

Implementación de un sistema de depósito químico en fase vapor asistido por filamento caliente (HFCVD) para la obtención del semiconductor trióxido de tungsteno (WO₃)

Implementation of a hot filament assisted chemical vapor deposition system (HFCVD) to obtain the semiconductor tungsten trioxide (WO₃)

Iván Juan-Almazán¹, Karin Monserrat Álvarez Gómez², Roberto López³

TECNM: Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán, MÉXICO

¹ <https://orcid.org/0000-0002-7488-3323> | [juiv1318@gmail.com](mailto:juiiv1318@gmail.com)

² <https://orcid.org/0000-0002-0401-8078> | karin.alvarez@tesjo.edu.mx

³ <https://orcid.org/0000-0001-8341-3684> | roberto.lopez@tesjo.edu.mx

Recibido 31-08-2022, aceptado 23-12-2022

Resumen

Se obtuvieron polvos de trióxido de tungsteno (WO₃) mediante un sistema de HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition). Los polvos exhibieron tres diferentes coloraciones (azul rey, azul cielo y amarillo), debido al cambio del gas precursor usado (argón (Ar) o argón con vapor de agua (Ar+ H₂O) o aire). Los polvos fueron evaluados por Difracción de Rayos-X (DRX) para la determinación de su estructura cristalina, su morfología fue observada mediante Microscopia Electrónica de Barrido (MEB), la composición química elemental se obtuvo por Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS). Por último, se analizaron las bandas de los enlaces presentes en el material con ayuda de Espectroscopia RAMAN. Estas técnicas lograron evidenciar la presencia del trióxido de tungsteno en los polvos obtenidos.

Palabras clave: semiconductores, trióxido de tungsteno, HFCVD.

Abstract

Tungsten trioxide (WO₃) powders were obtained using a HFCVD (Hot Filament Chemical Vapor Deposition) system. Three different colors (royal blue, sky blue and yellow) due to the change of the implemented precursor gas (argon (Ar) or argon with water vapor (Ar+ H₂O) or air) were obtained. The powders were evaluated by X-Ray Diffraction (XRD) to determine the crystalline structure, the morphology was studied by Scanning Electron Microscopy (SEM), the elemental chemical composition was obtained by Energy Dispersive Spectroscopy (EDS). Finally, study of the structure was analyzed by RAMAN Spectroscopy. These techniques were able to demonstrate the presence of tungsten trioxide in the powders obtained.

Index terms: semiconductors, tungsten trioxide, HFCVD.

I. INTRODUCCIÓN

Los semiconductores son materiales implementados en la actualidad para la fabricación de la gran mayoría de componentes y circuitos electrónicos. Poseen una actividad eléctrica intermedia entre los conductores y aislantes [1]. La aparición de los semiconductores ha representado una de las revoluciones tecnológicas de mayor impacto en nuestra sociedad debido a las propiedades eléctricas y ópticas únicas que hacen de ellos componentes esenciales de dispositivos electrónicos y de comunicación [2]. Dentro de los semiconductores podemos encontrar a los óxidos metálicos semiconductores (MOS) formados por la combinación de un oxígeno y un metal (ZnO , TiO_2 , Fe_2O_3 y WO_3) [3]. Los MOS son de un gran interés por sus propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas [4]. Entre ellos se destaca el trióxido de tungsteno (WO_3) debido a sus excelentes propiedades físicas, eléctricas y químicas, siendo este un material fructífero para diferentes aplicaciones tales como fotocatalizadores [5], dispositivos para almacenamiento de energía [6], etc. Posee aproximadamente el 12% de absorción dentro del espectro solar, buena estabilidad térmica, fisicoquímica y alta conductividad eléctrica [7], [8]. Se considera un óxido metálico semiconductor tipo n y exhibe una banda prohibida en un rango de 2.6 a 3.0 eV [9], [10]. Es un material polimórfico que cristaliza en diferentes fases dependiendo de la metodología de crecimiento y la temperatura; entre ellas están: monoclinica, triclínica, ortorrómbica y tetragonal [11], [12]. Puede presentar propiedades electrocromáticas, catalíticas y fotocatalíticas [13], [14], siendo estas utilizadas en diferentes aplicaciones como en la detección de gases, degradación de contaminantes orgánicos, fotocatalisis, dispositivos fotocromáticos, almacenamiento de energía, dispositivos optoelectrónicos, microelectrónica, memoria óptica, etcétera [15], [16], [17], [18]. El desarrollo de nuevos métodos sintéticos para producir WO_3 han sido un enfoque importante en el campo de la investigación. Lo cual ha generado la búsqueda de diversos métodos de síntesis: Sol-Gel, anodización, deposición por pulverización catódica de haz de iones reactivos, Deposición Química en fase Vapor (CVD) y recientemente Deposición Química en fase Vapor por Filamento Caliente (HFCVD) [19], [20], [21], [22], [23]. La técnica HFCVD se ha convertido en una técnica de interés por su bajo costo de operación y fácil manipulación; consiste en una metodología simple por lo que no requiere precursores químicos peligrosos [24]. En el presente trabajo se obtuvieron polvos de trióxido de tungsteno (WO_3) por la técnica de HFCVD usando tres gases diferentes: argón (Ar), argón con vapor de agua ($Ar+H_2O$) y aire. La presencia de los diferentes gases hizo que se obtuvieran tres diferentes tipos de coloraciones. Siendo estos estudiados y analizados por diferentes técnicas de caracterización. Los polvos obtenidos muestran diferentes características interesantes tanto morfológicas como estructurales.

