



INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL
Escuela Superior de Ingeniería
Química e Industrias Extractivas.



Síntesis y caracterización fisicoquímica de películas delgadas de óxidos metálicos de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3:\text{C}$ y de $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$ como sensores de gases de CO y NH_3 .

Tesis
Que para obtener el título de
Ingeniero Químico Industrial

Presentan:

Chavero González Leonardo
Ibarra Trápala Alonso

Director de tesis: Dr. Agustín Conde Gallardo

México, Distrito Federal

Marzo, 2011



SECRETARIA
DE
EDUCACION PUBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO

T-009-11.

México, D. F., a 2 de febrero de 2011.

A los C. Pasantes:

LEONARDO CHAVERO GONZÁLEZ
ALONSO IBARRA TRÁPALA
Calle Peñón No. 78 Edif. F Depto. 201
Morelos
Cuauhtémoc
México, D. F.
C.P. 06200

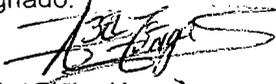
Boleta:	Carrera:	Generación:
2005320050	IQI	2005-2010
2004320973	IQI	2005-2010

Mediante el presente se hace de su conocimiento que este Departamento acepta que el C. Dr. Agustín Conde Gallardo, sea orientador en el Tema que propone usted desarrollar como prueba escrita en la opción; **Tesis Colectiva**, con el título y contenido siguiente:

“Síntesis y Caracterización fisicoquímica de películas delgadas de óxidos metálicos de $Cr_{2-x}Ti_xO_3$, $Cr_{2-x}Ti_xO_3:C$ y de $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$ como sensores de gases de CO y NH_3 ”.

- Resumen.
- Introducción.
- I.- Sensores.
- II.- Técnicas de crecimiento de películas delgadas.
- III.- Desarrollo experimental.
- IV.- Caracterización fisicoquímica de películas delgadas.
- V.- Análisis y discusión de resultados.
- Conclusiones.
- Bibliografía.

Se concede un plazo máximo de un año, a partir de esta fecha, para presentarlo a revisión por el Jurado asignado.


Dr. Abel Zúñiga Morenó
Presidente de la Academia de
Fisicoquímica


Dr. Agustín Conde Gallardo
Profesor Asesor o Director
Ced. Prof.6073320


Lic. Guillermo Alberto de la Torre Arteaga
Jefe del Departamento de Evaluación y
Seguimiento Académico


Ing. Miguel Ángel Álvarez Gómez
Director



SECRETARÍA
DE
EDUCACIÓN PÚBLICA

INSTITUTO POLITÉCNICO NACIONAL

ESCUELA SUPERIOR DE INGENIERÍA QUÍMICA E INDUSTRIAS EXTRACTIVAS



DEPARTAMENTO DE EVALUACIÓN Y SEGUIMIENTO ACADÉMICO

T-009-11

México, D. F., a 8 de marzo de 2011.

A los C. Pasantes:

C. LEONARDO CHAVERO GONZÁLEZ

C. ALONSO IBARRA TRÁPALA

PRESENTE

Boleta:

2005320050

2004320973

Carrera:

IQI

IQI

Generación:

2005-2010

2005-2010

Los suscritos tenemos el agrado de informar a Usted, que habiendo procedido a revisar el borrador de la modalidad de titulación correspondiente, denominado

“Síntesis y Caracterización fisicoquímica de películas delgadas de óxidos metálicos de $Cr_{2-x}Ti_xO_3$, $Cr_{2-x}Ti_xO_3:C$ y de $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$ como sensores de gases de CO Y NH_3 ”.

encontramos que el citado Trabajo de **Tesis Colectiva**, reúne los requisitos para autorizar el Examen Profesional y **PROCEDER A SU IMPRESIÓN** según el caso, debiendo tomar en consideración las indicaciones y correcciones que al respecto se le hicieron.

