

La investigación reportada en esta tesis es parte de los programas de investigación del CICESE (Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja California).

La investigación fue financiada por el CONACYT (Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología).

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México). El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo o titular de los Derechos Autor.

**Centro de Investigación Científica y de Educación  
Superior de Ensenada, Baja California**



---

**Doctorado en Ciencias  
en Nanociencias**

---

**Contribución de los defectos puntuales al  
ferromagnetismo en nanohilos de SnO<sub>2</sub> dopados con Cr y  
Fe**

Tesis

para cubrir parcialmente los requisitos necesarios para obtener el grado de  
Doctor en Ciencias

Presenta:

**David Montalvo Ballesteros**

Ensenada, Baja California, México

2024

Tesis defendida por

**David Montalvo Ballesteros**

y aprobada por el siguiente Comité

---

**Dr. Manuel Herrera Zaldívar**

Director de tesis

**Dr. Leonel Cota Araiza**

**Dra. Priscilla Elizabeth Iglesias Vázquez**

**Dr. Jonathan Guerrero Sánchez**



---

**Dra. Catalina López Bastidas**

Coordinadora del Posgrado en Nanociencias

---

**Dra. Ana Denise Re Araujo**

Directora de Estudios de Posgrado

Resumen de la tesis que presenta **David Montalvo Ballesteros** como requisito parcial para la obtención del grado de Doctor en Ciencias en Nanociencias.

## **Contribución de los defectos puntuales al ferromagnetismo en nanohilos de SnO<sub>2</sub> dopados con Cr y Fe**

Resumen aprobado por:

---

Dr. Manuel Herrera Zaldívar  
**Director de tesis**

El Óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) es un semiconductor utilizado en una amplia gama de aplicaciones tecnológicas. Se ha encontrado que este material puede ser un semiconductor magnético diluido (SMD) al ser impurificado con materiales magnéticos ya que presenta ferromagnetismo (FM) a temperatura ambiente, lo cual resulta de gran interés para la espintrónica. En este trabajo de tesis hemos sintetizado nanohilos de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>:Cr,Fe sobre sustratos monocristalinos de Si (100) mediante la técnica de evaporación térmica (TE). Los resultados de las síntesis mostraron que la temperatura de crecimiento determina la morfología de las micro y nanoestructuras obtenidas. Se encontró que los nanohilos se forman en un rango de temperatura de 620-830 °C. Todas las muestras de nanohilos estudiadas presentan una estructura cristalina tipo *rutilo*. Imágenes en alta resolución del microscopio electrónico de transmisión (HRTEM) evidenciaron una alta cristalinidad en los hilos. Se determinó mediante estudios de espectroscopía de electrones foto-emitidos (XPS) y espectroscopía Auger que las impurezas de Cr y Fe se incorporaron en la red del SnO<sub>2</sub> con un estado de oxidación 3+. Para identificar los defectos puntuales en el material se realizaron medias de catodoluminiscencia (CL) y resonancia paramagnética de electrones (EPR). Los resultados de CL mostraron la estructura de defectos del SnO<sub>2</sub> a través de la emisión luminiscente de una curva ancha compuesta por 3 bandas, una amarilla centrada alrededor de 2.1 eV atribuida a transiciones electrónicas entre vacancias de oxígeno (Vo) y Vo superficiales coordinadas 100 ° (?) con los átomos de estaño (Vo bridge). La componente verde de 2.5 eV es generada por niveles poco profundos intrínsecos de la red de SnO<sub>2</sub> y estados de superficie. Por último, la emisión azul centrada en 2.79 eV es atribuida a transiciones entre la banda de conducción y vacancias de oxígeno coordinadas 130 (?) con los átomos de estaño (Vo in-plane). Las medidas de EPR mostraron que en todas las muestras tenemos un defecto asociado a un sistema de espín ½ que corresponde a un valor de g = 2.003 el cual ha sido reportado para la presencia de vacancias de oxígeno singularmente ionizadas (Vo'). Encontramos que para las muestras dopadas con Cr hay una disminución de este defecto conforme aumenta el dopaje, por lo que proponemos que este decremento se debe a una transferencia de las cargas en las Vo' y moléculas de O<sub>2</sub> adsorbidas en la superficie del SnO<sub>2</sub>:Cr. Encontramos que para las muestras con Fe las Vo' aumentan conforme aumenta la cantidad de Fe. Los nanohilos con Fe están protegidos del ambiente por una capa de carbono que los recubre. Finalmente, la respuesta magnética de las muestras se obtuvo mediante un magnetómetro de muestra vibrante (PPMS-VSM), encontrando ferromagnetismo tanto para las muestras dopadas con Cr y Fe como para la muestra pura. La aportación más importante de este trabajo fue que se encontró una relación entre las propiedades magnéticas en los nanohilos y la cantidad de Vo' que tienen, evidenciando que las Vo', como defecto puntual, influyen de manera significativa a la generación de ferromagnetismo.

**Palabras clave:** Nanohilos, Óxido de estaño, Defectos puntuales, Semiconductores Magnéticos Diluidos, Ferromagnetismo, Espectroscopía Paramagnética de Electrones.

Abstract of the thesis presented by **David Montalvo Ballesteros** as a partial requirement to obtain the Doctor of science degree in Nanoscience.

## **Contribution of point defects to ferromagnetism in nanowires of SnO<sub>2</sub> doped with Cr and Fe**

Abstract approved by:

---

Dr. Manuel Herrera Zaldívar  
**Thesis director**

Tin oxide (SnO<sub>2</sub>) is currently a semiconductor used in a wide range of technological applications. It has been found that this material can be a dilute magnetic semiconductor (DMS) when impurified with magnetic materials, since it presents ferromagnetism (FM) at room temperature, which is of great interest for spintronics. In this thesis we have synthesized nanowires of SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>:Cr,Fe on substrates of Si (100) by the thermal evaporation (TE) technique. The results of the syntheses showed that the growth temperature significantly influences the morphology of the micro and nanostructures obtained. Nanowires were found to form in a temperature range of 620-830 °C. All nanowire samples studied have a *rutile* crystal structure. Transmission electron microscope (HRTEM) images showed high crystallinity in the wires. It was determined by X ray photo-emitted electron spectroscopy (XPS) and Auger spectroscopy that Cr and Fe impurities were incorporated into the SnO<sub>2</sub> lattice with an oxidation state 3+. To identify point defects in the material, cathodoluminescence (CL) and electron paramagnetic resonance (EPR) were performed. The CL results showed the defect structure of SnO<sub>2</sub> through the luminescent emission of a wide curve composed of 3 bands, a yellow one centered around 2.1 eV attributed to electronic transitions between oxygen vacancies (Vo) and surface Vo coordinated 100 ° with the tins (Vo Bridge), the green component of 2.5 eV is generated by intrinsic shallow levels of the SnO<sub>2</sub> lattice and surface states, finally, the blue emission centered at 2.79 eV is attributed to transitions between the conduction band and oxygen vacancies coordinated 130 ° with the tins (Vo in-plane). The EPR measurements showed that in all the samples we have a defect associated with a 1/2 spin system corresponding to a value of  $g = 2.003$  which has been reported for the presence of single ionized oxygen vacancies (Vo'). We find that for samples doped with Cr there is a decrease in this defect as doping increases, we propose that this decrease is due to a transfer of charges in the Vo' and O molecules adsorbed on the surface of SnO<sub>2</sub>:Cr. We found that for Fe-doped samples, the Vo' increases as the amount of Fe increases, since Fe nanowires are protected from the environment by a layer of carbon. Finally, the magnetic response of the samples was obtained by means of a vibrating sample magnetometer (PPMS-VSM) finding ferromagnetism for both the samples doped with Cr and Fe and for the pure sample. The most important contribution of this work was that we found a relationship between the magnetic properties of nanowires and the amount of Vo' they have, evidencing that Vo', as a point defect, significantly influences the generation of ferromagnetism.

**Keywords: Nanowires, Tin Oxide, Point defects, Diluted Magnetic Semiconductors, Ferromagnetism, Electron Paramagnetic Resonance.**

## Dedicatoria

*A mi familia que siempre me ha apoyado a seguir adelante ante las adversidades. Mis papás, mi hermana y su familia y mi esposa a la que amo.*

***Ad Astra per aspera.***

*"A través del esfuerzo el triunfo,*

*No hay camino fácil de la tierra a las estrellas"*

**Séneca.**

## Agradecimientos

Al Centro de Investigación Científica y Educación Superior de Ensenada, Baja California (CICESE) y al Centro de Nanociencias y Nanotecnología (CNyN), instituciones que me han formado académica y profesionalmente, así como al personal académico y administrativo que labora en ellas, por apoyarme en distintos procesos.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT) por su apoyo con la beca de doctorado No. CVU 555621, que me permitió mantenerme económicamente durante este proyecto de tesis.

Asimismo, agradezco el apoyo recibido de los proyectos No. CB-284667 de CONACyT y proyecto No. IN101917 del Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación Tecnológica (PAPIIT) DGAPA-UNAM.

A mi asesor de tesis, el Dr. Manuel Herrera Zaldívar, por la guía y el apoyo que me ha dado durante gran parte de mi vida académica.

A mi comité de tesis formado por el Dr. Leonel Cota Araiza, Dra. Priscilla Iglesias Vásquez y al Dr. Jonathan Guerrero Sánchez, por su tiempo y disposición durante el desarrollo de mi investigación, al igual que para revisar mi tesis escrita.

A la M.c Virginia Gómez Vidales, del instituto de química de la UNAM, por aceptarme en una estancia y por sus aportaciones a este trabajo de tesis.

A mis compañeros y amigos de ciencia que me aconsejaron y acompañaron apoyándome tanto académicamente como sentimentalmente gracias.

## Tabla de contenido

	Página
Resumen en español.....	ii
Resumen en inglés.....	iii
Dedicatoria .....	iv
Agradecimientos.....	v
Lista de figuras.....	viii
Lista de tablas .....	xii
<b>Capítulo 1. Introducción.....</b>	<b>1</b>
1.1 Semiconductores.....	1
1.1.1 Dispositivos Semiconductores.....	2
1.1.2 Espintrónica.....	3
1.1.3 Ferromagnetismo .....	4
1.1.4 Semiconductores magnéticos diluidos (SMD).....	5
1.2 Antecedentes .....	6
1.2.1 Óxido de estaño SnO <sub>2</sub> .....	6
1.2.2 Nanoestructuras de SnO <sub>2</sub> como SMD .....	8
1.3 Hipótesis.....	10
1.4 Objetivos .....	10
1.4.1 Objetivo general .....	10
1.4.2 Objetivos específicos.....	10
<b>Capítulo 2. Metodología.....</b>	<b>12</b>
2.1 Síntesis.....	12
2.1.1 Evaporación Térmica (TE).....	12
2.1.2 Descripción del sistema de TE .....	13
2.1.3 Síntesis de nanohilos de SnO <sub>2</sub> y Sn <sub>1-x</sub> O <sub>2</sub> :X con X= Cr, Fe.....	15
2.2 Técnicas Experimentales .....	16



2.2.1	Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).....	16
2.2.2	Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM).....	18
2.2.3	Difracción de Rayos X (DRX).....	19
2.2.4	Espectroscopía Raman.....	21
2.2.5	Espectroscopía de electrones foto-emitidos por Rayos (XPS).....	23
2.2.6	Catodoluminiscencia (CL).....	27
2.2.6.1	Sistema experimental empleado para CL.....	30
2.2.7	Resonancia paramagnética de electrones (EPR).....	31
2.2.8	Magnetómetro de Muestra Vibrante (PPMS-VSM).....	35
<b>Capítulo 3. Óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) y Óxido de estaño con cromo (SnO<sub>2</sub>:Cr).....</b>		<b>37</b>
3.1	Nanohilos de SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> :Cr.....	37
3.2	Morfología de las muestras de SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> :Cr.....	37
3.3	Estructura cristalina y composición de los nanohilos de SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> :Cr.....	39
3.4	Defectos Puntuales en el SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> :Cr, caracterización por CL y EPR.....	46
3.5	Respuesta magnética en las muestras de SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> :Cr, PPMS-VSM.....	49
<b>Capítulo 4. Óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) y Óxido de estaño con hierro (SnO<sub>2</sub>:Fe).....</b>		<b>52</b>
4.1	Nanohilos de SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> :Fe.....	52
4.2	Estructura cristalina de las muestras de SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> :Fe.....	52
4.3	Morfología de las muestras de SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> :Fe.....	54
4.4	Composición elemental de las muestras de SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> :Fe.....	56
4.5	Defectos Puntuales en el SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> :Fe, caracterización por CL y EPR.....	62
4.6	Respuesta magnética en las muestras de SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> :Fe, PPMS-VSM.....	65
<b>Capítulo 5. Conclusiones.....</b>		<b>68</b>
<b>Literatura citada.....</b>		<b>70</b>
<b>Anexos.....</b>		<b>77</b>

## Lista de figuras

Figura	Página
1. Esquema de bandas de energía en A) metales conductores, B) semiconductores y C) aislantes. ....	1
2. a) Esquema de espín y momento magnético de los electrones, b) muestra el ordenamiento de los dipolos magnéticos con el campo magnético externo.....	5
3. Valores de la temperatura de Curie calculado para varios semiconductores conteniendo 5 % de Mn. (Dietl et al. 2000). ....	5
4. Esquema de red cristalina del SnO <sub>2</sub> modelada en programa VESTA, con celda unitaria remarcada en color negro. ....	7
5. a) Variación del momento magnético respecto a la concentración de Fe, b) curva de magnetización contra campo inducido para distintos métodos de crecimiento de SnO <sub>2</sub> , c) magnetización remanente y coercitividad de las muestras (Alanko et al., 2012). ....	9
6. Esquema de crecimiento de nanoestructuras por condensación en TE, en él se ilustra cómo las partículas condensadas del gas precursor se depositan de forma ordenada sobre el sustrato. El color de las esferas representa diferentes materiales fuente. ....	12
7. Imagen del sistema de TE construido y usado en esta tesis. A) en el extremo izquierdo se muestra el tubo de admisión para el gas de arrastre, B) en el extremo derecho, las conexiones eléctricas, la tubería de evacuación y el medidor de presión, en el recuadro C) se muestra la fibra de vidrio usada para aislar térmicamente la zona de evaporación.....	13
8. a) Tubo interno del sistema con sustratos y canoa, b) arreglo de lámparas. ....	14
9. a) Curva de calibración para temperaturas de depósito, en la zona azul se muestra el rango de temperatura en el que crecieron las nanoestructuras reportadas en esta tesis, b) se muestra el termopar utilizado para medir la curva.....	14
10. Esquema típico de los componentes de un microscopio SEM.....	16
11. Señales provenientes de un volumen dentro de la muestra debido a la interacción de un haz de electrones con la superficie de la muestra.....	17
12. a) Componentes básicos de un microscopio TEM, b) patrón de difracción de electrones típico, mostrando las familias de planos indexadas, desde un eje de zona [010]. ....	18
13. Esquema que representa la ley de Bragg.....	20
14. a) Esquema de un sistema de difracción (Maximov Gajardo, 2008), b) difractómetro utilizado en esta tesis. ....	21
15. Sistema de espectroscopía Raman.....	22

<b>16.</b> Esquema de las interacciones fotónicas en la espectroscopía Raman. ....	23
<b>17.</b> Esquema que muestra a) las energías involucradas en efecto fotoeléctrico, y b) la generación de fotoelectrones (Gabriela Guzmán Navarro, 2016). ....	24
<b>18.</b> Sistema de detección XPS. En el recuadro se observa un espectro típico de una muestra de SnO <sub>2</sub> (Jacobs, 2021). ....	25
<b>19.</b> Sistema de medición para XPS y Auger. ....	26
<b>20.</b> Espectro de Auger típico del SnO <sub>2</sub> , con una intensidad calculada como dNE/dE. ....	27
<b>21.</b> Sistema utilizado para capturar espectros o imágenes de CL. ....	30
<b>22.</b> Niveles de energía para un electrón (S=1/2) en un campo magnético B <sub>0</sub> . ....	31
<b>23.</b> a) Curva de absorción de microondas con intensidad I <sub>A</sub> y b) su primera derivada con respecto de la energía. ....	32
<b>24.</b> Efecto de la modulación del campo B sobre la corriente recibida en el detector. MF es por micro frecuencia (Taboada, 1997). ....	33
<b>25.</b> Tipos de señales EPR dependiendo de la anisotropía del sistema (Weil, J.A., Bolton, 2006). ....	33
<b>26.</b> Esquema de un sistema de EPR. ....	34
<b>27.</b> Sistema de EPR utilizado en esta tesis. ....	34
<b>28.</b> Magnetómetro PPMS-VSM y porta muestras giratorio. ....	36
<b>29.</b> Imágenes de SEM de nanohilos para a) muestra 1 de SnO <sub>2</sub> , y muestras 2 b), y 3 c) de SnO <sub>2</sub> :Cr... 38	38
<b>30.</b> Imágenes de SEM de SnO <sub>2</sub> de a) nanoestructuras crecidas a una temperatura de 760 °C, y b) a 550 °C. ....	38
<b>31.</b> Imágenes de TEM. a) Para un nanohilo de SnO <sub>2</sub> puro, la imagen b) es una ampliación de la zona rodeada por el recuadro amarillo en la imagen a). La imagen c) muestra un nanohilo de SnO <sub>2</sub> :Cr, en la imagen d) se muestra la zona que encierra el recuadro amarillo en la imagen c) ampliificada. ....	39
<b>32.</b> Difractograma de las muestras de SnO <sub>2</sub> (curva 1) y SnO <sub>2</sub> :Cr (curva 2 y curva 3). ....	40
<b>33.</b> Espectro típico de Raman para la fase rutilo del SnO <sub>2</sub> donde se observan los picos principales del grupo espacial P4/mnm para la celda unitaria tetragonal del SnO <sub>2</sub> . Las curvas 1, 2 y 3 corresponden a las muestras 1, 2 y 3 respectivamente. ....	41
<b>34.</b> Espectro típico de EDS para nanohilos de SnO <sub>2</sub> . ....	42
<b>35.</b> Mapas elementales adquiridos por EDS en SEM de la muestra 3 de SnO <sub>2</sub> :Cr, a) imagen de electrones secundarios de la zona de análisis, y distribución de b) O , c) Sn, y d) Cr. ....	43

<b>36.</b> Espectros de XPS de la muestra de SnO <sub>2</sub> (curva 1) y SnO <sub>2</sub> :Cr (curva 2 y curva 3) con las señales correspondientes a) Sn 3d <sub>5/2</sub> y 3d <sub>1/2</sub> y b). O 1s.....	44
<b>37.</b> Espectro de alta resolución para el O1s, a) SnO <sub>2</sub> y b,c) para el SnO <sub>2</sub> :Cr, mostrando que está compuesta por 2 señales.....	44
<b>38.</b> a) Espectro de alta resolución para las señales de Cr 2p, b) multiplete de la componente de Cr 2p <sub>3/2</sub> confirmando la presencia de Cr <sup>+3</sup> en las muestras dopadas. ....	45
<b>39.</b> Espectro de Auger para a) SnO <sub>2</sub> y b, c) para el SnO <sub>2</sub> :Cr. ....	46
<b>40.</b> Deconvolución de los espectros de CL de las muestras de SnO <sub>2</sub> a) sin dopar, y b, c) dopadas con Cr. ....	47
<b>41.</b> Esquema de las transiciones electrónicas del SnO <sub>2</sub> reportadas en la literatura.....	48
<b>42.</b> Señal del sistema de espín ½ para Vo' en la red de, a) SnO <sub>2</sub> puro y, b), c) SnO <sub>2</sub> :Cr.....	49
<b>43.</b> Curva de magnetización vs. campo magnético aplicado a) de la muestra 1 de SnO <sub>2</sub> y b, c) las muestras de SnO <sub>2</sub> :Cr.....	51
<b>44.</b> Difractograma de las muestras de, SnO <sub>2</sub> (curva 1), y SnO <sub>2</sub> :Fe (curva 2 y curva 3). El (*) marca un pico de difracción de Sn metálico. ....	53
<b>45.</b> Espectro Raman de SnO <sub>2</sub> (curva 1) y SnO <sub>2</sub> :Fe (curva 2 y curva 3). ....	53
<b>46.</b> Imágenes de electrones secundarios adquiridas por SEM, donde se observa la morfología de las muestras a), 1 y b, c) 2 y 3. ....	54
<b>47.</b> Imágenes de nanohilos para las muestras 2 a) y 3 b) en TEM, donde se observa la morfología. En la imagen c) se aprecia de mejor manera, para la muestra 3, la capa de carbono amorfo de entre 2-5 nm señalada por las flechas blancas. La Imagen d) es un acercamiento de la zona delimitada por el recuadro amarillo en c) y muestra la alta cristalinidad de las muestras. ....	55
<b>48.</b> Imágenes de HR-TEM de nanohilos, a, b) de la muestra 2, y d, e) de la muestra 3. c) Simulación computacional en Vesta de la red de SnO <sub>2</sub> para la muestra 2 y f) simulación de la red en Vesta para la muestra 3. ....	56
<b>49.</b> Espectro de EDS de SnO <sub>2</sub> :Fe, el recuadro muestra la zona de medición de EDS. ....	56
<b>50.</b> Mapas elementales adquiridos por EDS en TEM de un nanohilo de SnO <sub>2</sub> :Fe de la muestra 3. a) Imagen de TEM de la zona de análisis, distribución de b) O, c) Sn, y d) Fe. ....	58
<b>51.</b> Espectro de Auger para a) SnO <sub>2</sub> y b, c) para el SnO <sub>2</sub> :Fe. ....	59
<b>52.</b> Espectros XPS de alta resolución de las muestras de SnO <sub>2</sub> a) y SnO <sub>2</sub> :Fe b, c) para las señales 3d <sub>5/2</sub> y 3d <sub>1/2</sub> del Sn. ....	59
<b>53.</b> Señal de XPS de alta resolución de las muestras de SnO <sub>2</sub> a) y SnO <sub>2</sub> :Fe b, c) con las señales correspondientes al O1s. ....	61

54. Espectro XPS de alta resolución para las muestras de SnO<sub>2</sub>:Fe mostrando las señales correspondientes al Sn 3p<sub>3/2</sub> y al Fe 2p<sub>3/2</sub>. ..... 61
55. Deconvolución de los espectros de CL de la muestra a) muestra 1 sin dopar y b, c) muestras 2 y 3 dopadas con Fe. .... 63
56. Espectros de EPR para las muestras 1 a), y 3 b), mostrando una curva experimental (1) y una curva que simula el resultado experimental (2). ..... 64
57. Espectros de EPR de alta resolución para las muestras 1 a), 3 b), mostrando una señal correspondiente a Vo' y una curva que simula el resultado experimental (curva 2). ..... 65
58. Curva de Magnetización Vs Campo magnético aplicado de las muestras a) de SnO<sub>2</sub> y b, c) SnO<sub>2</sub>:Fe, mostrando los lazos de histéresis correspondientes a una respuesta ferromagnética. .... 67
59. Representación de polarones magnéticos unidos (BMPs) (círculos sombreados) formados por vacancias de oxígeno singularmente ionizadas y doblemente ionizadas que conducen al ferromagnetismo de largo alcance. Los átomos de oxígeno no se muestran, los sitios de vacancias de oxígeno están marcados por cuadrados verdes y los espines de los electrones están marcados con flechas rojas. El sitio de vacancia de oxígeno neutro está resaltado por un círculo rosa punteado. Los átomos de la red cristalina están marcados por círculos abiertos de color azul oscuro, mientras que los iones magnéticos se muestran como círculos azules sólidos (Jaiswar & Mandal, 2017). ..... 77
60. Patrón de difracción de Rayos X para la red cristalina tetragonal de SnO<sub>2</sub>. ..... 80
61. Esquema de la red del SnO<sub>2</sub> en dónde se representan los defectos puntuales superficiales, tipo Vo, en sitios puente (bridge), y en el plano de la superficie (in-plane). ..... 81
62. Señal de EPR generada por el porta muestras de cuarzo del sistema de medición. .... 86
63. Esquema donde se representa la incorporación del dopante Fe con valencia +3 en un sitio octaedral en la red del SnO<sub>2</sub>. ..... 87
64. Curva de magnetización vs. campo magnético aplicado, en donde se muestra el comportamiento diamagnético del sustrato de Si utilizado como soporte para el crecimiento de los nanohilos estudiados en esta tesis. .... 88

## Lista de tablas

Tabla	Página
1. Condiciones de crecimiento para las muestras estudiadas en esta tesis. ....	15
2. Cuantificación por EDS en SEM, para 1) SnO <sub>2</sub> y 2,3) para el SnO <sub>2</sub> :Cr.....	42
3. a) Cuantificación atómica por espectroscopía Auger para SnO <sub>2</sub> y SnO <sub>2</sub> :Cr. ....	46
4. Cuantificación por EDS en SEM, para 1) SnO <sub>2</sub> y para el SnO <sub>2</sub> :Fe 2, 3).....	57
5. Cuantificación por EDS en TEM para las muestras dopadas con Fe. ....	57
6. Cuantificación por XPS para las muestras dopadas con Fe.....	62

# Capítulo 1. Introducción

## 1.1 Semiconductores

Actualmente nos encontramos en la era de la electrónica, en la cual se utilizan dispositivos que mediante un flujo de electrones generan, transmiten, reciben, almacenan y procesan información. Los dispositivos electrónicos actuales facilitan nuestra vida gracias a que son usados para fabricar teléfonos celulares, computadoras, televisores, detectores, fuentes de luz, etc. La eficiencia en su funcionamiento, así como la capacidad de almacenamiento de estos dispositivos aumentan constantemente, gracias a su miniaturización y a la incorporación de nuevos materiales durante su fabricación. Actualmente se fabrican a base de materiales semiconductores, cuyas propiedades de conducción eléctrica pueden modificarse por la incorporación de impurezas. Los semiconductores son elementos o compuestos cristalinos que, bajo ciertas condiciones, permiten la conducción de electrones. Los electrones situados en la banda de valencia de un semiconductor pueden ocupar estados de la banda de conducción al ser excitados mediante una fuente externa de energía, ya sea por fotones (luz), calor o electrones de mayor energía. En la banda de conducción los electrones pueden moverse casi libremente y permiten la conducción de corriente a través del semiconductor. La brecha de energía que deben "vencer" los electrones de la banda de valencia para ocupar estados electrónicos de la banda de conducción se le llama banda prohibida (band gap), que es precisamente la diferencia de energía ( $E_g$ ) entre la banda de valencia y la banda de conducción (Figura 1).

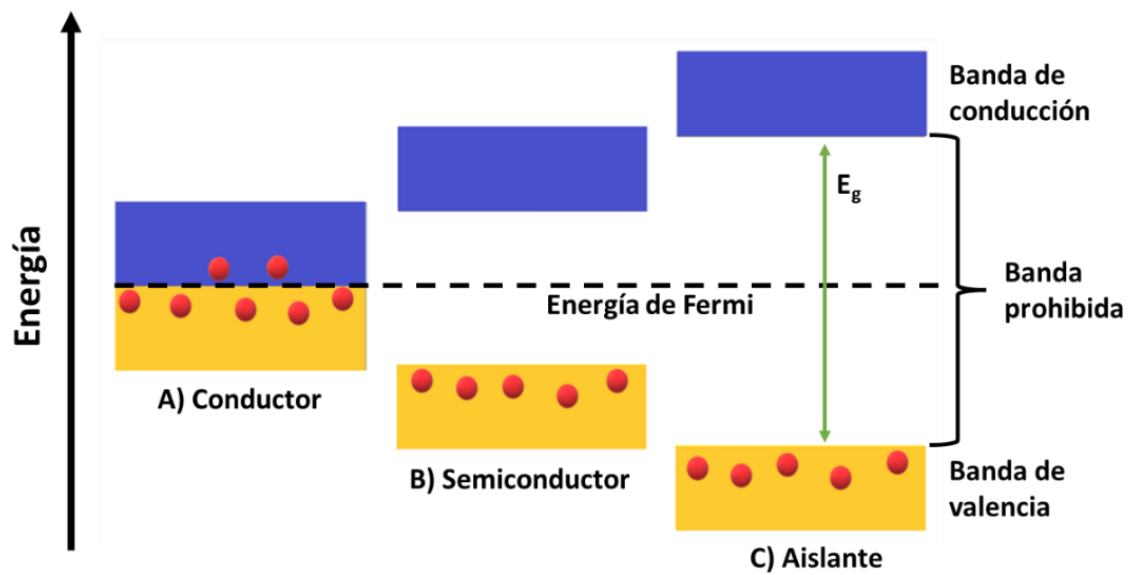


Figura 1. Esquema de bandas de energía en A) metales conductores, B) semiconductores y C) aislantes.

En los metales conductores la banda prohibida no existe, [Figura 1 A)], por lo que a los electrones se les considera libres y son fácilmente transportados a través del sólido, al aplicar un campo eléctrico. En contraste, los materiales aislantes [Figura 1 C)], al poseer una banda prohibida muy grande la conducción de electrones al aplicar un campo eléctrico prácticamente es nula, debido a que no ocurre la promoción de electrones de la banda de valencia a estados de la banda de conducción.

En particular, en los semiconductores los electrones no son los únicos portadores de carga eléctrica, ya que estos al transitar desde la banda de valencia a la banda de conducción generan un hueco ( $h^+$ ), o estado desocupado. Los huecos, así como los electrones de conducción, pueden moverse a través del semiconductor por lo que también se les identifica como portadores de carga. Si el semiconductor presenta una mayor conducción de carga eléctrica por electrones se le denomina tipo n, por otro lado, si la conducción es mayormente de huecos se llama tipo p.

Una forma de clasificar a los semiconductores es considerar su contenido de impurezas. Si el material es puro se le llama intrínseco, y posee igual densidad de electrones y huecos. Si está impurificado con átomos de otro elemento (llamado impureza) se le llama extrínseco. Al incorporar dichas impurezas se desequilibra el número de portadores de carga, propiciando una mayor densidad de electrones o huecos en el material, favoreciendo una mayor conducción de corriente eléctrica. Gracias a la incorporación de impurezas en los semiconductores es posible controlar la densidad de electrones o huecos en el semiconductor, obteniendo semiconductores tipo n o p, respectivamente (McKelvey, 1996; Rahman, 2014).

### **1.1.1 Dispositivos Semiconductores**

A partir de la década de 1950, los dispositivos semiconductores conocidos también como dispositivos de estado sólido reemplazaron los tubos de vacío electrónicos en la industria tradicional. Dispositivos semiconductores tales como transistores y circuitos integrados a base de silicio (Si), germanio (Ge) o arseniuro de galio (GaAs), representan un cambio revolucionario en las telecomunicaciones, la computación y el almacenamiento de información, a causa de la reducción de tamaño, consumo de energía y costo, de los dispositivos, acompañada de una mayor durabilidad y confiabilidad.

Otras aplicaciones de interés de los semiconductores son las celdas solares, que convierten la energía luminosa en energía eléctrica, los diodos emisores de luz (LEDs) que se utilizan en las pantallas de relojes digitales, calculadoras y televisores. Desde un punto de vista ecológico la aplicación de materiales



semiconductores como el nitruro de galio (GaN), el óxido de zinc (ZnO) o el óxido de estaño (SnO<sub>2</sub>) que se ha estudiado en este proyecto de tesis, son de gran interés ya que cumplen con ciertas exigencias como bajo consumo de energía y que tanto en su fabricación como en su uso no contaminen el medio ambiente.

Entre los dispositivos de esta área tecnológica se encuentran las lámparas de luz blanca a base de nanoestructuras semiconductoras o dispositivos como sensores de gas, que puedan identificar contaminantes en el ambiente (Altamirano et al., 2018). Según datos de la Asociación internacional de Desperdicios Sólidos (conocida por sus siglas en inglés ISWA), en México se producen entre 7 y 10 kilogramos de basura electrónica por persona cada año, lo que suma un total de alrededor de 1,032 millones de toneladas. Estos desperdicios generan varios tipos de contaminación y el más peligroso es el de metales pesados, que al contacto con el medio ambiente pueden contaminar el agua y el aire.

Desde el descubrimiento del transistor en 1947 se siguen buscando formas de avanzar en la eficiencia de los dispositivos electrónicos y algunas de las opciones hoy en día son la reducción del tamaño de los transistores (Ionescu & Riel, 2011), innovar el proceso de fabricación de circuitos integrados (Richard F. Zarr, 2008), estudiar nuevos materiales semiconductores (Maswood, 2011), entre otros. Sin embargo, estas opciones siguen presentando problemas propios de la electrónica tales como el sobrecalentamiento, la volatilidad de la información (en algunos casos al cortar el suministro de energía), o la vida útil limitada de componentes (Manuel Santos, 2018). Por estas razones se ha propuesto renovar completamente la electrónica al ampliar la manipulación de los electrones no sólo como elementos de carga eléctrica, sino que también se tome en cuenta su espín.

### **1.1.2 Espintrónica**

El espín puede definirse como el momento angular intrínseco del electrón, imaginando de una manera muy simplista que esta gira sobre su propio eje, aunque esta idea no corresponde con la realidad. Este genera un momento magnético que solo puede tener dos componentes, llamados en inglés spin-up y spin-down. La espintrónica es una tecnología emergente que se centra en tratar de controlar las señales eléctricas en un dispositivo mediante la polarización del espín (up o down), así como la transferencia y almacenamiento de información. Esta propiedad del electrón ha podido implementarse en la tecnología desde 1988, año en el cual, Albert Fert y Peter Gruber descubrieron un efecto en el transporte electrónico por tunelamiento entre dos películas ferromagnéticas. Este fenómeno después sería denominado magnetorresistencia gigante, en donde, el transporte de cargas depende de la dirección de

magnetización de cada película ya sea paralela o antiparalela. Posteriormente este efecto se atribuyó a la interacción espín-órbita (Ennen et al., 2016; Smit, 1951).

Si el espín se toma en cuenta como un grado de libertad agregado a la operación de un dispositivo, se tendrán como ventajas potenciales: el aumento de velocidad en el procesamiento de datos, la no-volatilidad de información, una disminución aún mayor en el consumo de energía y el incremento en la densidad de almacenamiento en aproximadamente tres órdenes de magnitud (D. Awschalom, 2007).

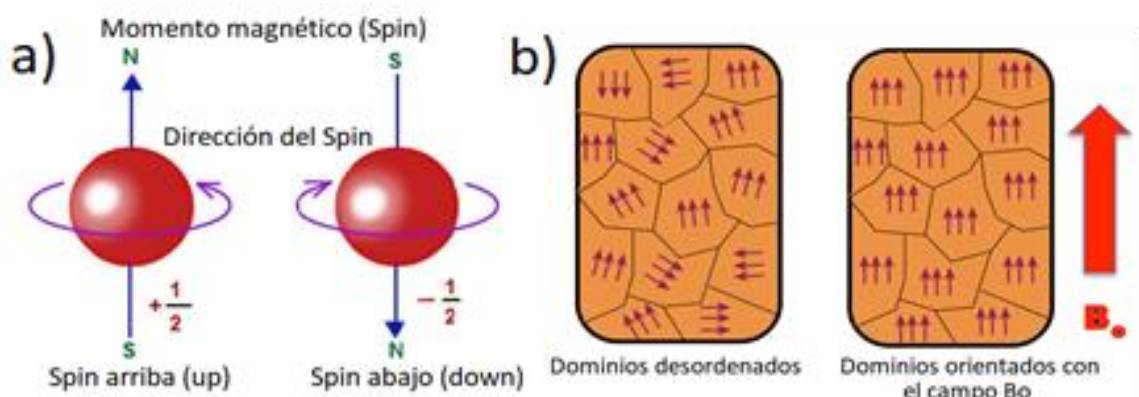
Esto se ve con el desarrollo de los primeros dispositivos espintrónicos, como lo son, dispositivos de almacenamiento que funcionan a partir de semiconductores llamados de estado sólido (Hirohata et al., 2020) o en la creación de las primeras computadoras cuánticas (Steffen & Divincenzo, 2011).

Los principales desafíos teóricos y experimentales para que la espintrónica pueda ser tecnológicamente competitiva incluyen la optimización del tiempo de vida del espín, el aseguramiento de la coherencia de espín en los materiales, el transporte de cargas con espín polarizado y la manipulación del electrón y espín en tiempos suficientemente cortos (del orden de nanosegundos). Todo esto, en dispositivos que puedan operar a temperatura ambiente.