II. METODOLOGÍA

A. Descripción de los elementos que conforman un HFCVD

La Figura 1 presenta las partes principales del reactor de HFCVD que fue utilizado para la obtención de los polvos de trióxido de tungsteno (WO_3). Se compone principalmente por: un tubo de cuarzo, filamento de tungsteno (W), soportes para el filamento, o-rings de protección, entradas y salidas de los gases precursores. Cuenta con dos tapas una ubicada en la parte izquierda y la otra en la parte derecha del reactor, su función es sellar herméticamente por medio de o-rings el tubo de cuarzo. Mientras que la Figura 2 presenta las partes elementales de todo el sistema HFCVD entre las cuales se puede encontrar un cilindro de gas (argón, argón con vapor de agua o aire), una fuente de voltaje variable (140V, 30A), un reactor HFCVD, una cámara de confinamiento y una bomba de vacío (AIT-2B).

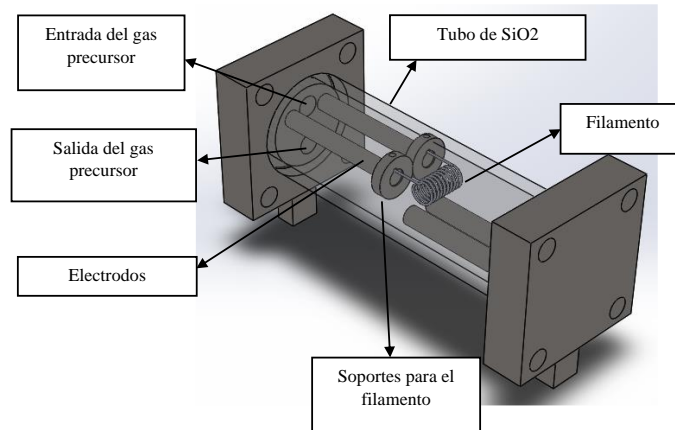


Fig. 1. Esquema del sistema de HFCVD.

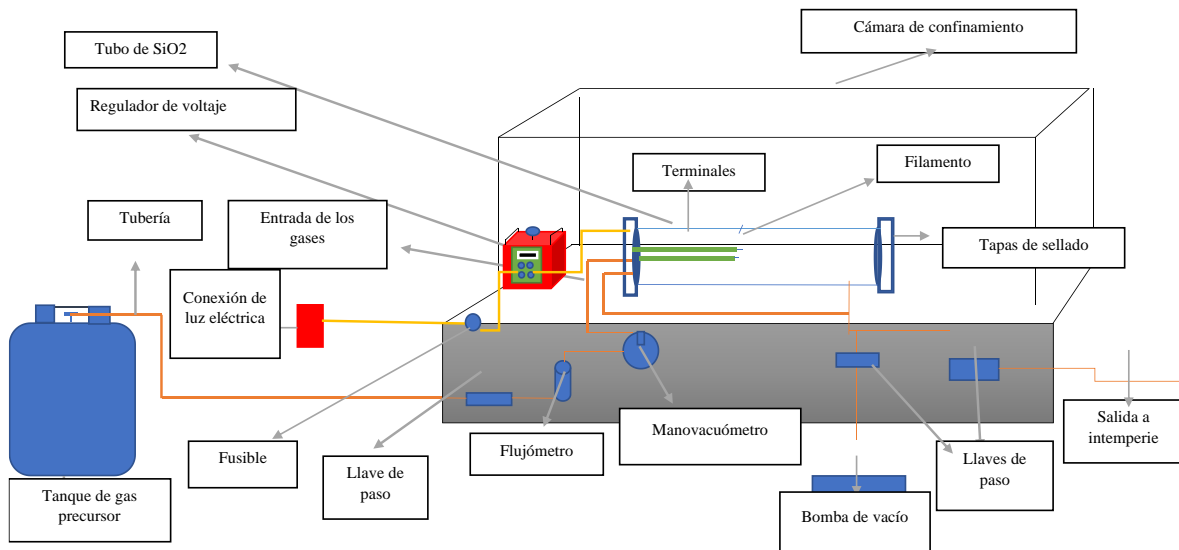


Fig. 2. Partes elementales que conforman un sistema de HFCVD.

B. Síntesis experimental del WO_3 .

El filamento consiste en un alambre de tungsteno (W) en forma de espiral (véase Figura 3). La espiral fue realizada dando 11 vueltas, presentando una resistencia de 1.35 Ohms (Ω), con una longitud de 2 cm y un diámetro de 0.5 mm.

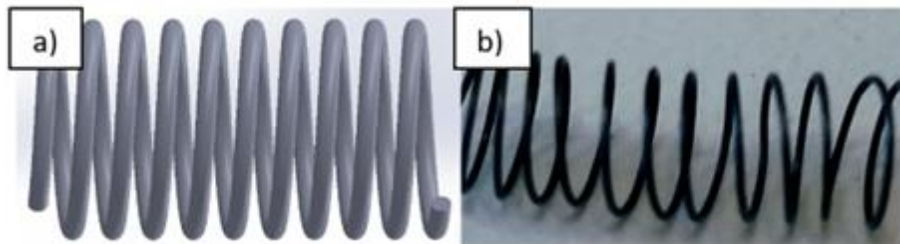


Fig. 3. a) Ilustración esquemática del filamento de tungsteno b) filamento utilizado para la deposición de WO_3 .