Atentamente

JURADO

Dra. Nancy Edith Castillo Hernández
Presidente

Dr. Agustín Conde Gallardo
Vocal

Dra. María de Jesús Martínez Ortiz
Secretario

AGRADECIMIENTOS:

Al **Instituto de Ciencia y Tecnología** del Distrito Federal por haber financiado este proyecto de tesis.

Al Departamento de Física del **CINVESTAV-IPN** por las facilidades otorgadas en esta investigación y a las siguientes personas por su ayuda técnica.

Ing. Marcela Guerrero.
Dra. Nancy Castillo.
M.C. Damián Jacinto Méndez.
Ing. Carlos Álvarez Morales.

Al Dr. Agustín Conde Gallardo por la asesoría durante la realización de este proyecto.

A la Dra. Nancy Castillo y a la Dra. María de Jesús Martínez por sus revisiones y sugerencias hacia esta tesis.

A nuestras familias por su apoyo durante la formación académica.

ÍNDICE DE CONTENIDO

ÍNDICE DE FIGURAS	i
ÍNDICE DE TABLAS	iii
RESUMEN	iv
INTRODUCCIÓN	v
OBJETIVOS	vi
CAPITULO I. MARCO TEÓRICO.	
1.1 Gases de nuestro estudio.....	1
1.1.2 Antecedentes.....	2
1.1.3 Justificación de los materiales.....	3
1.2 Sensores.....	4
1.2.1 Definición.....	4
1.2.2 Aplicaciones.....	4
1.2.3 Semiconductores.....	5
1.2.4 Semiconductores resistivos: Semiconductores como sensores de gases.....	6
1.3 Técnicas de crecimiento de películas delgadas.....	6
1.3.1 Películas delgadas.....	6
1.3.2 Técnicas de depósito.....	7
1.3.3 Depósito por vapores químicos.....	8
1.3.3.1 Variantes de CVD.....	8
1.3.3.2 Depósito por vapores químicos asistido por aerosol.....	10
1.3.3.3 Proceso de reacción química.....	12
1.3.3.3.1 Reacción en fase vapor.....	12
1.3.3.3.2 Adsorción.....	13
1.4 Referencias.....	15
CAPITULO II. DESARROLLO EXPERIMENTAL.	
2.1 Preparación de la solución precursora.....	17
2.2 Depósito de película delgada.....	23

2.3 Cámara de detección de gases.....	25
2.4 Respuesta de las películas ante la presencia de gases.....	27
2.5 Referencias.....	28

CAPITULO III. CARACTERIZACIÓN FISCOQUÍMICA DE PELÍCULAS DELGADAS.

3.1 Difracción de Rayos-X.....	29
3.2 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB).....	31
3.3 Espectroscopia de Rayos-X producidos por dispersión de electrones (EDS).....	32
3.4 Caracterización eléctrica.....	35
3.5 Referencias.....	37

CAPITULO IV. ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

4.1 Crecimiento y composición química de películas de $Cr_{2-x}Ti_xO_3$	38
4.2 Caracterización Morfológica y estructural de películas de $Cr_{2-x}Ti_xO_3$	41
4.3 Crecimiento y composición química de películas de $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$	46
4.4 Caracterización Morfológica y estructural de película de $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$	48
4.5 Detección de gases.....	52
4.5.1 Películas de $Cr_{2-x}Ti_xO_3$	52
4.5.2 Películas de $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$	58
4.6 Referencias.....	60

CONCLUSIONES

Sugerencias para trabajos a futuro

Anexo A. Glosario

Anexo B. Lista de acrónimos

ÍNDICE DE FIGURAS.