### **1.1.3 Ferromagnetismo**

El espín, o momento angular intrínseco de los electrones, puede alinearse a lo largo de una dirección determinada para generar una polarización magnética [Figura 2 a)]. En algunos semiconductores dopados con impurezas magnéticas, se presenta un ordenamiento magnético, si se aplica un campo magnético externo.

Si se ordenan de forma paralela al campo aplicado como se muestra en la Figura 2 b) y se mantiene tal ordenamiento al quitar el campo externo, se dice que el material es ferromagnético. Dicho fenómeno depende de la estructura cristalina del material y ocurre hasta cierta temperatura máxima conocida como Temperatura de Curie, que es característica de cada material.

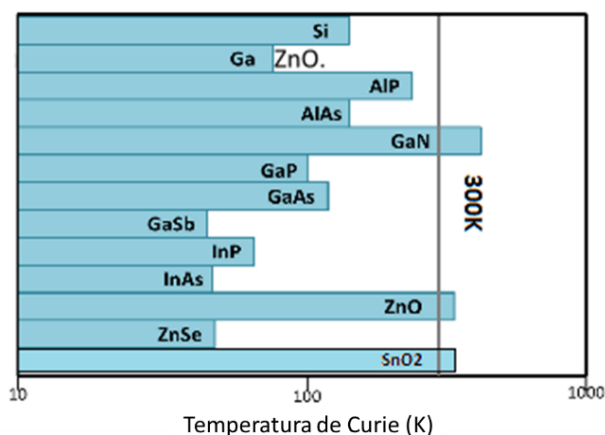


**Figura 2.** a) Esquema de espín y momento magnético de los electrones, b) muestra el ordenamiento de los dipolos magnéticos con el campo magnético externo.

En general la incorporación de impurezas y la forma en que se sintetiza el semiconductor suele generar defectos en la estructura cristalina y morfología del material, que influyen en las propiedades magnéticas. Además, a medida que se reduce su dimensión, el orden magnético tiende a disminuir a medida que las interacciones entre electrones y las fluctuaciones térmicas se vuelven relativamente más importantes. (P. Gambardella, 2002).

#### 1.1.4 Semiconductores magnéticos diluidos (SMD)

Los SMD son semiconductores impurificados con un elemento magnético en concentraciones inferiores al 5 % atómico. La mayoría de ellos presentan una temperatura de Curie (temperatura por encima de la cual el ferromagnetismo desaparece) muy baja, lo que limita sus aplicaciones. Fue hasta el año 2000 cuando Dietl et al. (2000), reportaron que la temperatura de Curie puede ser incrementada hasta 300 K en SMD basados en ZnO y GaN. En la Figura 3 se muestra este resultado, incluyendo la temperatura de Curie calculada para el SnO<sub>2</sub> (Fitzgerald et al., 2004) y otros semiconductores impurificados con Mn.



**Figura 3.** Valores de la temperatura de Curie calculado para varios semiconductores conteniendo 5 % de Mn. (Dietl et al. 2000).

Los mecanismos que generan el ferromagnetismo en los SMD todavía no se entienden bien. C. Zener, (1951), propusieron por primera vez una teoría en la que el ferromagnetismo es promovido por la interacción de intercambio entre los portadores de carga y los iones magnéticos localizados. La teoría propone que el intercambio (exchange) directo entre los iones magnéticos no origina ferromagnetismo, sino que este es generado por un intercambio indirecto (superexchange) mediado por los portadores de carga del semiconductor. Específicamente se propone que las características del SMD son inducidas por la interacción de intercambio entre los electrones de las impurezas magnéticas, en estados localizados en la capa d y los portadores de carga deslocalizados del semiconductor, en orbitales s o p.

Recientemente se han realizado una gran cantidad de esfuerzos teóricos para explicar las propiedades magnéticas observadas experimentalmente, con base en los mecanismos detallados de intercambio. Se han desarrollado modelos basados en la teoría del campo medio, cálculo de primeros principios, etc., aunque cada uno de ellos tiene sus propias limitaciones. Se ha considerado, además, que los defectos puntuales y los efectos que generan en la red cristalina semiconductor al doparla con impurezas magnéticas, contribuye al ferromagnetismo en los SMD. (Hong et al., 2005; C. wen Zhang et al., 2009).

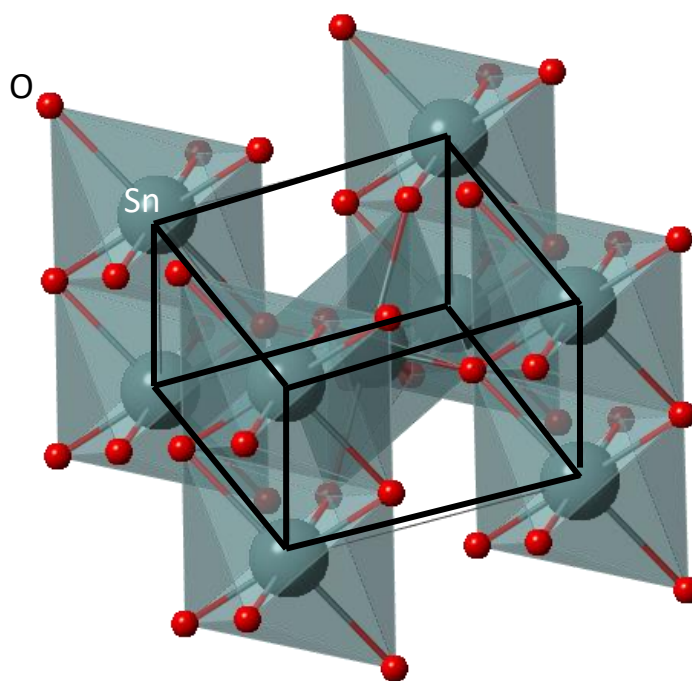
Por último, el desarrollo de dispositivos espintrónicos semiconductores ha venido avanzando a lo largo del tiempo de una manera similar a como lo ha hecho la espintrónica en metales y gases bidimensionales de electrones, y ha logrado un éxito notable en la última década (D. Awschalom, 2007). Sin duda la medición de tiempos de coherencia de espín a altas temperaturas en semiconductores no magnéticos, que resulta ser tres órdenes de magnitud mayores a los tiempos observados en materiales metálicos no magnéticos, ha sido la antesala para demostrar la alta eficiencia en el transporte coherente de espín en estos materiales. El rápido progreso en los descubrimientos de las propiedades de polarización de espín que presentan los semiconductores a temperatura ambiente, sugiere que la fabricación y comercialización de dispositivos basados en semiconductores espintrónicos será muy pronto una realidad.

## **1.2 Antecedentes**

### **1.2.1 Óxido de estaño SnO<sub>2</sub>.**

El óxido de estaño SnO<sub>2</sub> es un semiconductor con una banda prohibida ancha, de aproximadamente 3.6 eV. Las propiedades físicas que presenta son el motivo por el cual ha generado un gran interés en su estudio para diversas aplicaciones. Así, el SnO<sub>2</sub> posee una estructura cristalina tipo *rutilo* y una celda

unitaria tetragonal con parámetros  $a = b = 4.73 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.18 \text{ \AA}$ , compuesta por octaedros a lo largo de toda la red cristalina, con un átomo de estaño en el centro y 6 oxígenos rodeándolo (Figura 4) (Mosquera, 2008). Además, posee una baja resistividad eléctrica de  $10^{-3}$  a  $10^{-2} \Omega \cdot \text{cm}$ , y en forma de película delgada, presenta una transparencia a la luz visible de alrededor del 80%, debido a su banda prohibida ancha. Además, su estabilidad química y térmica es mayor a la de otros semiconductores como el óxido de zinc, y tiene una concentración de portadores de carga de  $10^{19}$  a  $10^{20} \text{ cm}^{-3}$ , además de una alta movilidad electrónica de  $\sim 250 \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ , (Arreguín et al., 2011). El  $\text{SnO}_2$ , también presenta una conductividad nativa tipo n, sin embargo, esta puede cambiar al introducir impurezas aceptoras que generan distintos tipos de defectos en el semiconductor.



**Figura 4.** Esquema de red cristalina del  $\text{SnO}_2$  modelada en programa VESTA, con celda unitaria remarcada en color negro.

Actualmente el  $\text{SnO}_2$  ha sido propuesto para la fabricación de sensores de gas (Batzill, 2006), celdas solares (Tennakone K. et al., 2001), baterías de Li (Chen et al., 2013), dispositivos opto-electrónicos (J. S. Lee et al., 2004) y catalizadores (Zampiceni et al., 2002). Como se ha dicho este semiconductor tiene importancia en el campo de la espintrónica dadas sus propiedades ferromagnéticas a temperatura ambiente.

### 1.2.2 Nanoestructuras de SnO<sub>2</sub> como SMD

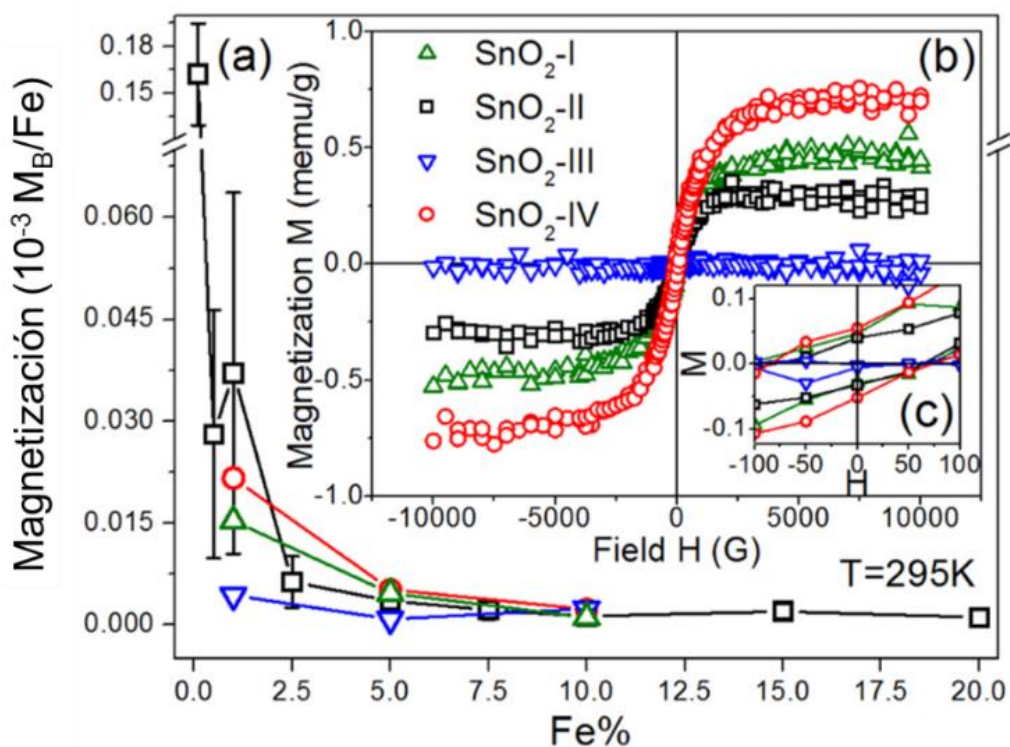
Las propiedades magnéticas de los SMD pueden ser utilizadas en la espintrónica para fabricar dispositivos como transistores de espín polarizado (espín-FET) (Datta & Das, 1990), válvulas de espín (A. Kumar & Lodder, 2000), dispositivos con magnetorresistencia gigante (Chau et al., 2007), computadoras cuánticas, entre otros. A partir de la publicación de Diettel et al. (2000), en la que se predijo ferromagnetismo a temperaturas de Curie (TC) mayores a la temperatura ambiente en ZnO:Mn y en GaN:Mn, se ha comprobado tal propiedad en forma experimental, aún con otro tipo de semiconductores e impurezas.

Recientemente se manifiesta un gran interés en la reducción del tamaño de los SMD, desde películas delgadas hasta nanoestructuras tales como nano varillas, nano hilos y nano partículas. Esto se debe a que se requieren dispositivos cada vez más pequeños, según la ley de Moore, que pueden potenciar el campo de la espintrónica (Sundaresan et al., 2006). Así en la literatura se reporta que los óxidos no magnéticos como el SnO<sub>2</sub>, entre otros, presentan ferromagnetismo a temperatura ambiente al ser sintetizados en forma de nanopartículas, en contraste con lo observado en el material en bulto que presenta diamagnetismo. Algunos autores como Hong et al. (2005), proponen que esto se debe al rol que juegan los defectos intrínsecos de estas estructuras, en particular consideran que hay un superintercambio (superexchange) de los espines desapareados en el compuesto, mediado por vacancias de oxígeno Vo presentes en la superficie. Esto coincide con otros autores que además concluyen que la forma y las condiciones en que se sintetizan las nanoestructuras, influyen directamente en el origen del ferromagnetismo (Hong et al., 2005; Khan et al., 2012; Wang et al., 2010).

El SnO<sub>2</sub> ha sido dopado con distintas impurezas magnéticas en bajas concentraciones como el **Mn** (Herrera et al., 2013), **Cr** (L. Zhang et al., 2010), **Fe** (Alanko et al., 2012), entre otros. Los resultados experimentales de algunos de estos autores han mostrado que al incorporar las impurezas de la forma Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> con fracciones molares X entre 0.01 y 0.08 % para el Fe y menor a 0.02 para el Cr aumentan las Vo y defectos puntuales en la red cristalina, lo cual propicia un aumento en las propiedades ferromagnéticas.

La Figura 5 muestra valores típicos de la magnetización generada para diferentes concentraciones de Fe en SnO<sub>2</sub>, sin embargo, al dopar la red en concentraciones mayores al 8 % da como resultado la disminución en el orden magnético hasta el punto en el que el ferromagnetismo desaparece. En contraste, Zhang Li, et al. (2010), han propuesto que el intercambio magnético en el SnO<sub>2</sub>:Cr no es mediado por Vo de superficie, ya que han encontrado que al doparse se generan una mayor cantidad de Vo en el bulto del SMD. Describen además la aparición del ferromagnetismo considerando la teoría de acoplamiento de polarones

magnéticos (BMP). Un polarón magnético es una cuasipartícula que se forma, en la red cristalina, por un portador de carga, normalmente un electrón, que es capturado por una vacancia de oxígeno ( $\text{Vo}'$ ). Esta combinación forma una cuasipartícula que tiene un campo de interacción mayor al electrón solo, tal que puede generar un intercambio magnético con los momentos magnéticos localizados de varias impurezas cercanas, dando lugar así, a un ordenamiento ferromagnético a gran escala (ver anexo A).



**Figura 5.** a) Variación del momento magnético respecto a la concentración de Fe, b) curva de magnetización contra campo inducido para distintos métodos de crecimiento de  $\text{SnO}_2$ , c) magnetización remanente y coercitividad de las muestras (Alanko et al., 2012).

En cualquier caso, en este modelo se enfatiza el papel que juegan los defectos como generadores del ferromagnetismo. Es decir, el ferromagnetismo no solo depende de los niveles energéticos de las vacancias, sino también está asociado con la estructura electrónica y la densidad de estados de la matriz semiconductor (Wang et al., 2010). Desafortunadamente, hasta el día de hoy no hay un mecanismo definitivo que explique completamente el origen del ferromagnetismo, ya que los datos experimentales aún tienen una baja reproducibilidad y no han sido descritos completamente por modelos teóricos que involucran doble o múltiple interacción de intercambio magnético. Por esta razón resulta importante investigar el origen del ferromagnetismo en micro y nanoestructuras de SDM, diseñando métodos experimentales que permitan controlar sus defectos intrínsecos y extrínsecos.

## 1.3 Hipótesis

Los defectos puntuales intrínsecos y extrínsecos en nanoestructuras a base de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> dopado con Cr y Fe participan en la generación de ferromagnetismo de dicho semiconductor.

## 1.4 Objetivos

### 1.4.1 Objetivo general

Determinar el papel que juegan los defectos puntuales intrínsecos y extrínsecos presentes en semiconductores magnéticos diluidos (SMD) fabricados a base de nanohilos de SnO<sub>2</sub> sin dopar y SnO<sub>2</sub> dopado con Cr y Fe en la generación de ferromagnetismo, a temperatura ambiente.

### 1.4.2 Objetivos específicos

- \* Sintetizar SDM en forma de nanohilos a base de SnO<sub>2</sub> sin dopar y de SnO<sub>2</sub> dopado con Cr y Fe en concentraciones inferiores al 2 % atómico por la técnica de evaporación térmica (*Thermal evaporation* (TE), por sus siglas en inglés).
- \* Identificar la morfología de las nanoestructuras sintetizadas mediante microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy* (SEM), por sus siglas en inglés) y microscopía electrónica de transmisión (*Transmission Electron Microscopy* (TEM), por sus siglas en inglés).
- \* Determinar la estructura cristalina y modos de vibración de la red en los SMD usando las técnicas de difracción de rayos X (*X Ray Diffraction* (DRX), por sus siglas en inglés) y espectroscopía Raman.
- \* Determinar el estado químico y la concentración de las impurezas de Cr y Fe con estudios de espectroscopía de energías dispersadas (*Dispersed Energy Spectroscopy* (EDS), por sus siglas en inglés), espectroscopía de electrones foto-emitidos (*X Ray Photoelectron Spectroscopy* (XPS), por sus siglas en inglés) y espectroscopía Auger.



\* Identificar los defectos puntuales en el SnO<sub>2</sub> puro y dopado con Cr y Fe a temperatura ambiente a través de medidas de catodoluminiscencia (CL) y resonancia paramagnética de electrones (*Electron Paramagnetic Resonance* (EPR), por sus siglas en inglés).

\* Determinar las propiedades magnéticas de los SMD en forma de nanohilos mediante un magnetómetro de muestra vibrante (*Vibrant Sample Magnetometer* (PPMS-VSM), por sus siglas en inglés).

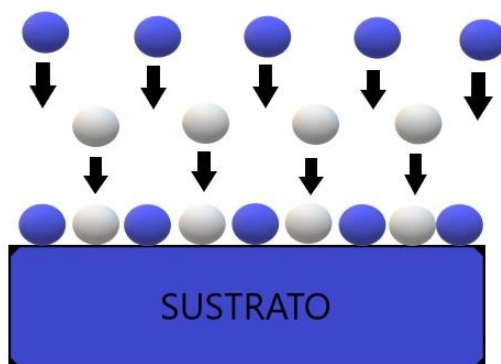
## Capítulo 2. Metodología

---

### 2.1 Síntesis

#### 2.1.1 Evaporación Térmica (TE)

En este trabajo hemos utilizado la técnica de evaporación térmica, para el crecimiento de nanohilos de  $\text{SnO}_2$ , ya que es una técnica que no incorpora contaminantes. En esta técnica se transfieren los elementos que componen los materiales sólidos una vez que son evaporados y condensados en un sustrato, en el que recrystalizan. En esta técnica los materiales sólidos una vez evaporados, mediante calentamiento, son transportados mediante un gas de arrastre a una región fría del sistema para generar una cristalización. La presión del sistema de síntesis por TE es un parámetro importante a controlar durante la síntesis, ya que si esta decrece se reducirá también la temperatura de evaporación del sólido (esta técnica requiere condiciones de vacío, con presiones entre 500 y 100 mTorr). En la Figura 6 se muestra un esquema del mecanismo de crecimiento por esta técnica.

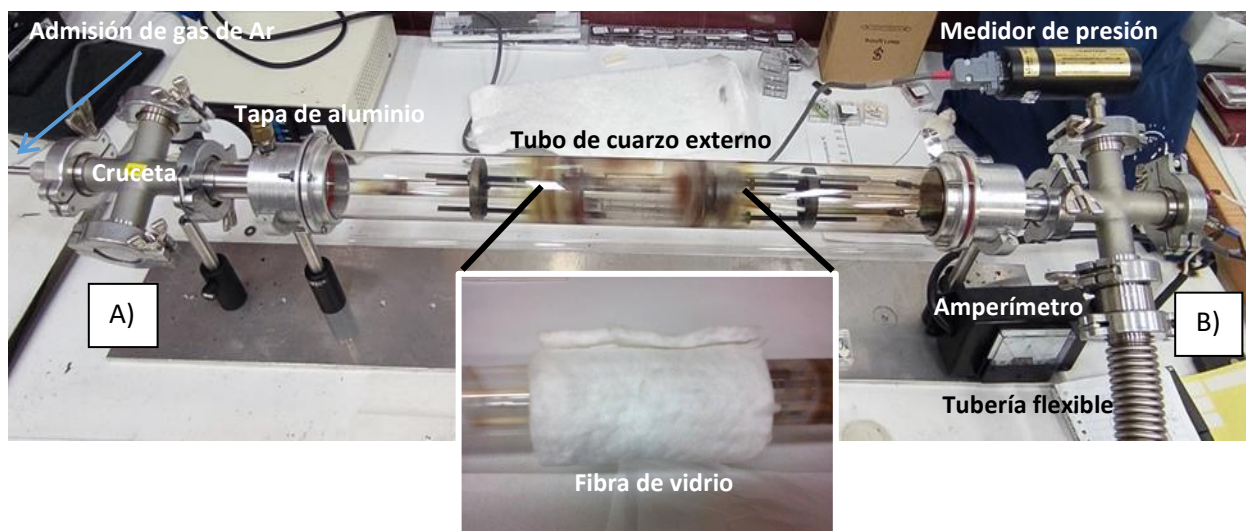


**Figura 6.** Esquema de crecimiento de nanoestructuras por condensación en TE, en él se ilustra cómo las partículas condensadas del gas precursor se depositan de forma ordenada sobre el sustrato. El color de las esferas representa diferentes materiales fuente.

Como se ha dicho, esta técnica requiere primeramente evaporar el material fuente mediante calentamiento, para posteriormente transportarlo a un sustrato mediante un gas de arrastre inerte, como Argón (Ar), o bien hacerlo únicamente por difusión de masa.

### 2.1.2 Descripción del sistema de TE

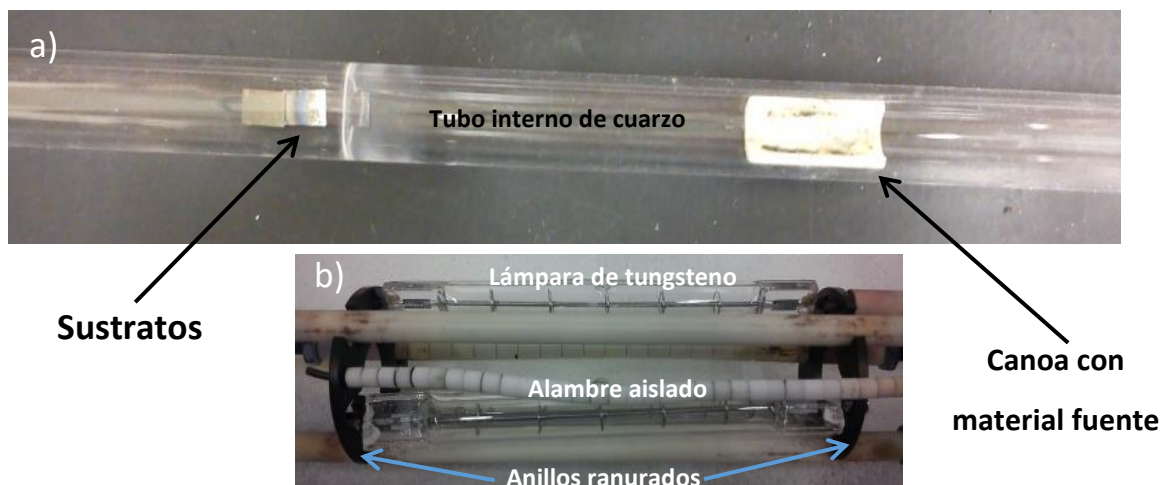
La Figura 7 muestra una imagen del sistema construido y utilizado para el crecimiento de nanoestructuras de  $\text{SnO}_2$  por TE. Este sistema está compuesto en su exterior por un tubo de cuarzo de 50 mm de diámetro y dos tapaderas fabricadas en aluminio con terminaciones tipo *kwick flange NW25*, unidas al tubo mediante sellos de silicón tipo O-ring. La tapa de aluminio derecha contiene un pasamuros eléctrico comercial, una tubería flexible de acero inoxidable conectada a la vez a una bomba mecánica usada para hacer vacío en el sistema, y un medidor de presión (marca *mkf de convección con terminal-kf25*); todo adaptado a una cruceta [Figura 7 B)]. Unida a la tapa izquierda del sistema [Figura 7 A)], se usó nuevamente una cruceta para adaptar un manipulador horizontal equipado con un termopar tipo K y un tubo de acero inoxidable que permitió la admisión controlada de un gas de arrastre al sistema de crecimiento mediante una válvula de aguja marca *Swagelok S series*. Todas las uniones del sistema fueron tipo kwik-flange (marca MDC, NW25).



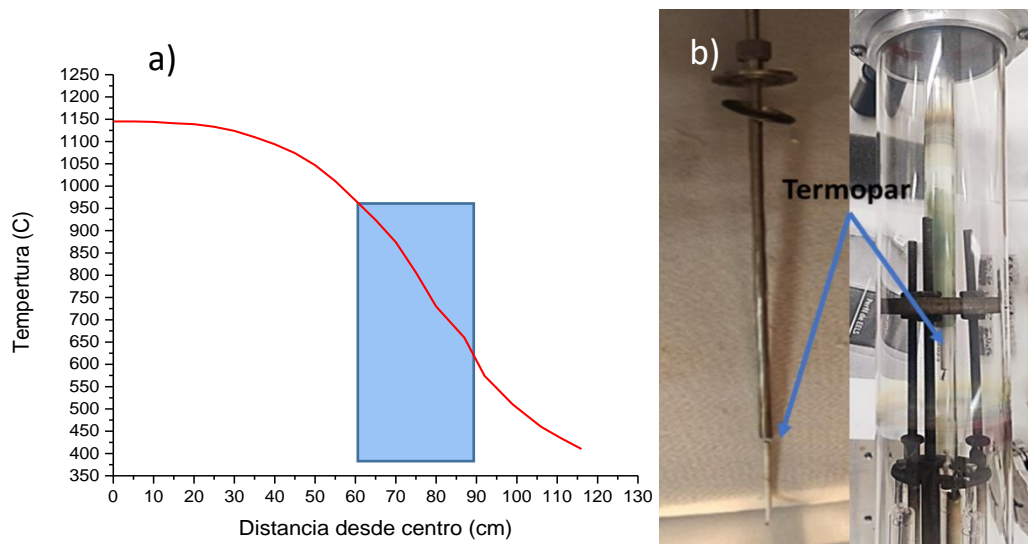
**Figura 7.** Imagen del sistema de TE construido y usado en esta tesis. A) en el extremo izquierdo se muestra el tubo de admisión para el gas de arrastre, B) en el extremo derecho, las conexiones eléctricas, la tubería de evacuación y el medidor de presión, en el recuadro C) se muestra la fibra de vidrio usada para aislar térmicamente la zona de evaporación.

El interior de sistema (Figura 8) contiene una estructura de acero inoxidable construida para conectar tres lámparas de cuarzo, con filamento de tungsteno y gas halógeno, conectadas mediante dos anillos ranurados de acero inoxidable [Figura 8 b)], y un tubo interno de cuarzo de 13 mm [Figura 8 a)]. Las lámparas se colocaron en paralelo rodeando la región central del tubo interno de cuarzo, y los anillos se conectaron a dos alambres de acero aislados eléctricamente por tubos de alúmina [Figura 8 b)]. Dentro del tubo de cuarzo interno se colocó una canoa de alúmina la cual contiene el sólido a evaporar, en forma

de polvo, además de sustratos monocristalinos de Si (100) colocados en diferentes posiciones a lo largo del tubo para permitir el depósito del vapor a diferentes temperaturas [Figura 8 a)]. Para las síntesis de las muestras estudiadas en esta tesis se evaporó polvo de SnO<sub>2</sub>, (Alfa Aesar, 99.99 %) y, como elementos dopantes, óxido de Cr (VI), (Sigma Aldrich, 99.99 %), cloruro de Fe (III) hexahidratado, (Sigma Aldrich, 99.99%) y acetato de Fe, (Sigma Aldrich 99.99%).



**Figura 8.** a) Tubo interno del sistema con sustratos y canoa, b) arreglo de lámparas.



**Figura 9.** a) Curva de calibración para temperaturas de depósito, en la zona azul se muestra el rango de temperatura en el que crecieron las nanoestructuras reportadas en esta tesis, b) se muestra el termopar utilizado para medir la curva.

Sobre el tubo externo, en la región en donde se encuentran las lámparas se coloca una tela de fibra de vidrio como aislante térmico [Figura 7], el termopar en la Figura 9 b) sirvió para medir las temperaturas de depósito [Figura 9 a)], de las nanoestructuras sobre los sustratos.

### 2.1.3 Síntesis de nanohilos de SnO<sub>2</sub> y Sn<sub>1-x</sub>O<sub>2</sub>:X con X= Cr, Fe

El sistema descrito anteriormente operó a una presión de alrededor ~150 mTorr y se usó como gas de arrastre Ar (Infra, UAP 99 % industrial). El flujo de gas se controló mediante una válvula de aguja, y fue medido por un flujómetro de masas (Omega type FMA-A2302). Los sustratos de Si (100) fueron colocados a lo largo del tubo interno [Figura 8 a)] para obtener depósitos de SnO<sub>2</sub> a diferentes temperaturas, las cuales fueron medidas con un termopar tipo K adaptado al sistema. La Tabla 1 muestra las condiciones usadas en el sistema de crecimiento para la síntesis de las muestras de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>:Cr,Fe.

**Tabla 1.** Condiciones de crecimiento para las muestras estudiadas en esta tesis.

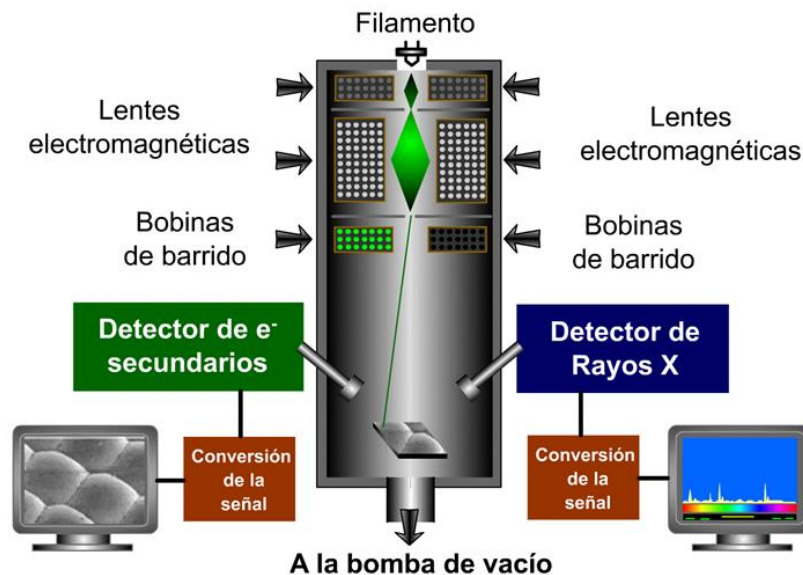
Muestra	Temperatura (°C)	Flujo de arrastre (sccm)	Presión de vac. (mTorr)	Precursor
1	620	20	150 mTorr	SnO <sub>2</sub>
2	620	20	150 mTorr	SnO <sub>2</sub> y CrO <sub>3</sub> (por separado)
3	620	10	130 mTorr	SnO <sub>2</sub> + CrO <sub>3</sub> (mezcla)
4	830	10	130 mTorr	SnO <sub>2</sub> + FeCl <sub>3</sub>
5	750	10	130 mTorr	SnO <sub>2</sub> , + FeCl <sub>3</sub> , + Fe(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>

En la muestra 1 se obtuvieron estructuras de SnO<sub>2</sub> mayoritariamente formadas por nanohilos a temperaturas de alrededor de 620 °C aplicando una corriente a las lámparas de W de 14 a 14.5 Amp, y un flujo de Ar entre 10 y 20 sccm durante 4.5 hrs. Las muestras con Cr fueron crecidas en condiciones muy similares a la muestra 1 solo agregando un precursor de CrO<sub>3</sub> como dopante, primeramente por separado (muestra 2), y posteriormente para la muestra 3 mezclando el precursor de SnO<sub>2</sub> y el óxido de Cr en una proporción 1:1. Finalmente, las muestras con Fe fueron crecidas bajo los mismos parámetros, pero utilizando primeramente acetato de hierro [Fe(C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>O<sub>2</sub>)<sub>3</sub>], el cual no se incorporó en la red del SnO<sub>2</sub> como impureza sustitucional, por lo que se decidió cambiar a un precursor de cloruro de Fe para la muestra 4, resultando en una impurificación de la red con una baja concentración [ver tabla 4 (muestra 3)]. Como consecuencia, se optó por hacer una mezcla de los 2 precursores en la misma proporción para probar si de esta manera se mejoraba la incorporación de Fe en los nanohilos (muestra 5).

## 2.2 Técnicas Experimentales

### 2.2.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

La técnica de SEM se basa en aprovechar las distintas señales que emite una muestra al ser irradiada con un haz de electrones. La Figura 10 muestra un esquema de las componentes básicas de un microscopio SEM que pueden variar según el modelo y marca del microscopio.

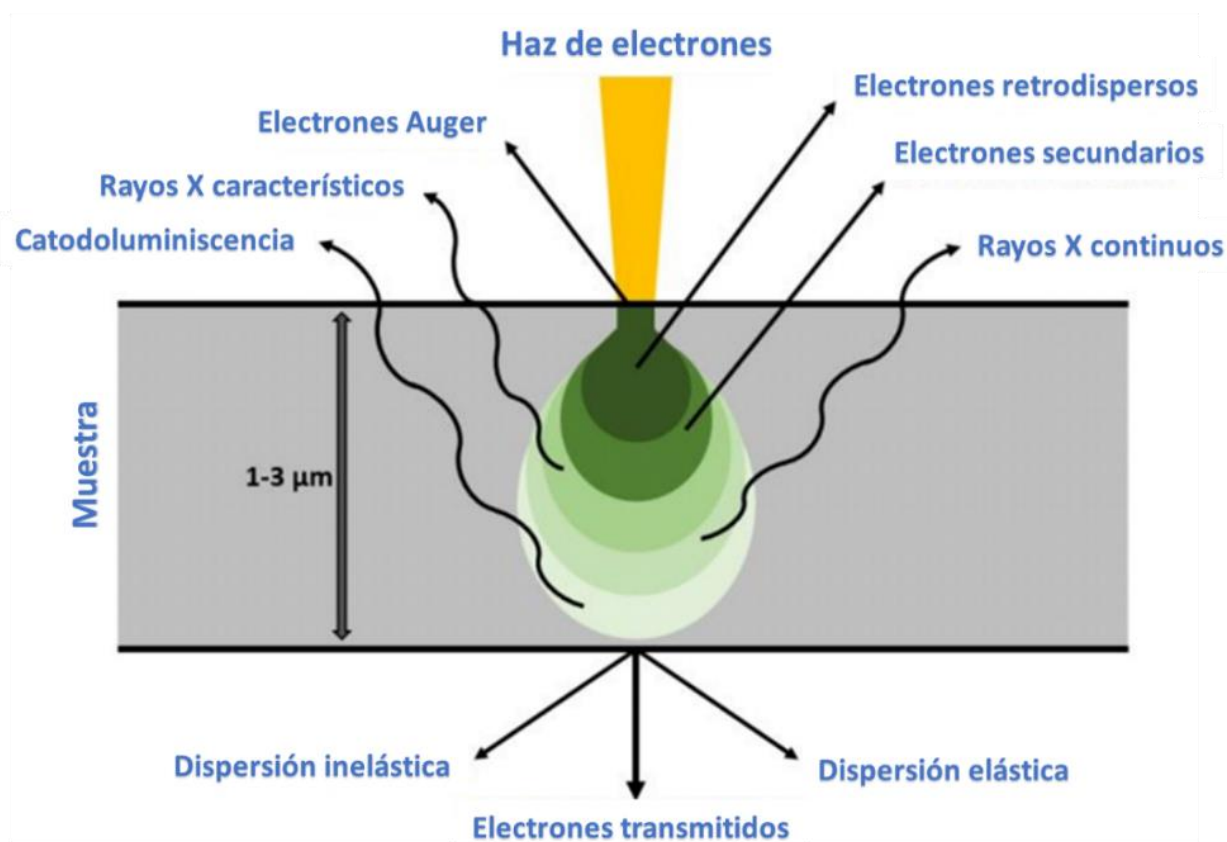


**Figura 10.** Esquema típico de los componentes de un microscopio SEM.

Las señales que se pueden obtener durante el proceso de irradiación con el haz de electrones se muestran en la Figura 11. Los electrones secundarios y retrodispersados son producidos por las colisiones inelásticas y elásticas de los electrones del haz con la muestra, respectivamente. Los electrones secundarios poseen energías de algunas decenas de eV, por lo que pueden ser colectados por un campo eléctrico generado por el detector de electrones secundarios. Esta señal permite obtener las imágenes de topografía de la muestra en estudio al desplegar en un monitor los cambios en la intensidad de los electrones secundarios colectados.

