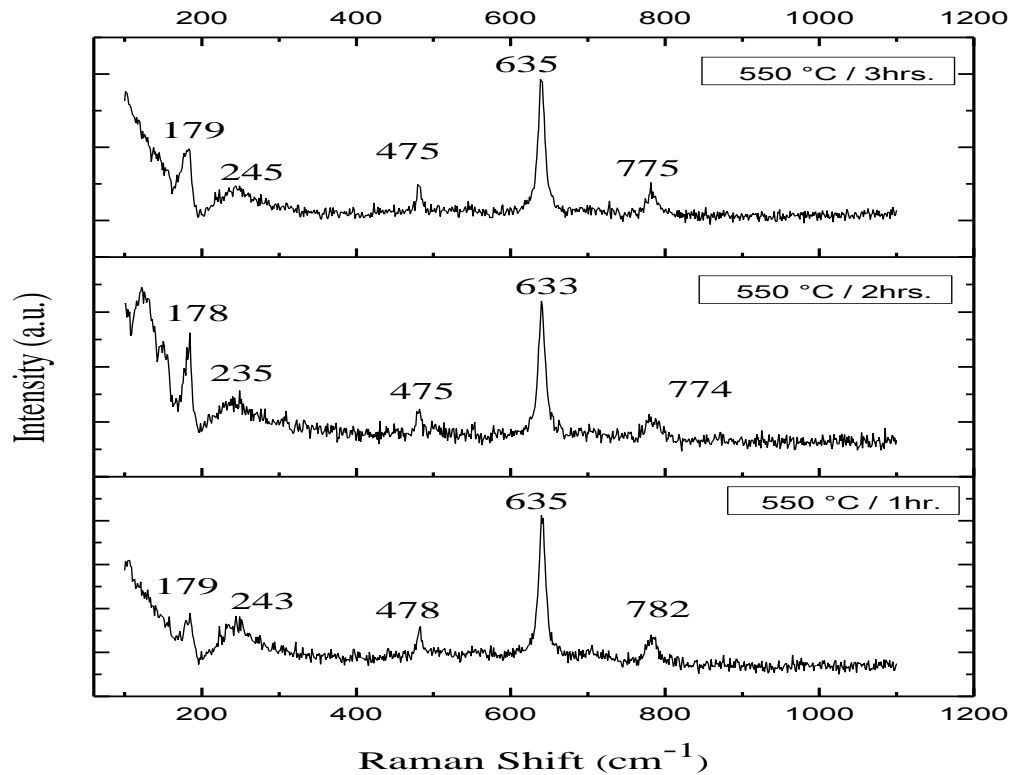


Figura A. 4: Comparación de Espectros Raman a 550 °C

En esta figura se aprecia, además de la existencia de SnO_2 , la existencia de las fases SnO y Sn_3O_4 . La aparición de picos característicos en la región próxima a 179 y 240 cm^{-1} indica la coexistencia de fases en esta muestra [3].

La conclusión a la que se llega al realizar estos experimentos es que se necesita un tratamiento térmico en un rango de 350 a 550 °C y con un tiempo de tratamiento necesario de 3 horas para obtener las fases estequiométricas del óxido de estaño. La determinación de estos parámetros fue necesaria para la posterior realización de las muestras presentadas en esta tesis, (capítulo 3), ya que se siguieron precisamente estas condiciones de tratamiento.

C

Espectro Raman de comparación

La Figura A. 5 muestra los espectros Raman para las fases SnO, Sn₃O₄ y SnO₂ reportados por O. M. Berenguet. Al. [3]. Los picos característicos que se reportan se localizan en las posiciones 110 y 210 cm⁻¹ para la fase SnO, en 140 y 170 cm⁻¹ para la fase Sn₃O₄ y en 435,635, 645 y 775 cm⁻¹ para la fase SnO₂, similares a lo reportado, en este trabajo de tesis, en las gráficas de espectros Raman del capítulo 4 .