Figura 1.1 Clasificación de los procesos de depósito más comunes.....	07
Figura 1.2 Diagrama general de un proceso CVD.....	08
Figura 1.3 Proceso de depósito de vapores químicos asistido por aerosol en una cámara de reacción vertical.....	09
Figura 1.4 Formación del aerosol y posteriormente el depósito de la película.....	11
Figura 1.5 Representación de la reacción en fase vapor.....	12
Figura 1.6 Representación del fenómeno de adsorción en una superficie.....	13
Figura 2.1 Proceso para formar la solución precursora en la película de $Cr_{2-x}Ti_xO_3$	19
Figura 2.2 Proceso para formar la solución precursora en la película de para $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$	22
Figura 2.3 Diagrama del proceso utilizado en el crecimiento de películas.....	24
Figura 2.4 a) Precursores en solución líquida, b) Gotas atomizadas, c) volatilización del solvente y descomposición de los reactivos por medio de temperatura, d) Formación de nanopartículas, e) Formación de película.....	25
Figura 2.5 Cámara de detección de gases.....	25
Figura 2.6 Diagrama de proceso en la detección de gases.....	26
Figura 2.7 Pasos involucrados en una reacción de superficie.....	28
Figura 3.1 Dedución de la ecuación de Bragg.....	30
Figura 3.2 Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.....	31
Figura 3.3 Microscopio electrónico de barrido.....	35
Figura 3.4 Película con el protector de aluminio.....	35
Figura 3.5 Representación de la evaporación de oro.....	36
Figura 3.6 a) Grafica de un contacto Ohmico, b) Grafica de un contacto no Ohmico.	36
Figura 4.1 Caracterización cualitativa de películas de $Cr_{2-x}Ti_xO_3$ con bajas concentraciones de Carbono.....	40
Figura 4.2 Caracterización cualitativa de películas de $Cr_{2-x}Ti_xO_3$ con altas concentraciones de Carbono.....	40
Figura 4.3 Micrografía de la película $Cr_{1.74}Ti_{0.26}O_3$ sintetizada a 550°C a) amplificación de 14,000 y b) amplificada a 50,000.....	41

Figura 4.4 Micrografía de la película $Cr_{1.90}Ti_{0.10}O_3$ sintetizada a 580°C a) ampliación de 14,000 y b) ampliada a 50,000.....	41
Figura 4.5 Micrografía de la película $Cr_{1.05}Ti_{0.95}O_3$ sintetizada a 650°C a) ampliación de 14,000 y b) ampliada a 50,000.....	42
Figura 4.6 Difractogramas de muestras sintetizadas a diferentes temperaturas de a) 550°C, b) 580°C y c) 625°C respectivamente.....	43
Figura 4.7 Difractogramas de muestras sintetizadas a diferentes temperaturas de a) 580°C, b) 650°C respectivamente.....	44
Figura 4.8 Comparativo de difractogramas de las películas sintetizadas a diversas temperaturas con el patrón Cr_2O_3	45
Figura 4.9 Caracterización cualitativa de las películas de $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$	47
Figura 4.10 Micrografía de la película $Cr_{1.96}Nd_{0.04}O_3$ a) ampliación de 14,000 y b) ampliada a 50,000.....	48
Figura 4.11 Morfología de la película $Cr_{1.93}Nd_{0.07}O_3$. a) ampliación de 14,000 y b) ampliada a 50,000.....	48
Figura 4.12 Estructura cristalina de Cr_2O_3	49
Figura 4.13 Difractogramas de las películas a) $Cr_{1.96}Nd_{0.04}O_3$, b) $Cr_{1.93}Nd_{0.07}O_3$ y c) $Cr_{1.99}Nd_{0.01}O_3$	50
Figura 4.14 Comparativo de los difractogramas de las películas sintetizadas a 580°C con el patrón de óxido de cromo (III).....	51
Figura 4.15 Respuesta de la película $Cr_{1.05}Ti_{0.95}O_3$ ante CO, en la parte superior 4.15a primer experimento, parte inferior después del tratamiento térmico a 200°C.....	53
Figura 4.16 Respuesta de la película $Cr_{1.05}Ti_{0.95}O_3B$ ante el flujo de CO y NH_3	54
Figura 4.17 Respuesta de la película $Cr_{1.82}Ti_{0.18}O_3$ a) presencia de NH_3 b) presencia de CO.....	55
Figura 4.18 Respuesta de la película $Cr_{0.66}Ti_{1.34}O_3$ a) presencia de NH_3 b) presencia de CO.....	56
Figura 4.19 Respuesta de la película $Cr_{1.58}Ti_{0.42}O_3$ a) presencia de NH_3 b) presencia de CO.....	57
Figura 4.20 Respuesta de la película $Cr_{1.96}Nd_{0.04}O_3$ ante la presencia de CO.....	58
Figura 4.21 Respuesta de la película $Cr_{1.96}Nd_{0.04}O_3$ al contacto con el NH_3	59
Figura 4.22 Respuesta de la película $Cr_{1.93}Nd_{0.07}O_3$ al contacto con el NH_3	60