Posteriormente, el filamento fue colocado en el reactor de HFCVD para proceder al depósito. El primer paso para generar el depósito fue hacer vacío en el reactor con una presión de 60 mm Hg (milímetros de mercurio) con ayuda de la bomba de vacío, para inmediatamente ser purgado durante 1 min. Se usaron diferentes tipos de gases (argón, argón con vapor de agua y aire) dentro del sistema de HFCVD. El flujo fue monitoreado y registrado a 0.8 lpm (litros por minuto) manteniéndose constante. Durante la oxidación, la presión se mantuvo constante a presión atmosférica, siendo medida con un manovacuometro y controlándola con una llave de paso. Se aplicó un voltaje de 15 V para que el filamento alcanzara su incandescencia y este reaccionara con los gases presentes en el sistema. El proceso de deposición consistió en calentar un filamento de tungsteno (W) dentro de un ambiente oxidante; teniendo como resultado una reacción de óxido-reducción. De esta manera se forma un compuesto volátil que es depositado en las paredes del tubo. El tiempo de depósito se determinó con base en la degradación del filamento, ya que, al usar diferente atmósfera, la velocidad de oxidación del filamento fue diferente. Por ejemplo, en el proceso con Ar, el filamento se mantuvo operando más tiempo debido al poco oxígeno en el ambiente en comparación al proceso en el que se usó aire, donde el filamento se degradó en alrededor de solo 1 minuto. Terminado el depósito se dejó enfriar a temperatura ambiente durante 15 min, dando como resultado diferentes coloraciones debido a los diferentes gases precursores usados (véase Figura 4). Los polvos obtenidos se recolectaron para su posterior análisis. La Tabla 1 muestra las condiciones en las que se obtuvieron los distintos tipos de polvos del WO_3 .

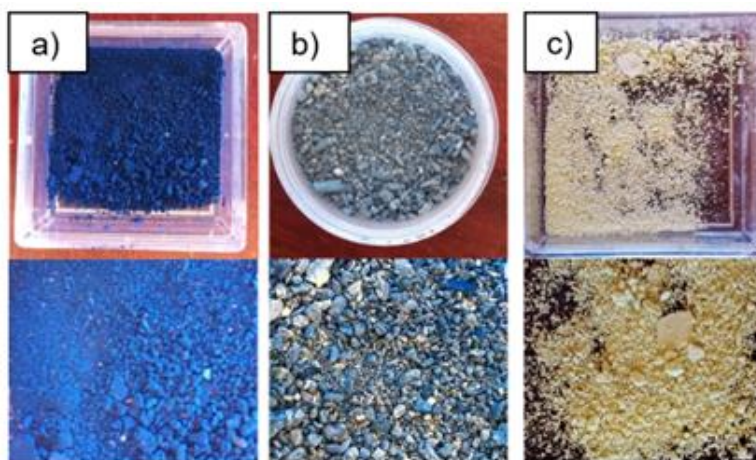


Fig. 4. Polvos obtenidos por la síntesis de HFCVD usando los gases: a) Ar, b) Ar+ H_2O y c) Aire.

TABLA 1
CONDICIONES DE OBTENCIÓN DEL WO₃.

Polvos	Gas	Tiempo (min)	Flujo (lpm)	Voltaje (V)	Presión (mm Hg)	Resistencia inicial del filamento (Ω)
WO ₃	Ar	15	0.8	15	60	1.35
WO ₃	Ar+H ₂ O	10	0.8	15	60	1.35
WO ₃	Aire	1	0.8	15	60	1.35

5

III. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A. Difracción de Rayos X (DRX)

Dentro de los análisis que se realizaron a este material encontramos Difracción de Rayos X. Es una técnica que ha sido ampliamente utilizada en la caracterización de materiales, que cumplen con la condición de tener una estructura cristalina [25]. Cabe mencionar que la estructura cristalina nos proporciona el conocimiento de la distribución geométrica de todos los átomos (o iones) [26]. Esta técnica se representa por medio de gráficos llamados difractogramas los cuales están formados por las reflexiones (picos) que corresponden a las distancias de dimensiones nanométricas entre familias de planos [27].

La Figura 5 presenta los difractogramas de Rayos X de los diferentes polvos de WO₃ obtenidos por HFCVD. El difractograma de la muestra obtenida en ambiente de Ar (véase Figura 5a) muestra dos picos característicos pertenecientes a la fase triclinica ubicados en $2\theta = 23.53^\circ$ y 33.56° , correspondientes a los planos, (002) y (0-22) los cuales fueron identificados por la ficha cristalográfica (JCPDS 00-032-1392). También, se pueden observar tres picos característicos de la fase monoclinica (JCPDS 00-043-1035) ubicados en $2\theta = 40.39^\circ$, 47.93° y 54.06° pertenecientes a los planos (012), (004) y (313). Por último, se muestran dos picos característicos de la fase hexagonal (JCPDS 00-033-1387) ubicados en $2\theta = 26.13^\circ$ y 59.36° que corresponden a los planos (101) y (400). Mientras tanto, el difractograma del polvo de WO₃ obtenido al hacer reaccionar el filamento de tungsteno incandescente con la mezcla de argón y vapor de agua puede observarse en la Figura 5b. El difractograma de este polvo muestra un pico perteneciente a la fase ortorrómbica el cual fue obtenido por la ficha cristalográfica (JCPDS 00-020-1324) ubicado en $2\theta = 46.99^\circ$ perteneciente al plano (002). También, se logra observar picos que pertenecen a la fase hexagonal correspondientes a la ficha cristalográfica JCPDS 00-033-1387 ubicados en $2\theta = 23.09^\circ$ y 50.32° los cuales corresponden a los planos (400) y (220). Se aprecian dos picos de la fase triclinica (JCPDS 00-032-1392) ubicados en 28.73° y 34.03° correspondientes a los planos (-121) y (2-20). Mientras que para la fase monoclinica muestra seis picos característicos (JCPDS 00-043-1035) ubicados en $2\theta = 23.55^\circ$, 26.62° , 33.22° , 35.69° , 41.82° y 45.82° representativos de los planos (002), (021), (022) (122), (-222) y (320). Finalmente, la fase tetragonal muestra cinco picos (JCPDS 00-005-0388) ubicados en $2\theta = 48.19^\circ$, 54.66° , 60.90° , 63.49° y 76.59° , los cuales corresponden a los siguientes planos (102), (221), (311), (212) y (401). Por último, la coloración amarilla (véase Figura 5c) se obtuvo por el proceso de oxidoreducción generado en el reactor HFCVD entre el filamento de tungsteno incandescente y la incidencia del gas portador aire. El difractograma obtenido de esta muestra presenta un pico característico (JCPDS 00-020-1324) en $2\theta = 63.38^\circ$ correspondiente al plano (340). También, se logra observar un pico de la fase tetragonal (JCPDS 00-005-0388) que corresponde a $2\theta = 76.88^\circ$, ubicado en el plano (401). Otra de las fases presentes en el difractograma es la fase hexagonal la cual presenta un pico (JCPDS 00-033-1387) ubicado en $2\theta = 63.55^\circ$, que corresponden al plano (340). Finalmente, se observan 21 picos característicos de la monoclinica (JCPDS 00-043-1035) ubicados en $2\theta = 23.11^\circ$, 23.58° , 24.41° , 26.65° , 28.65° , 28.88° , 33.25° , 41.51° , 41.85° , 45.41° , 47.51° , 48.34° , 49.28° , 49.88° , 50.71° , 53.54° , 54.90° , 56.01° y 60.14° los cuales corresponden a los planos (002), (020), (200), (120), (-112), (112), (022), (202), (-221), (-222), (222), (320), (123), (-312), (004), (040), (114), (024), (212), (142) y (224).