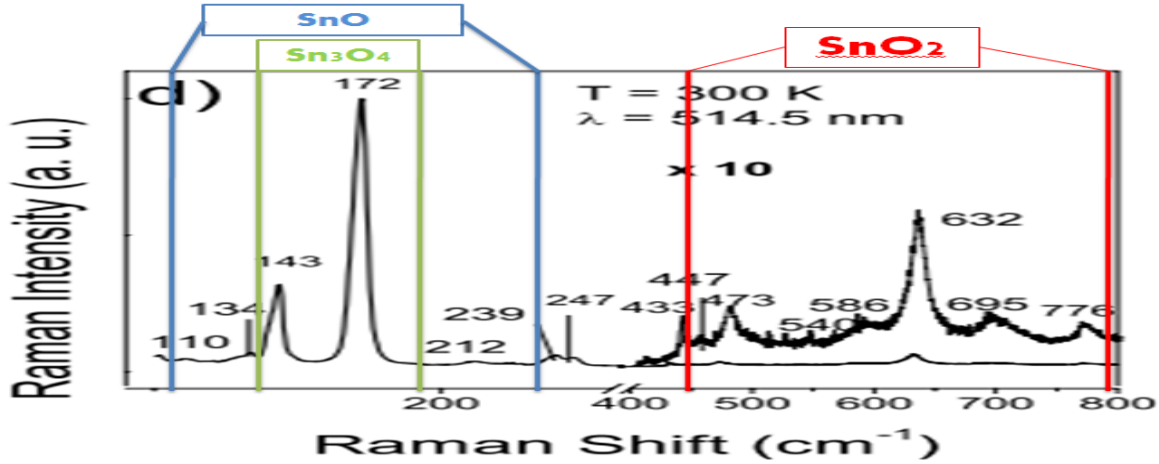


Figura A. 5: Espectro Raman extraído de referencia [3]

Tabla con los picos Raman característicos de las fases de óxido de estaño SnO, Sn₂O₃, Sn₃O₄ y SnO₂, utilizada a manera de comparación en este trabajo. Es extraída de la referencia [26].

Tabla A. 3: Tabla de picos Raman extraída de referencia [5]

symmetry of unit cell			Raman-active modes			
phase	point	irreducible representations	irrep.	frequencies (cm ⁻¹)		
	group			This work (theory)	This work (experiment)	Literature
SnO	D_{4h}	$\Gamma_R = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus 2E_g$	A_{1g}	217 [†]	211 ^a	204 ^b , 211 ^c , 211 ^d
		$\Gamma_{IR} = A_{2u} \oplus E_u$	B_{1g}	347	(too weak to be detected)	350 ^b , 370 ^c
		$\Gamma_{Ac} = A_{2u} \oplus E_u$	E_{1g}	115	115 ^a	107 ^b , 143 ^c , 113 ^d
SnO ₂	D_{4h}	$\Gamma_R = A_{1g} \oplus B_{1g} \oplus B_{2g} \oplus E_g$	A_{1g}	624	639 ^a	638 ^e , 634 ^f , 636 ^g
		$\Gamma_{IR} = A_{2u} \oplus 3E_u$	B_{1g}	129	- ^x	105 ^e , 123 ^f , 124 ^g
		$\Gamma_{Sil} = A_{2g} \oplus 2B_{1u}$	B_{2g}	773	- ^o	762 ^e , 776 ^f , 777 ^g
		$\Gamma_{Ac} = A_{2u} \oplus E_u$	E_g	467	480 ^a	470 ^e , 475 ^f , 475 ^g
Sn ₂ O ₃	C_{2h}	$\Gamma_R = 15A_g \oplus 15B_g$	A_g, B_g	62 [†] , 76 [†] , 101 [†] , 109 [†] , 122 [†]		(143, 171, 238,
		$\Gamma_{IR} = 14A_u \oplus 13B_u$		131 [†] , 142 [†] , 147 [†] , 155 [†] , 190 [†]		245, 341, 433,
		$\Gamma_{Ac} = A_u \oplus 2B_u$		197 [†] , 235 [†] , 246 [†] , 270 [†] , 278 [†]		450, 472, 584,
				299 [†] , 304 [†] , 371 [†] , 446 [†] , 452 [†] ,		633, 691, 775) ^{h*}
				493 [†] , 494 [†] , 537 [†] , 540 [†] , 580 [†]		
				600 [†] , 648 [†] , 681 [†] , 687 [†] , 742 [†]		
Sn ₃ O ₄	C_{2h}	$\Gamma_R = 9A_g \oplus 9B_g$	A_g, B_g	74 [†] , 90 [†] , 124 [†] , 132 [†] , 140 [†]	73, 90, 130, 140	(172, 212, 239,
		$\Gamma_{IR} = 11A_u \oplus 10B_u$		170 [†] , 172 [†] , 247 [†] , 250 [†] , 346 [†]	170, 238, 244, 338	247, 433, 447,
		$\Gamma_{Ac} = A_u \oplus 2B_u$		435 [†] , 446 [†] , 469 [†] , 477 [†] , 579 [†]	433, 448, 472, 480	473, 540, 586,
				584 [†] , 632 [†] , 718 [†]	579, 588, 627, 700	632, 695, 776) ^{†*}