ÍNDICE DE TABLAS.

Tabla 1.1 Diversos óxidos metálicos aplicados en la detección de gases.....	03
Tabla 1.2 Unidades de concentración.....	09
Tabla 1.3 Criterios de distinción entre fisisorción y quimisorción.....	14
Tabla 2.1 Precursores para $Cr_{2-x}Ti_xO_3$	18
Tabla 2.2 Solventes para $Cr_{2-x}Ti_xO_3$	18
Tabla 2.3 Composición nominal para solución precursora de $Cr_{2-x}Ti_xO_3$	20
Tabla 2.4 Parámetros utilizados en el crecimiento de las películas de $Cr_{2-x}Ti_xO_3$	20
Tabla 2.5 Precursores para $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$	21
Tabla 2.6 Solventes para $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$	21
Tabla 2.7 Composición nominal para la solución precursora de $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$	23
Tabla 2.8 Parámetros utilizados en el crecimiento de las películas $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$	23
Tabla 4.1 Composición nominal para la preparación de la solución precursora del $Cr_{2-x}Ti_xO_3$	38
Tabla 4.2 Parámetros utilizados en el crecimiento de las películas de $Cr_{2-x}Ti_xO_3$	39
Tabla 4.3 Resultados de los análisis de difracción de Rayos-X y MEB las películas de $Cr_{2-x}Ti_xO_3$	39
Tabla 4.4 Composición nominal para la solución precursora de $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$	46
Tabla 4.5 Parámetros utilizados en el crecimiento de las películas $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$	46
Tabla 4.6 Resultados de los análisis de difracción de Rayos-X y MEB las películas de $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$	47

RESUMEN.

En este trabajo de tesis se plasma la elaboración de películas delgadas a base de Óxido de Cromo III (Cr_2O_3) con dopantes de titanio (Ti) y dopantes de carbono (C), y de materiales de Cr_2O_3 con dopantes de Neodimio (Nd) y Flúor (F), siendo este último un material sin precedentes para su aplicación en la detección de gases tóxicos, todas las muestras fueron preparadas por el método de depósito de vapores químicos asistido por aerosol (AACVD por sus siglas en inglés Assisted Aerosol Chemical Vapor Deposition), las cuales se caracterizaron con difracción de Rayos-X y Microscopia electrónica de barrido con el propósito de cuantificar y cualificar las muestras; cuyo objetivo es abordar la problemática de detección de gases contaminantes tales como el monóxido de carbono (CO), y el amoniaco (NH_3).

INTRODUCCIÓN.

Cada día, los niveles de contaminación atmosférica se vuelven más alarmantes, especialmente en las ciudades más pobladas del país. A esto contribuyen las emisiones de los vehículos circulantes, las industrias en sus diferentes modalidades, los incendios forestales y de pastizales, la quema de basura, y otros residuos. Esta situación se vuelve más crítica en ciertas épocas del año, principalmente en invierno, cuando las inversiones térmicas agravan la situación, y en épocas de sequía o de temperaturas elevadas en las que los incendios forestales favorecen condiciones de contingencia ambiental.