La señal de electrones inelásticos al ser detectada por un dispositivo, típicamente un transistor de emisión de campo, que permite obtener información de la dureza del material sólido. La señal de Rayos X se origina por transiciones electrónicas entre los orbitales atómicos de la muestra. La energía de los Rayos X emitidos es característica de cada elemento contenido en la muestra, por lo que permite determinar su composición

atómica e incluso adquirir mapeos de composición. La señal de CL es radiación electromagnética en el rango UV-visible-IR promovida por transiciones electrónicas entre las bandas de energía de un sólido cristalino. Esta señal al ser representada en un espectro de emisión permite determinar además las transiciones entre las bandas de conducción o valencia y los niveles de energía producidos por los defectos puntuales del sólido. En esta tesis, esta señal ha sido usada para identificar los defectos puntuales presentes en los nanohilos de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2:\text{Cr}$ , y  $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ .

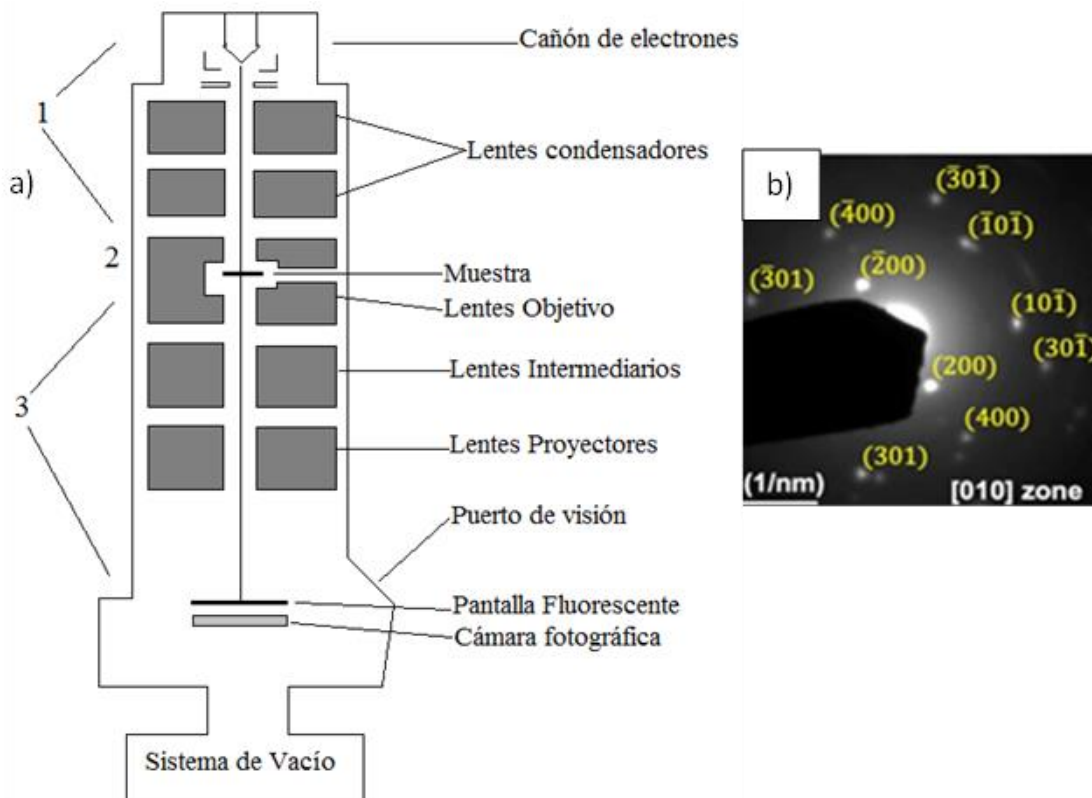


**Figura 11.** Señales provenientes de un volumen dentro de la muestra debido a la interacción de un haz de electrones con la superficie de la muestra.

Para obtener todas estas señales descritas anteriormente el SEM genera un haz de electrones primario, en el cañón de electrones, que es acelerado hasta adquirir energías de varios keV y enfocado mediante un arreglo de lentes electromagnéticas dispuestas en la columna del microscopio (Figura 10). El diámetro del haz producido típicamente es del orden de unos cuantos nanómetros, y puede alcanzar una profundidad de varias micras dentro del sólido irradiado.

### 2.2.2 Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)

El microscopio electrónico de transmisión TEM es un microscopio en el que se irradia una muestra delgada, típicamente del orden de 5-100 nm, con un haz de electrones de densidad de corriente uniforme, los cuales se encuentran en un rango de energías entre los 100 y 200 keV. De todos los electrones que son emitidos por el cañón de electrones algunos de estos son transmitidos a través de la muestra, otros dispersados y otra parte de ellos dan lugar a las interacciones que producen distintos fenómenos físicos tales como la emisión de luz, emisión de electrones Auger, y rayos X. Como sucede con el SEM, cada una de estas señales pueden ser usadas para obtener información sobre su composición, morfología, estructura electrónica y cristalina. Un TEM se divide en tres secciones: 1.- La columna del microscopio compuesta por el cañón de electrones y las lentes electromagnéticas que se encargan de enfocar el haz de electrones en la muestra. 2.- El porta-muestras con un goniómetro que permite manipular la orientación de la muestra a conveniencia. 3.- Un sistema de adquisición de imágenes compuesta al menos por 3 lentes electromagnéticas, que producen una imagen ampliada (o patrón de difracción) de la muestra (Figura 12).



**Figura 12.** a) Componentes básicos de un microscopio TEM, b) patrón de difracción de electrones típico, mostrando las familias de planos indexadas, desde un eje de zona [010].



En un TEM el uso del haz de electrones primarios da origen a imágenes llamadas de campo claro y alguno de los haces difractados da origen a imágenes de campo oscuro. Las imágenes de campo claro son las más utilizadas en la caracterización de los sólidos. Complementariamente, en este microscopio es habitual utilizar la técnica de difracción de electrones para obtener información sobre la estructura y orientación cristalina de un sólido. A diferencia de la difracción de rayos X el área requerida para la difracción de electrones es mucho menor, por lo que la difracción de electrones se considera una técnica local que permite incluso determinar los efectos cristalográficos que producen los defectos de un sólido. Teniendo en cuenta que los electrones emitidos en vacío con una energía de 50 KeV poseen una longitud de onda de tan solo 5 pm, estos podrán atravesar las separaciones interatómicas de un cristal, sin difractarse considerablemente durante trayectorias de varias micras.

Si el sólido es cristalino, los electrones serán difractados por planos atómicos dentro del material, como en el caso de los rayos-X. Por lo que es posible formar un patrón de difracción de electrones transmitidos como se muestra en la Figura 12 b), en donde cada punto representa una familia de planos difractados en la red recíproca del cristal, vista desde un eje normal al plano de visualización, conocido como eje de zona, el cual puede cambiar dependiendo de la orientación del sólido.

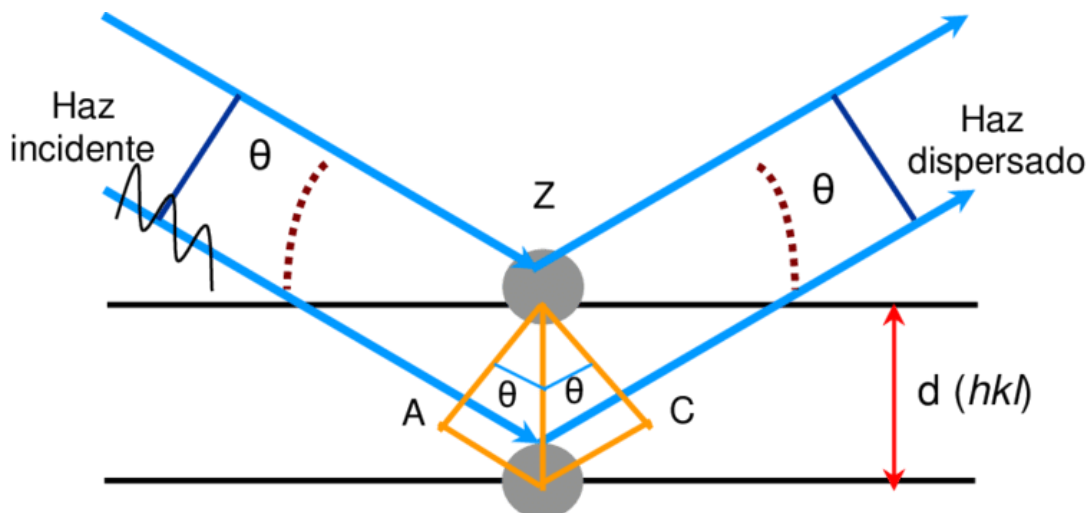
### 2.2.3 Difracción de Rayos X (DRX)

Para identificar la estructura de materiales cristalinos se utiliza comúnmente la técnica de Difracción de Rayos X. El principio de operación de la técnica se fundamenta en la interacción de una onda electromagnética en forma de rayos X con un sólido cristalino.

Dado que los rayos X poseen energías entre 3 y 8 keV, presentan una longitud de onda equivalente a las distancias interatómicas en los cristales, las cuales están comprendidas entre 0.15 - 0.4 nm. Cuando un haz de rayos X incide en un par de planos cristalinos paralelos como los que muestra la Figura 13, se producirá un haz reflejado con intensidad máxima cuando mantenga invariante su fase. Esta condición de difracción se puede describir mediante la Ley de Bragg:

$$2 d \sin\theta = n\lambda. \quad (1)$$

donde **d** es la distancia entre planos de la red cristalina, **θ** es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión, **n** es un número entero y **λ** es la longitud de onda de los rayos X.

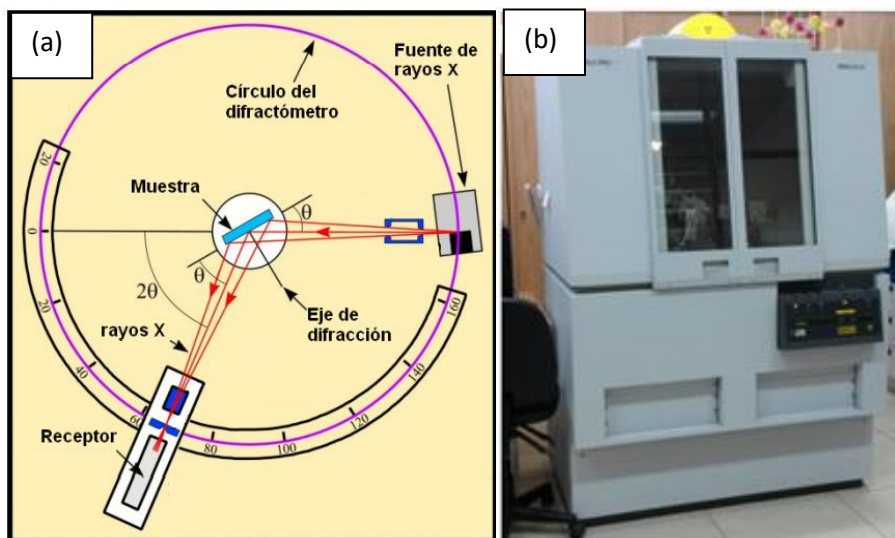


**Figura 13.** Esquema que representa la ley de Bragg.

El proceso de difracción se describe en términos de los rayos que inciden sobre un conjunto de planos del cristal, con un ángulo  $\theta$  entre el plano y estos haces incidentes, difractándolos a un ángulo  $2\theta$ . Si en la interacción cristal radiación se produce un máximo de difracción, se debe a que la radiación incidente se ha reflejado por una familia de planos cristalinos espaciados a una distancia  $d$ . Esta es la distancia entre planos cristalinos y se identifica a través de los índices de Miller ( $h, k, l$ ) que son determinados por el tipo de la celda unitaria correspondiente a cada cristal.

El equipo de difracción de rayos X cuenta con un goniómetro, este es un mecanismo ensamblado por un porta muestras, un detector y un sistema de rotación. La distancia entre el punto focal del rayo X a la muestra es la misma que la de la muestra al detector. Al mover angularmente el porta muestras y el detector en una relación 1:2, el haz difractado estará enfocado en un círculo de radio constante en el cual el detector también se mueve. Para el goniómetro el tubo de rayos X es estacionario, por lo que al mover la muestra un ángulo  $\theta$  el detector simultáneamente es rotado  $2\theta$ .

El punto focal de un tubo de rayo X estándar es alrededor de 10 mm de largo y 1 mm de ancho, y dada una potencia de los rayos X de 2000 W, resulta en una potencia de carga de  $200 \text{ W/mm}^2$ . Para un tubo de rayos X de Cu la potencia de carga es  $463 \text{ W/mm}^2$ . Esta potencia se debe a que posee un largo y fino tubo de enfoque con un objetivo de 12 mm de largo y 0.4 mm de ancho. Las líneas de radiación X de dicho tubo son la  $\text{CuK}\alpha_1$  y la  $\text{CuK}\alpha$ , y sus longitudes de onda son 0.154056 y 0.154439 nm, respectivamente.



**Figura 14.** a) Esquema de un sistema de difracción (Maximov Gajardo, 2008), b) difractor utilizado en esta tesis.

Los espectros de difracción de materiales tanto orgánicos como inorgánicos están almacenados en una base de datos llamada ICDD (por sus siglas en inglés *International Center Diffraction Data*), o más conocido como Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). Para los análisis de difracción de rayos X en este trabajo de tesis se usó un difractor de rayos x Phillips X'pert x-ray [Figura 14 b)] con una fuente de excitación de  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda=0.154$  nm).

#### 2.2.4 Espectroscopía Raman

La espectroscopía Raman es una técnica que proporciona información química y estructural de casi cualquier material. La espectroscopía Raman se basa en la dispersión inelástica de luz monocromática, cambiando la frecuencia de los fotones provenientes de un láser al interactuar con la muestra. Es decir, el efecto Raman ocurre cuando los fotones provenientes de un láser son absorbidos por la superficie de la muestra y reemitidos con una frecuencia ligeramente modificada en comparación con la original. El uso de esta técnica se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesidad de algún tipo de preparación especial; además es una técnica no destructiva.

En la figura 15 podemos observar un equipo de medición típico de espectroscopía Raman. En nuestro trabajo el equipo utilizado para adquirir espectros Raman de las muestras fue un Dimension-P2 Lambda<sup>5</sup> equipado con un láser de 532 nm de neodimio (NDYAC). Las medidas se hicieron a una temperatura de 300 K.

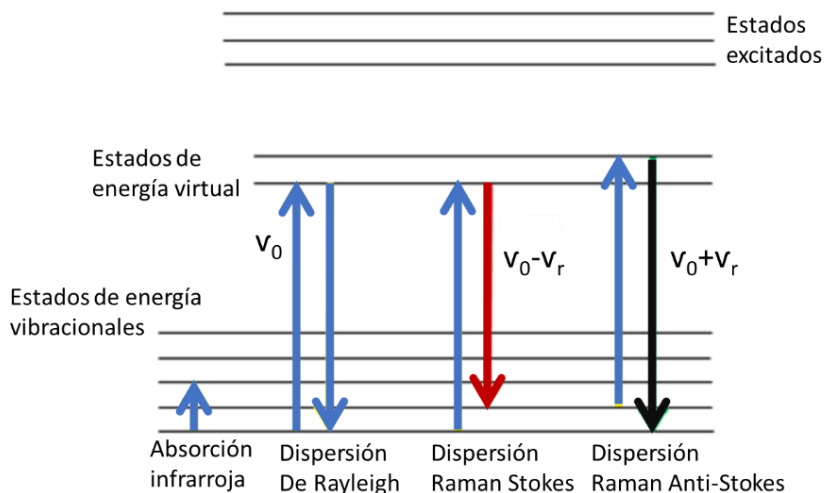


**Figura 15.** Sistema de espectroscopía Raman.

Como se ha dicho, esta técnica parte de hacer incidir un haz de luz monocromática con una frecuencia  $\nu_0$  sobre la superficie de la muestra cuyas características moleculares o cristalinas se desean determinar, a través del análisis de la luz dispersada por dicha muestra. La mayor parte de la luz dispersada presenta la misma frecuencia inicial y se le conoce como dispersión de Rayleigh (flecha azul en Figura 16) y no aporta información en la composición de la muestra. Mientras que una fracción muy pequeña de la luz dispersada presenta un cambio en la frecuencia  $\nu_0$ , se le conoce como dispersión Raman (flechas roja y negra de la Figura 16), que sí aporta información característica de la naturaleza química y estado físico de la muestra. Las variaciones de frecuencia son equivalentes a variaciones de energía por la relación  $E = h\nu$  dado que los átomos enlazados químicamente al formar moléculas o redes cristalinas están sometidos a constantes movimientos vibracionales y rotacionales. Estas vibraciones tienen frecuencias  $\nu_r$  que dependen de la masa de las partículas que intervienen, así como del comportamiento dinámico de los enlaces existentes. A cada movimiento vibracional y rotacional de las especies atómicas en la muestra le corresponderá un valor característico de energía.

La dispersión de los fotones se puede interpretar considerando que el fotón incidente lleva a los átomos en la red de un cristal momentáneamente a un nivel de energía vibracional (o rotacional) superior no permitido (estado de energía virtual) el cual trasciende rápidamente para pasar a otro nivel de energía permitido, emitiendo así un fotón, la frecuencia del fotón liberado dependerá del “salto” energético realizado por los átomos. Si el fotón dispersado tiene una frecuencia menor (flecha roja en Figura 16) a la incidente ( $\nu_0 - \nu_r$ ), entonces se produce una transferencia de energía del fotón al átomo, dado que el átomo vuelve a un estado permitido mayor al que tenía inicialmente, produciendo dispersión Raman

Stokes. En caso contrario, si el fotón dispersado tiene una frecuencia mayor a la incidente ( $\nu_0 + \nu_r$ ) (flecha negra en Figura 16), entonces se producirá una transferencia de energía del átomo al fotón y se denomina dispersión Raman anti-Stokes.



**Figura 16.** Esquema de las interacciones fotónicas en la espectroscopía Raman.

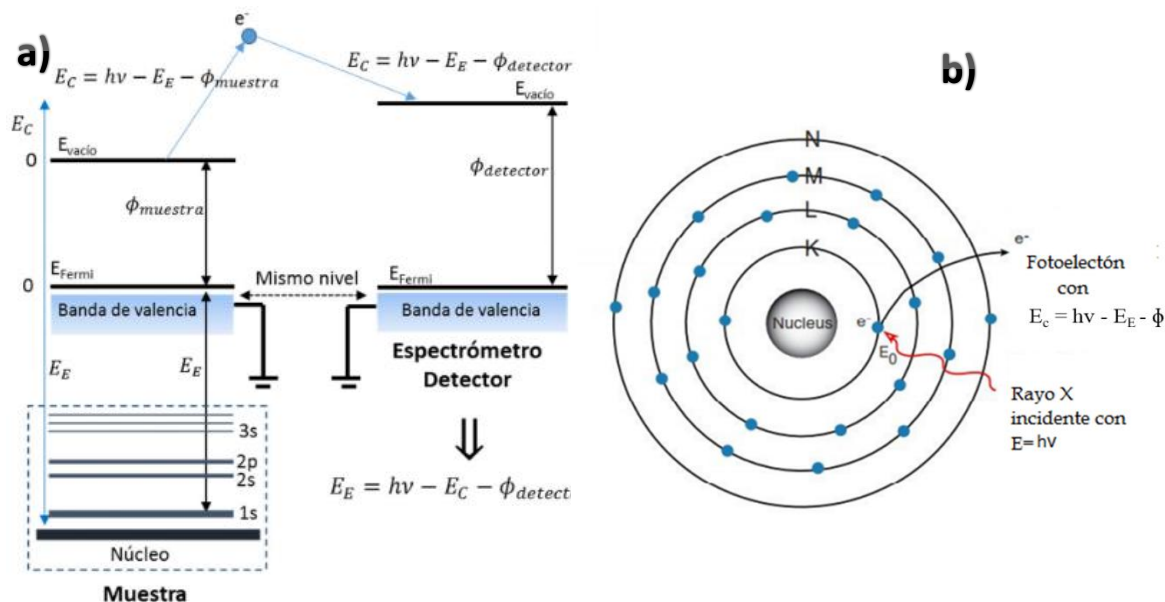
Cada material posee un conjunto de frecuencias características de su estructura poliatómica y de la naturaleza de sus enlaces químicos. Cabe mencionar que según la ley de distribución de energías de Maxwell-Boltzman el 99% de los átomos se encuentra en su estado vibracional de menor energía y, por lo tanto, la probabilidad de que ocurran transferencias de energía que den lugar a dispersiones de Raman-Stokes es mucho mayor que al caso de dispersión Raman-anti-Stokes. Por esto solo suele medirse la parte correspondiente al efecto Raman-Stokes.

La alta sensibilidad de esta técnica para identificar las especies atómicas de un sólido se aprovecha para estudiar efectos en su estructura cristalina responsables de posibles desplazamientos o variaciones de las energías correspondientes a sus modos de vibración, tal como tensión mecánica.

### 2.2.5 Espectroscopía de electrones foto-emitidos por Rayos (XPS)

En esta técnica se hacen incidir fotones de alta energía (rayos X) sobre un sólido, los cuales poseen energías de varios keV, para interactuar con los electrones de las capas más profundas del sólido y generar electrones foto-emitidos. Estos electrones pasan por un analizador que mide su energía cinética, la cual es

característica de cada elemento químico, por lo que el conjunto de electrones foto-emitidos provenientes de una muestra aportará información específica del estado químico de los elementos presentes en la superficie de la muestra, además de su concentración.

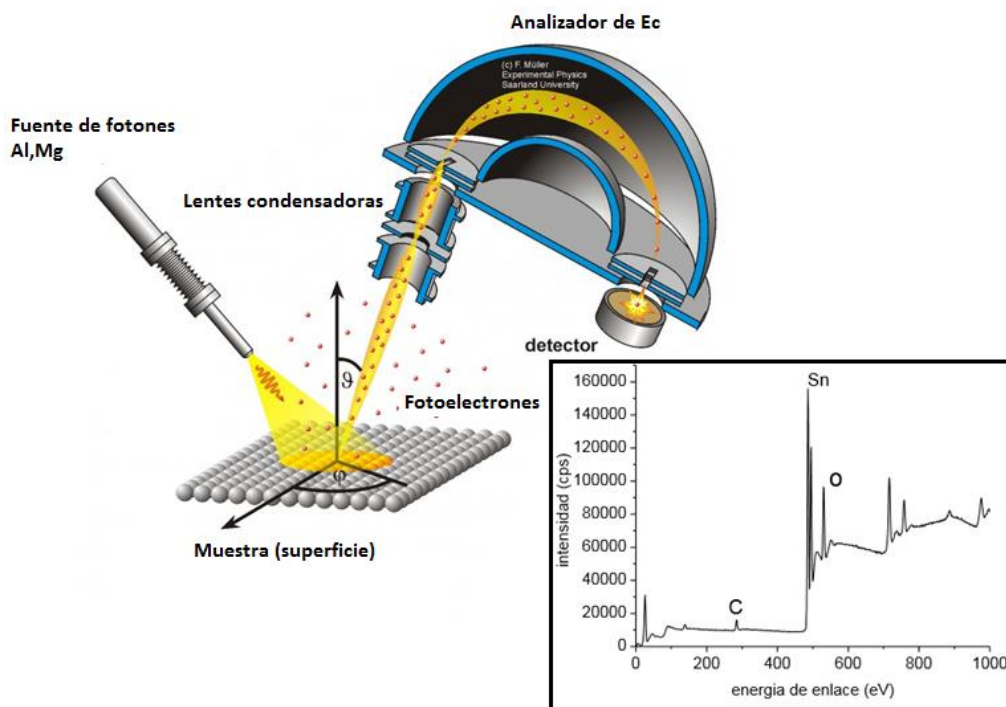


**Figura 17.** Esquema que muestra a) las energías involucradas en efecto fotoeléctrico, y b) la generación de fotoelectrones (Gabriela Guzmán Navarro, 2016).

El efecto fotoeléctrico es el fenómeno físico que describe el principio de operación de un sistema de XPS, ya que los rayos X (o fotones) incidentes sobre la superficie de la muestra transfieren energía a los electrones de un sólido que, al estar enlazados en las órbitas atómicas cercanas al núcleo, son foto-emitidos con una energía correspondiente al enlace químico [Figura 17 b)]. En consecuencia, la energía cinética de los electrones foto-emitidos es:  $E_c = hv - E_E - \Phi$ , donde  $hv$  es la energía proveniente del fotón/rayo X,  $E_E$  es la energía de enlace del electrón excitado y  $\Phi$  es la función trabajo que depende del detector del sistema de XPS [Figura 17 a)].

La Figura 18 muestra un esquema con los componentes de un sistema de XPS. La fuente suele ser un ánodo de Al o de Mg que generan rayos X con una energía,  $hv$ , de 1486.6 y 1253.6 eV, respectivamente. Se utiliza un analizador de energía para diferenciar las energías cinéticas de los electrones foto-emitidos provenientes de la muestra. El detector recolecta y cuenta la cantidad de electrones foto-emitidos que llegan, para cada energía, y envía la información a un sistema electrónico que traduce la información en

intensidades. Finalmente, un programa de análisis obtiene un espectro (firma del elemento/ compuesto) similar al mostrado en el recuadro de la Figura 18, que normalmente se presenta en términos de energía de enlace de enlace.



**Figura 18.** Sistema de detección XPS. En el recuadro se observa un espectro típico de una muestra de  $\text{SnO}_2$  (Jacobs, 2021).

La caracterización por XPS nos permite obtener una cuantificación química de los elementos. Dado que la intensidad  $I$  de los picos producidos por fotoelectrones está relacionado con el porcentaje promedio de la concentración de cierto elemento  $N$ , el área transversal  $\sigma$ , y el camino libre medio  $\lambda$ , multiplicado por un factor de sensibilidad  $K$ , [ $I = N \sigma \lambda K$ ], las medidas cuantitativas tendrán un error relativo de  $\pm 10\%$ . Por otra parte, esta técnica permite conocer el estado de valencia de los elementos que forman la muestra.

Mediante la comparación de las energías de enlace de cada elemento se puede conocer la estequiometría del compuesto que se analiza. Como un ejemplo de esto es la diferenciación del estaño Sn formando los compuestos de SnO y  $\text{SnO}_2$ . Mediante la comparación de las energías de enlace de las señales del Sn podemos saber si posee una valencia de  $\text{Sn}^{2+}$  o  $\text{Sn}^{4+}$ , necesaria para formar el SnO o el  $\text{SnO}_2$  respectivamente. La técnica de XPS al igual que la técnica de Raman es una técnica superficial ya que la intensidad inicial  $I_s$  del fotoelectrón decae exponencialmente según la Ley Beer Lambert:  $I_s / I_0 = e^{-d/\lambda_i}$

donde  $d$  es la profundidad de donde proviene el fotoelectrón medida desde la superficie de la muestra, y  $\lambda_i$  es el camino medio libre. Típicamente la señal XPS es generada de una región con una profundidad no mayor a 10 nm.

El sistema de adquisición usado fue un PHI 548 equipado con un analizador de espejo cilíndrico y una fuente de rayos X de Al (Figura 19). Durante las mediciones se adquirieron espectros a alta resolución, aplicando 500 barridos en ciertos intervalos de energías para obtener los valores de las energías de enlace con alta resolución y así poder identificar el estado químico del Sn, Fe, Cr y O de las muestras estudiadas.

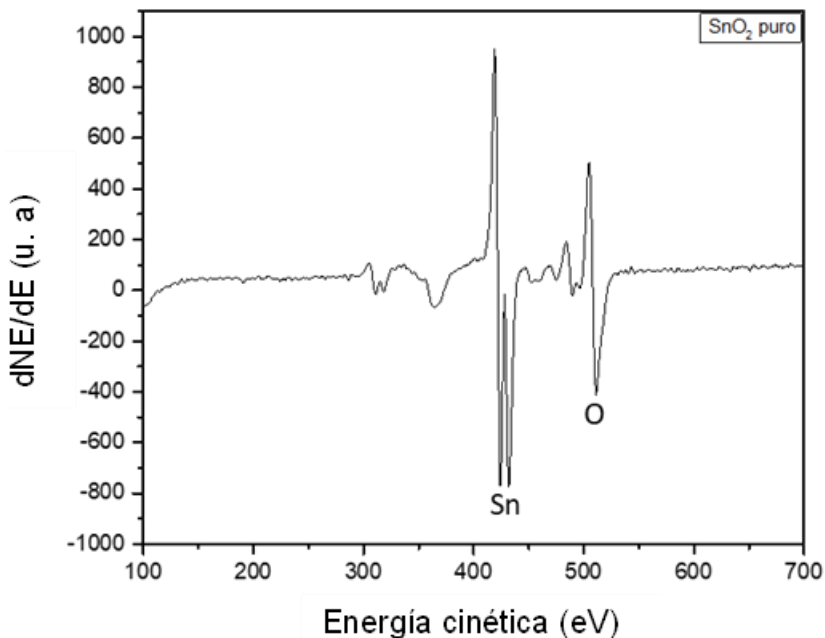


**Figura 19.** Sistema de medición para XPS y Auger.

En este mismo equipo y como medida complementaria se realizaron mediciones de espectroscopía Auger (Figura 20). Esta técnica consiste en detectar la energía cinética de los electrones que salen emitidos de un sólido como resultado de la absorción de la energía liberada por el proceso de relajación de un electrón trascendiendo a un estado atómico de menor energía.



Así, por ejemplo, una fuente externa de electrones crea un hueco en el nivel 1s habilitando a un electrón del nivel 2s para ocupar el estado desocupado emitiendo una energía que a su vez es absorbida por un electrón de un estado 2p que es foto-emitido por la muestra. Este es llamado un electrón Auger.



**Figura 20.** Espectro de Auger típico del SnO<sub>2</sub>, con una intensidad calculada como dNE/dE.

### 2.2.6 Catodoluminiscencia (CL)

La Catodoluminiscencia (CL) es una técnica que se adapta a un microscopio electrónico de barrido, la cual nos permite adquirir en los semiconductores imágenes de la distribución espacial luminiscente, y obtener información espectral sobre las recombinaciones radiativas electrón-hueco, así como de las transiciones electrónicas entre los estados de energía profundos. En la CL el haz de electrones del SEM se hace incidir en un semiconductor, produciendo transiciones de sus electrones de valencia hacia estados de su banda de conducción. Durante este proceso se producen pares *electrón-hueco* que al recombinarse generan radiación electromagnética que puede ser emitida (recombinación radiativa) o absorbida por el sólido (recombinación no radiativa). Los procesos de recombinación radiativos o no-radiativos quedan delimitados por la densidad de electrones o huecos presentes, los cuales actúan como portadores de carga eléctrica en el semiconductor. En concreto la densidad de los portadores de carga minoritarios limitan los procesos de recombinación, radiativos o no-radiativos.

En general, los materiales con baja densidad de defectos generan pocas recombinaciones no-radiativas, presentan altos valores en su eficiencia cuántica. Los nanohilos de SnO<sub>2</sub> son un ejemplo de estos

materiales, ya que al ser monocristalinos presentan una muy baja densidad de dislocaciones u otros defectos extensos, que en general son no-radiativos, emitiendo luz visible de manera muy eficiente.

Para estudiar la difusión de los pares *electrón-hueco* (*e-h*) es importante considerar su tiempo de vida promedio, el cual es proporcional a la longitud de difusión de los pares,  $L$ , y a su coeficiente de difusión  $D$  en el medio ( $\tau = L^2/D$ ). Debido a que estos portadores de carga pueden recombinarse radiativa y no-radiativamente, con un tiempo de vida asociado para cada uno, tales procesos compiten de forma paralela.

Las recombinaciones de los pares *e-h* no se llevan a cabo de manera instantánea, por lo que se les asigna un tiempo de vida medio  $\tau$ . Así, la tasa de recombinación  $1/\tau$  representa la probabilidad de que ocurra una recombinación, ya sea radiativa o no-radiativa, y se calcula como la suma de las probabilidades de cada uno de los eventos independientes:

$$\frac{1}{\tau} = \frac{1}{\tau_{rr}} + \frac{1}{\tau_{nr}}, \quad (2)$$

donde  $\tau_{rr}$  y  $\tau_{nr}$  representan los tiempos de vida de las recombinaciones radiativas (*rr*) y no-radiativas (*nr*), respectivamente. Para determinar teóricamente la luminiscencia en un sólido, usualmente se calcula la *eficiencia de recombinación radiativa*, conocida también como *eficiencia cuántica interna*  $\eta_b$ , la cual se define como la razón entre el tiempo de vida medio de todos los pares electrón-hueco, y el tiempo de vida medio de los pares que se recombinan radiativamente:

$$\eta_b = \frac{\tau}{\tau_{rr}} = \frac{1}{1 + \frac{\tau_{rr}}{\tau_{nr}}}. \quad (3)$$

Los tiempos de vida de los pares electrón-hueco se pueden calcular también en términos de la sección eficaz de captura  $\sigma$  de los centros de recombinación radiativos y no-radiativos:

$$\tau_i = \frac{1}{N_i \sigma_i V_{th}}, \quad (4)$$

donde  $N_i$  es el número de centros de recombinación y  $V_{th}$  es la movilidad térmica de los portadores de carga mayoritarios.

Puede notarse que al sustituir la ecuación (3) en (2) se obtiene otra expresión para la eficiencia cuántica interna:

$$\eta_i = \frac{1}{1 + \frac{N_{nr}\sigma_{nr}}{N_{rr}\sigma_{rr}}} . \quad (5)$$

Esta expresión indica que, aunque haya una mayor densidad de centros radiativos,  $N_{rr}$ , que de centros no-radiativos,  $N_{nr}$ , la eficiencia de recombinación radiativa de un semiconductor puede ser pequeña si ocurre que  $\sigma_{nr} \gg \sigma_{rr}$ . Esto significa que los procesos de recombinación no-radiativos pueden dominar a pesar de que exista una mayor densidad de centros radiativos. Esto último implica que la luminiscencia de los semiconductores no solo depende del número de sus centros radiativos, sino también del valor de la sección eficaz de captura de sus centros de recombinación.