Referencias

- [1] Carol J. Aguilar, Yasser H. Ochoa, Jorge E. Rodríguez – Páez. *Obtención de óxido de estaño en el sistema $\text{SnCl}_2\text{-H}_2\text{O}$: mecanismo de formación de partículas*. Grupo de Ciencia y Tecnología de Materiales Cerámicos (CYTEMAC). Febrero 2012.
- [2] Alejandra Montenegro Hernández y Jorge Enrique Rodríguez Páez. *Síntesis óxido de estaño altamente reactivo utilizando como precursor etilhexanoato de estaño*. Revista Ingeniería E Investigación Vol. 29 No. 1. Abril 2009.
- [3] O. M. Berengue, R. A. Simon, A. J. Chiquito, C. J. Dalmaschio, E. R. Leite, H. A. Guerreiro, and F. E. G. Guimarães. *Semiconducting Sn_3O_4 nanobelts: growth and electronic structure*. Departamento de Física, Universidad de Federal de São Carlos. February 2010
- [4] Luigi Sangaletti, Laura E. Depero, Brigida Allieri, Francesca Pioselli, Elisabetta Comini, Giorgio Sberveglieri, and Marcello Zocchi. *Oxidation of Sn thin films to SnO_2 . Micro-Raman mapping and x-ray diffraction studies*. Instituto Nazionale per la Fisica della Materia and Dipartimento di Fisica e Chimica per i Materiali, Università di Brescia, Via Valotti, 9-25133 Brescia, Italy. January 2011.
- [5] Bianca Eifert, Martin Becker, Christian T. Reindl, Marcel Giar, Lilan Zheng, Angelika Polity, Yunbin He, Christian Heiliger and Peter J. Klar. *Raman studies of the intermediate tin-oxide phase*. Institut für Theoretische Physik, Justus-Liebig-Universität, I. Physikalisches Institut, Justus-Liebig-Universität, Hubei Collaborative Innovation Center for Advanced Organic Chemical Materials. June 2017
- [6] J. GEURTS, S. RAU, W. RICHTER AND F. J. SCHMITTE. *SnO films and their oxidation to SnO_2 : Raman scattering, reflectivity and x-ray diffraction studies*. Physikalisches Institut der Rheinisch-Westfälischen Technischen Hochschule Aachen, Sommerfeldstraße. July 1984.
- [7]. Martinez Villafañe A., Chacon Nava J. G., Gaona Tiburcio C. *Oxidación en Alta temperatura*.
- [8] Maria de Lourdes Montes Rodriguez, Irma Montefort Leyva, Gabriel Placencia Barrera. *Estudio teórico termodinámico y cinético de la oxidación a altas temperaturas de aleaciones binarias*. Instituto Politécnico Nacional. Escuela superior de Ingeniería Química e industrias extractivas. Tesis, Noviembre de 2007.
- [9] A. Ditte, Ann. Chimie Physique, 145 (1882).
- [10] H. Spandau, E. J. Kohlmeyer, Z. Anorg. Chem. 254, 65 (1947); P. Spinedi, F. Gauzzi, Ann. Chimica 47,(1957).
- [11] J. L. Morán López y J. L. Rodríguez López. *Los materiales nanoestructurados. Sus propiedades y aplicación en la revolución científica y tecnológica del siglo XXI*. Fondo de Cultura Económica, México, D.F. 2012.
- [12] <http://www.nanocentro.ipn.mx>, Centro de Nanociencias y Micro Y Nanotecnologías (CNMN) del Instituto Politécnico Nacional.