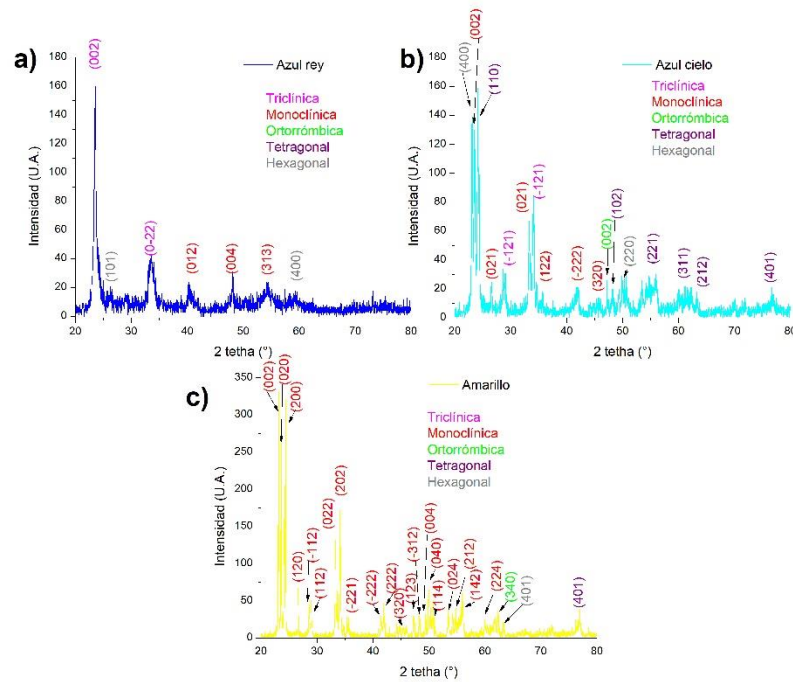


Fig. 5. Difractogramas de los polvos obtenidos por HFCVD en ambiente de: a) Ar, Ar+H₂O y c) Aire.

B. Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

Otra técnica utilizada para la caracterización de las muestras de WO_3 fue Microscopia Electrónica de Barrido (MEB). El MEB es una técnica que proporciona imágenes (o micrografías) de la superficie generalmente opacas a los electrones, por medio de un delgadísimo haz de electrones que recorre dicha superficie y de detectores que transducen las señales que emanan, transformándolas en corrientes eléctricas que se emplean en formar una imagen en un monitor [28]. La Figura 6 presenta las micrografías de los polvos de WO_3 las cuales presentan diferentes morfologías. En el caso de la Figura 6a perteneciente a los polvos de WO_3 obtenidos en ambiente de Ar, se distinguen barras largas en formas de alambres o agujas. Mientras que para la muestra WO_3 obtenida en ambiente de Ar+H₂O (véase Figura 6b), se presenta una morfología combinada con presencia de formas esféricas y rómbicas. Sin embargo, en la muestra de WO_3 obtenida en ambiente de aire correspondiente a la Figura 6c, se percibe una morfología predominante en forma de rombos. Se evidencia mediante este análisis que la morfología es variable para las tres muestras.