Dado que la superficie de un semiconductor puede contener una alta densidad de defectos es importante tener en cuenta el análisis de la intensidad de CL como función de la profundidad de penetración del haz de electrones. Una forma más práctica de calcular la intensidad de CL se hace asumiendo que depende linealmente de la densidad de los portadores minoritarios,  $\Delta n$ , derivándose como un promedio de la tasa de recombinaciones radiativas  $\Delta n(r)/\tau_r$ :

$$L_{CL}(r) = \int_v f \frac{\Delta n(r)}{\tau_r} d^3 r , \quad (6)$$

donde  $f$  es una función que contiene los parámetros de corrección del sistema de detección de CL así como también los factores que toman en cuenta que no todos los fotones generados son emitidos por el material (absorción óptica y pérdida de reflexión). Esta dependencia con la densidad de portadores minoritarios,  $\Delta n$ , y con el radio-vector  $r$  puede sustituirse en la ecuación 5, para calcular así la intensidad de CL en función de la dirección de penetración del haz,  $z$ :

$$L_{CL}(z) \propto \frac{\Delta n}{\tau_{rr}} \propto \frac{G I_b L e^{-\frac{z}{L}} dz}{e \tau_{rr} D} . \quad (7)$$

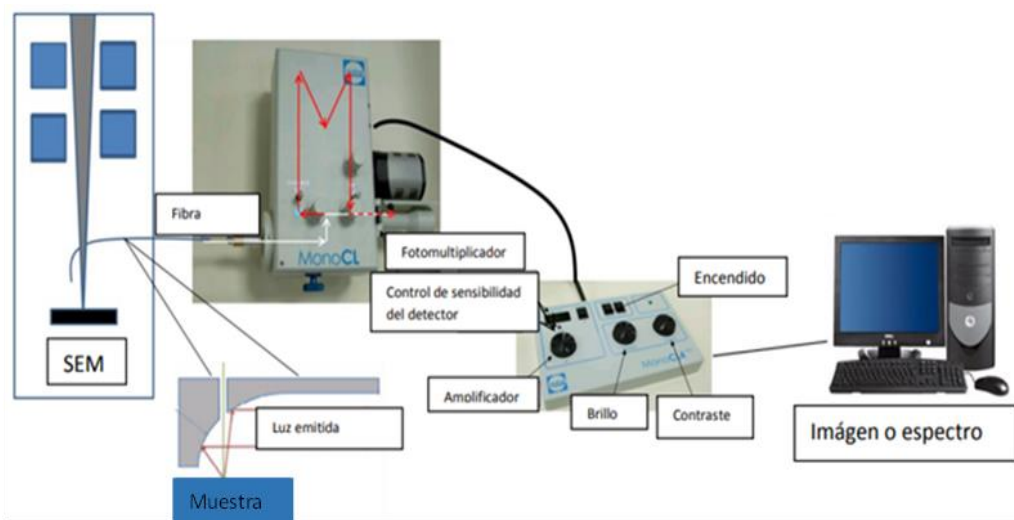
Así, se tendrá que la profundidad de generación de la señal de CL puede ser modificada variando la energía del haz de electrones. El rango de profundidad de señal de CL puede variar entre unos 10 nm y varios micrómetros para haces de electrones con energías entre 1-30 KeV, respectivamente. (Para más detalles ver Holt-Joy 1989 y Yacobi-Holt 1990).

### 2.2.6.1 Sistema experimental empleado para CL

Para la obtención de los espectros e imágenes de CL a 300 K se utilizó un sistema monocrómador Gatan mono-CL4 (Figura 21) en el rango espectral UV-visible que se encuentra acoplado al SEM JEOL JIB-4500 y procesados por el programa Digital Micrograph. Este sistema contiene un espejo semi-parabólico que se coloca por encima de la muestra para recolectar los fotones que provengan de ella y ser conducidos a través de una fibra óptica.

La señal pancromática que llega a través de la fibra óptica puede pasar por un monocrómador para adquirir una señal monocromática, o puede ser enviada directamente al fotomultiplicador. Para detectar la señal de CL es necesario utilizar sensores de luz tales como los foto-diodos y los fotomultiplicadores. Mediante estos dispositivos se logra transducir la señal luminosa de la muestra en una señal eléctrica, que una vez amplificada se puede representar en un mapa de intensidades o en un espectro de energías.

Las imágenes de CL se forman midiendo la intensidad de esta señal punto a punto conforme el haz de electrones barre la superficie de la muestra. Las imágenes de CL permiten analizar la distribución espacial de los centros radiativos de un semiconductor. Los espectros de CL se obtienen colocando un monocrómador entre la ventana del microscopio y el detector. La señal analógica de corriente generada por el detector de luz se amplifica usando un amplificador de corriente, y se envía a una tarjeta de adquisición de datos (DAC, digital analogical converter) que digitaliza la señal. La Figura 21 presenta un esquema del arreglo experimental usado en esta tesis.



**Figura 21.** Sistema utilizado para capturar espectros o imágenes de CL.

### 2.2.7 Resonancia paramagnética de electrones (EPR)

Esta técnica se basa en colocar una muestra dentro de un campo magnético variable ( $B_0$ ), e irradiarla al mismo tiempo con una fuente constante de microondas. Se hace un barrido del campo  $B_0$  en un intervalo deseado y al mismo tiempo se monitorea si hay absorción de la energía de las microondas. Es utilizada para identificar especies que sean paramagnéticas, por lo que en semiconductores dopados con metales de transición que tienen electrones desapareados es útil para identificarlos, al igual que las vacancias dentro de la red semiconductor. El principio en que se basa el EPR es en el desdoblamiento de las energías de un estado electrónico por la aplicación de un campo magnético ya que el espín del electrón se alinea paralela o anti paralelamente al campo, y estos tienen diferentes energías, este efecto es conocido como efecto Zeeman (Figura 22).

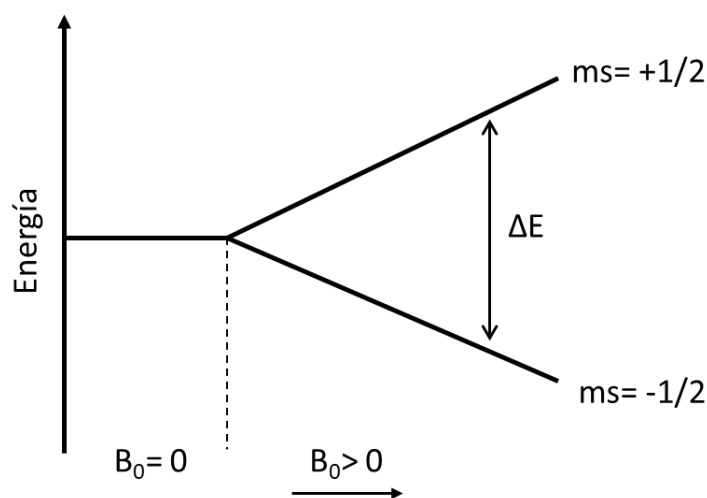
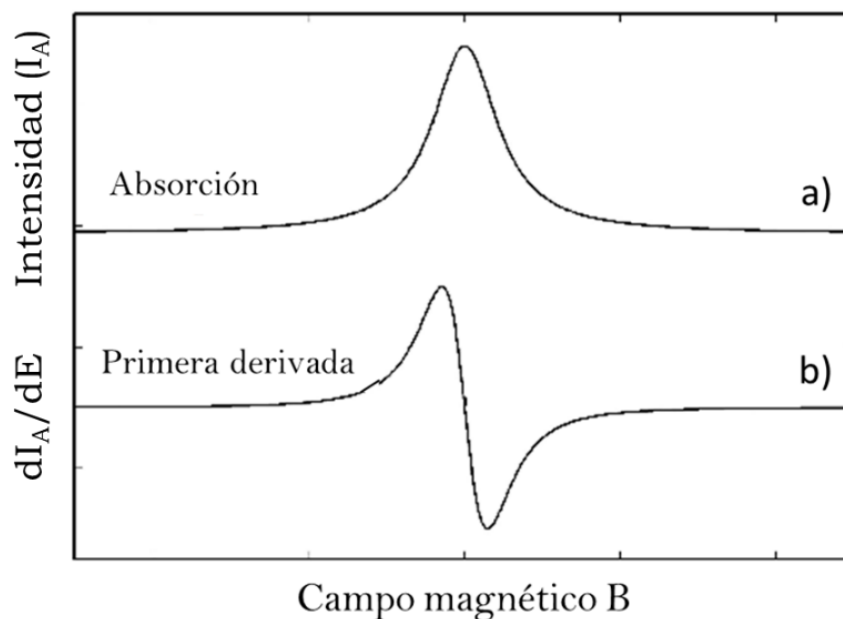


Figura 22. Niveles de energía para un electrón ( $S=1/2$ ) en un campo magnético  $B_0$ .

Al medir el cambio en la frecuencia de las microondas ( $h\nu$ ), haciendo un barrido del campo  $B_0$  se puede conocer a qué energía se da el cambio de dirección del espín que es característico de cada especie paramagnética y esto se le llama condición de resonancia que está dada por la ecuación:

$$\Delta E = h\nu = gM_B B_0 \quad (8)$$

donde  $g$  es la razón giromagnética y se conoce factor- $g$  del espín que para el electrón libre tiene un valor de 2.0023 y  $M_B$  es el magnetón de Bohr cuyo valor es  $9.2741 \times 10^{-24}$  J/T. Sin embargo, en la técnica de EPR, los espectros reportados corresponden a la derivada del espectro de absorción como se muestra en la Figura 23.

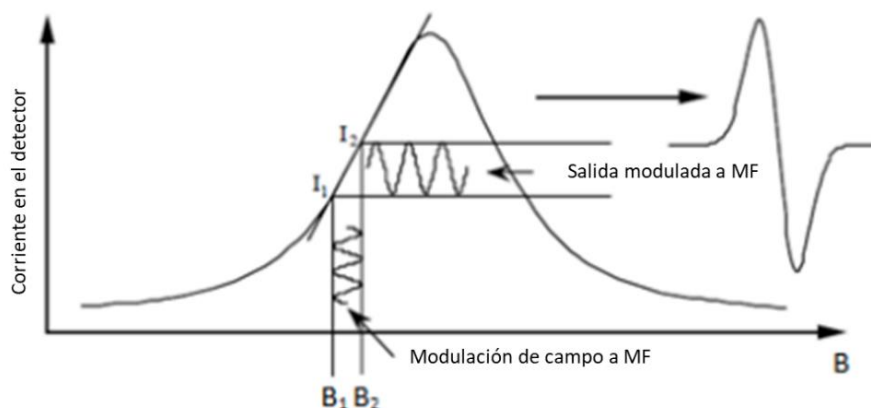


**Figura 23.** a) Curva de absorción de microondas con intensidad  $I_A$  y b) su primera derivada con respecto de la energía.

La señal que nos muestra el detector se da de la siguiente manera: La intensidad de campo magnético que la muestra recibe es una intensidad modulada sinusoidalmente a una determinada frecuencia ( $f$ ) (habitualmente 100 kHz). Esto se consigue sumando una componente alternante al campo estático  $B_0$ , de forma que el campo magnético total es:  $B_r = B_0 + B_m \sin(\omega t)$ , con  $B_m$  denominada amplitud de modulación,  $t$  es el tiempo y  $\omega$  es la velocidad angular en función de la frecuencia  $f$ . Si la amplitud de modulación de campo es pequeña en comparación con la anchura de una línea resonante, la amplitud de la señal detectada será aproximadamente proporcional a la pendiente de la curva de absorción.

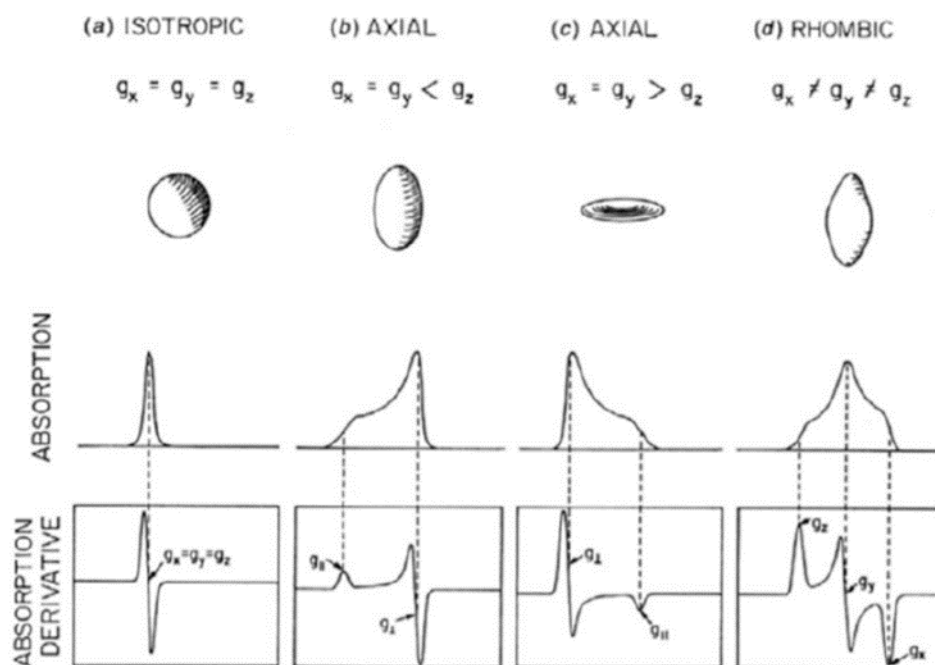
Como puede observarse en la Figura 24, cuando el campo total varía entre los límites  $B_1$  y  $B_2$ , a la vez, en el detector se genera una corriente que varía sinusoidalmente entre  $I_1$  e  $I_2$  y la variación sinusoidal de  $B$  hace que la corriente registrada también ocurra a la misma frecuencia (100 kHz).

Cuando la pendiente de la curva de absorción es cero, la corriente que llega al detector también será nula. En los puntos de inflexión, cuando la pendiente es máxima, la corriente detectada también será máxima. Por consiguiente, la señal registrada será aproximadamente la primera derivada de la curva de absorción.



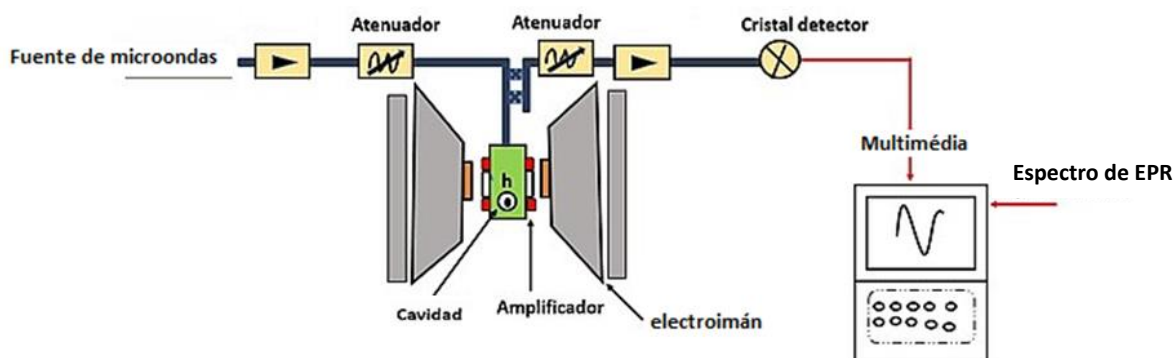
**Figura 24.** Efecto de la modulación del campo B sobre la corriente recibida en el detector. MF es por micro frecuencia (Taboada, 1997).

El número de señales ( $N$ ), que puede mostrar un centro paramagnético dependerá de la siguiente regla:  $N = 2nl + 1$ , en donde  $n$  es el número de núcleos magnéticos equivalentes e  $l$  es el número de espín nuclear de la especie magnética. Por otra parte, podemos tener tres tipos de señales (Figura 25) que pueden describir la geometría cercana a la especie magnética ya que entre más simétrica sea esta forma se tendrán uno, dos o tres ejes de magnetización dando como resultado uno, dos o tres diferentes valores de  $g$  para un centro magnético.



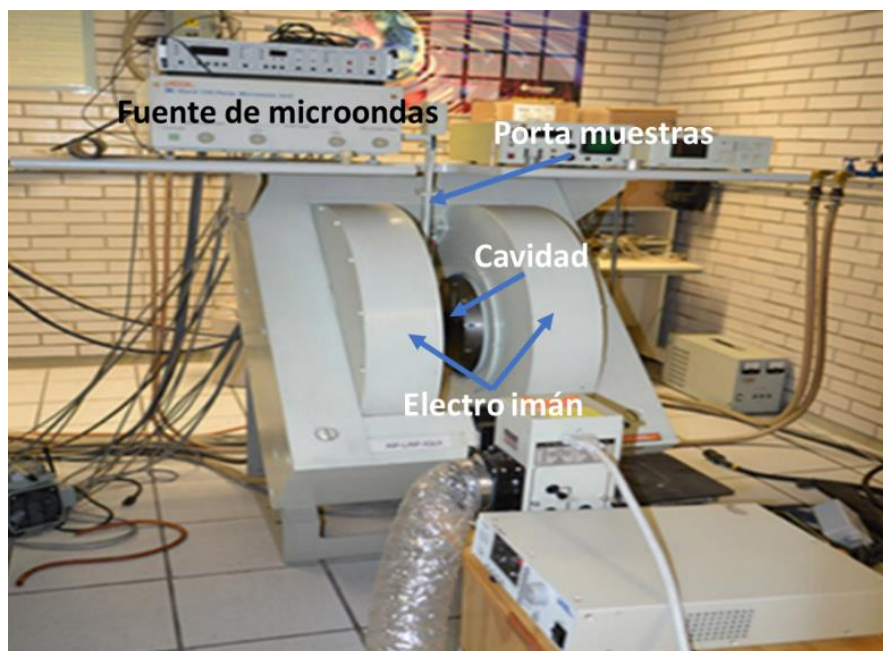
**Figura 25.** Tipos de señales EPR dependiendo de la anisotropía del sistema (Weil, J.A., Bolton, 2006).

Los elementos de un equipo básico para la medición de EPR son: la fuente de radiación de microondas y el detector que se encuentran en una componente llamada (puente de microondas), que contiene al emisor y al detector. La cavidad, que es la parte del detector donde se coloca la muestra y que está situada entre los polos de un electroimán, los cuales proporcionan el campo magnético  $B$ . Finalmente, se dispone de un sistema electrónico de control que permite coordinar las diferentes unidades y registrar los datos.



**Figura 26.** Esquema de un sistema de EPR.

El equipo utilizado para obtener los espectros de EPR en esta tesis se muestra en la Figura 27. Es un sistema marca JEOL, JES-TE300 que opera con una frecuencia de modulación de 100 KHz en Banda-X y posee una cavidad cilíndrica. Las mediciones se hicieron manteniendo una frecuencia en las microondas de 9.44 GHz a temperatura ambiente con una potencia de 20 mW. Se aplicaron campos magnéticos entre 50 y 900 mT.



**Figura 27.** Sistema de EPR utilizado en esta tesis.



### 2.2.8 Magnetómetro de Muestra Vibrante (PPMS-VSM)

Un magnetómetro de muestra vibrante (VSM) es un instrumento de laboratorio usado para medir las propiedades magnéticas de un material. El componente vibrante provoca un cambio en el campo magnético de la muestra, lo que genera un campo eléctrico en una bobina basado en la Ley de Inducción de Faraday:

$$E = d\Phi / dt, \quad (9)$$

donde E es la fuerza electromotriz o una diferencia de potencial, dt es un cambio en el tiempo y  $\Phi$  es el flujo magnético. Al medir la salida eléctrica, que se amplifica en el VSM, se pueden determinar las propiedades magnéticas del material que se está analizando, aplicando un campo magnético uniforme mediante un electroimán. El imán se activa antes de que comience el análisis, por lo que, si la muestra es magnética será magnetizada. Esta magnetización aumenta o disminuye conforme cambia la intensidad del campo que produce el electroimán. Una vez magnetizada la muestra se hace vibrar, lo que genera un campo magnético secundario proveniente del material.

Este campo magnético secundario se puede analizar midiendo los cambios en una corriente inducida por la muestra a una bobina, que se genera de acuerdo con la ecuación 9. El grado de magnetización se determina cuando la corriente inducida por la variación del campo magnético proveniente de la muestra llega a un amplificador el cual está conectado a un arreglo electrónico-computacional que mediante un software interpreta: los cambios en la corriente inducida, el valor del campo magnético externo y los datos de una sonda que mide el magnetismo de la muestra, con una precisión mayor a  $10^{-6}$  T. El sistema electrónico transforma los cambios en la corriente a valores para graficar la magnetización frente a la fuerza del campo magnético externo.

El magnetómetro de muestra vibrante incluye un porta muestras que puede girar la muestra para sostenerla en el ángulo deseado, un elemento vibratorio que hace vibrar a la muestra, una unidad electrónica de control y un sistema de detección que permite interpretar los datos recabados, como se ve en la Figura 28. El equipo usado para las medidas de las propiedades magnéticas de las muestras de este trabajo de tesis fue un PPMS-VSM modelo P525 marca Quantum Design. La magnetización de las muestras fue medida a 300 K aplicando campos magnéticos entre -4000 y 4000 Oe.

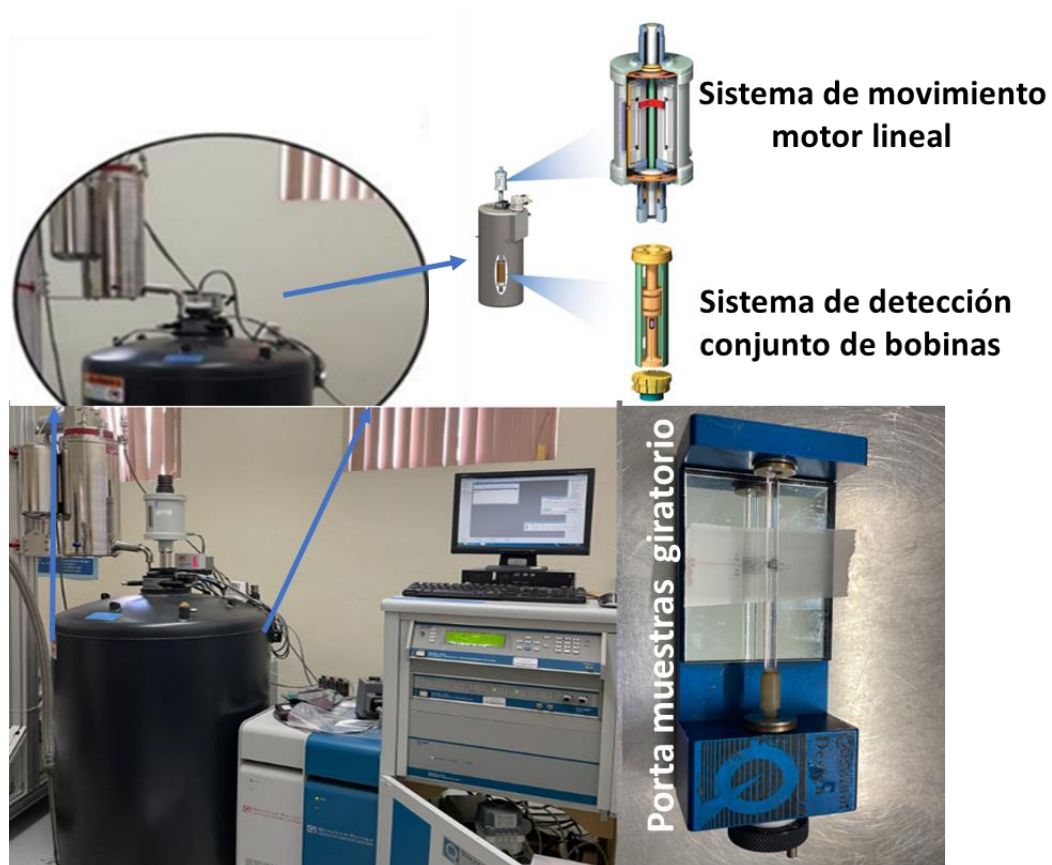


Figura 28 . Magnetómetro PPMS-VSM y porta muestras giratorio.

## Capítulo 3. Óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y Óxido de estaño con cromo ( $\text{SnO}_2:\text{Cr}$ )

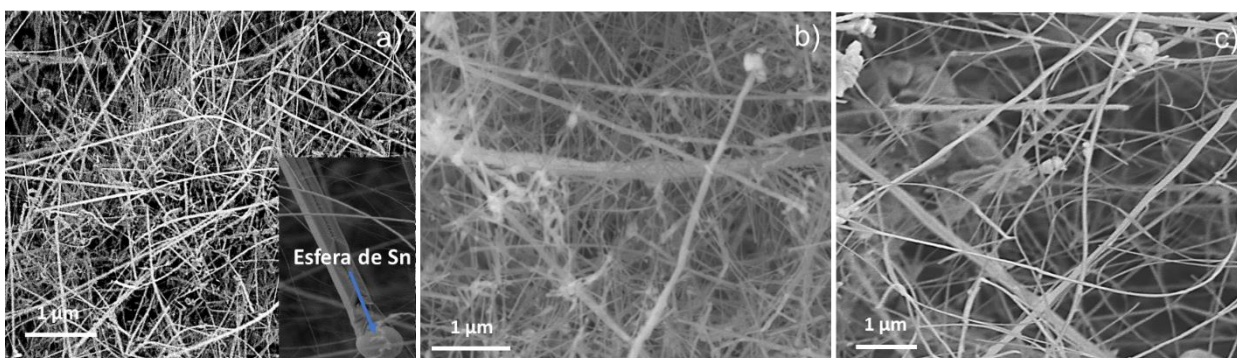
---

### 3.1 Nanohilos de $\text{SnO}_2$ y $\text{SnO}_2:\text{Cr}$

En este capítulo se presentan las propiedades cristalinas, de composición, luminiscentes, y magnéticas de los nanohilos de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SnO}_2:\text{Cr}$  sintetizados por la técnica de evaporación térmica (TE) sobre sustratos de Si (100). Se analizan los efectos que se producen en la morfología al variar las condiciones de síntesis, tales como la temperatura de depósito y el flujo de Ar usado como gas de arrastre. Se presentan además resultados sobre su estructura cristalina DRX y composición elemental determinada por las técnicas de EDS, XPS y Auger. Para identificar los defectos puntuales en las nanoestructuras se realizaron estudios de CL y EPR. Los espectros de CL revelaron que los nanohilos tienen una emisión ancha centrada alrededor de 2.22 eV con varias componentes. Se ha podido identificar una señal asociada a un sistema de espín  $\frac{1}{2}$  con un valor de g de 2.0035 correspondiente a defectos tipo vacancias de oxígeno singularmente ionizadas mediante las medidas de EPR. Finalmente, se determinó que los nanohilos tienen un comportamiento ferromagnético como resultado de las medidas de respuesta magnética realizadas en un magnetómetro de muestra vibrante.

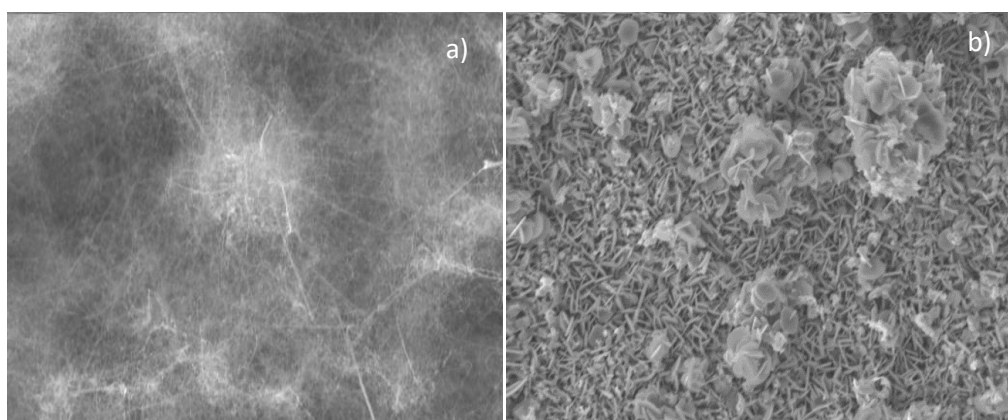
### 3.2 Morfología de las muestras de $\text{SnO}_2$ y $\text{SnO}_2:\text{Cr}$ .

Para determinar la morfología de estas muestras se tomaron imágenes de electrones secundarios en un microscopio SEM de emisión de campo JEOL JSM-7800F *Premier*. Las imágenes adquiridas para las muestras de  $\text{SnO}_2$  puro y dopado se presentan en la Figura 29, en donde se observa una gran cantidad de nanohilos de diámetros variados que van desde los 10 hasta los 250 nm, así como algunas estructuras en forma de granos, algunos de tamaños micrométricos. También en la Figura 29 a) podemos observar una micro esfera de Sn en el extremo de una varilla lo cual nos indica que las nanoestructuras crecen auto catalizadas mediante el mecanismo vapor líquido sólido (VLS), el cual ha sido reportado anteriormente por varios autores (Calestani et al., 2005; Montalvo & Herrera, 2016).



**Figura 29.** Imágenes de SEM de nanohilos para a) muestra 1 de  $\text{SnO}_2$ , y muestras 2 b), y 3 c) de  $\text{SnO}_2:\text{Cr}$ .

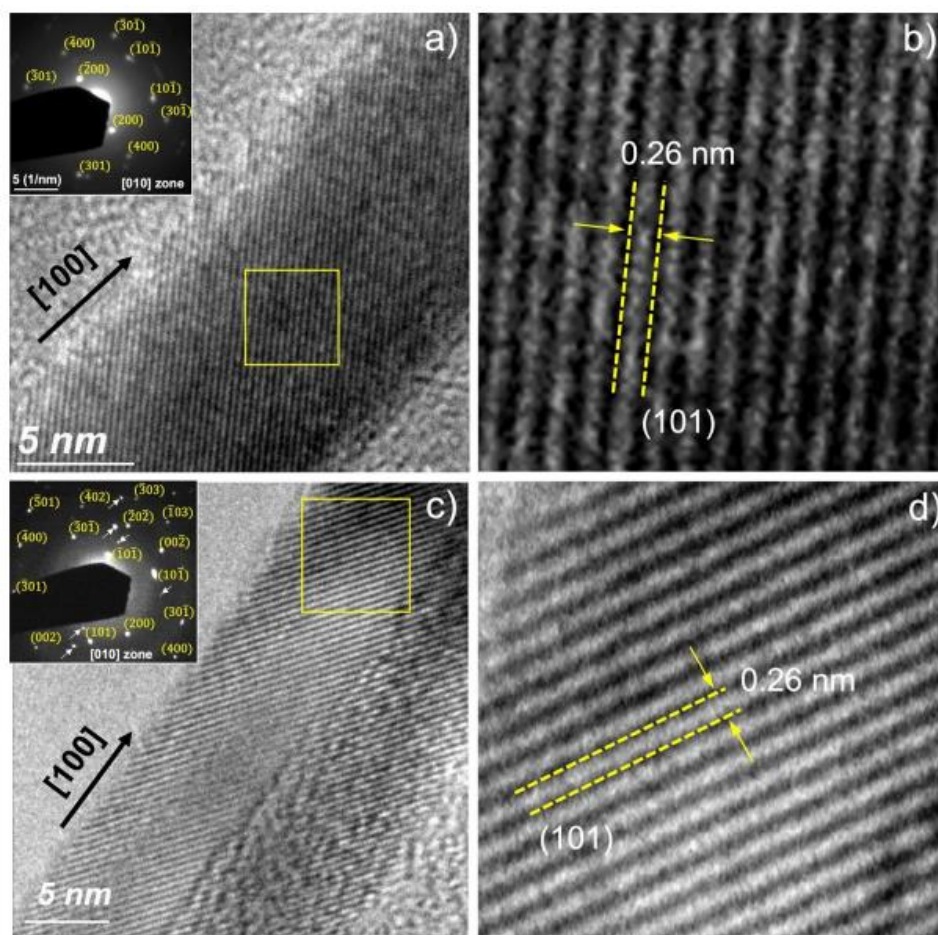
Los resultados de las muestras de óxido de estaño puro sirvieron como primer ensayo para determinar las condiciones de trabajo en el sistema de síntesis, encontrando que el parámetro principal para la obtención de nanohilos fue la temperatura de síntesis. La Figura 30 revela que a bajas temperaturas de síntesis se forman estructuras más grandes. En la Figura 30 a) se muestran nanohilos de  $\text{SnO}_2$  crecidos a una temperatura de  $760^\circ\text{C}$ , mientras que en la Figura 30 b) se muestran estructuras micrométricas en forma de placas crecidas a  $550^\circ\text{C}$ .



**Figura 30.** Imágenes de SEM de  $\text{SnO}_2$  de a) nanoestructuras crecidas a una temperatura de  $760^\circ\text{C}$ , y b) a  $550^\circ\text{C}$ .

Las imágenes de alta resolución obtenidas por TEM, muestran los planos atómicos de los nanohilos sin dopar en las Figuras 31 a y b), y de nanohilos dopados con Cr en las Figuras 31 c y d). Todas las imágenes muestran franjas inclinadas (planos atómicos), al parecer sin irregularidades, lo que prueba que los nanohilos poseen una alta cristalinidad. Posteriormente se midió la separación entre los planos de las imágenes en la Figura 31, que resultó ser de  $0.26\text{ nm}$ , y se comparó el resultado con una simulación de la red cristalina del  $\text{SnO}_2$  en el programa Vesta-Crystallographics, encontrando que los planos atómicos observados corresponden a los planos (101) del  $\text{SnO}_2$ . La dirección de crecimiento de los nanohilos se

obtuvo a partir de la técnica de difracción de electrones de área selectiva (SAED). A partir del patrón de difracción de electrones obtenido se encontró el eje de zona desde el cual coincidieron los puntos del patrón de difracción con la red recíproca de  $\text{SnO}_2$  simulada con el software Vesta. La dirección de crecimiento de los nanohilos, de todas las muestras estudiadas, fue la  $[100]$ . Esta dirección de crecimiento en nanohilos de  $\text{SnO}_2$  ha sido reportada previamente por García-Tecedor et al. (2016) y Herrera et al., (2013).

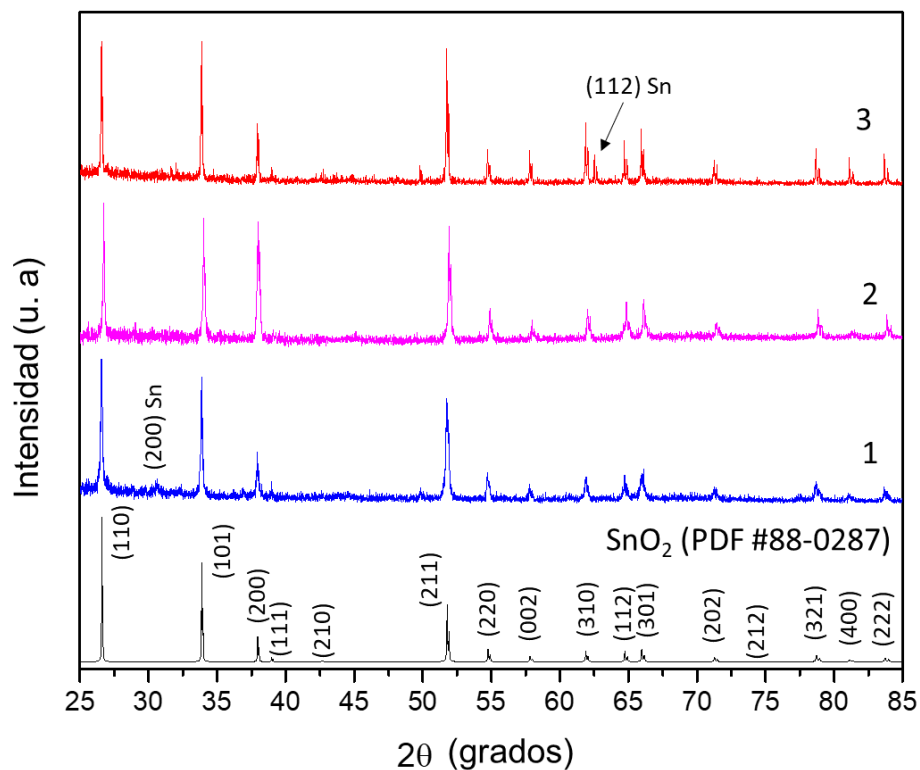


**Figura 31.** Imágenes de TEM. a) Para un nanohilo de  $\text{SnO}_2$  puro, la imagen b) es una ampliación de la zona rodeada por el recuadro amarillo en la imagen a). La imagen c) muestra un nanohilo de  $\text{SnO}_2:\text{Cr}$ , en la imagen d) se muestra la zona que encierra el recuadro amarillo en la imagen c) ampliificada.

### 3.3 Estructura cristalina y composición de los nanohilos de $\text{SnO}_2$ y $\text{SnO}_2:\text{Cr}$

La estructura cristalina de los nanohilos de óxido de estaño y óxido de estaño dopado con Cr es presentada por el patrón de DRX en la Figura 32, al analizar el espectro se observan picos de difracción característicos para la estructura cristalina tetragonal tipo *rutilo* del  $\text{SnO}_2$  en cada una de las muestras, a su vez se pueden

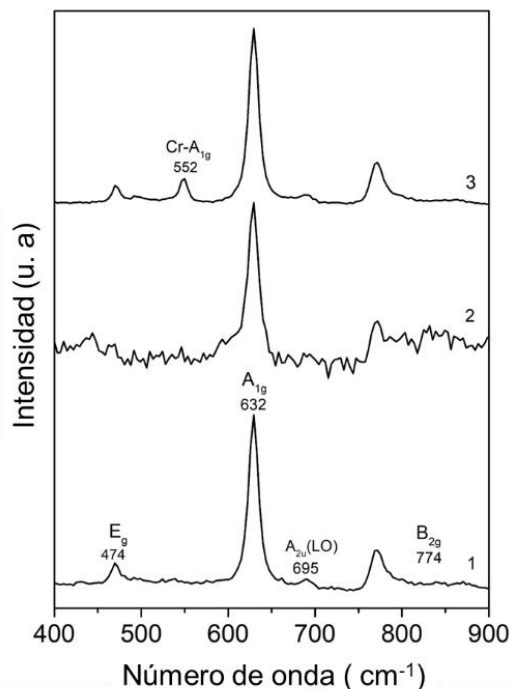
comparar las señales obtenidas con la carta cristalográfica PDF #88-0287 (Anexo B) de la base de datos internacional.