- [13] Hirschfeld T., Chase D. B. *Appl. Spectrosc.* 40, 133 (1986).
- [14] Vanessa Gutierrez Cano, Javier Otero Marquez, *Espectroscopía Raman: Fundamento y Aplicaciones*, https://www.researchgate.net/profile/Javier_Otero3/publication/280720782_Espectros_copia_Raman_Fundamento_y_aplicaciones/links/55c28a6108aeb975673e460b.pdf, Diciembre de 2014.
- [15] <https://www.tdx.cat/bitstream/handle/10803/6887/03Rpp03de11.pdf>
- [16] José Luis Pérez, Rogelio Murillo y Raúl Gómez. *Espectroscopías Infrarroja y Raman*. <http://sistemas.fciencias.unam.mx/~fam/EsRaman.pdf>
- [17] <http://quimica.unab.cl/laboratorio-de-analisis-de-solidos-las/informacion/fundamentos-teoricos/microscopia-electronica-de-barrido-con-detector-eds-sem-eds/>, Universidad Andres Bello, Departamento de Ciencias Químicas
- [18] Matti A Mäki-Jaskari and Tapio T Rantala. *Possible structures of nonstoichiometric tin oxide: the composition Sn₂O₃*. Published 3 November 2003 • 2004.
- [19] F. Porsch, M.Knapp , Th. Röder , H. Giefers, G. Wortmann. *On the structure of Sn₂O₃* Department Physik, Fakultät für Naturwissenschaften, Universität Paderborn.
- [20] J. Pérez-Álvarez, L. Escobar-Alarcón, E. Camps, S. Romero. *Caracterización de bicapas TiO₂ / SnO₂ depositadas por ablación láser para fotocatalisis*. Departamento de Física, Instituto Nacional de Investigaciones Nucleares. Junio 2007.
- [21] Camacho López M. A., Galeana Camacho J. R., Esparza Garcia A. *Characterization of nanostructured SnO₂ films deposited by reactive Dc-magnetron sputtering*, Universidad Autónoma del Estado de México. Universidad Nacional Autónoma de México. Septiembre 2013.
- [22] Benkhaouda Soufyane, Sher Zaman 2, Xin Jian Guo. *Nanostructures SnO and SnO₂ Low Density Targets for Laser Produced Plasma EUV Source*. School of optoelectronics, Beijing institute of technology. October 2013.
- [23] Thomas A. White, M. Sergio Moreno II and Paul A. Midgley. *Structure determination of the intermediate tin oxide Sn₃O₄ by precession electron diffraction*. Department of Materials Science and Metallurgy, University of Cambridge. November 13, 2009
- [24] K. Mcguire, Z. W. Pan, Z. L. Wang, D. Milkie, J. Menéndez and A. M. Raoa " *Raman Studies of Semiconducting Oxide Nanobelts* ". Departamento de Física, NanoLaB, Universidade Federal de Sao Carlos. Febrero 2010.
- [25] A. Dioguez, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, W. Gopel. " *Morphological analysis of nanocrystalline SnO₂ for gas sensor applications* ". Departamento de Física Aplicada, Universidad de Barcelona. 1996.