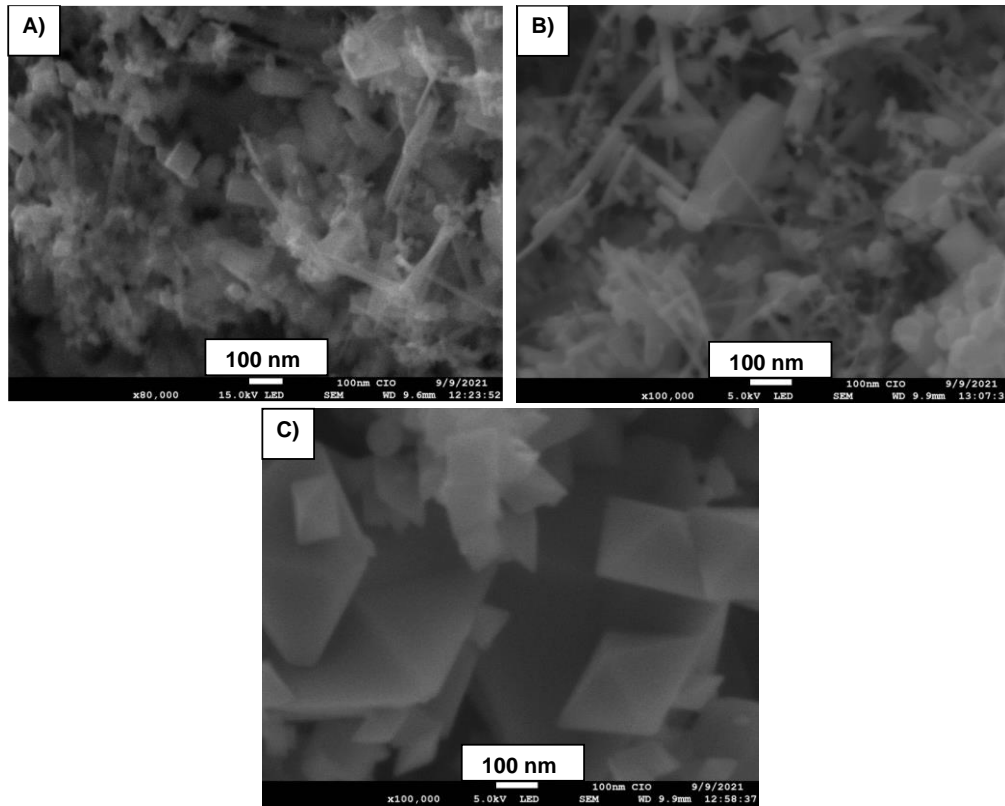


Fig. 6. Imágenes SEM de los polvos obtenidos por HFCVD en ambiente de: a) Ar, b) $Ar+H_2O$ y c) Aire.

C. Espectroscopia de Energía Dispersiva

La técnica Espectroscopia de Energía Dispersiva (EDS, por sus siglas en inglés) nos proporciona información acerca de la composición química de las partículas mediante la irradiación de la muestra con un haz de electrones generando rayos X que pueden ser detectados. El espectro EDS se obtiene tras recoger los fotones emitidos por la muestra durante determinado periodo de tiempo (minutos) y permite identificar y cuantificar los diferentes elementos presentes en el material [29]. La Figura 7 presenta los espectros EDS de los polvos de WO_3 en sus diferentes coloraciones. La muestra de WO_3 obtenida con Ar (véase Figura 7a) presenta 4 picos pertenecientes al elemento Tungsteno (W), un pico correspondiente al Oxígeno (O) y un pico identificado como Carbono (C). En el caso de la muestra de WO_3 obtenida en ambiente de $Ar+H_2O$ (véase Figura 7b) se presentan los mismos picos antes mencionados con la excepción de que se ve un incremento de cps/eV (count per second per electron-Volt). Lo mismo ocurre con la muestra del WO_3 obtenida en aire (véase Figura 7c), donde se siguen presentando los picos mencionados y conserva la misma intensidad que la muestra de WO_3 obtenida en ambiente de $Ar+H_2O$. Con esto podemos determinar que las tres muestras poseen la misma composición elemental la cual presenta Tungsteno (W) y Oxígeno (O). También, se evidencia la presencia de Carbono (C) pero esta es debido a que al ser analizadas se colocan en cinta de carbón es por eso que se ve reflejada este pico en el análisis.

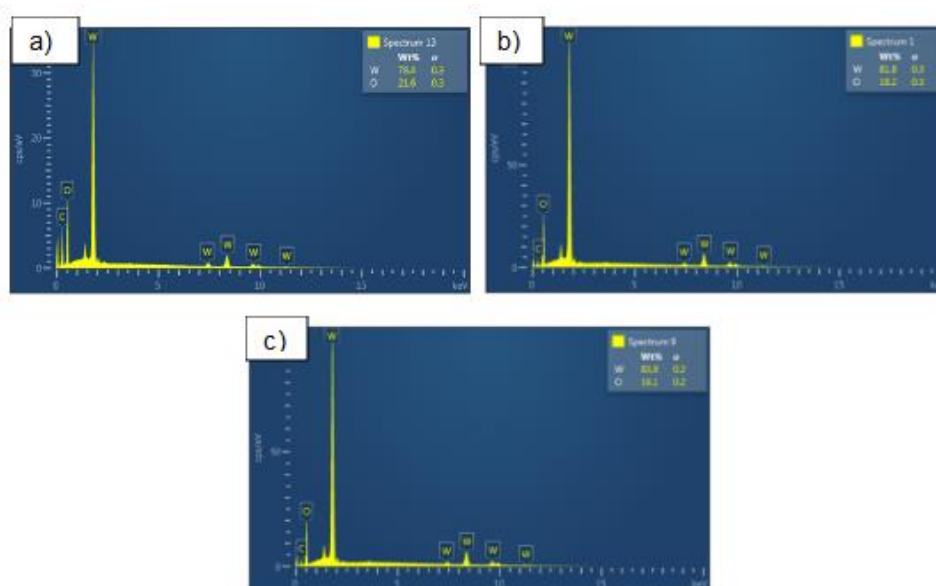


Fig. 7. Espectros EDS de los polvos de WO_3 obtenidos en ambiente de: a) Ar, b) $Ar+H_2O$ y c) Aire.