**Figura 32.** Difractograma de las muestras de SnO<sub>2</sub> (curva 1) y SnO<sub>2</sub>:Cr (curva 2 y curva 3).

No se encontraron indicios de la fase de SnO, sin embargo, una débil señal de algunos planos de estaño metálico se puede observar en los espectros de las muestras 1 y 3. Estos residuos de estaño son esperados ya que en el proceso de crecimiento de los nanohilos conocido como Vapor Líquido Sólido (VLS) pequeñas gotas de estaño condensan y sirven como catalizador para el crecimiento de los hilos como se observa en la Figura 29 a).

Para complementar la caracterización cristalina de los nanohilos se hicieron medidas mediante la técnica de espectroscopia Raman. Para obtener los espectros se utilizó un equipo marca Dimension-P2  $\lambda^s$  equipado con un láser verde de 532 nm de neodimio (NDYAC) a una temperatura de 300 K. Los resultados obtenidos se pueden observar en la Figura 33.



**Figura 33.** Espectro típico de Raman para la fase rutilo del  $\text{SnO}_2$  donde se observan los picos principales del grupo espacial  $P4/mnm$  para la celda unitaria tetragonal del  $\text{SnO}_2$ . Las curvas 1, 2 y 3 corresponden a las muestras 1, 2 y 3 respectivamente.

El espectro de Raman de la muestra pura reveló tres picos principales centrados en 474 ( $E_g$ ), 633 ( $A_{1g}$ ) y 774 ( $B_{2g}$ )  $\text{cm}^{-1}$ , que corresponden a modos activos típicos de la red tipo *rutilo* del óxido de estaño. El primer modo corresponde a átomos de O-O vibrando de la dirección  $c$  y los últimos 2 de mayor intensidad corresponden a vibraciones de la red en el plano perpendicular a  $c$  (Sun et al., 2003). En el espectro también se puede observar un débil pico alrededor de 695  $\text{cm}^{-1}$  ( $A_{2u}$  LO), el cual es un modo IR activo óptico generado por fonones longitudinales. Autores como Sun et al., (2003) y García-Tecedor et al., (2016), reportan que este tipo de fonones aparecen a causa del tamaño nanométrico en las nanoestructuras, e incluso mencionan que este modo es afectado fuertemente por vacancias de oxígeno en sitios puente (bridge oxygen vacancies, ver Anexo C). La señal que se observa en la muestra 3 alrededor de 552  $\text{cm}^{-1}$  ha sido reportada por Urs et al., (2018), como el modo  $A_{1g}$  del  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ya que los átomos de Cr se encuentran en un ambiente químico muy similar al sustituir un átomo de Sn en la red del  $\text{SnO}_2$ .

Medidas obtenidas por la técnica de espectroscopía de energías dispersadas (EDS) en el microscopio SEM de los nanohilos de  $\text{SnO}_2$  sin dopar mostraron una concentración para el Sn y O que corresponde con la razón molar esperada para este compuesto. La Figura 34 muestra un espectro típico obtenido para este compuesto.

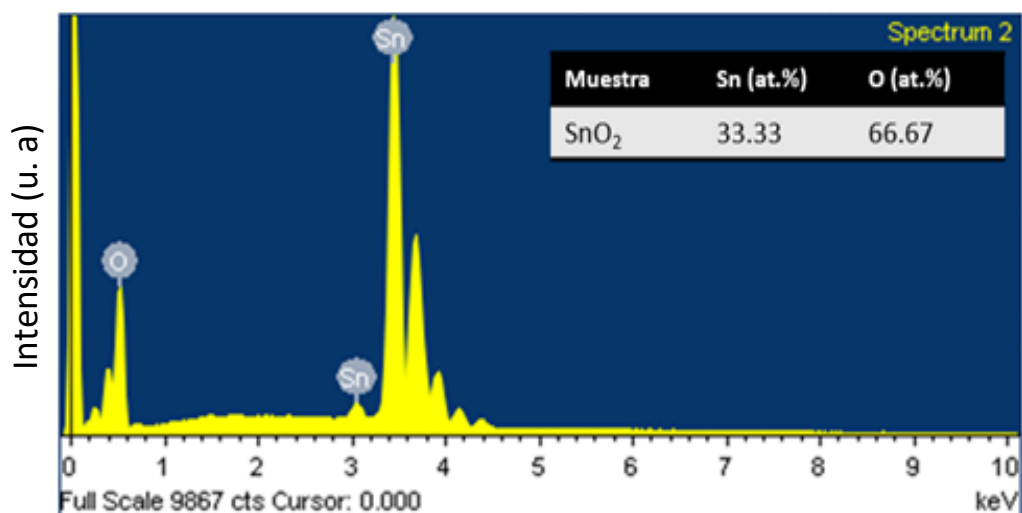


Figura 34. Espectro típico de EDS para nanohilos de SnO<sub>2</sub>.

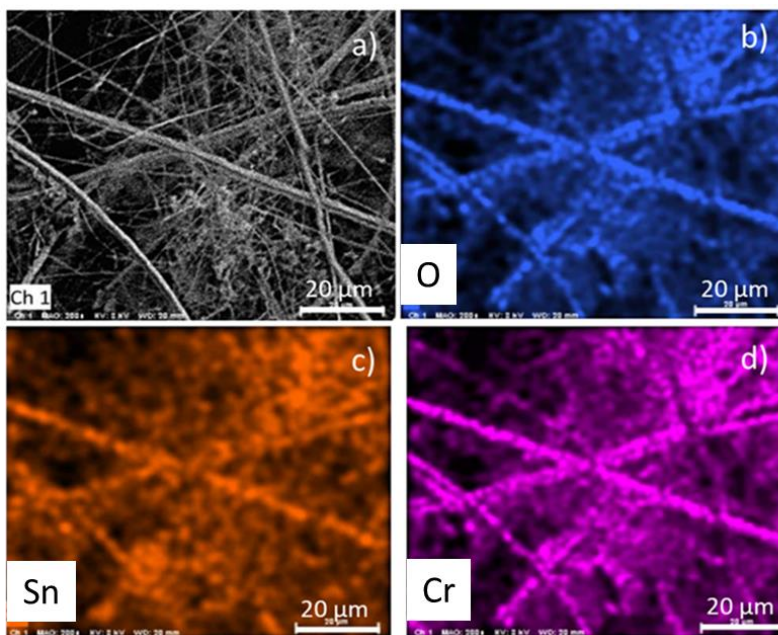
Las concentraciones de Cr medidas mediante EDS se pueden observar en la Tabla 2, en donde se observa un valor máximo en la incorporación de Cr en el SnO<sub>2</sub> de alrededor del 0.52 % atómico, para la muestra 3. También podemos observar que la incorporación de Cr repercute en una disminución tanto en la señal de estaño como en la de oxígeno, lo cual podría indicar los átomos de Sn son sustituidos por átomos de Cr, y a su vez se crean vacancias de oxígeno en las muestras.

Muestra	Temperatura de crecimiento (°C)	Precursor	Temperatura de precursor (°C)	Sn (at. %)	O (at. %)	Cr (at. %)
1	620 ±5	SnO <sub>2</sub>	1300	33.33	66.67	0
2	620 ±5	SnO <sub>2</sub> CrO <sub>3</sub>	1300 1200	33.29	66.59	0.12
3	620 ±5	SnO <sub>2</sub> , CrO <sub>3</sub>	1300	33.16	66.32	0.52

Tabla 2. Cuantificación por EDS en SEM, para 1) SnO<sub>2</sub> y 2,3) para el SnO<sub>2</sub>:Cr.

La distribución espacial de los elementos presentes en las nanoestructuras fue analizada mediante un mapeo elemental por EDS. El resultado para la muestra 3 se puede observar en la Figura 35 para el oxígeno, estaño, y cromo.





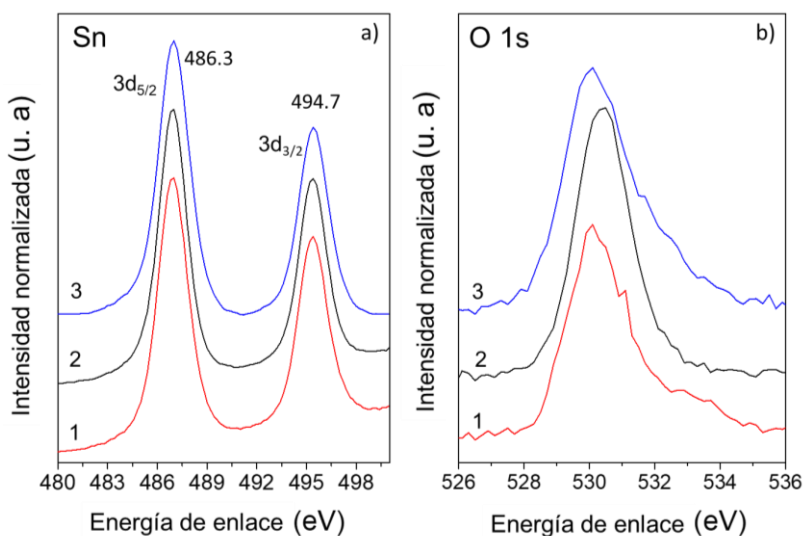
**Figura 35.** Mapas elementales adquiridos por EDS en SEM de la muestra 3 de  $\text{SnO}_2:\text{Cr}$ , a) imagen de electrones secundarios de la zona de análisis, y distribución de b) O , c) Sn, y d) Cr.

De las Figuras 35 b) y c) podemos notar como es de esperarse que los elementos de O y Sn se encuentren bien distribuidos en las nanoestructuras, también se puede destacar de la Figura 35 d) que el Cr que se incorporó en bajas concentraciones a la red del  $\text{SnO}_2$ , según los resultados de cuantificación por EDS en la tabla 2, también se encuentra homogéneamente distribuido en las nanoestructuras.

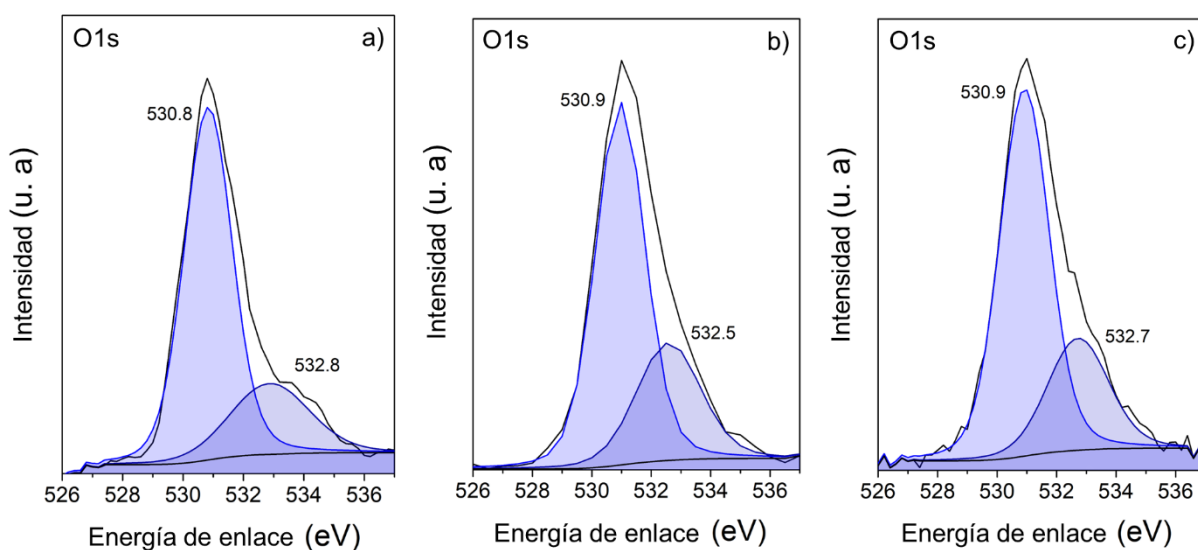
Para determinar el estado químico de los elementos en la superficie de las nanoestructuras se utilizaron las técnicas de XPS y Auger. Los espectros de XPS analizados fueron calibrados mediante la señal de C 1s centrada en 284.8 eV. La Figura 36 muestra los resultados de las mediciones de ventanas de alta resolución en XPS para las señales de los elementos Sn 3d y O 1s de las muestras pura y dopadas.

Las señales de Sn  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  se muestran en la Figura 36 a) centradas en 486.3 y 494.7 eV respectivamente, que corresponden a los valores reportados para el óxido de estaño. Por otra parte, se midió una diferencia en energía del doblete de 8.41 eV la cual también ha sido reportada como característica del  $\text{SnO}_2$  (Di Giulio et al., 1996; L. Zhang et al., 2010). Así mismo, no se observan hombros en las componentes del doblete hasta donde alcanza la resolución del equipo, lo cual indica que no se tienen compuestos de monóxido de estaño presentes en las nanoestructuras en congruencia con los resultados de DRX.

En la Figura 36 b) la señal para el O 1s resultó en una curva ancha centrada alrededor de 531 eV con un hombro formado hacia mayores energías para todas las muestras. Se decidió hacer una deconvolución de la misma para cada una de las muestras. La Figura 37 muestra estos resultados, revelando que esta señal es formada por 2 componentes, la primera centrada en 530.8 eV que corresponde a la energía de enlace del  $O^{2-}$  con el  $Sn^{+4}$  en la red de  $SnO_2$ , y la segunda en 532.8 eV que se atribuye a especies químicas adsorbidas como lo son el  $CO_3$ ,  $H_2O$ , y  $O_2$  (Guzmán et al., 2016; V. Kumar et al., 2015). De este resultado se puede destacar que hay una tendencia al aumento en la intensidad de la componente de 532.8 eV conforme aumenta el dopaje de Cr en las muestras.

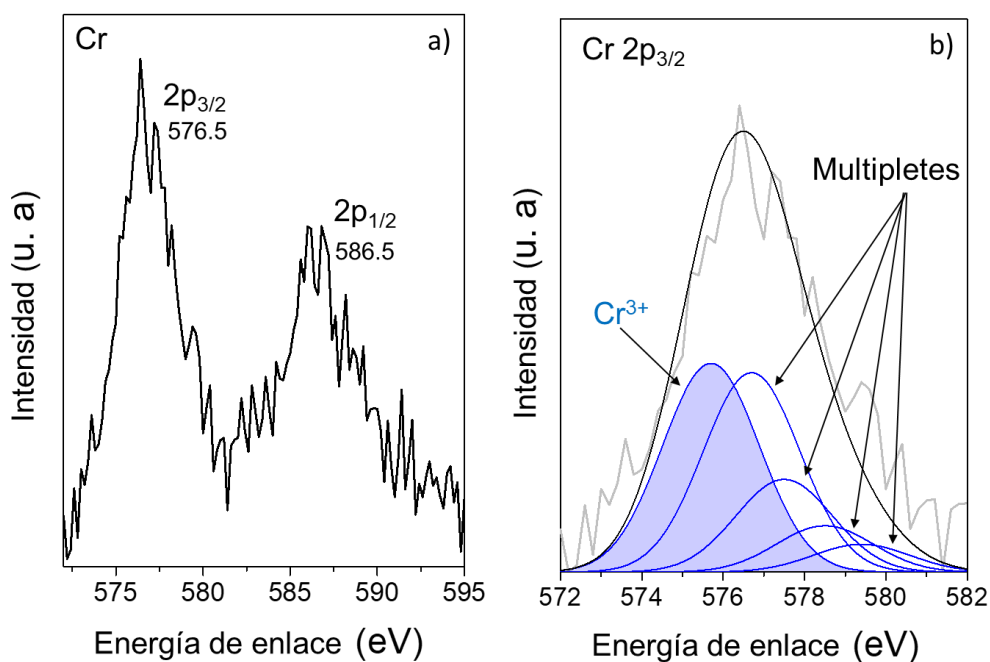


**Figura 36.** Espectros de XPS de la muestra de  $SnO_2$  (curva 1) y  $SnO_2:Cr$  (curva 2 y curva 3) con las señales correspondientes a) Sn 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub> y b). O 1s.



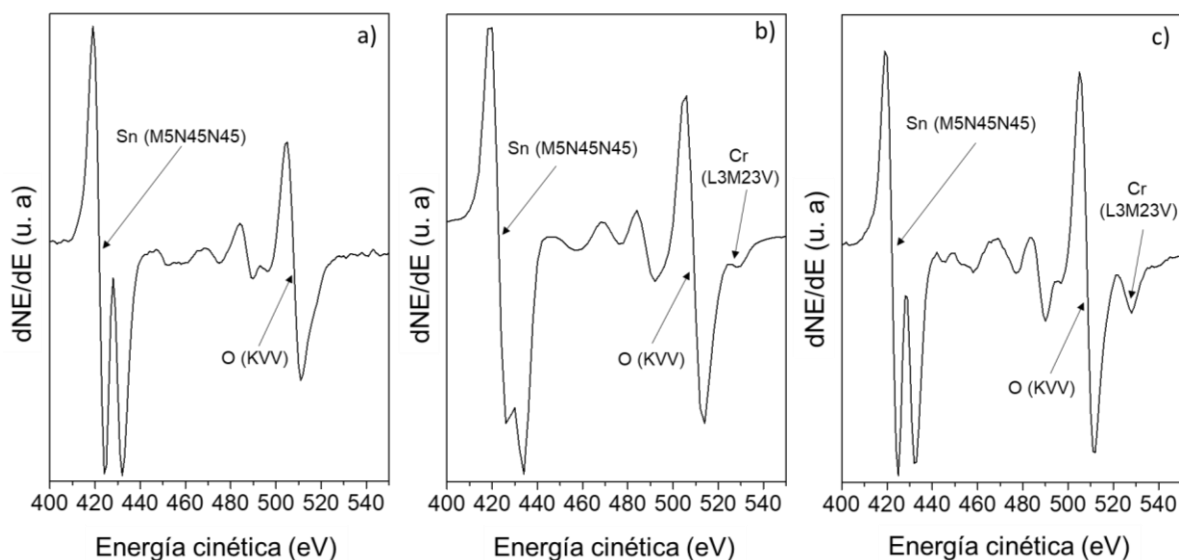
**Figura 37.** Espectro de alta resolución para el O1s, a)  $SnO_2$  y b,c) para el  $SnO_2:Cr$ , mostrando que está compuesta por 2 señales.

Las componentes de Cr para la muestra 3 se pueden observar en el espectro de alta resolución de la Figura 38 a). Las señales obtenidas son las componentes Cr  $2p_{3/2}$  y la  $2p_{1/2}$  centradas en 576.5 y 586.5 eV respectivamente, con una separación energética de 10 eV. Estos valores corresponden a iones de  $\text{Cr}^{3+}$  según lo reportado por algunos autores (Battistoni et al., 1981; Harrison et al., 1998). Para confirmar el estado 3+ del cromo en las muestras calculamos el multiplete que forma la señal de Cr  $2p_{3/2}$  reportada por Biesinger et al. (Biesinger et al., 2011). Estas componentes se muestran en la Figura 38 b) y fueron obtenidas mediante una deconvolución con curvas gaussianas y un FWHM de 2.8 eV para cada componente, centradas en 575.7, 576.7, 577.5, 578.5 y 578.9 eV, con un coeficiente de determinación  $R^2$  de 0.9106.



**Figura 38.** a) Espectro de alta resolución para las señales de Cr 2p, b) multiplete de la componente de Cr  $2p_{3/2}$  confirmando la presencia de  $\text{Cr}^{3+}$  en las muestras dopadas.

En la Figura 39 se muestra el resultado de las medidas obtenidas para las muestras estudiadas mediante la técnica de Auger. En esta figura se observan los picos principales asociados al estaño y oxígeno centrados en 423 y 510 eV, respectivamente. Estas energías han sido reportadas por (Meier et al., 2006) para el  $\text{SnO}_2$ . Por otro lado, para las muestras de  $\text{SnO}_2:\text{Cr}$  la señal de Cr centrada en 528.9 eV ha sido reportada en la literatura para los iones de  $\text{Cr}^{3+}$  (Rothhaar & Oechsner, 1997).



**Figura 39.** Espectro de Auger para a)  $\text{SnO}_2$  y b, c) para el  $\text{SnO}_2:\text{Cr}$ .

Analizando los espectros más detalladamente se puede ver una tendencia similar a la observada para XPS con respecto a la intensidad de la señal de oxígeno, esto es, que aumenta su concentración en la superficie de las nanoestructuras conforme aumenta su contenido de cromo. Esta tendencia se muestra en la Tabla 3, la cual muestra las concentraciones atómicas de las muestras analizadas.

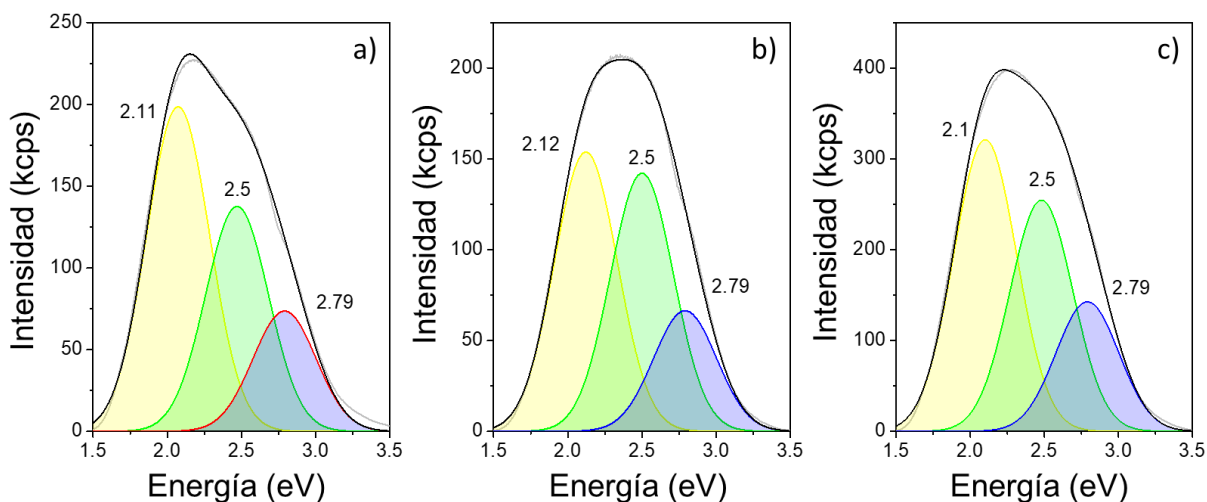
**Tabla 3.** a) Cuantificación atómica por espectroscopía Auger para  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SnO}_2:\text{Cr}$ .

<b>Muestra</b>	<b>Sn (at. %)</b>	<b>O (at. %)</b>	<b>Cr (at. %)</b>
1	39.83	60.16	-
2	36.24	61.11	2.64
3	32.28	63.31	4.40

### 3.4 Defectos Puntuales en el $\text{SnO}_2$ y $\text{SnO}_2:\text{Cr}$ , caracterización por CL y EPR

Los espectros de catodoluminiscencia nos permitieron determinar la luminiscencia que generan los defectos puntuales presentes en la red del  $\text{SnO}_2$ . Se pueden observar en la Figura 40 los espectros de CL obtenidos para cada muestra resultando en una señal ancha centrada en 2.5 eV, la cual presenta un hombro aproximadamente en 2.5 eV, por lo que se hizo un deconvolución de cada espectro usando curvas

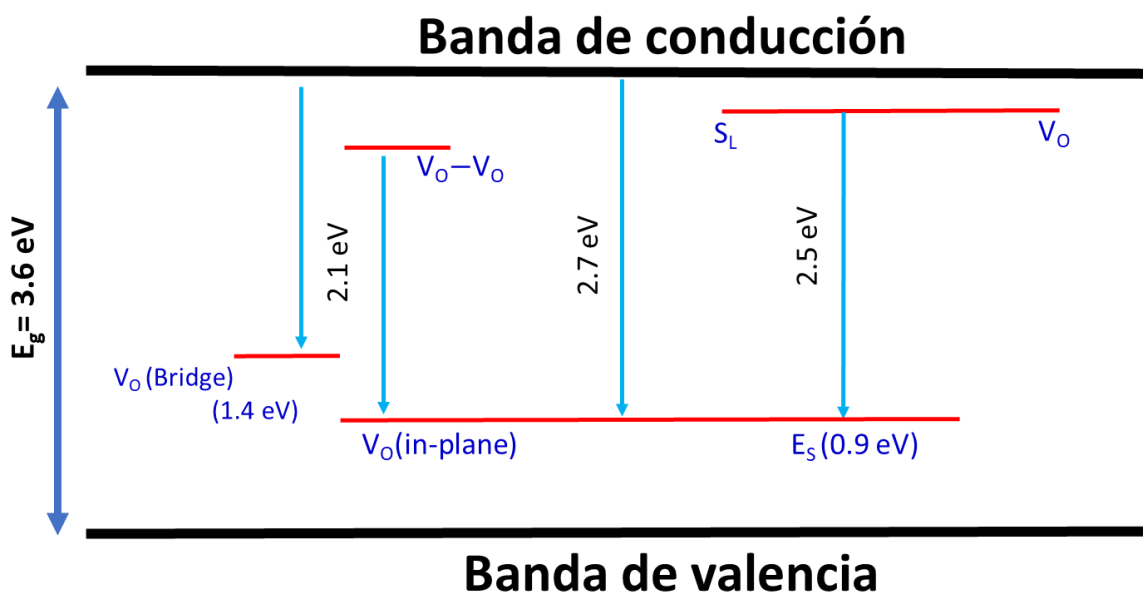
gaussianas con un mismo FWHM de 0.5 eV, encontrando así que la señal está compuesta por tres emisiones centradas en 2.1, 2.5 y 2.79 eV. La primer componente es normalmente atribuida a transiciones entre defectos tipo vacancias de oxígeno y estados de superficie (Zhou et al., 2006), además autores como Prades et al. (2007) han comprobado mediante estudios teóricos de funcionales de densidad y medidas de CL que esta señal amarilla corresponde a la formación de vacancias de oxígeno en la superficie, coordinadas  $100^\circ$  con respecto a los átomos de estaño (bridge oxygen vacancies) (Anexo C, Figura 60). También proponen que la emisión azul de 2.79 eV corresponde a vacancias de oxígeno coordinadas  $130^\circ$  (in-plane oxygen vacancies). Similarmente otros autores proponen que la emisión azul corresponde a una transición electrónica entre la banda de conducción y estados de superficie ( $E_s$ ), asociados a vacancias de oxígeno. La emisión verde centrada en 2.5 eV es atribuida principalmente a niveles inducidos por estados de superficie y niveles poco profundos intrínsecos de la red del  $\text{SnO}_2$  (García-Tecedor et al., 2016; Herrera et al., 2013; Mondal et al., 2010).



**Figura 40.** Deconvolución de los espectros de CL de las muestras de  $\text{SnO}_2$  a) sin dopar, y b, c) dopadas con Cr.

La Figura 41 muestra un diagrama de bandas de energía representado las transiciones electrónicas reportadas en la literatura, considerando una banda prohibida de 3.6 eV (Luo et al., 2006). En el esquema, podemos observar que algunos niveles propuestos como lo son las vacancias de oxígeno superficiales en sitios del plano  $V_o$  (in-plane) (Prades et al., 2007) y estados de superficie ( $E_s$ ) (Zhou et al., 2006) que se encuentran colocados a la misma energía de 0.9 eV por encima de la banda de valencia, pero con distintas nomenclaturas, lo cual sugiere que se trata del mismo tipo de defecto. Además como se puede observar en los espectros de CL de la Figura 40, la emisión azul de 2.7 eV es la que menos varía en intensidad y en

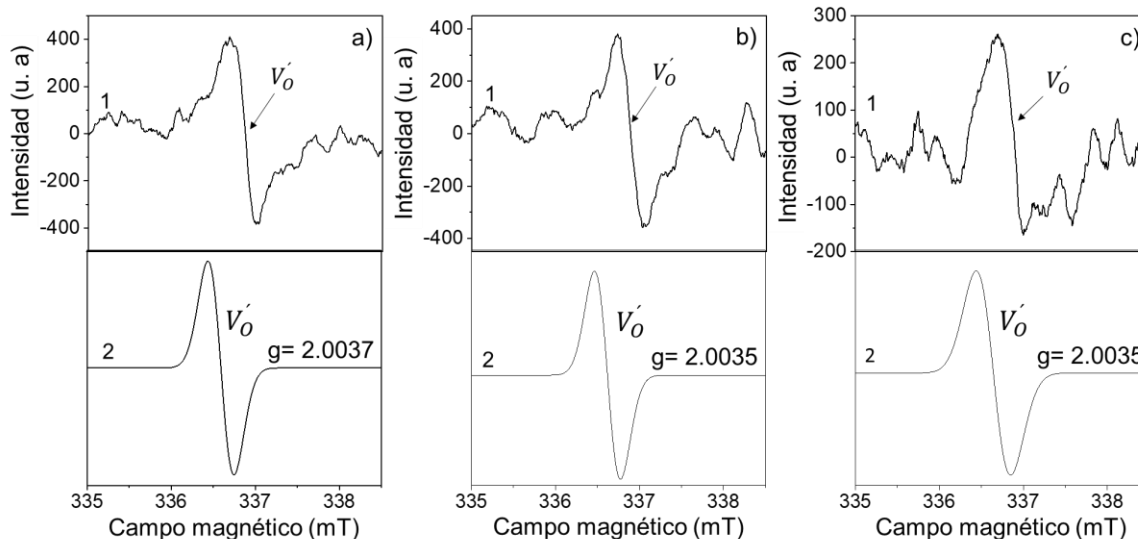
el que la mayoría de los autores concuerdan que se origina por transiciones de electrones provenientes de la banda de conducción. En contraste la emisión que más varía en intensidad es la componente amarilla de 2.11 eV, de la cual los autores proponen distintos posibles orígenes relacionados con  $V_o$  como se mencionó anteriormente. Ahora bien, dado que las muestras dopadas con Cr exhiben las mismas componentes que las observadas en la muestra de  $\text{SnO}_2$  puro decimos que la incorporación de Cr no modifica la estructura de defectos nativos en la red del óxido de estaño.



**Figura 41.** Esquema de las transiciones electrónicas del  $\text{SnO}_2$  reportadas en la literatura.

Las medidas de EPR fueron realizadas para identificar los defectos puntuales asociados a radicales paramagnéticos en las muestras de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SnO}_2:\text{Cr}$ . Para hacer este análisis utilizamos el programa EasySypin de MATLAB para simular los espectros experimentales de EPR usando el código del Anexo D, y así calcular el valor de  $g$  que aparece en la ecuación 8, para las especies paramagnéticas presentes en las muestras. La Figura 42 a) muestra el espectro obtenido para la muestra 1 en el rango de 335-340 mT (curva 1) con su correspondiente señal simulada (curva 2) para un valor de  $g = 2.0037 \pm 0.0003$ , tal valor se asigna a la presencia de un sistema de espín  $\frac{1}{2}$  que se reporta para vacancias de oxígeno singularmente ionizadas ( $V_o'$ ) (Misra et al., 2016; Popescu et al., 2001; Toloman et al., 2019). Este defecto o especie paramagnética se forma al tener una vacancia de oxígeno ( $V_o$ ) intrínseca en el  $\text{SnO}_2$  que atrapa un electrón libre cercano a ella. Los espectros b) y c) en la Figura 42 revelan la presencia de la misma señal de EPR, para las  $V_o'$ , en las muestras dopadas con Cr con un valor de  $g = 2.0035$ . Se puede observar en los espectros que la

intensidad de la señal para la muestra 2 de SnO<sub>2</sub>:Cr [Figura 42 b) curva 1] aumenta ligeramente, en contraste la intensidad de la señal en la muestra 3 que tiene la mayor incorporación de Cr [Figura 42 c) curva 1] disminuye con respecto a las muestras 1 y 2.

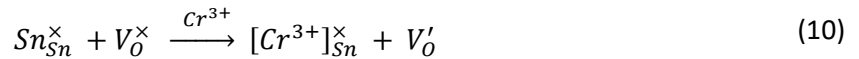


**Figura 42.** Señal del sistema de espín  $\frac{1}{2}$  para  $V_o'$  en la red de, a) SnO<sub>2</sub> puro y, b), c) SnO<sub>2</sub>:Cr.

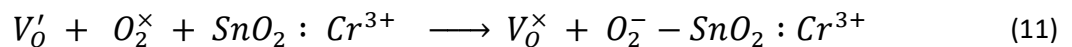
### 3.5 Respuesta magnética en las muestras de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>:Cr, PPMS-VSM

La Figura 43 a) muestra la curva de magnetización vs campo magnético ( $M-H$ ) obtenida de los nanohilos de SnO<sub>2</sub> (muestra 1) después de sustraer el comportamiento diamagnético del sustrato de Si (Anexo H, figura 64) (Guzmán et al., 2020). Los resultados revelaron un comportamiento ferromagnético con una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de  $\pm 9 \times 10^{-4}$  emu/g y un campo magnético coercitivo ( $H_c$ ) de 180 Oe [recuadro Figura 43 a)]. Estos valores son similares a los reportados por (L. Zhang et al., 2010) para nanohilos de SnO<sub>2</sub> dopados con Cr. Por otro lado algunos autores proponen que el ferromagnetismo en nanoestructuras sin dopar es debido a la interacción de intercambio de electrones desapareados atrapados por vacancias de oxígeno en la red del semiconductor (Ahmed, 2010; Sundaresan et al., 2006). Sin embargo, hemos encontrado mediante los resultados de EPR que estos sistemas electrón-vacancia se presentan en nuestros nanohilos como vacancias de oxígeno singularmente ionizadas  $V_o'$  [Figura 42 a)]. La curva  $M-H$  para la muestra de SnO<sub>2</sub> dopada con Cr al 0.12% (muestra 2) presenta también un comportamiento ferromagnético con valores  $M_s$  y  $H_c$  de  $\pm 1.6 \times 10^{-3}$  emu/g y 200 Oe, respectivamente, resultando ser valores mayores que los encontrados para la muestra sin dopar a causa de la incorporación de Cr en la red del SnO<sub>2</sub>. El aumento en la magnetización de saturación al incorporar impurezas magnéticas

en los SMD ha sido reportado previamente (Ahmed, 2010; L. Zhang et al., 2010), y particularmente para la muestra 2 se puede explicar en términos de la formación de  $V_o'$  durante la incorporación de Cr. Por lo que proponemos que la formación de estas especies paramagnéticas es generada por el desbalance de cargas que se produce al incorporar iones de  $Cr^{3+}$  en la red, involucrando a las  $V_o$  neutras ( $V_o^x$ ) nativas en el  $SnO_2$ . Usando la notación de Kröger-Vink la siguiente reacción describe este efecto durante la sustitución de los iones de  $Cr^{3+}$  por el  $Sn^{4+}$  involucrando la transferencia de un electrón del ion  $Cr^{3+}$  a la  $V_o^x$ .



en donde  $\times$ ,  $\bullet$  y  $'$  se refieren a defectos puntuales cargados neutral, positiva y negativamente. De este modo asignamos el FM en el  $SnO_2:Cr$  al alineamiento del momento magnético de los iones de  $Cr^{3+}$  y del sistema de espín  $\frac{1}{2}$  de las vacancias de oxígeno singularmente ionizadas  $V_o'$ . La Figura 43 c) muestra la curva  $M-H$  de la muestra 3 revelando un decremento en la magnetización de saturación a un valor de  $\pm 7 \times 10^{-4}$  emu/g y la desaparición del campo coercitivo. Este efecto lo relacionamos con el decremento en la señal de EPR para las  $V_o'$  en la muestra 3 [Figura 42 c) curva 1], lo que sugiere que este tipo de defecto juega un papel importante en la generación de FM en el  $SnO_2:Cr$ . (Kostiantyn et al., 2021), han reportado recientemente mediante cálculos de primeros principios la fisorción de oxígeno en la superficie del  $SnO_2$ , reportando la adsorción de moléculas ionizadas  $O_2^-$  en las superficies (100) y (101) y doblemente ionizadas  $O_2^{2-}$  en la superficie (100). Además, (Mishra et al., 2015), demuestran que hay una mayor adsorción de moléculas de acetona en el  $SnO_2:Cr$  conforme aumenta la concentración de iones de  $Cr^{3+}$ , proponiendo que estos iones favorecen la adsorción de oxígeno del ambiente en el semiconductor, generando una transferencia de carga eléctrica con las moléculas adsorbidas. Por lo que proponemos que la disminución de las  $V_o'$  en la muestra 3 es debido a la adsorción de oxígeno del ambiente en la superficie del  $SnO_2$ , siguiendo la siguiente ecuación:

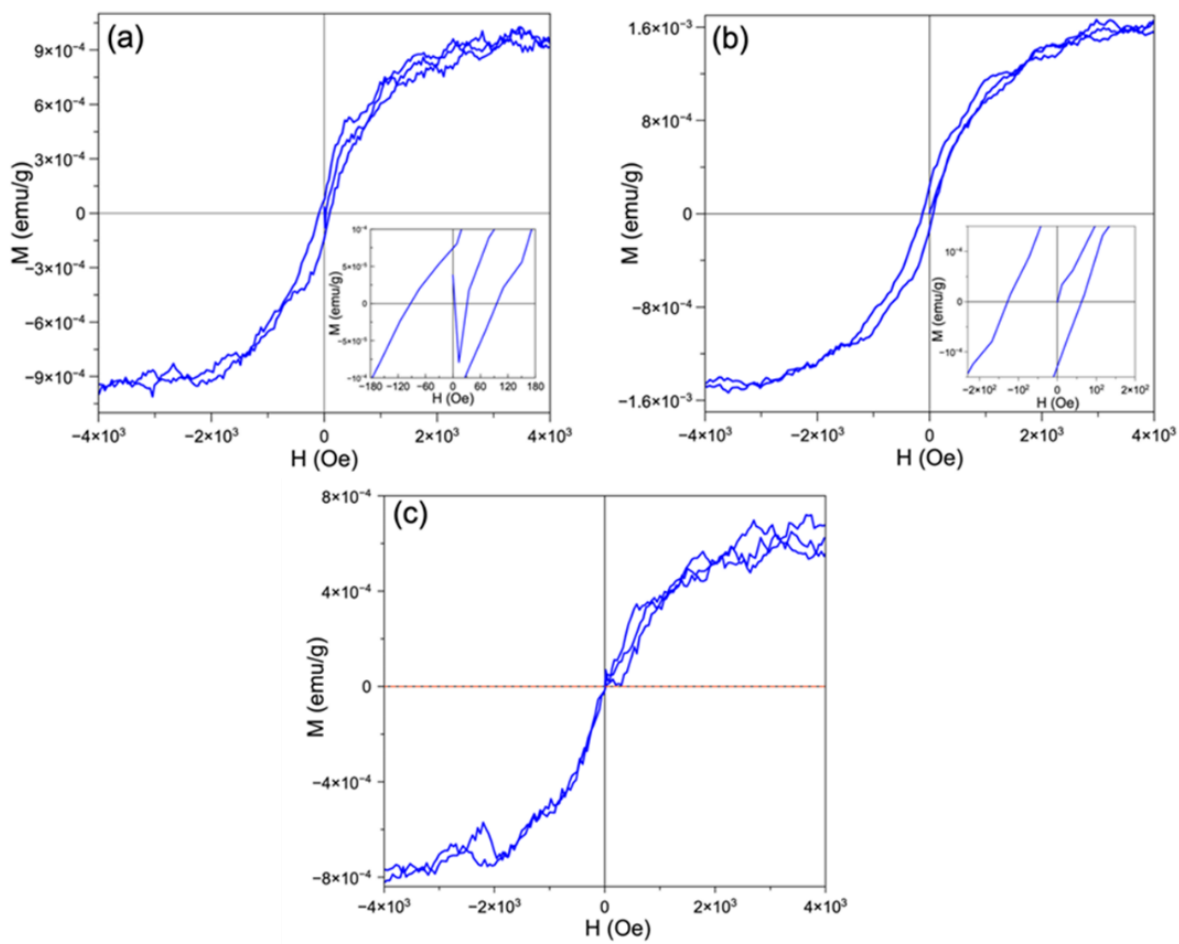


en donde (-) representa el estado de adsorción de las moléculas de  $O_2^-$  en la superficie del  $SnO_2:Cr^{3+}$ .

En retrospectiva, proponemos que el FM en los nanohilos de  $SnO_2:Cr$  presenta una competencia con el intercambio de electrones entre las vacancias de oxígeno y el oxígeno molecular en la superficie de las



muestras, encontrando que las  $V_o'$  como un sistema de espín  $\frac{1}{2}$  juegan un papel importante a la generación del FM.



**Figura 43.** Curva de magnetización vs. campo magnético aplicado a) de la muestra 1 de  $\text{SnO}_2$  y b, c) las muestras de  $\text{SnO}_2:\text{Cr}$ .

## Capítulo 4. Óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) y Óxido de estaño con hierro ( $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ )

---

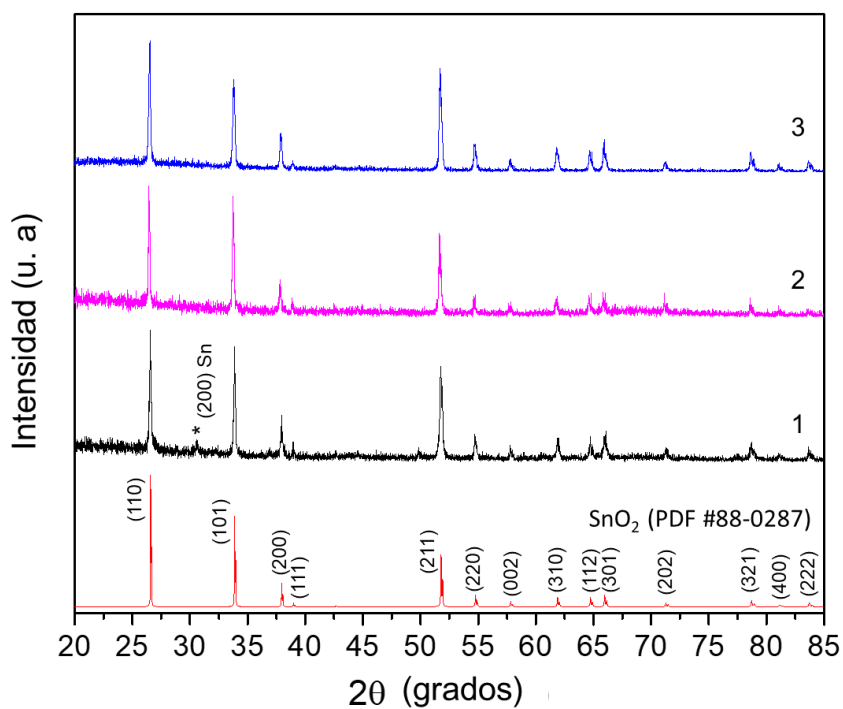
### 4.1 Nanohilos de $\text{SnO}_2$ y $\text{SnO}_2:\text{Fe}$

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la caracterización y comparación de los nanohilos de  $\text{SnO}_2$  y  $\text{SnO}_2:\text{Fe}$  sintetizados por la técnica de evaporación térmica (TE) sobre sustratos de Si (100), utilizando distintos precursores de Fe como dopante, variando la concentración de Fe en las muestras dopadas y modificando la temperatura de depósito durante la síntesis. Resultados de HR-TEM mostraron que los nanohilos presentan una alta cristalinidad y pocos defectos en la superficie, además de una delgada capa de carbono amorfo recubriendo los nanohilos.

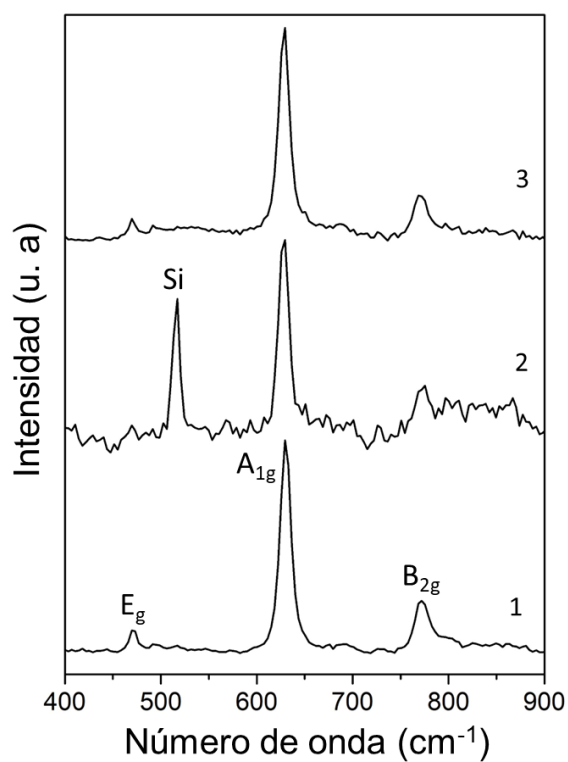
Se presentan además resultados sobre su estructura cristalina y composición elemental. Se estudia la influencia de la incorporación de Fe en la estructura de defectos del  $\text{SnO}_2$ , demostrando la incorporación de iones de  $\text{Fe}^{3+}$  en la red de  $\text{SnO}_2$  y la formación de un sistema de espín  $\frac{1}{2}$  con un valor de  $g = 2.003$ , correspondiente a defectos tipo vacancias de oxígeno singularmente ionizadas ( $\text{Vo}'$ ). Por último, se encontró que las muestras estudiadas presentan ferromagnetismo a temperatura ambiente y se observa que conforme aumenta la incorporación de iones de  $\text{Fe}^{3+}$  en el  $\text{SnO}_2$ , aumentan la magnetización de saturación y la coercitividad magnética.

### 4.2 Estructura cristalina de las muestras de $\text{SnO}_2$ y $\text{SnO}_2:\text{Fe}$

El análisis por DRX para las muestras estudiadas se presenta en la Figura 44, y revelan que tanto los nanohilos de  $\text{SnO}_2$  como los de  $\text{SnO}_2:\text{Fe}$  tienen una estructura cristalina tipo *rutilo* la cual corresponde a una celda unitaria tetragonal. La claridad de los difractogramas que se comparan con la carta cristalográfica PDF #88-0287 de la base de datos internacional, denotan una alta cristalinidad en los nanohilos. A su vez no revelan fases no deseadas como SnO o compuestos ternarios de Fe, sin embargo, algunas señales poco intensas generadas por Sn metálico se hacen evidentes al igual que en la curva 1 de la Figura 32, que provienen de pequeñas esferas que se forman por el mecanismo de formación VLS para los nanohilos.



**Figura 44.** Difractograma de las muestras de, SnO<sub>2</sub> (curva 1), y SnO<sub>2</sub>:Fe (curva 2 y curva 3). El (\*) marca un pico de difracción de Sn metálico.

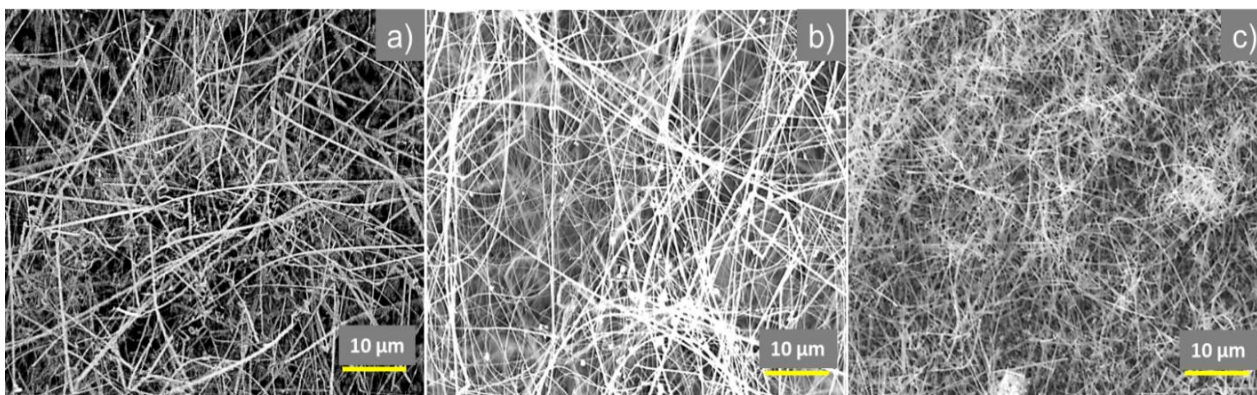


**Figura 45.** Espectro Raman de SnO<sub>2</sub> (curva 1) y SnO<sub>2</sub>:Fe (curva 2 y curva 3).

Mediante el estudio de las muestras por la técnica de espectroscopia Raman Figura 45, se pudo reafirmar que los nanohilos de  $\text{SnO}_2:\text{Fe}$  presentan la estructura cristalina del  $\text{SnO}_2$  puro. En los espectros para cada muestra se observan los modos vibracionales que pertenecen al grupo espacial  $P4_2/mnm$  de la red de  $\text{SnO}_2$  tipo *rutilo* centrados en  $474 (E_g)$ ,  $633 (A_{1g})$  y  $774 (B_{2g}) \text{ cm}^{-1}$  (Sun et al., 2003). Estos modos son los de mayor intensidad ya que son modos activos en la red del  $\text{SnO}_2$ . Además, se puede ver que no aparecen modos vibracionales asociados al Fe. Se observa que tampoco hay algún corrimiento de los picos hacia mayores o menores  $\text{cm}^{-1}$  en ninguna de las muestras, lo cual indica que no se detectan deformaciones de la red, a pesar de la incorporación del Fe (Mehraj et al., 2015). Adicionalmente en la curva 2 del espectro de Raman, se observa un pico intenso alrededor de  $520 \text{ cm}^{-1}$  que corresponde al sustrato de Si utilizado como soporte para el crecimiento de los nanohilos (W. J. Lee & Chang, 2018).

### 4.3 Morfología de las muestras de $\text{SnO}_2$ y $\text{SnO}_2:\text{Fe}$

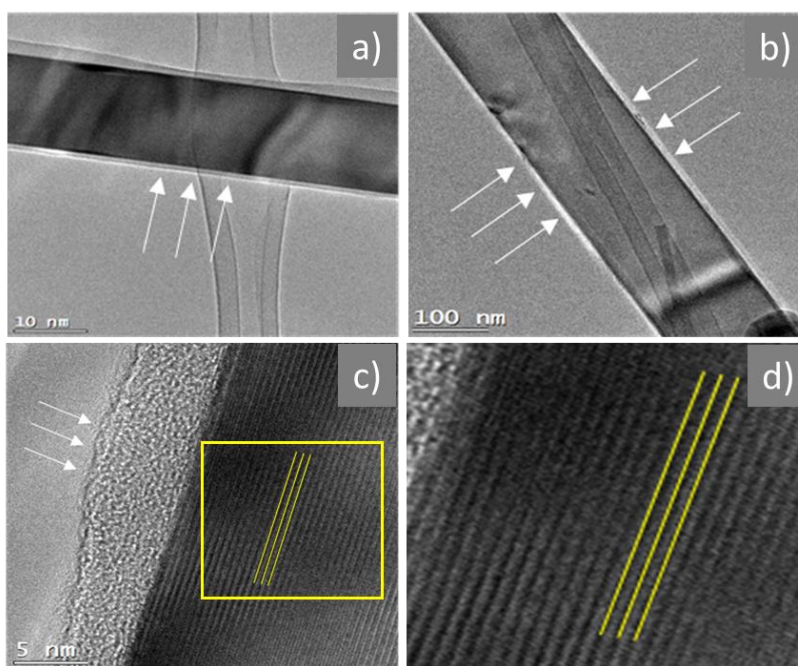
La morfología de estas muestras fue estudiada por SEM como se aprecia en la Figura 46. Revela que la muestra 1 sin dopar está formada por nanohilos rectos con longitudes micrométricas y diámetros menores a los 200 nm [Fig. 46 a)]. La muestra 2 con una concentración de 0.5 % Fe y la muestra 3 con un 0.72 % de Fe, revelaron ser compuestas por nanohilos con longitudes de varias micras y diámetros similares, de entre 20-200 nm Figura 46 b) y c) respectivamente.



**Figura 46.** Imágenes de electrones secundarios adquiridas por SEM, donde se observa la morfología de las muestras a), 1 y b, c) 2 y 3.

La adquisición de imágenes de TEM para las muestras dopadas con Fe nos permitió comprobar la alta cristalinidad de los nanohilos. En la Figura 47 podemos ver hilos rectos con orillas bien definidas, sin embargo, también se logra apreciar una capa amorfa con un espesor de entre 2-5 nm que rodea los hilos (flechas blancas). Posteriormente se comprobó, mediante medidas de espectroscopía Auger, que dicha

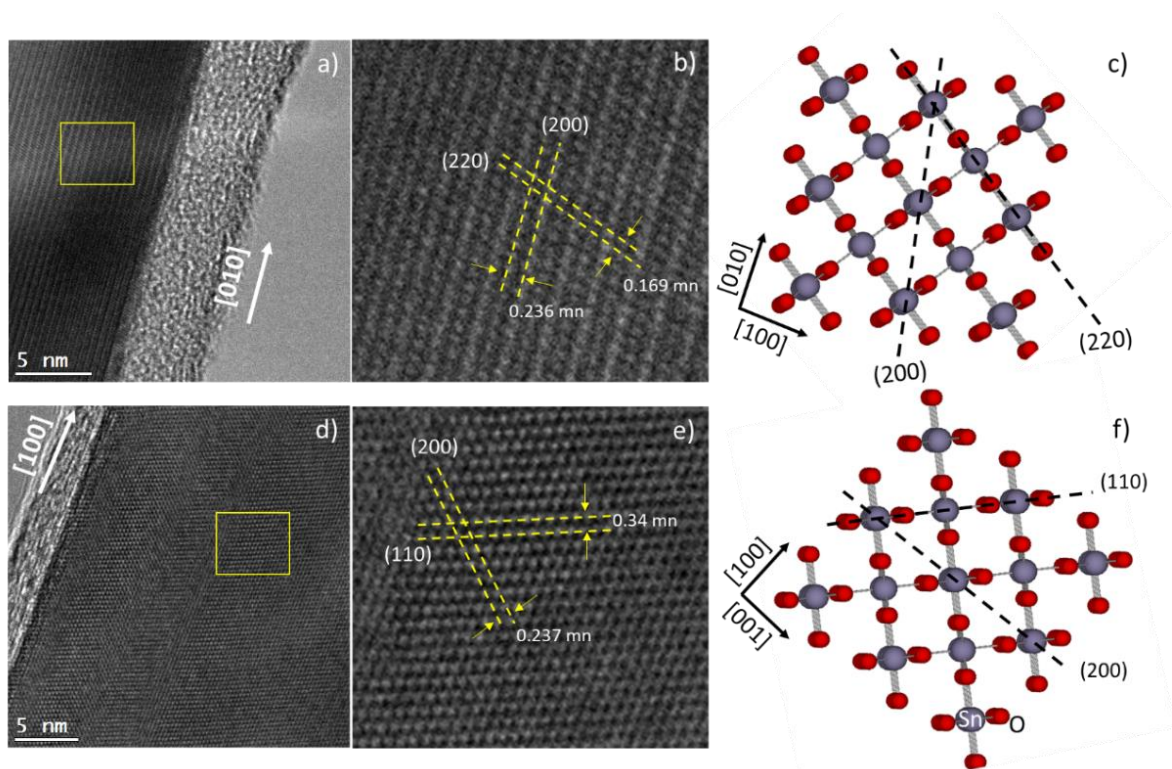
capa amorfa es un recubrimiento de carbono. Ésta capa se formó durante la síntesis de los nanohilos ya que el precursor de acetato de Fe  $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{H}_3\text{O}_2)_3]$ , utilizado para dopar las muestras contiene una gran cantidad de carbón. De este modo, al evaporar el precursor de acetato de Fe, los átomos de carbono que se liberan de la molécula pueden adherirse a las nanoestructuras formadas durante la síntesis. En la Figura 47 d) además podemos observar como las filas atómicas en los nanohilos están bien ordenadas (líneas amarillas), denotando así la ausencia de defectos tipo fallas de apilamiento atómico a gran escala.



**Figura 47.** Imágenes de nanohilos para las muestras 2 a) y 3 b) en TEM, donde se observa la morfología. En la imagen c) se aprecia de mejor manera, para la muestra 3, la capa de carbono amorfo de entre 2-5 nm señalada por las flechas blancas. La Imagen d) es un acercamiento de la zona delimitada por el recuadro amarillo en c) y muestra la alta cristalinidad de las muestras.

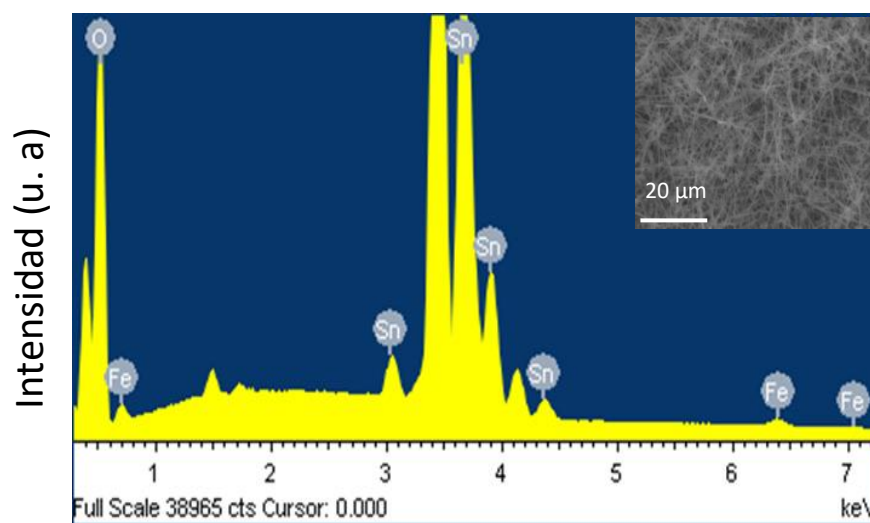
La Figura 48 a) nos muestra imágenes de alta resolución obtenidas en HR-TEM para un nanohilo de la muestra 2. Analizando la separación entre los planos atómicos denotados por las líneas amarillas punteadas en la figura 48 b), se encontró que podemos observar los planos (200) con una separación entre ellos de 0.236 nm y los planos (220) separados por una distancia de 0.169 nm. Comparando los planos observados con una simulación de la red del  $\text{SnO}_2$  en el programa Vesta [Figura 48 c)], se determinó que la dirección de crecimiento de los nanohilos en la muestra 2 dopada con Fe es la  $[010]$ . Tal dirección de crecimiento aunque ha sido poco reportada también es propia de nanohilos de  $\text{SnO}_2$  sin dopar (Stuckert et al., 2016). Haciendo un análisis similar para la muestra 3 [Figura 48 d)], se encontró que la dirección de crecimiento en estos nanohilos es la  $[100]$ . Esta dirección es la misma observada previamente para los

nanohilos del capítulo anterior, reportada por distintos autores (García-Tecedor et al., 2016; Herrera et al., 2013).



**Figura 48.** Imágenes de HR-TEM de nanohilos, a, b) de la muestra 2, y d, e) de la muestra 3. c) Simulación computacional en Vesta de la red de SnO<sub>2</sub> para la muestra 2 y f) simulación de la red en Vesta para la muestra 3.

#### 4.4 Composición elemental de las muestras de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>:Fe



**Figura 49.** Espectro de EDS de SnO<sub>2</sub>:Fe, el recuadro muestra la zona de medición de EDS.

La Figura 49 muestra un espectro típico para los nanohilos de SnO<sub>2</sub>:Fe obtenido por la técnica de EDS en el microscopio SEM. Mediante esta medición se pudo estimar la concentración de Fe en las muestras dopadas. Esta concentración es un promedio de la cantidad de Fe en los nanohilos individuales contenidos en una zona determinada de la muestra (recuadro Figura 49).

La cuantificación de las muestras se aprecia en la Tabla 4, de donde podemos observar que el mayor porcentaje de Fe fue de 0.72 at. % para la muestra 3. También podemos destacar que la incorporación de Fe repercute en una disminución tanto en la señal de estaño como en la de oxígeno, lo cual podría indicar que se están sustituyendo átomos de Sn por Fe y a su vez se crean algunas vacancias de oxígeno en las muestras.

**Tabla 4.** Cuantificación por EDS en SEM, para 1) SnO<sub>2</sub> y para el SnO<sub>2</sub>:Fe 2, 3).

<b>Muestra</b>	<b>Temperatura de crecimiento (°C)</b>	<b>Precursores</b>	<b>Temperatura de precursores (°C)</b>	<b>Sn (at. %)</b>	<b>O (at. %)</b>	<b>Fe (at. %)</b>
1	650	SnO <sub>2</sub>	1300	33.33	66.66	0
2	750	SnO <sub>2</sub> + FeCl <sub>3</sub> + Fe(C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub> ) <sub>3</sub>	1300	32.92	66.48	0.50
3	830	SnO <sub>2</sub> + FeCl <sub>3</sub>	1300	32.86	66.43	0.72

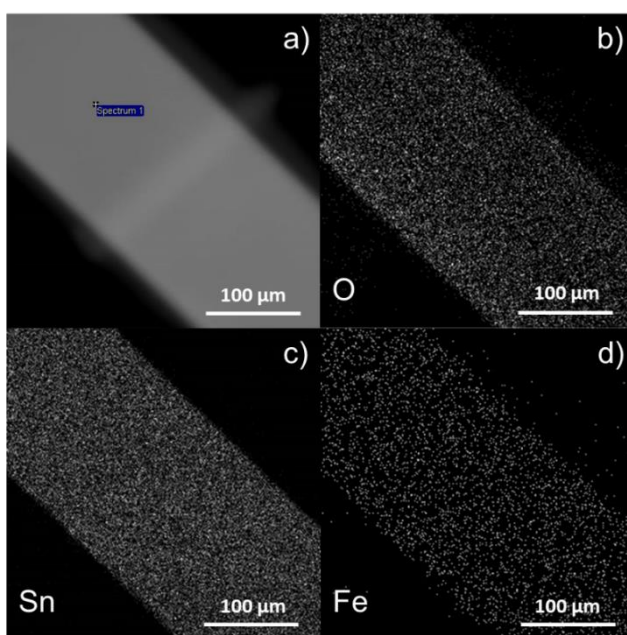
También se logró medir la concentración elemental en nanohilos individuales de SnO<sub>2</sub>:Fe mediante EDS en el microscopio TEM. Los resultados se muestran en la Tabla 5 en donde el porcentaje de incorporación del Fe es un promedio de la cuantificación para 4 nanohilos.

**Tabla 5.** Cuantificación por EDS en TEM para las muestras dopadas con Fe.

<b>Muestra</b>	<b>Sn (at. %)</b>	<b>O (at. %)</b>	<b>Fe (at. %)</b>
2	32.59	66.29	1.15
3	32.30	66.15	1.55

Se puede observar una diferencia en la cantidad de Fe medida por EDS en SEM y TEM ya que en la medida

de SEM al ser un área relativamente grande la que se mide es posible tener además de nanohilos algunas estructuras formadas en el fondo del depósito que no contengan Fe. Por lo que, al ser EDS una medida que da información de algunas micras de profundidad, hace la cuantificación tomando en cuenta tales estructuras del fondo que no contribuyen a la detección de Fe en las muestras. La Figura 50 muestra mapas elementales por EDS en TEM de un nanohilo de la muestra 3. Se observa la distribución de los elementos involucrados, notando que la impureza de Fe [Figura 50 d)] se distribuye de forma homogénea en el nanohilo. La Figura 50 a) muestra la imagen de electrones transmitidos de un nanohilo y en las Figuras 50 b) y c) se observa que los elementos de O y Sn, respectivamente, están distribuidos de forma homogénea en el nanohilo.

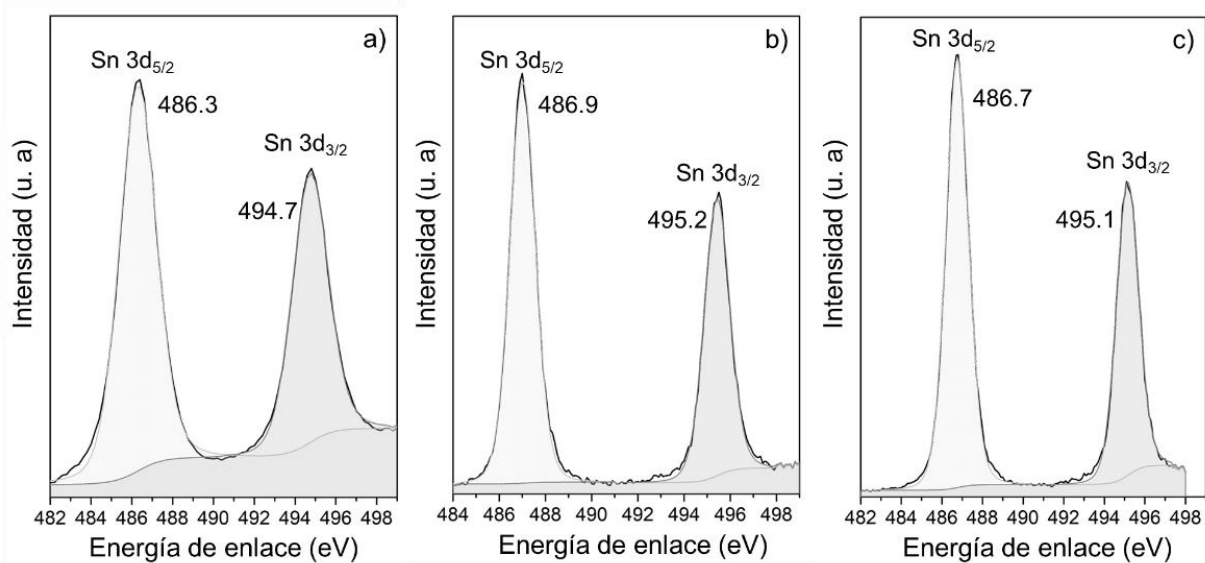
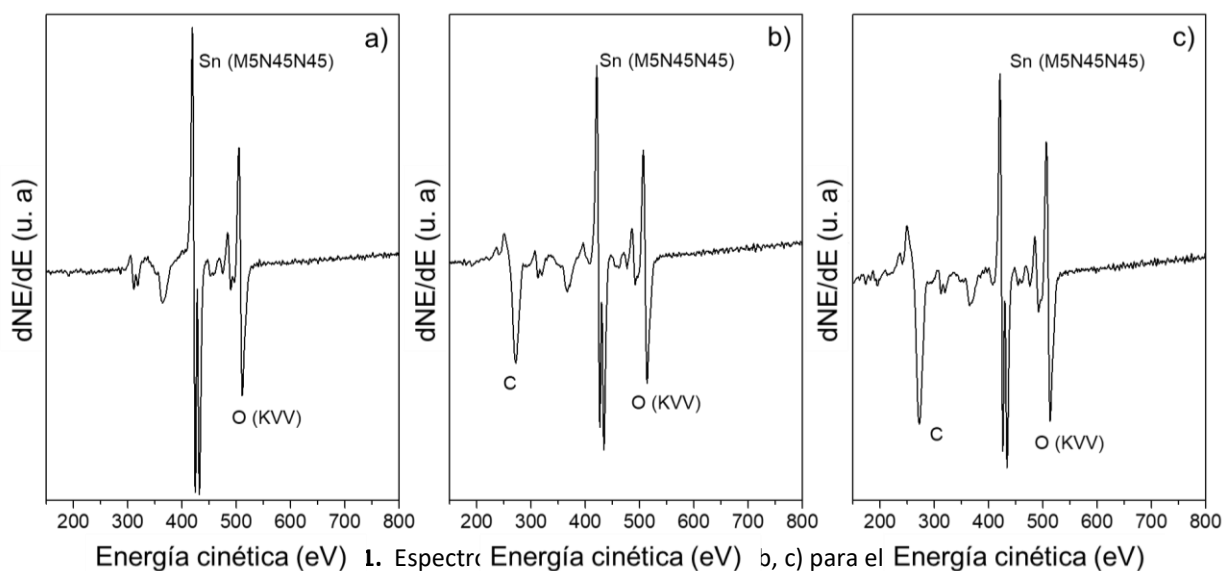


**Figura 50.** Mapas elementales adquiridos por EDS en TEM de un nanohilo de  $\text{SnO}_2:\text{Fe}$  de la muestra 3. a) Imagen de TEM de la zona de análisis, distribución de b) O , c) Sn, y d) Fe.

Con la finalidad de conocer el estado químico de las diferentes especies presentes en los nanohilos, se hicieron medidas de Auger y XPS, que como se menciona en el capítulo 3 de esta tesis, son medidas que nos dan información de la superficie del material. Primeramente, mediante los espectros de Auger en la Figura 51, para las muestras estudiadas en este capítulo, se pudo confirmar la presencia del Sn y el O con las señales correspondientes a cada elemento centradas en energías de 423 y 510 eV respectivamente, que son energías cinéticas típicas para el compuesto  $\text{SnO}_2$  (Powell, 1979). Por otra parte, las Figuras 51 b) y c) muestran los espectros Auger de los nanohilos dopados con Fe. Sin embargo, no se logró detectar ninguna señal relacionada con el Fe, que normalmente presenta varias emisiones en energías que van



desde los 590 a los 703 eV. La ausencia en la detección de las señales relacionadas con el Fe primeramente se atribuyó a su baja concentración en los nanohilos. Estas medidas revelan además que, a diferencia de la muestra sin dopar [Figura 51 a)], en las muestras dopadas aparece una señal intensa centrada en 227 eV que pertenece al carbón, que además aumenta su intensidad conforme aumenta la concentración de Fe; y retomando los resultados de las imágenes de TEM de la sección anterior se pudo concluir que esta señal de carbón proviene del recubrimiento que aparece en los nanohilos.



**Figura 52.** Espectros XPS de alta resolución de las muestras de SnO<sub>2</sub> a) y SnO<sub>2</sub>:Fe b, c) para las señales 3d<sub>5/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub> del Sn.

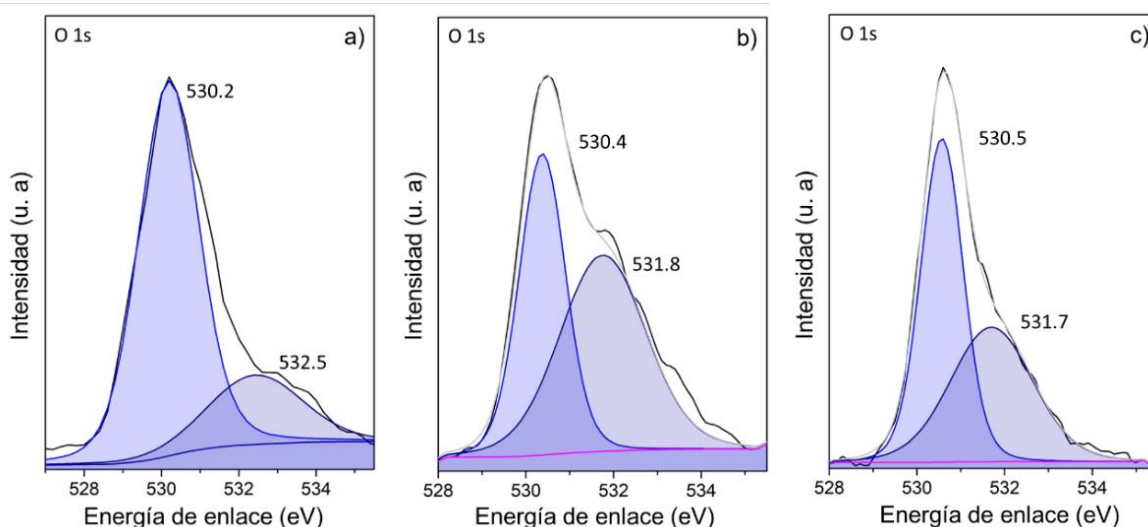
Los resultados de la técnica de XPS nos pueden dar información de una profundidad mayor que llega hasta los 10 nm de profundidad, al mismo tiempo es una técnica que identifica los estados de oxidación de cada elemento en un compuesto. Todos los espectros fueron ajustados utilizando la señal característica del carbón de 284.8 eV.