D. Espectroscopia RAMAN

La Espectroscopia RAMAN es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de cualquier material ya sea compuesto orgánico o inorgánico permitiendo así su identificación [30]. Para las mediciones por espectroscopía Raman se usó un láser de He-Ne, aplicando una longitud de onda de 632 nm. La Figura 8 presentan espectros RAMAN de las diferentes muestras de WO_3 . El WO_3 obtenido en ambiente de Ar (véase Figura 8a) presenta seis bandas ubicadas en 60, 65, 135, 267, 710 y 801 cm^{-1} correspondientes a las vibraciones W-W, W-W, W-O, W-O, $[\nu(W_2O_6 \text{ \& } W_3O_8)]$ y $[\nu(O-W-O)]$ (véase Tabla 2). Mientras que para el caso del polvo de WO_3 obtenido en ambiente de $Ar+H_2O$ (véase Figura 8b) aparece otra banda más a las antes mencionadas ubicada en 338 cm^{-1} perteneciente a la vibración W-O [31], [32], [33]. Al igual que la muestra de WO_3 obtenida en ambiente de $Ar+H_2O$, la muestra de WO_3 obtenida en aire presenta las mismas bandas, pero en este caso la intensidad de las bandas aumenta de manera considerable. Estas bandas presentes son identificadas como vibraciones de WO_3 en fase monoclinica. Si bien la intensidad relativa no es evidencia de una mayor presencia de WO_3 monoclinico en la muestra obtenida en aire, el menor ancho de esas bandas en la muestra obtenida en aire en relación a las otras dos muestras (Ar y $Ar+H_2O$), sugiere una mayor calidad estructural en dicha muestra.

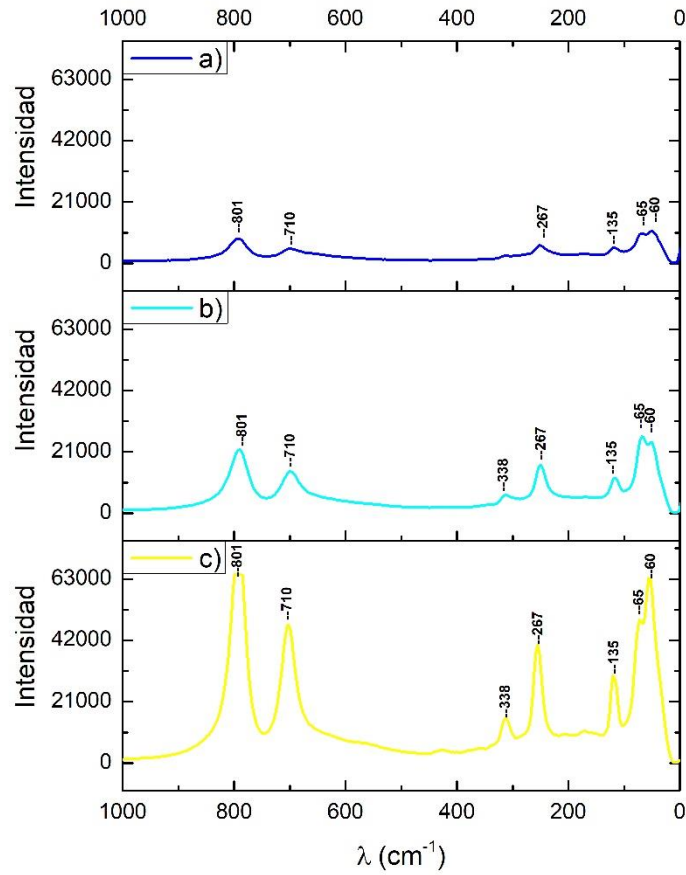


Fig. 8. Espectros RAMAN de los polvos de WO_3 obtenidos en ambiente de: a) Ar, b) Ar+H₂O y c) Aire.

TABLA 2
MODOS VIBRACIONALES DEL WO_3

Longitud de onda (cm^{-1})	Modo de vibración	Fase	Correspondiente	Referencia
801	$[\nu(O-W-O)]$	Monoclínica	Vibraciones de estiramiento del oxígeno puente	[31], [32], [33]
710	$[\nu(W_2O_6 \& W_3O_8)]$	Monoclínica	Vibraciones de estiramiento del oxígeno puente	[31], [32], [33]
338	W-O	Monoclínica	Vibraciones de estiramiento	[33]
267	W-O	Monoclínica	Vibraciones de estiramiento	[33]
135	W-O	Monoclínica	Vibraciones de estiramiento	[33]
65	W-W	Monoclínica	*****	[31]
60	W-W	Monoclínica	*****	[31]

IV. CONCLUSIONES

En el presente trabajo se mostró que es posible la obtención de polvos de WO₃ mediante la técnica de Deposición Química en fase Vapor por Filamento Caliente (HFCVD). Se comprobó la presencia de este material mediante las diversas técnicas utilizadas. Por Difracción de Rayos X se encontró la presencia de las fases cristalinas presentes en las diferentes muestras de WO₃, en donde se vio que el polvo obtenido en ambiente de Ar tenía 7 picos de diferentes fases, pero 3 de ellos pertenecientes a la fase monoclinica. Posteriormente, se vio el incremento de los picos presentes de la fase monoclinica en la muestra obtenida en ambiente de Ar+H₂O en donde se apreciaron seis picos. Mientras que la muestra obtenida en ambiente de aire presentó 21 picos pertenecientes a la fase monoclinica. Mediante MEB se vio un cambio de morfología en las diferentes muestras que pasaron de ser alambres a tomar forma de esferas y rombos. Posteriormente, EDS nos reafirmó la presencia de trióxido de tungsteno, detectando la presencia de los elementos W (Tungsteno) y O (Oxígeno), en las tres muestras (Ar, Ar+H₂O y aire). Por último, las mediciones por espectroscopia RAMAN confirmaron la presencia de WO₃ en la fase monoclinica dentro de los polvos obtenidos por la técnica de HFCVD. Así mismo, es posible que la calidad estructural de la muestra obtenida en aire sea más alta en comparación a la de las obtenidas en Ar y Ar+H₂O, debido a que las respectivas bandas RAMAN mostraran un ancho menor.

AGRADECIMIENTOS

Los autores agradecen el apoyo institucional al Tecnológico de Estudios Superiores de Jocotitlán (TESJo).