La Figura 52 muestra los espectros de XPS de alta resolución para el doblete de la señal de Sn  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$ . Esta figura muestra que los valores de las energías de enlace para los picos de Sn  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  se encuentran para cada muestra en un rango energético entre 486.3 y 495.2 eV. Estas posiciones corresponden con lo reportado en la literatura a iones de  $\text{Sn}^{+4}$  enlazados con el  $\text{O}^{2-}$  en la red de óxido de estaño. Además, las separaciones entre el doblete de la señal de Sn en cada espectro son de entre 8.4 y 8.5 eV que es la separación energética reportada para el Sn  $3d_{5/2}$  y  $3d_{3/2}$  en el  $\text{SnO}_2$  (Fu et al., 2017; G. T. Rao et al., 2017).

Los espectros para la señal de O 1s de las muestras se pueden observar en la Figura 53 en donde se puede distinguir una curva ancha con algunos hombros, por lo que se hizo una deconvolución de cada espectro encontrando mediante curvas gaussianas la presencia de dos componentes. La componente más intensa está centrada en 530.2 eV para la muestra 1 sin dopar [Figura 53 a)], en 530.4 para muestra 2 dopada [Figura 53 b)], y en 530.5 eV para la muestra 3 dopada [Figura 53 c)].

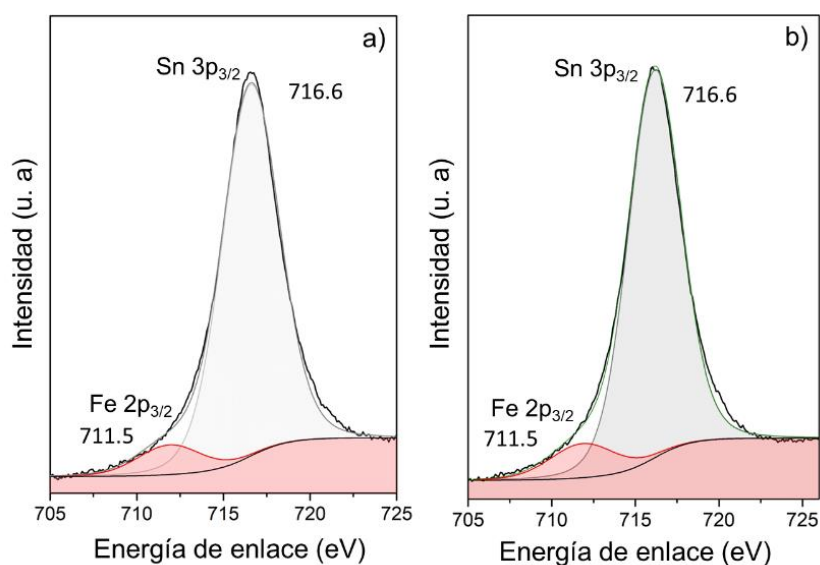
La primera componente se atribuye en la literatura a los iones de O con carga -2 enlazado con el  $\text{Sn}^{4+}$  en la red del óxido de estaño (Pan et al., 2023). La segunda componente de mayor energía centrada en de 532.5 eV para la muestra 1 normalmente es atribuida por algunos autores a la adsorción de hidrocarburos que se encuentran en el ambiente tales como  $\text{CO}_3$ , grupos de hidroxilos OH; inclusive moléculas de  $\text{H}_2\text{O}$  (Ben Haj Othmen et al., 2018; Guzmán et al., 2016; V. Kumar et al., 2015).

Para las muestras 2 y 3 dopadas con Fe la componente de mayor energía se encuentra centrada en 531.7 y 531.8 eV respectivamente. Esta componente se encuentra desplazada, en comparación con la muestra sin dopar, hacia menores energías de enlace, lo cual nos indica un origen de la señal distinto al de la muestra 1. Como se menciona en la sección anterior los nanohilos dopados poseen una capa delgada de carbono por lo que la interacción con el ambiente sería a través de esta capa y no meramente con la red del óxido de estaño. Las energías que reportamos para la componente de mayor energía en los espectros para el O 1s de las muestras dopadas Figuras 53 b) y c), coinciden con algunos reportes para la energía de enlace del carbono con especies OH o moléculas de  $\text{O}_2$  (Tyuliev & Angelov, 1988), comprobando así la interacción antes mencionada.



**Figura 53.** Señal de XPS de alta resolución de las muestras de  $\text{SnO}_2$  a) y  $\text{SnO}_2:\text{Fe}$  b, c) con las señales correspondientes al O1s.

Las medidas de XPS para identificar la señal de Fe en las muestras de  $\text{SnO}_2$  dopadas en bajas concentraciones no resultan concluyentes ya que la componente de Sn  $3p_{3/2}$  se encuentra en una energía de enlace de alrededor de 716.6 eV (Pan et al., 2023), y es muy próxima a la energía de enlace para las señales de Fe 2p. En la Figura 54 se puede observar el espectro de XPS donde se adquirieron ventanas de alta resolución en el rango de detección de la señal de Fe entre los 700 y 725 eV. Se puede apreciar una curva ancha asimétrica perteneciente al Sn  $3p_{3/2}$ , la cual se ajustó con dos curvas gaussianas proponiendo una componente para la señal del Fe  $2p_{3/2}$  en 711.5 eV energía reportada para iones de  $\text{Fe}^{+3}$  (Pan et al., 2023; J. Zhang et al., 2017). Este ajuste mostró una desviación estándar residual (STD) de 2.8.



**Figura 54.** Espectro XPS de alta resolución para las muestras de  $\text{SnO}_2:\text{Fe}$  mostrando las señales correspondientes al Sn  $3p_{3/2}$  y al Fe  $2p_{3/2}$ .

Con la finalidad de comprobar la incorporación de Fe encontrada mediante los espectros de XPS, se decidió hacer una cuantificación elemental para confirmar si el porcentaje de Fe es congruente con la cuantificación por EDS. Tomando en cuenta el área bajo la curva de las componentes de alta resolución del Sn 3d<sub>5/2</sub>, O 1s y Fe 2p<sub>3/2</sub> y conociendo el factor de sensibilidad (FS) de cada elemento, tomados del programa CASA XPS, se obtuvieron los resultados de la Tabla 6.

**Tabla 6.** Cuantificación por XPS para las muestras dopadas con Fe.

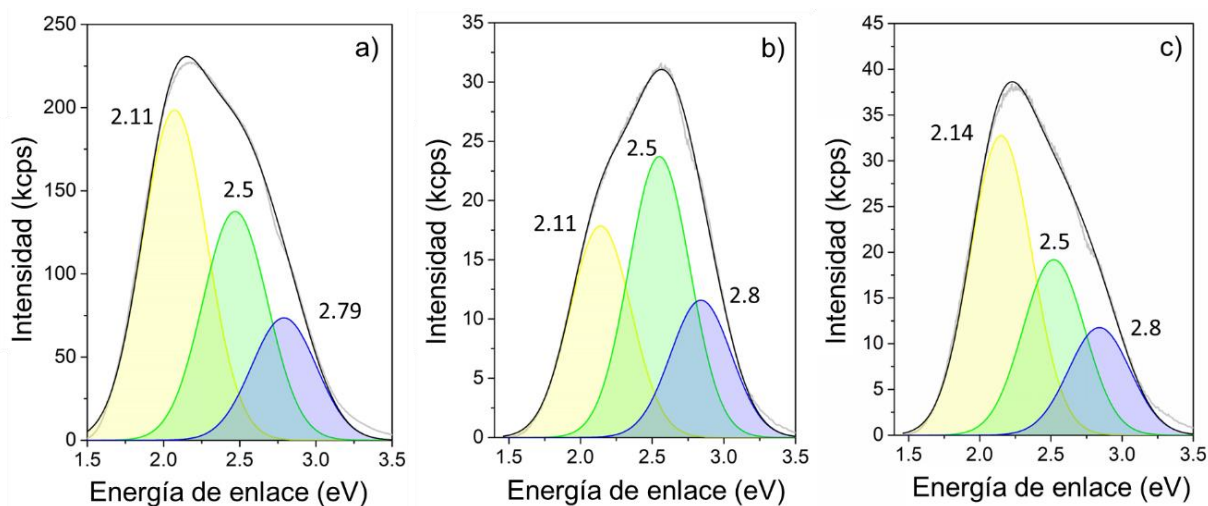
<b>Muestra</b>	<b>Sn (at. %)</b> <b>FS= 10.25</b>	<b>O (at. %)</b> <b>FS= 2.93</b>	<b>Fe (at. %)</b> <b>FS= 16.42</b>
2	46.07	52.90	1.03
3	47.28	51.45	1.27

La Tabla 6 muestra que se tienen porcentajes de Fe similares a los obtenidos por la cuantificación mediante EDS, en SEM (tabla 4), y en TEM (Tabla 5), al mismo tiempo se puede comprobar que la tendencia de que la muestra 3 tiene un porcentaje mayor al de la muestra 2.

#### 4.5 Defectos Puntuales en el SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>:Fe, caracterización por CL y EPR

El estudio de los defectos puntuales presentes en las muestras de SnO<sub>2</sub> puro y dopadas con Fe se hizo primeramente mediante la técnica de catodoluminiscencia (CL) en el microscopio SEM. La Figura 55 nos muestra los espectros obtenidos a temperatura ambiente de las muestras 1, 2, y 3. De la muestra 1 sin dopar Figura 55 a) se obtuvo una señal similar a la muestra pura del capítulo 3, con una emisión ancha y asimétrica centrada alrededor de 2.1 eV. Se encontró que esta curva está compuesta por 3 componentes centradas en 2.11, 2.5 y 2.79 eV. El origen de estas emisiones es el mismo que se propone en el capítulo anterior, el cual es principalmente debido a la recombinación de pares electrón hueco entre estados energéticos generados por defectos puntuales en la red del SnO<sub>2</sub>, tales defectos son descritos en la Figura 41 en donde se propone que la emisión de 2.1 eV es generada por vacancias de oxígeno superficiales coordinadas a 100° con respecto a los átomos de estaño (bridge oxygen vacancies), o también por estados de superficie (Prades et al., 2007; Zhou et al., 2006). La emisión verde centrada en 2.5 eV es atribuida a niveles profundos generados por estados de superficie y niveles poco profundos intrínsecos de la red del SnO<sub>2</sub> (García-Tecedor et al., 2016; Herrera et al., 2013; Mondal et al., 2010). Finalmente, la emisión azul de 2.79 eV es normalmente generada por transiciones entre la banda de conducción y vacancias de

oxígeno coordinadas  $130^\circ$  (in-plane oxygen vacancies) o estados de superficie asociados también a vacancias de oxígeno (Mondal et al., 2010; Prades et al., 2007).

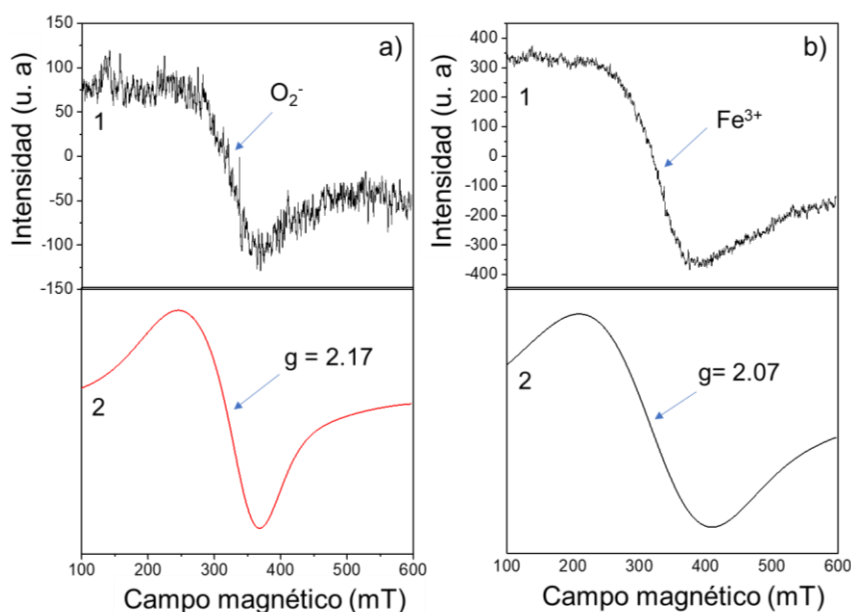


**Figura 55.** Deconvolución de los espectros de CL de la muestra a) muestra 1 sin dopar y b, c) muestras 2 y 3 dopadas con Fe.

De los espectros de CL de las muestras dopadas Figura 55 b, c) se propusieron las mismas componentes que para la muestra 1 sin dopar lo cual nos indica que la incorporación de Fe en la red del  $\text{SnO}_2$  al igual que con el Cr en el capítulo anterior no modifica la estructura de defectos nativa. Sin embargo, podemos observar algunas variaciones en las intensidades relativas de las componentes para cada muestra, por ejemplo, las emisiones verde y azul de las muestras 2 y 3 se mantienen alrededor 22 y 10 kcps respectivamente mientras que la intensidad de la señal amarilla es mucho menor para la muestra 2 debido a un decremento en la cantidad de los defectos asociados a esta componente.

Continuando con el estudio de los defectos puntuales se realizaron medidas de espectroscopía paramagnética de electrones (EPR), las cuales nos indican qué tipo de defectos con comportamiento paramagnético tenemos en los nanohilos. La Figura 56 muestra el espectro de EPR para las muestras 1 y 3 en un rango de 100-600 mT. La muestra 1 [Figura 56 a)], sin dopar, dio una señal ancha que fue recreada de manera teórica mediante el programa EasySpin (Anexo E) en el cual se tomaron en cuenta todos los datos experimentales, así como una curva de ruido (Anexo F, Figura 62), generada por el porta muestras del equipo de EPR. La simulación, curva 2 (Figura 56 a), correspondió con un valor de g para la curva experimental de  $2.17 \pm 0.0003$  este valor ha sido reportado por algunos autores como Chetri et al., para la señal de radicales  $\text{O}_2^-$  que se forman por la transferencia de carga entre electrones atrapados en

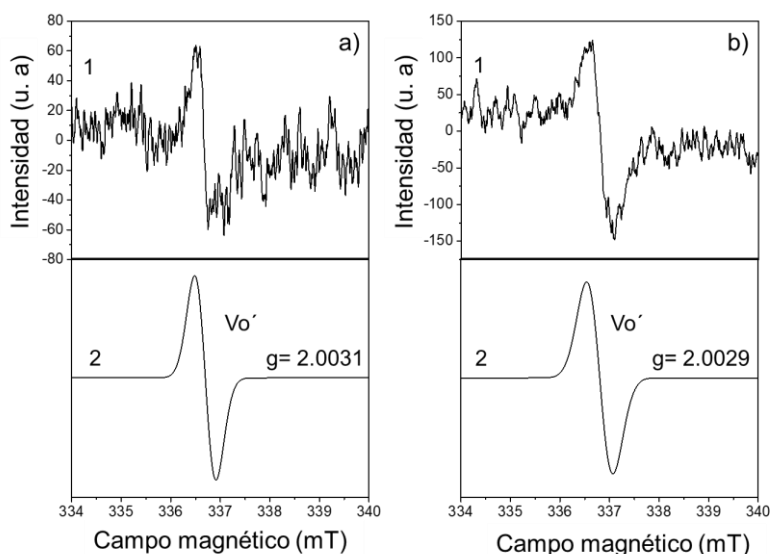
vacancias de oxígeno dentro de la red y moléculas de O que se adsorben en la superficie del SnO<sub>2</sub> (Chetri et al., 2014; Maoz et al., 2011). La muestra 3 Figura 56 b) dio como resultado una curva experimental (curva 1) de mayor intensidad a la muestra sin dopar, al hacer la simulación de esta, utilizando los mismos datos experimentales y la señal de ruido, dio un valor de  $g = 2.07$  el cual está asociado con la presencia de iones de Fe<sup>3+</sup> en la red del óxido de estaño (M. C. Rao et al., 2018; Thirumala Rao et al., 2017). En la literatura se menciona que esta señal es generada por la interacción entre los iones independientes de Fe con valencia +3 con el campo magnético externo, además la resonancia que da origen a este pico solo es posible si los iones se encuentran en sitios de la red donde la energía del campo cristalino sea menor que la energía magnética Zeeman, por lo que se propone que los iones de Fe<sup>3+</sup> se encuentran en sitios octaedrales dentro de la red de SnO<sub>2</sub> (Figura 63 Anexo G). Las curvas de EPR obtenida para las muestras 1 y 3 mostraron una pequeña señal cerca de los 300 mT por lo que se decidió hacer una medida en una ventana de mayor resolución entre los 330 y los 340 mT para encontrar el origen de la señal.



**Figura 56.** Espectros de EPR para las muestras 1 a), y 3 b), mostrando una curva experimental (1) y una curva que simula el resultado experimental (2).

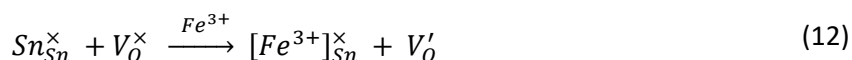
La Figura 57 muestra una curva de EPR experimental (curva 1) y una simulación en EasySpin (curva 2) que nos ayudó a encontrar el valor de  $g = 2.0031 \pm 0.0003$  para este sistema de espín. Este valor de  $g$  es similar al encontrado para las muestras del capítulo 3 en donde se menciona que la señal es atribuida a un sistema de espín  $\frac{1}{2}$  perteneciente a vacancias de oxígeno singularmente ionizadas Vo' (Misra et al., 2016; Popescu et al., 2001; Toloman et al., 2019). De la curva experimental Figura 57 b) (curva 1), podemos observar que

hay un aumento en la intensidad de la señal para la muestra 3 dopada, por lo que concluimos que la incorporación de Fe en los nanohilos genera  $V_o'$  en la red de  $SnO_2$ , posiblemente mediante un mecanismo de transferencia de carga entre las vacancias de oxígeno y los iones de  $Fe^{3+}$  que contrarresta el desbalance de carga generado por el dopaje.



**Figura 57.** Espectros de EPR de alta resolución para las muestras 1 a), 3 b), mostrando una señal correspondiente a  $V_o'$  y una curva que simula el resultado experimental (curva 2).

Usando la notación de Kröger-Vink se describe este efecto durante la sustitución de los iones de  $Fe^{3+}$  por el  $Sn^{4+}$  involucrando transferencia de un electrón del ion  $Fe^{3+}$  a la  $V_o^x$ .



en donde  $x$ ,  $y$  y  $'$  se refieren a una carga neutral o negativa respectivamente, en los defectos puntuales involucrados.

#### 4.6 Respuesta magnética en las muestras de $SnO_2$ y $SnO_2:Fe$ , PPMS-VSM

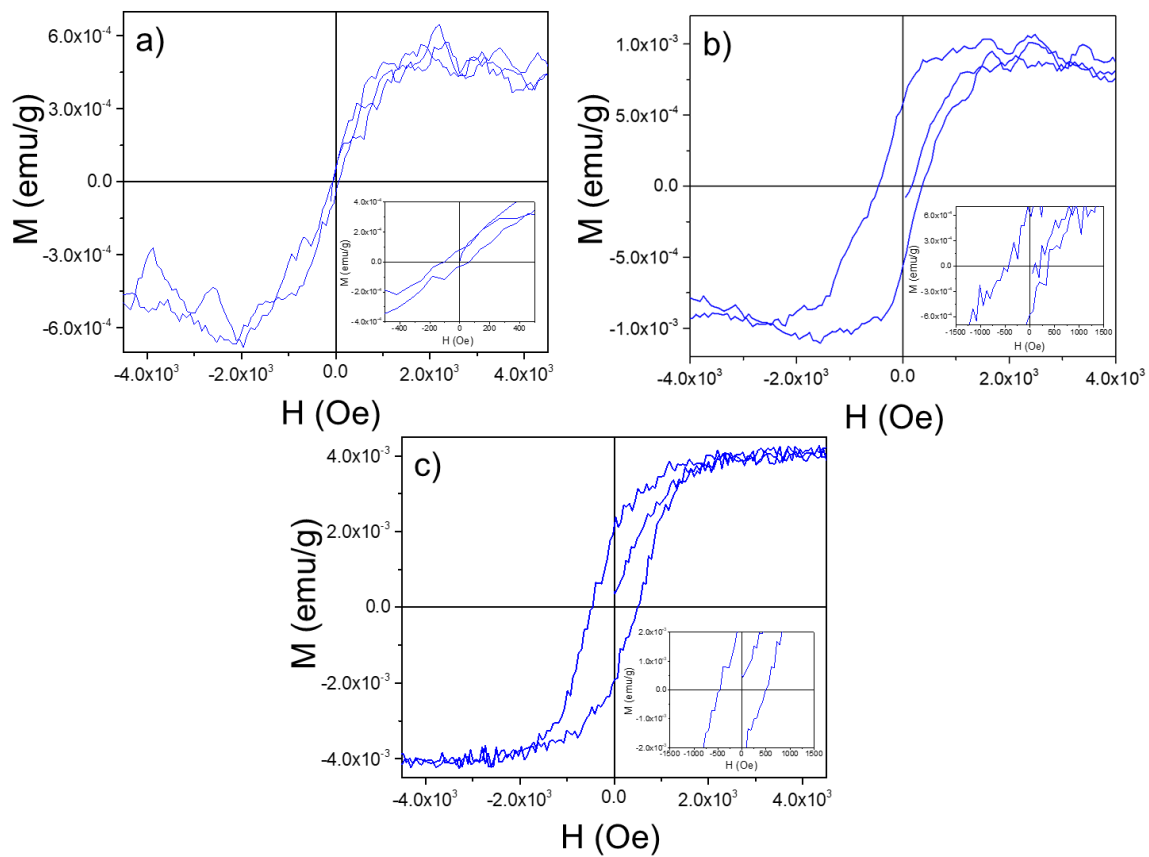
El comportamiento magnético en las muestras de  $SnO_2$  y  $SnO_2:Fe$  fue estudiado mediante un magnetómetro de muestra vibrante el cual puede detectar señales magnéticas muy pequeñas ya sea en polvos o películas. La Figura 58 presenta las curvas de magnetización contra campo magnético ( $M-H$ ) para

las muestras 1 y 3 de donde podemos ver que existe un comportamiento ferromagnético para cada una. La muestra de óxido de estaño puro que observamos en la Figura 58 a) generó un lazo de histéresis ferromagnético con una magnetización de saturación ( $M_s$ ) de alrededor de  $\pm 6 \times 10^{-4}$  emu/g y un campo coercitivo ( $H_c$ ) de 170 Oe que se puede apreciar en el recuadro de la misma imagen.

Estos valores son muy cercanos a los encontrados para la muestra 1 del capítulo anterior, lo cual demuestra buena reproducibilidad en las propiedades de los nanohilos sin dopar. Retomando los resultados de EPR para esta muestra, primeramente encontramos una señal asociada a moléculas de  $O_2$  adsorbidas en la superficie de los hilos Figura 56 a) y a la vez se encontró una señal de vacancias de oxígeno singularmente ionizadas ( $Vo'$ ) [Figura 57 a)], que como se ha mencionado en Montalvo et al., (2023), compiten entre sí en la formación de una u otra especie paramagnética a través de la transferencia de cargas, influyendo en la generación del FM ya que está reportado en la literatura que hasta cierto punto entre más dopada este la red de  $SnO_2$  mayor es la cantidad de  $O_2$  adsorbido por la red (Mishra et al., 2015). Lo anterior se ve reflejado en una disminución de las  $Vo'$  en los nanohilos como se observa en los espectros de EPR de la Figura 42 para las muestras con Cr.

Los resultados de respuesta magnética para las muestras dopadas con Fe se pueden observar en las Figuras 58 b, c). De estos resultados se encontró que estas muestras tienen una mayor  $M_s$  y un mayor campo  $H_c$  que la muestra sin dopar. Teniendo valores de  $M_s$  de  $\pm 1 \times 10^{-3}$  emu/g para la muestra 2 y  $\pm 4 \times 10^{-3}$  emu/g para la muestra 3 y del campo  $H_c$  de 800 Oe para la muestra 2 y 1000 Oe para la muestra 3. Tales valores resultan ser mayores a los encontrados en la muestra sin dopar a causa de la incorporación de los iones de  $Fe^{+3}$ . A diferencia de las muestras dopadas con Cr del capítulo anterior el aumento de la respuesta ferromagnética en las muestras dopadas Fe aumentó notoriamente con el aumento del Fe en el óxido de estaño. Proponemos que es a causa de que no tenemos la competencia entre las  $Vo$  y las moléculas de  $O_2$  adsorbido mencionada anteriormente, que se expresa en la ecuación 10. Puesto que los nanohilos dopados con Fe están recubiertos de una delgada capa de carbono, que impide el contacto con el ambiente, la formación de  $Vo'$  en la red del  $SnO_2$  no se ve atenuada por el intercambio de electrones con moléculas de  $O_2$  adsorbidas del ambiente, como se ve en la Figura 57 b). El aumento de la respuesta FM conforme aumenta el dopaje con materiales magnéticos en el  $SnO_2$  ha sido reportado anteriormente en la literatura (Ahmad et al., 2018; Alanko et al., 2012; Pandimeena et al., 2023) y en nuestro caso lo relacionamos directamente con la formación de  $Vo'$  que se ve expresada por la ecuación 12, reafirmando así el papel importante que juega este sistema de espín  $\frac{1}{2}$  a la generación del ferromagnetismo en los SMD.





**Figura 58.** Curva de Magnetización Vs Campo magnético aplicado de las muestras a) de  $\text{SnO}_2$  y b, c)  $\text{SnO}_2:\text{Fe}$ , mostrando los lazos de histéresis correspondientes a una respuesta ferromagnética.

## Capítulo 5. Conclusiones

---

Se sintetizaron nanohilos de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>:Cr,Fe mediante el método de evaporación térmica, cuyos diámetros varían de 20-200 nm y tienen varias micras de longitud. Además, resultaron con una alta cristalinidad, observada mediante imágenes de alta resolución del TEM. También se logró variar la concentración del dopante, sin sobrepasar el 2 %, para evaluar el papel que juegan los defectos puntuales a la generación de ferromagnetismo en las muestras.

La incorporación de Cr y Fe en concentraciones menores al 2 % no modifican la estructura cristalina tipo *rutilo* (tetragonal) del SnO<sub>2</sub> de acuerdo con los resultados de las medidas de DRX y espectroscopía Raman, sin embargo, evidencian un mecanismo de crecimiento VLS auto catalizado de las nanoestructuras al mostrar indicios de Sn metálico que sirvió como catalizador para el crecimiento de los nanohilos.

Medidas de espectroscopía Auger revelaron la presencia de Cr en las muestras, así como el aumento de la señal de O para especies adsorbidas conforme aumenta el dopaje, también reveló en las muestras dopadas con Fe una cantidad de C recubriendo los nanohilos formada durante la síntesis, ya que el precursor dopante de Fe contiene una gran cantidad de C. Los espectros de XPS confirmaron la incorporación de los dopantes de Cr y Fe como impureza con un estado de oxidación trivalente (+3) en la superficie de los nanohilos, sustituyendo los átomos en sitios de Sn<sup>+4</sup>.

Los espectros de CL mostraron la emisión de los defectos de las muestras mediante la recombinación de pares electrón-hueco entre niveles de energía dentro de la banda prohibida. Las muestras dieron como resultado una señal luminiscente ancha compuesta por tres picos centrados alrededor de 2.1, 2.5 y 2.8 eV, originados por la presencia de distintos tipos de vacancias de oxígeno (Vo) y estados de superficie (Es). Las mediciones de CL de todas las muestras mostraron la misma estructura de defectos por lo que la incorporación de los dopantes en bajas concentraciones no la modifica, sino que simplemente varía la cantidad de un tipo de defecto u otro, propio de SnO<sub>2</sub>.

Los resultados de EPR revelaron para todas las muestras una señal correspondiente a un sistema de espín ½ que pertenece a defectos tipo vacancias de oxígeno singularmente ionizadas (Vo<sup>•</sup>) con un valor de g alrededor de  $2.003 \pm 0.0003$ . También se encontró que se tiene una adsorción de moléculas de O<sub>2</sub> provenientes del ambiente por la señal encontrada con un valor de g = 2.17 que corresponde a especies superóxido O<sub>2</sub><sup>-</sup> que se adsorben en sitios de la red del SnO<sub>2</sub> cercanos a Vo.

Se encontró una respuesta ferromagnética en las muestras con valores de magnetización de saturación ( $M_s$ ) y coercitividad ( $H_c$ ) máximos de  $\pm 4 \times 10^{-3}$  emu/g y 1000 Oe respectivamente para la muestra 3 con Fe. Relacionamos la respuesta ferromagnética de las muestras con la variación en las intensidades del sistema de espín  $\frac{1}{2}$  encontrado mediante medidas EPR en todas las muestras, atribuido a las  $Vo'$ .

Asignamos la variación en la respuesta ferromagnética de las muestras de  $SnO_2:Cr, Fe$  al alineamiento de los momentos magnéticos de los iones de  $Cr^{3+}$  y  $Fe^{3+}$  con el sistema de espín  $\frac{1}{2}$  formado por las vacancias de oxígeno singularmente ionizadas  $Vo'$ , encontrando una mayor respuesta ferromagnética en las muestras con mayor cantidad de  $Vo'$ .

Finalmente, proponemos que el FM en las muestras de  $SnO_2:Cr$  es atenuado por la transferencia de carga eléctrica entre las vacancias  $Vo'$  y el oxígeno adsorbido en la superficie de los nanohilos, proceso que no sucede en las muestras de  $SnO_2:Fe$  a causa de la capa de C formada en los nanohilos, encontrando que los defectos tipo  $Vo'$  como un sistema de espín  $\frac{1}{2}$  dominan en la generación del FM, probando así nuestra hipótesis de que los defectos puntuales en los SMD juegan un papel importante en la generación del ferromagnetismo.

## Literatura citada

---

- Ahmad, N., Khan, S., & Ansari, M. M. N. (2018). Optical, dielectric and magnetic properties of Mn doped SnO<sub>2</sub> diluted magnetic semiconductors. *Ceramics International*, 44(13), 15972–15980. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.06.024>
- Ahmed, S. A. (2010). Room-temperature ferromagnetism in pure and Mn doped SnO<sub>2</sub> powders. *Solid State Communications*, 150(43–44), 2190–2193. <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2010.08.029>
- Alanko, G. A., Thurber, A., Hanna, C. B., & Punnoose, A. (2012). Size, surface structure, and doping effects on ferromagnetism in SnO<sub>2</sub>. *Journal of Applied Physics*, 111(7). <https://doi.org/10.1063/1.3679455>
- Altamirano, C. A. P., De Los Angeles Caravaca, M., & Casali, R. A. (2018). Ab initio study of electronic and structural properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles under pressure. *Revista Materia*, 23(2), 12138. <https://doi.org/10.1590/S1517-707620180002.0471>
- Arreguín, R. V., Frutis, M. A. A., Mendoza, J. G., García Hipólito, M., Fragoso-Soriano, R., & Falcony Guajardo, C. (2011). Propiedades eléctricas, ópticas y estructurales de películas delgadas de SnO<sub>2</sub> nanoestructuradas, depositadas a partir de acetilacetatos. *Revista Mexicana de Física*, 57(2), 162–165. [https://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S0035-001X2011000200011&script=sci\\_abstract&tlng=en](https://www.scielo.org.mx/scielo.php?pid=S0035-001X2011000200011&script=sci_abstract&tlng=en).
- Awschalom D., Flatté E. (2007). Challenges for Semiconductor Spintronics. *Nature Physics*, 3, 153–159. <https://doi.org/10.1038/nphys551>
- Battistoni, C., Dormann, J. L., Fiorani, D., Paparazzo, E., & Viticoli, S. (1981). An xps and mossbauer study of the electronic properties of ZnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> spinel solid solutions. *Solid State Communications*, 39, 581–585 [https://doi.org/10.1016/0038-1098\(81\)90326-4](https://doi.org/10.1016/0038-1098(81)90326-4).
- Batzill, M. (2006). Surface science studies of gas sensing materials: SnO<sub>2</sub>. *Sensors*, 6(10), 1345–1366. <https://doi.org/10.3390/s6101345>
- Ben Haj Othmen, W., Sieber, B., Elhouichet, H., Addad, A., Gelloz, B., Moreau, M., Szunerits, S., & Boukherroub, R. (2018). Effect of high Fe doping on Raman modes and optical properties of hydrothermally prepared SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Materials Science in Semiconductor Processing*, 77, 31–39. <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2017.12.014>
- Biesinger, M. C., Payne, B. P., Grosvenor, A. P., Lau, L. W., Gerson, A. R., & Smart, R. S. C. (2011). Resolving surface chemical states in XPS analysis of first row transition metals, oxides and hydroxides: Cr, Mn, Fe, Co and Ni. *Applied Surface Science*, 257(7), 2717–2730. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.10.051>
- C. Zener. (1951). Interaction Between the d Shells in the Transition Metals\*. In *numbers*, 81, 440. <https://journals.aps.org/pr/abstract/10.1103/PhysRev.81.440>
- Calestani, D., Zha, M., Salviati, G., Lazzarini, L., Zanotti, L., Comini, E., & Sberveglieri, G. (2005). Nucleation and growth of SnO<sub>2</sub> nanowires. *Journal of Crystal Growth*, 275(1–2), 2083–2087. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.11.269>
- Chau, K. T., Zhang, D., Jiang, J. Z., Liu, C., & Zhang, Y. (2007). Design of a magnetic-gear outer-rotor

- permanent-magnet brushless motor for electric vehicles. *IEEE Transactions on Magnetics*, 43(6), 2504–2506. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2007.893714>
- Chen, J. S., Wen, X., & Lou, D. (2013). SnO 2-Based Nanomaterials: Synthesis and Application in Lithium-Ion Batteries. *Small*, 11(9), 1877–1893. <https://doi.org/10.1002/sml.201202601>
- Chetri, P., Choudhury, B., & Choudhury, A. (2014). Room temperature ferromagnetism in SnO<sub>2</sub> nanoparticles: An experimental and density functional study. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(43), 9294–9302. <https://doi.org/10.1039/c4tc01070a>
- Datta, S., & Das, B. (1990). Electronic analog of the electro-optic modulator. *Applied Physics Letters*, 56, 665. <https://doi.org/10.1063/1.102730>
- Di Giulio, M., Serra, A., Tepore, A., Rella, R., Siciliano, P., & Mirengi, L. (1996). Influence of the Deposition Parameters on the Physical Properties of Tin Oxide Thin Films. *Materials Science Forum*, 203, 143–148. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.203.143>
- Dietl, T., Ohno, H., Matsukura, F., Cibert, J., & Ferrand, D. (2000). Zener Model Description of Ferromagnetism in Zinc-Blende Magnetic Semiconductors. *Science*, 287(5455), 1019-1022. [10.1126/science.287.5455.1019](https://doi.org/10.1126/science.287.5455.1019).
- Ennen, I., Kappe, D., Rempel, T., Glenske, C., & Hütten, A. (2016). Giant Magnetoresistance: Basic concepts, microstructure, magnetic interactions and applications. *Sensors (Switzerland)*, 16(6). <https://doi.org/10.3390/s16060904>
- Fitzgerald, C. B., Venkatesan, M., Douvalis, A. P., Huber, S., Coey, J. M. D., & Bakas, T. (2004). SnO<sub>2</sub> doped with Mn, Fe or Co: Room temperature dilute magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 95(11 II), 7390–7392. <https://doi.org/10.1063/1.1676026>
- Fu, Y., Sun, N., Feng, L., Wen, S., An, Y., & Liu, J. (2017). Local structure and magnetic properties of Fe-doped SnO<sub>2</sub>films. *Journal of Alloys and Compounds*, 698, 863–867. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.12.297>
- Gambardella P., Dallmeyer A., Maiti K., Malagoli M.C., Eberhart W., Keren K., Carbone C.. (2002). Ferromagnetism in one-dimensional monoatomic metal chains. *Nature*, 416, 301–304 <https://www.nature.com/articles/416301a>.
- García-Tecedor, M., Maestre, D., Cremades, A., & Piqueras, J. (2016). Influence of Cr doping on the morphology and luminescence of SnO<sub>2</sub> nanostructures. *Journal of Physical Chemistry C*, 120(38), 22028–22034. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b06682>
- Guzmán, G., Herrera, M., Silva, R., Vásquez, G. C., & Maestre, D. (2016). Influence of oxygen incorporation on the defect structure of GaN microrods and nanowires. An XPS and CL study. *Semiconductor Science and Technology*, 31(5), 55006. <https://doi.org/10.1088/0268-1242/31/5/055006>
- Guzmán, G., Maestre, D., & Herrera, M. (2020). Hole-mediated ferromagnetism in GaN doped with Cu and Mn. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 31(18), 15070–15078. <https://doi.org/10.1007/s10854-020-04070-7>
- Guzmán Navarro, Gabriela. (2016). *Semiconductores magnéticos diluidos a base de estructuras de GaN*. [Tesis doctorado, Centro de Investigación Científica y de Educación Superior de Ensenada, Baja