REFERENCIAS

- [1] J. M. Teijón, J. A. García, Y. Jiménez, I. Guerrero, *La Química en Problemas*, 2ª ed. Ciudad de México, México: Alfaomega, 2017.
- [2] A. Mercado Mercado, M. Martínez Facio, F. Favilo Flores, A. García Moya, "Historia y Evolución de la Industria de los Semiconductores y la Integración de México en el Sector," *European Scientific Journal*, vol. 12, no. 18, pp. 65-78, Jun. 2016, available: <http://dx.doi.org/10.19044/esj.2016.v12n18p65>
- [3] S. Cruz-Leal, C. Felipe Mendoza, R. Cuenca-Álvarez, V. López-Gayou, O. Goiz Amaro, J. Flores Moreno, "valorización de residuos nanoestructurados (Nanoresiduos) provenientes del proceso HFCVD-CSVT: Uso como materiales adsorbentes, fotocatalíticos y para la oxidación catalítica de hollín," in *Avances de Investigación en NANOCIENCIAS, MICRO y NANOTECNOLOGIAS*, 1ª ed. España: OmniaScience, 2020, pp. 97-115, available: <https://doi.org/10.3926/oms.401.4.1>
- [4] M. Jamali, F. Shariatmadar Tehrani, "Effect of synthesis route on the structural and morphological properties of WO₃ nanostructures," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 107, pp. 1-6, Nov. 2019, 2020, available: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2019.104829>
- [5] L. Fu, W. Cai, A. Wang, Y. Zheng " Photocatalytic hydrogenation of nitrobenzene to aniline over tungsten oxide-silver nanowires," *Materials Letters*, vol. 142, pp. 201-203, Dec. 2014, 2015, available: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2014.12.021>
- [6] T. Guang-Lei, T. Dan, D. Davoud, J. Azadeh, J. P. B. Silva, Y. Xi-Tao " Effect of heat treatment on electrical and surface properties of tungsten oxide thin films grown by HFCVD technique," *Materials Science in Semiconductor Processing*, vol. 122, pp. 1-8, Oct 2020, 2021, available: <https://doi.org/10.1016/j.mssp.2020.105506>
- [7] K. Syrek, L. Zaraska, M. Zych, G. D. Sulka, "The effect of anodization conditions on the morphology of porous tungsten oxide layers formed in aqueous solution," *Journal of Electroanalytical Chemistry*, vol. 829, pp. 106-115, Sep. 2018, 2018, available: <https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2018.09.054>
- [8] S. Corby, L. Francàs, S. Selim, M. Sanchs, C. Blackman, A. Kafizas, J. R. Durrant " Water Oxidation and Electron Extraction Kinetics in Nanostructured Tungsten Trioxide Photoanodes," *Journal of the American Chemical*", vol. 140, n° 47, pp. 1-21, Nov 2018. 2018, available: <https://doi.org/10.1021/jacs.8b08852>
- [9] Y. Xi-Tao, L. Pin, L. Jing, J. Azadeh, W. Fa-Yu, W. Qi, D. Davoud, S. Zhicheng, Y. Shengtao, G. Hamid "Nanostructured tungsten trioxide prepared at various growth temperatures for sensing applications" *Journal of Alloys and Compounds*", vol. 825, pp. 1-7, Jun 2020, available: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154105>

- [10] M. A. W. Abdul Hadi, L. L. Kuen Yao, L. H. Zainol Abidin, S. O. Baki, E. K. Ng, M. A. “Investigation of tungsten trioxide as a saturable absorber for mode-locked generation” *Optics and Laser Technology*, vol. 132, pp. 1-10, Jul 2020. 2020, available: <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2020.106496>
- [11] M. Cruz-Leal, O. Goiz, E. Chávez, G. E. Pérez-Sanchez, N. Hernández-Como, V. Santes, C. Felipe. “Study of the Thermal Annealing on Structural and Morphological Properties of High-Porosity A-WO₃ Films Synthesized by HFCVD” *Nanomaterials*, vol. 9, pp. 1-15, Jul 2019. 2019, available: <https://doi.org/10.3390/nano9091298>
- [12] E. Navarrete, C. Bittencourt, P. Umek, D. Cossement, F. Gúell, E. Llobet. “Tungsten trioxide nanowires decorated with iridium oxide nanoparticles as gas sensing material” *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 812, pp. 1-9, Sep 2019. 2020, available: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152156>
- [13] S. Hoseinzadeh, R. Ghasemiasl, A. Bahari, A. H. Ramezani. “n-type WO₃ semiconductor as a cathode electrochromic material devices” *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, vol. 28, n° 14. pp. 1-7, Jun 2017. 2017, available: <https://doi.org/10.1007/s10854-017-7306-7>
- [14] B. Mirtaheri, M. Shokouhimehr, A. Beitollahi. “Synthesis of mesoporous tungsten oxide by template-assisted sol-gel method and its photocatalytic degradation activity” *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, vol. 82, n° 1. pp. 1-9, Dec 2016. 2016, available: <https://doi.org/10.1007/s10971-016-4289-4>
- [15] A. A. Mohite, B. M. Babar, R. R. Sawant, H. D. Shelke, A. P. Torane. “Synthesis, characterization and gas sensing performance of tungsten oxide by hydrothermal method” *Materials Today: Proceedings*, vol. 43, n° 4. pp. 1-6, Jul 2020. 2020, available: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.07.144>
- [16] M. E. Malefane, U. Feleni, A. T. Kuvarega. “Cobalt (II/III) oxide and tungsten (VI) oxide p-n heterojunction photocatalyst for photodegradation of diclofenac sodium under visible light” *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 8, n° 2. pp. 1-43, Nov 2019. 2019, available: <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.103560>
- [17] Q. A. Drmash, Y. A. A. Wajih, R. Al-Rammah, M. Qamar, Z. H. Yamani. Surface-engineered WO₃ thin films for efficient NO₂ sensing” *Applied Surface Science*, vol. 517. pp. 1-10, Mar 2020. 2020, available: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2020.146235>
- [18] V. Jadhkar, A. Pawbake, R. Waykar, Jadhavar, A. Date, D. Late, H. Pathan, S. Gosavi, S. Jadhkar. Synthesis of Y-WO₃ thin films by hot wire-CVD and investigation of its humidity sensing properties” *Applications and materials science*, vol. 214. n°5 pp. 1-6, Jan 2017. 2017, available: <https://doi.org/10.1002/pssa.201600717>
- [19] Y. Tucuch, M. De la Cruz-De los Santos, S. Flores-Alejandro, S. García-López, A. González-Díaz, A. R. López-Guemez, M. A. Hernández-Rivera, A. S. López-Rodríguez, P. Sifuentes-Gallardo. “Síntesis y caracterización de películas delgadas de TiO₂ impurificadas con iones de Vanadio” *Journal of Energy, Engineering Optimization and Sustainability*, vol. 1. n°1 pp. 1-16. 2017, available: <https://doi.org/10.19136/jeeos.v1n1.1729>
- [20] T. Zhang, M. Paulose, R. Neupane, L. A. Schaffer, D. B. Rana, J. Su, L. Guo, O. K. Varghese. “Nanoporous WO₃ films synthesized by tuning anodization conditions for photoelectrochemical water oxidation” *Solar Energy Materials and Solar Cells*, vol. 209. pp. 1-10, Feb 2020. 2020, available: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2020.110472>
- [21] M. Gies, F. Michel, C. Lupò, D. Schlettwein, M. Becker, A. Polity. “Electrochromic switching of tungsten oxide films grown by reactive ion-beam sputter deposition” *Journal of Materials Science*, vol. 56. pp. 1-10, Feb 2019. 2019, available: <https://doi.org/10.1016/J.SOLMAT.2019.02.041>
- [22] S. Vallejos, F. Di Maggio, T. Shujah, C. Blackman. “Chemical Vapour Deposition of Gas Sensitive Metal Oxides” *Chemosensors Science*, vol. 4. n° 1, pp. 1-18, Feb 2016. 2016, available: <https://doi.org/10.3390/chemosensors4010004>
- [23] R. Godbole, S. Ameen, U. T. Nakate, M. Shaheer Akhtar, H. S. Shin. “Low temperature HFCVD synthesis of tungsten oxide thin film for high response hydrogen gas sensor application” *Materials Letters*, vol. 254. pp. 398-401, Jul 2019. 2019, available: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.07.110>
- [24] R. Godbole, A. Vedpathak, V. Godbole, S. Bhagwat. “Tungsten Oxide Thin Films: Detection and Trapping of Hazardous Gases” *Materials Research Express*, vol. 4, n° 7. 2019. pp. 398-401, Jul 2019. 2019, available: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/aa72a8>
- [25] D. Betancouth, J. F. Gómez, J. C. Mosquera, L. Tirado-Mejía. “Análisis por Difracción de Rayos X de Rocas Povenientes de Región Esmeraldífera” *Scientia Et Technia*, vol. XVI, n° 44, pp. 257-260, Apr 2010. 2010, available: <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=84917316048>
- [26] C. Klein, C. S. Hurlbut, *Manual de Minerología*, 4ª ed. España, Reverte, 2006.
- [27] M. E. Aparicio Ceja, G. G. Carbajal Arizaga. “Utilidad de la difracción en rayos x en las nanociencias” *Mundo nano. Revista interdisciplinaria en nanociencias y nanotecnología*, vol. 3, n° 2, pp. 62-72, Jul 2010. 2010, available: http://www.sAr.org.mx/sAr.php?script=sci_arttext&pid=S2448-56912010000200062

- [28] G. Vázquez Nin, O. Echeverría, *Introducción a la Microscopía Electrónica aplicada a las Ciencias Biológicas*, 1ª ed., Ciudad de México, Universidad Nacional Autónoma de México, 2020.
- [29] J. Garnica Soria, “Comparación de la magnetización de las películas de $SnO_2:Co$ sobre a-zafiro, r-zafiro y SnO_2 puro medidas con el campo magnético aplicado en paralelo y perpendicular al plano,” tesis de maestría, maestro en nanotecnología, Centro de Investigación en Materiales Avanzados, Jalisco, México, 2014, available: <https://cimav.repositorioinstitucional.mx/jspui/handle/1004/180>
- [30] A. E. Villanueva Luna, “Espectroscopia Raman en fluidos biológicos extracelulares,” tesis de doctorado, Doctor en Ciencias en la Especialidad de Óptica, Instituto Nacional de Astrofísica, Óptica y Electrónica, Puebla, México, 2013, available: <https://1library.co/document/zx2mk2dq-espectroscopia-raman-en-fluidos-biologicos-extracelulares.html>
- [31] J. Díaz-Ares, R. Castillo-Ojeda, M. Galván-Arellano, O. Zaca-Moran. “Characterization of WO_3 Thin Films Grown on Silicon by HFMOD” *Advances in Condensed Matter Physics*, vol. 2013, pp. 1-9, Jul 2013. 2013, available: <http://dx.doi.org/10.1155/2013/591787>
- [32] M. Parthibanvarman, M. Karthink, S. Prabhakaran. “Role of Microwave on Structural, Morphological, Optical and Visible Light Photocatalytic Performance of WO_3 Nanostructures” *Journal of Cluster Science*, vol. 3, pp. 495-506, 2019, available: <https://doi.org/10.1007/s10876-019-01512-z>
- [33] Y. Djaoued, S. Balaji, R. Brüning. “Electrochromic Devices Based on Porous Tungsten Oxide Thin Films” *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, pp. 1-9, 2012, available: <https://doi.org/10.1155/2012/674168>