- California] Repositorio Institucional. <https://biblioteca.cicese.mx/catalogo/tesis/ficha.php?id=24600>
- Harrison, P. G., Lloyd, N. C., & Daniell, W. (1998). The nature of the chromium species formed during the thermal activation of chromium-promoted tin(IV) oxide catalysts: an EPR and XPS study. *Journal of Physical Chemistry B*, 102(52), 10672–10679. <https://doi.org/10.1021/jp9822135>
- Herrera, M., Maestre, D., Cremades, A., & Piqueras, J. (2013). Growth and characterization of Mn doped SnO<sub>2</sub> nanowires, nanobelts, and microplates. *Journal of Physical Chemistry C*, 117(17), 8997–9003. <https://doi.org/10.1021/jp4007894>
- Hirohata, A., Yamada, K., Nakatani, Y., Prejbeanu, L., Diény, B., Pirro, P., & Hillebrands, B. (2020). Review on spintronics: Principles and device applications. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 509(March). <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2020.166711>
- Hong, N. H., Sakai, J., Huong, N. T., Poirot, N., & Ruyter, A. (2005). Role of defects in tuning ferromagnetism in diluted magnetic oxide thin films. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 72(4), 045336. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.72.045336>
- Ionescu, A. M., & Riel, H. (2011). Tunnel field-effect transistors as energy-efficient electronic switches. *Nature*, 479(7373), 329–337. <https://doi.org/10.1038/nature10679>
- Jacobs, A. (2017). *Photoelectron spectrometer*. [https://jacobs.physik.uni-saarland.de/home/index.php?page=steinbeiss/home\\_cms\\_steinbeissdet3-1&navi=service](https://jacobs.physik.uni-saarland.de/home/index.php?page=steinbeiss/home_cms_steinbeissdet3-1&navi=service)
- Jaiswar, S., & Mandal, K. D. (2017). Evidence of Enhanced Oxygen Vacancy Defects Inducing Ferromagnetism in Multiferroic CaMn<sub>7</sub>O<sub>12</sub> Manganite with Sintering Time. *Journal of Physical Chemistry C*, 121(36), 19586–19601. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b05415>
- Khan, G. G., Ghosh, S., & Mandal, K. (2012). Origin of room temperature d<sub>0</sub> ferromagnetism and characteristic photoluminescence in pristine SnO<sub>2</sub> nanowires: A correlation. *Journal of Solid State Chemistry*, 186, 278–282. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2011.11.038>
- Kostiantyn, V. S., Malyi, O. I., Persson, C., & Wu, P. (2021). Chemistry of Oxygen Ionosorption on SnO<sub>2</sub> Surfaces. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 13(28), 33664–33676. <https://doi.org/10.1021/acsami.1c08236>
- Kumar, A., & Lodder, J. C. (2000). The spin-valve transistor. In *Journal of Physics D: Applied Physics To cite this* (Vol. 33) <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0022-3727/33/22/307/meta>.
- Kumar, V., Swart, H. C., Gohain, M., Bezuidenhout, B. C. B., Van Vuuren, A. J., Lee, M., & Ntwaeaborwa, O. M. (2015). The role of neutral and ionized oxygen defects in the emission of tin oxide nanocrystals for near white light application. *Nanotechnology*, 26(29). <https://doi.org/10.1088/0957-4484/26/29/295703>
- Lee, J. S., Sim, S. K., Min, B., Cho, K., Kim, S. W., & Kim, S. (2004). Structural and optoelectronic properties of SnO<sub>2</sub> nanowires synthesized from ball-milled SnO<sub>2</sub> powders. *Journal of Crystal Growth*, 267(1–2), 145–149. <https://doi.org/10.1016/j.jcrysgro.2004.03.030>
- Lee, W. J., & Chang, Y. H. (2018). Growth without postannealing of monoclinic VO<sub>2</sub> thin film by atomic layer deposition using VCl<sub>4</sub> as precursor. *Coatings*, 8(12), 431. <https://doi.org/10.3390/coatings8120431>

- Luo, S., Fan, J., Liu, W., Zhang, M., Song, Z., Lin, C., Wu, X., & Chu, P. K. (2006). Synthesis and low-temperature photoluminescence properties of SnO<sub>2</sub> nanowires and nanobelts. *Nanotechnology*, 17(6), 1695–1699. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/17/6/025>
- Maoz, B. M., Tirosh, E., Bar Sadan, M., & Markovich, G. (2011). Defect-induced magnetism in chemically synthesized nanoscale sheets of MgO. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 83(16), 4–7. <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.83.161201>
- Maswood, A. I. (2011). Power Electronics Handbook. In *Power Electronics Handbook*, Butterworth-Heinemann. [https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=HxdHDgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Rashid,+M.+H.+\(n.d.\).+Power+Electronics+Handbook.&ots=4nJVPphLBM&sig=V5SRcAces6x8eCVqM0bds8TInNY&redir\\_esc=y#v=onepage&q=Rashid%2C%20M.+H.+\(n.d.\).+Power+Electronics+Handbook.&f=false](https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=HxdHDgAAQBAJ&oi=fnd&pg=PP1&dq=Rashid,+M.+H.+(n.d.).+Power+Electronics+Handbook.&ots=4nJVPphLBM&sig=V5SRcAces6x8eCVqM0bds8TInNY&redir_esc=y#v=onepage&q=Rashid%2C%20M.+H.+(n.d.).+Power+Electronics+Handbook.&f=false)
- Maximov Gajardo, S. A. (2008). *Análisis Calorimétrico Y De Difracción De Rayos X De Aleaciones Base Cobre , Obtenidas Por Aleado Mecánico* [Tesis de maestría, Universidad de Chile] Repositorio institucional. [https://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/103304/maximov\\_sg.pdf?sequence=3](https://repositorio.uchile.cl/bitstream/handle/2250/103304/maximov_sg.pdf?sequence=3)
- McKelvey, J. P. (1996). *Física del estado sólido y de semiconductores* (9th ed.), Limusa-Noriega. <https://es.scribd.com/document/409974597/John-P-McKelvey-Fisica-del-Estado-Solido-y-de-Semiconductores-Limusa-Noriega-Editores-1996-pdf>
- Mehraj, S., Ansari, M. S., & Alimuddin. (2015). Annealed SnO<sub>2</sub> thin films: Structural, electrical and their magnetic properties. *Thin Solid Films*, 589(May), 57–65. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2015.04.065>
- Meier, C., Lüttjohann, S., Kravets, V. G., Nienhaus, H., Lorke, A., Ifecho, P., Wiggers, H., Schulz, C., Kennedy, M. K., & Kruis, F. E. (2006). Vibrational and defect states in SnO<sub>x</sub> nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 99(11), 113108. <https://doi.org/10.1063/1.2203408>
- Mishra, R. K., Kushwaha, A., & Sahay, P. P. (2015). Cr-induced modifications in the structural, photoluminescence and acetone-sensing behaviour of hydrothermally synthesised SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Journal of Experimental Nanoscience*, 10(13), 1042–1056. <https://doi.org/10.1080/17458080.2014.952685>
- Misra, S. K., Andronenko, S. I., Tipikin, D., Freed, J. H., Somani, V., & Prakash, O. (2016). Study of paramagnetic defect centers in as-grown and annealed TiO<sub>2</sub> anatase and rutile nanoparticles by a variable-temperature X-band and high-frequency (236 GHz) EPR. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 401, 495–505. <https://doi.org/10.1016/j.jmmm.2015.10.072>
- Mondal, S. P., Ray, S. K., Ravichandran, J., & Manna, I. (2010). Temperature dependent growth and optical properties of SnO<sub>2</sub> nanowires and nanobelts. *Bull. Mater. Sci*, 33(4), 357–364. <https://doi.org/10.1007/s12034-010-0054-4>.
- Montalvo, D., Gómez, V., de la Cruz, W., Camacho-López, S., Rivero, I., Carrera, K., Orozco, V., Santillán, C., Matutes, J., & Herrera-Zaldívar, M. (2023). Influence of single-ionized oxygen vacancies on the generation of ferromagnetism in SnO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub>:Cr nanowires. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, 129(8), 537. <https://doi.org/10.1007/s00339-023-06790-z>
- Montalvo, D., & Herrera, M. (2016). Cathodoluminescence of N-doped SnO<sub>2</sub> nanowires and microcrystals. *AIMS Materials Science*, 3(2), 525–537. <https://doi.org/10.3934/matricsci.2016.2.525>





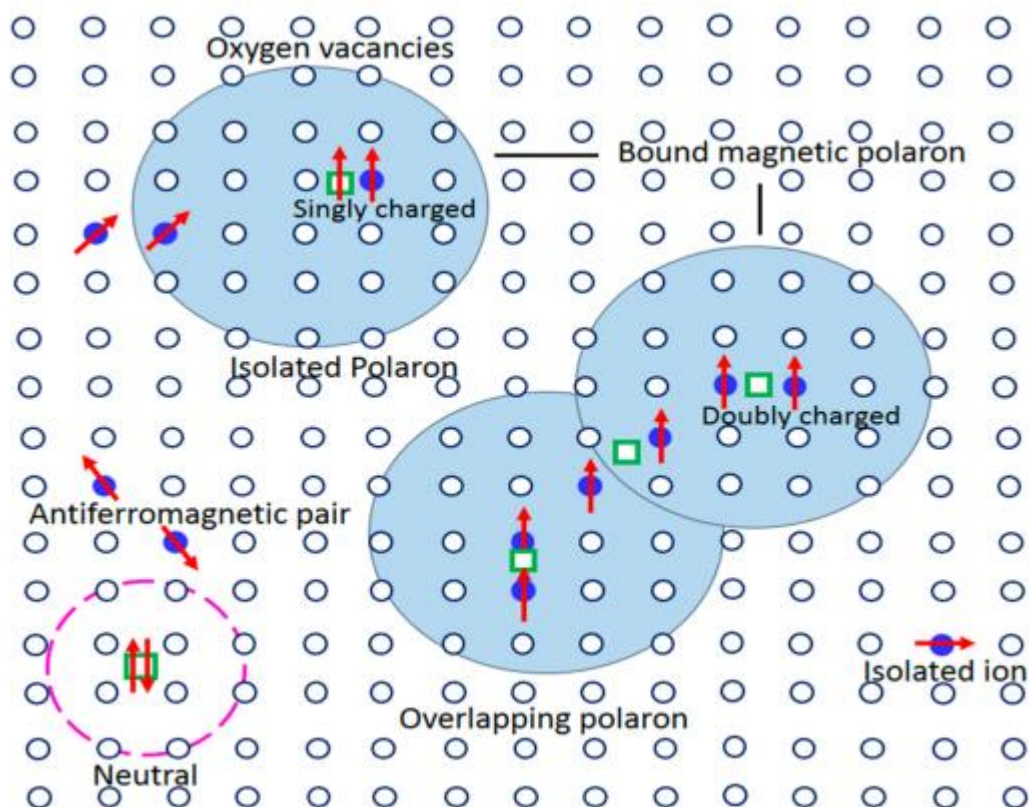
[Koutavarapu/publication/325467260 Optical and EPR studies of Fe3 doped tin oxide thin films by spray pyrolysis/links/5b0fe4bda6fdcc80995c6b43/Optical-and-EPR-studies-of-Fe3-doped-tin-oxide-thin-films-by-spray-pyrolysis.pdf](https://www.researchgate.net/publication/325467260_Optical_and_EPR_studies_of_Fe3_doped_tin_oxide_thin_films_by_spray_pyrolysis/links/5b0fe4bda6fdcc80995c6b43/Optical-and-EPR-studies-of-Fe3-doped-tin-oxide-thin-films-by-spray-pyrolysis.pdf).

- Richard F. Zarr. (2008). *The Future of High-Reliability Electronics | Electronic Design*. Electronic Desing. <https://www.electronicdesign.com/technologies/analog/article/21806380/the-future-of-highreliability-electronics>
- Rothhaar, U., & Oechsner, H. (1997). Temperature induced dissolution of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> into polycrystalline tantalum. *Thin Solid Films*, 302, 266–269. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040609096095764?via%3Dihub>
- Santos Manuel. (2018). *Estos son los principales fallos de componentes electrónicos que condenan los dispositivos a muerte*. Hard Zone. <https://hardzone.es/2018/03/18/causas-fallos-dispositivos-electronicos/>
- Smit, J. (1951). *magnetoresistance of ferromagnetic metals and alloys at low temperatures*. 6, 612–627 <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0031891451901176?via%3Dihub>.
- Steffen, M., & Divincenzo, D. P. (2011). *IBM Journal of Research and Development*. 55(5), 1–11. <https://doi.org/10.1147/JRD.2011.2165678>
- Stuckert, E. P., Geiss, R. H., Miller, C. J., & Fisher, E. R. (2016). In-Depth View of the Structure and Growth of SnO<sub>2</sub> Nanowires and Nanobrushes. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 8(34), 22345–22353. <https://doi.org/10.1021/acsami.6b06676>
- Sun, S. H., Meng, G. W., Zhang, G. X., Gao, T., Geng, B. Y., Zhang, L. D., & Zuo, J. (2003). Raman scattering study of rutile SnO<sub>2</sub> nanobelts synthesized by thermal evaporation of Sn powders. *Chemical Physics Letters*, 376(1–2), 103–107. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(03\)00965-5](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(03)00965-5)
- Sundaresan, A., Bhargavi, R., Rangarajan, N., Siddesh, U., & Rao, C. N. R. (2006). Ferromagnetism as a universal feature of nanoparticles of the otherwise nonmagnetic oxides. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, 74(16), 161306(R). <https://doi.org/10.1103/PhysRevB.74.161306>
- Taboada E. C. (1997). *Capítulo 1 , Resonancia Paramagnética Electrónica*. [PDF] <https://repositorio.unal.edu.co/bitstream/handle/unal/8623/eduarenriquecarvajaltaborda.2011.parte2.pdf?sequence=5&isAllowed=y>
- Tennakone K., Jayasundara B., & et al. (2001). Enhanced efficiency of a Die-sensitized solar cell made from MgO-coated Nanocrystalline SnO<sub>2</sub>. *Japanese Journal of Applied Physics To*, 40, 732 <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.40.L732/pdf>.
- Thirumala Rao, G., Babu, B., Ravikumar, R. V. S. S. N., Shim, J., & Venkata Reddy, C. (2017). Structural and optical properties of Fe-doped SnO<sub>2</sub> quantum dots. *Materials Research Express*, 4(12). <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa9de5>
- Toloman, D., Pana, O., Stefan, M., Popa, A., Leostean, C., Macavei, S., Silipas, D., Perhaita, I., Lazar, M. D., & Barbu-Tudoran, L. (2019). Photocatalytic activity of SnO<sub>2</sub>-TiO<sub>2</sub> composite nanoparticles modified with PVP. *Journal of Colloid and Interface Science*, 542, 296–307. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2019.02.026>

- Tyuliev, G., & Angelov, S. (1988). the nature of excess oxygen in  $\text{Co}_2\text{O}_3$ . *Applied Surface Science*, 32(4), 381–391 [https://doi.org/10.1016/0169-4332\(88\)90089-X](https://doi.org/10.1016/0169-4332(88)90089-X).
- Urs, K., Bhat, S. V., & Kamble, V. (2018). On exceeding the solubility limit of  $\text{Cr}^{3+}$  dopants in  $\text{SnO}_2$  nanoparticles based dilute magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, 123(16), 161518. <https://doi.org/10.1063/1.4990497>
- Wang, H., Yan, Y., Li, K., Du, X., Lan, Z., & Jin, H. (2010). Role of intrinsic defects in ferromagnetism of  $\text{SnO}_2$ : First-principles calculations. *Physica Status Solidi (B) Basic Research*, 247(2), 444–448. <https://doi.org/10.1002/pssb.200945481>
- Weil, J.A., Bolton, J. R. (2007). *Electron Paramagnetic Resonance*. (2nd ed.), Wiley. [https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=qjLpMw9ZgPIC&oi=fnd&pg=PR7&dq=Weil,+J.A.,+Bolton,+J.+R.+\(2006\).+Electron+Paramagnetic+Resonance.+&ots=rLXlq56nV2&sig=6e4s7FaBceafqWPCHheda6SPTcg&redir\\_esc=y#v=onepage&q=Weil%2C%20J.A.%2C%20Bolton%2C%20J.%20R.%20\(2006\).%20Electron%20Paramagnetic%20Resonance.&f=false](https://books.google.com.mx/books?hl=es&lr=&id=qjLpMw9ZgPIC&oi=fnd&pg=PR7&dq=Weil,+J.A.,+Bolton,+J.+R.+(2006).+Electron+Paramagnetic+Resonance.+&ots=rLXlq56nV2&sig=6e4s7FaBceafqWPCHheda6SPTcg&redir_esc=y#v=onepage&q=Weil%2C%20J.A.%2C%20Bolton%2C%20J.%20R.%20(2006).%20Electron%20Paramagnetic%20Resonance.&f=false)
- Zampiceni, E., Bontempi, E., Sberveglieri, G., & Depero, L. E. (2002). Mo influence on  $\text{SnO}$  thin films properties. 2. In *Thin Solid Films* 418(1), 16-20. <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0040609002005801?via%3Dihub>.
- Zhang, C. wen, Kao, H., & Dong, J. min. (2009). Origin of ferromagnetism via hole doping in  $\text{SnO}_2$ : First-principles calculation. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, 373(30), 2592–2595. <https://doi.org/10.1016/J.PHYSLETA.2009.05.013>
- Zhang, J., Ye, J., Chen, H., Qu, Y., Deng, Q., & Lin, Z. (2017). One-pot synthesis of echinus-like Fe-doped  $\text{SnO}_2$  with enhanced photocatalytic activity under simulated sunlight. *Journal of Alloys and Compounds*, 695, 3318–3323. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.063>
- Zhang, L., Ge, S., Zuo, Y., Wang, J., & Qi, J. (2010). Ferromagnetic properties in undoped and Cr-doped  $\text{SnO}_2$  nanowires. *Scripta Materialia*, 63(10), 953–956. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2010.06.025>
- Zhou, X. T., Heigl, F., Murphy, M. W., Sham, T. K., Regier, T., Coulthard, I., & Blyth, R. I. R. (2006). Time-resolved x-ray excited optical luminescence from  $\text{SnO}_2$  nanoribbons: Direct evidence for the origin of the blue luminescence and the role of surface states. *Applied Physics Letters*, 89(21), 213109. <https://doi.org/10.1063/1.2387476>

## Anexos

### Anexo A



**Figura 59.** Representación de polarones magnéticos unidos (BMPs) (círculos sombreados) formados por vacancias de oxígeno singularmente ionizadas y doblemente ionizadas que conducen al ferromagnetismo de largo alcance. Los átomos de oxígeno no se muestran, los sitios de vacancias de oxígeno están marcados por cuadrados verdes y los espines de los electrones están marcados con flechas rojas. El sitio de vacancia de oxígeno neutro está resaltado por un círculo rosa punteado. Los átomos de la red cristalina están marcados por círculos abiertos de color azul oscuro, mientras que los iones magnéticos se muestran como círculos azules sólidos (Jaiswar & Mandal, 2017).

## Anexo B

Ficha PDF#88-0287 correspondiente al SnO<sub>2</sub> tipo *rutilo*.

Reference code:	01-071-0652
Mineral name:	Cassiterite
ICSD name:	Tin Oxide
Empirical formula:	O <sub>2</sub> Sn
Chemical formula:	SnO <sub>2</sub>

### Crystallographic parameters

Crystal system:	Tetragonal
Space group:	P42/mnm
Space group number:	136
a (Å):	4.7380
b (Å):	4.7380
c (Å):	3.1865
Alpha (°):	90.0000
Beta (°):	90.0000
Gamma (°):	90.0000
Calculated density (g/cm <sup>3</sup> ):	6.99
Volume of cell (10 <sup>6</sup> pm <sup>3</sup> ):	71.53
Z:	2.00
RIR:	9.98

### Subfiles and Quality

Subfiles:	Inorganic Mineral Alloy, metal or intermetallic Corrosion ICSD Pattern
Quality:	Calculated (C)

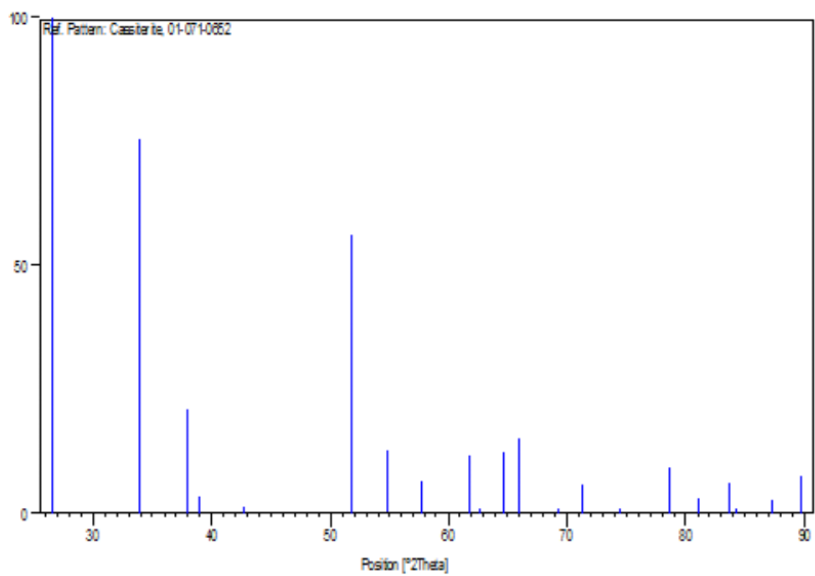
Additional pattern: See PDF 88-0287.  
 ICSD collection code: 009163

## References

Primary reference: *Calculated from ICSD using POWD-12++*, (1997)  
 Structure: Baur, W.H., Khan, A.A., *Acta Crystallogr., Sec. B* **27**, 2133, (1971)

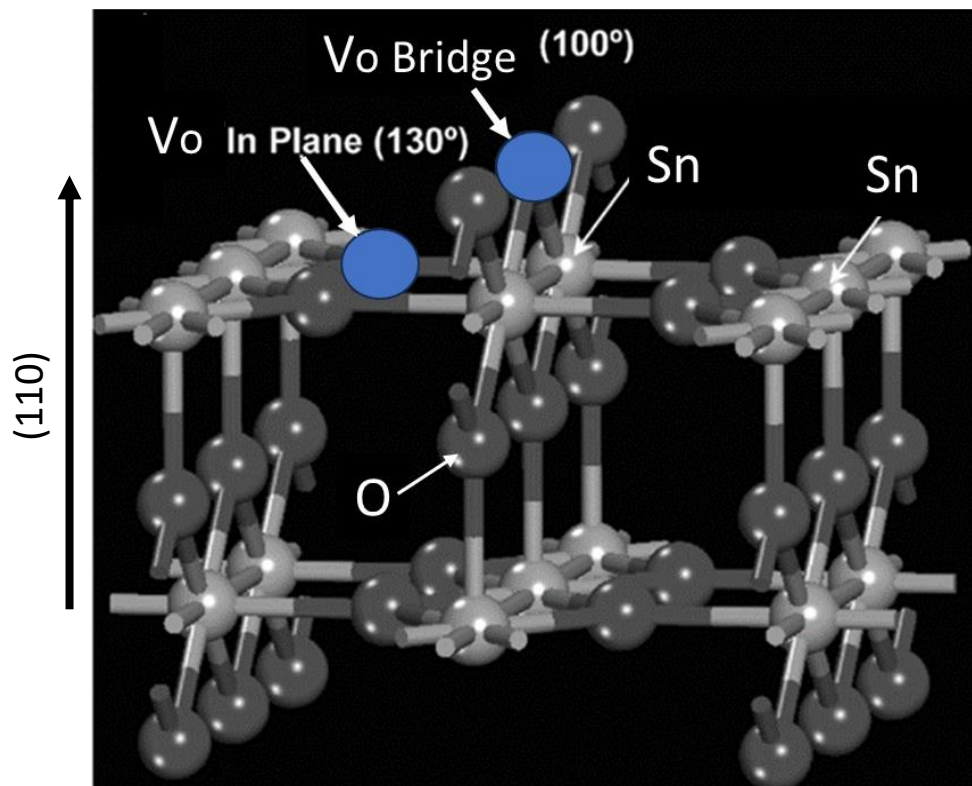
## Peak list

No.	h	k	l	d [Å]	2Theta[deg]	I [%]
1	1	1	0	3.35027	26.585	100.0
2	1	0	1	2.64414	33.874	75.6
3	2	0	0	2.36900	37.950	21.2
4	1	1	1	2.30892	38.977	3.5
5	2	1	0	2.11890	42.635	1.2
6	2	1	1	1.76442	51.771	56.4
7	2	2	0	1.67514	54.754	13.0
8	0	0	2	1.59325	57.825	6.4
9	3	1	0	1.49829	61.877	11.7
10	2	2	1	1.48274	62.599	0.2
11	1	1	2	1.43884	64.737	12.2
12	3	0	1	1.41506	65.962	15.2
13	3	1	1	1.35588	69.238	0.2
14	2	0	2	1.32207	71.274	6.0
15	2	1	2	1.27342	74.444	0.2
16	3	2	1	1.21484	78.703	9.0
17	4	0	0	1.18450	81.131	2.9
18	2	2	2	1.15446	83.709	6.1
19	4	1	0	1.14913	84.186	0.3
20	3	3	0	1.11676	87.223	2.8
21	3	1	2	1.09148	89.779	7.3



**Figura 60.** Patrón de difracción de Rayos X para la red cristalina tetragonal de SnO<sub>2</sub>.

## Anexo C



**Figura 61.** Esquema de la red del SnO<sub>2</sub> en dónde se representan los defectos puntuales superficiales, tipo Vo, en sitios puente (bridge), y en el plano de la superficie (in-plane).

## Anexo D

**Cod. S1.** Código usado para simular y ajustar los espectros de EPR para  $\text{Vo}^{\cdot}$  obtenidos a temperatura ambiente (298 K).

```
% Spin systems
Sys1.g = [2.0030]; %  $\text{Vo}^{\cdot}$ 

%Systems line width
Sys1.HStrain = .35;

% weight of spin for systems
Sys1.weight = 1;

% Experimental conditions
Exp.mwFreq = 9.447; % in GHz
Exp.Range = [332.161 342.161]; % in mT
Exp.nPoints = 4096; % number of points in spectrum
Exp.Temperature = 300; % temperature in kelvin
Exp.CrystalSymmetry = 'P42/mnm'; % SnO2 space group

% Importing data
[B,spc] = textread('SnO2 bien echo ventana 1.txt','%f %f');

% Next, we set up the least-squares fitting.
% First comes a starting set of parameters (which we obtain by reusing
% the spin systems from the simulation and changing a few values
Sys1.g(1) = 2.0030;

% Next, we specify which parameter we want to be fitted and by how much
% the fitting algorithm can vary it.

Vary1.g = 0.0009;
Vary1.lwpp = 0.01;
```



```
Vary1.weight = 0.05;

% Calling the fitting function
SimOpt.Method = 'perturb';
FitOpt.Method = 'simplex int'; % simplex algorithm, integrals of spectra
esfit('pepper', spc, {Sys1}, {Vary1}, Exp, SimOpt, FitOpt);
```

## Anexo E

**Cod. S2.** Código usado para simular y ajustar los espectros de EPR para  $O_2^-$  obtenidos a temperatura ambiente (298 K).

```
% Importing data.
[B,spc] = textread('SnO2 79 596.txt','%f %f');
plot(B,spc);

% Experiment parameters
Exp.mwFreq = 9.44; %GHz
Exp.Range = [min(B) max(B)]; %mT
Exp.nPoints = numel (B);
Exp.Temperature = 298; % Temperature in Kelvin
Exp.CrystalSimmetry = 'P42/mnm'; % Spce Group

% Spin system  $O_2^-$ 
Sys1.g =2.17;
Sys1.lwpp = 210;
Sys1.weigth = 1;

% Noise signal
Sys2.g =[2.54,1.95,2.3];
Sys2.gStrain = [1.4,0.25,1];
Sys2.weigth = [1,0.3,0.1];

% How much te algorithm vary the parameters.
Vary1.g =.0001;
Vary1.lwpp = 1;
Vary1.weigth =.4;

Vary2.g =[0.001,0.001,0.001];
Vary2.gStrain =[0.1,0.1,0.1];
```

```
Vary2.weigth = [0.01,0.01,0.01];
```

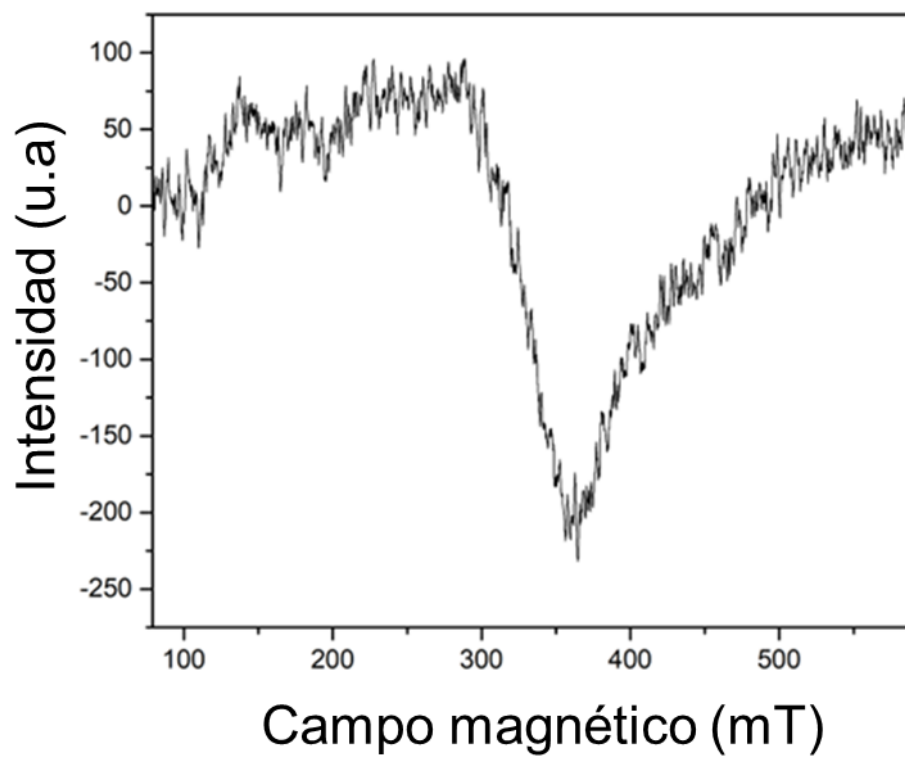
```
% Last-Square fitting
```

```
SimOpt.Method = 'perturb';
```

```
FitOpt.Method = 'simplex int'; % simplex algorithm, integrals of spectra
```

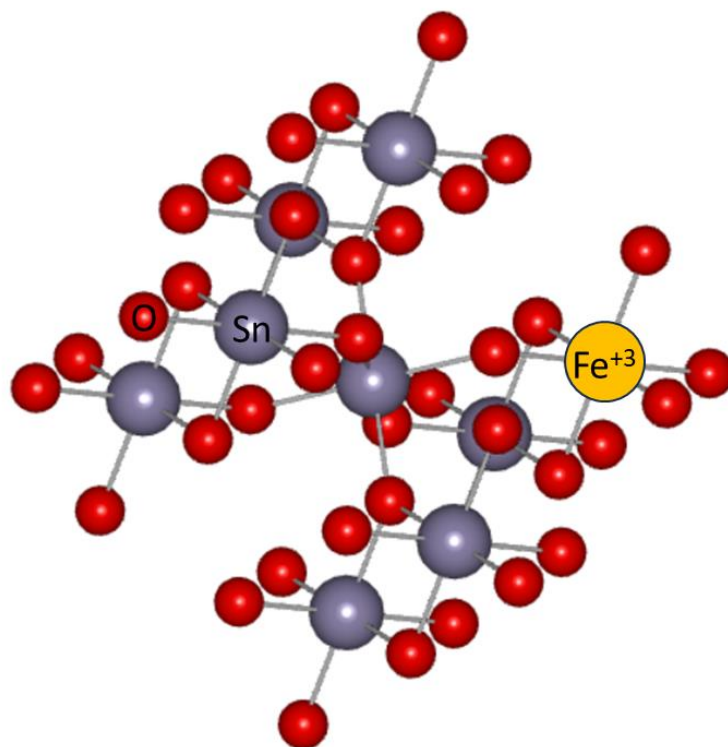
```
esfit('pepper', spc, {Sys1, Sys2}, {Vary1, Vary2}, Exp, SimOpt, FitOpt);
```

## Anexo F



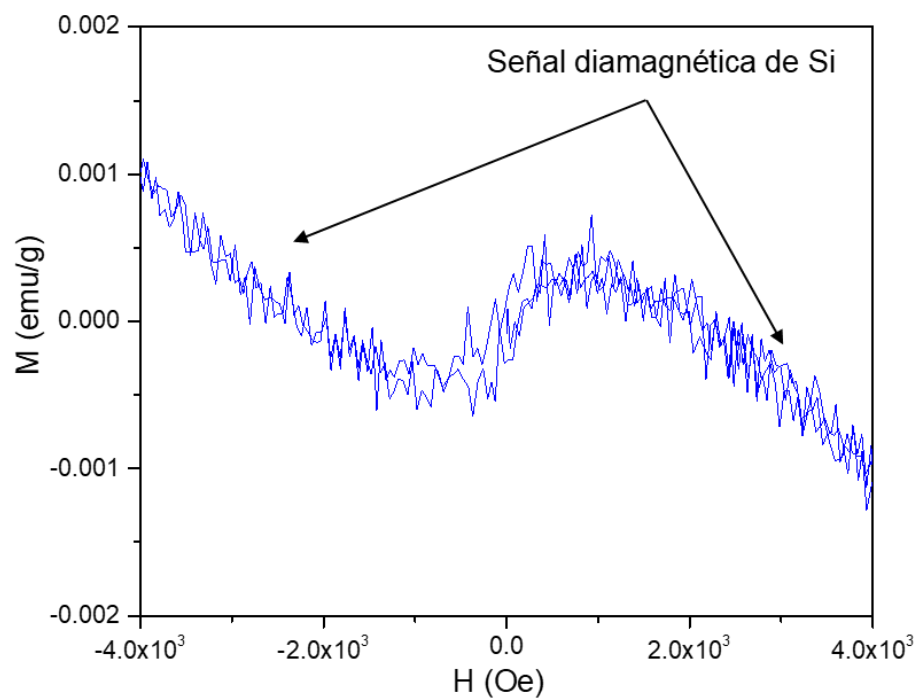
**Figura 62.** Señal de EPR generada por el porta muestras de cuarzo del sistema de medición.

## Anexo G



**Figura 63.** Esquema donde se representa la incorporación del dopante Fe con valencia +3 en un sitio octaedral en la red del SnO<sub>2</sub>.

## Anexo H



**Figura 64.** Curva de magnetización vs. campo magnético aplicado, en donde se muestra el comportamiento diamagnético del sustrato de Si utilizado como soporte para el crecimiento de los nanohilos estudiados en esta tesis.