De aquí que el aire que respiramos en las grandes ciudades, represente una amenaza para la salud de la población mundial, y está contribuyendo de forma importante al incremento de la morbilidad (cantidad de enfermos) y mortalidad generada por enfermedades respiratorias, cardiovasculares y cáncer.

Debido a estas razones se han implementado diversos dispositivos de detección entre los que se encuentran los sensores de gases de estado sólido, y sus principales ventajas se tienen su bajo costo, así como su tamaño reducido. Los mecanismos de detección involucran cambios en la conductividad eléctrica del óxido metálico ante la presencia de un gas nocivo. Dicho lo anterior estos, deben de tener la característica de ser selectivos (reaccionar ante gases específicos).

OBJETIVOS.

Objetivo General.

Sintetizar materiales cerámicos de óxidos metálicos de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3:\text{C}$ y de $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$ en forma de películas delgadas, a partir de compuestos organometálicos, para su aplicación en la detección de gases contaminantes de CO y NH_3 .

Objetivos Específicos:

1. Síntesis de películas delgadas de óxido de cromo III dopadas con titanio a partir de Butóxido de Titanio (IV) y 2,4-Pentadionato de Cromo (III) que permitan detectar dichos gases.
2. Síntesis de películas delgadas de óxido de cromo III dopadas con Neodimio y Flúor a partir de los precursores 2,4-Pentadionato de Cromo (III) y Hexaflúoruro 2,4-Pentadionato de Neodimio (III) dihidratado.
3. Caracterización estructural (Difracción de Rayos-X), caracterización morfológica (Microscopia Electrónica de Barrido) y composición química (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS) de las películas delgadas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3:\text{C}$ y de $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$.
4. Determinación del comportamiento de la resistencia eléctrica en las películas ante la presencia de gases de CO y NH_3 .

CAPITULO I

MARCO TEÓRICO.

1.1 Gases de nuestro estudio y su riesgo en la salud.

Los gases a los que se van a enfocar este trabajo son Monóxido de Carbono (CO) y vapores de Amoniac (NH₃).

Monóxido de Carbono (CO)

El Monóxido de Carbono (CO) es un gas inodoro, incoloro e insípido, ligeramente menos denso que el aire, constituido por un átomo de carbono y uno de oxígeno en su estructura molecular [1].

La contaminación del aire por CO procede principalmente de la combustión incompleta de los combustibles fósiles en motores de automóviles. El CO es un veneno por inhalación debido a que las moléculas de CO se unen a los átomos de Fe de la hemoglobina de la sangre y desplaza a las moléculas de O₂ que transporta normalmente la hemoglobina [2]. Está por demás decir que en la Ciudad de México, la contaminación por CO está determinada por fuentes provenientes del tráfico intenso.

Amoniac (NH₃)

El Amoniac es una sustancia química utilizada comúnmente en los productos de limpieza comerciales y para el hogar. En la industria, el amoníaco se utiliza en la refinación de petróleo, en la fabricación de productos farmacéuticos, en la desinfección de aguas y como refrigerante. En la agricultura, el amoníaco se puede utilizar para el procesamiento de cosechas, en fertilizantes, o como tratamiento fungicida para los cítricos [3].

Este producto es especialmente irritante y corrosivo, de aquí su peligrosidad. Inhalación: Irrita y quema el tracto respiratorio produciendo laringitis, dificultad para respirar, tos y dolor de pecho. En casos graves, produce edema pulmonar y neumonía, inclusive, puede ser fatal. En casos extremos de exposición a concentraciones altas, se presentan daños severos a los pulmones y efectos cardiovasculares secundarios que provocan convulsiones, coma y finalmente la muerte [4].

1.1.2 Antecedentes.

Un sensor fabricado con materiales semiconductores opera por la propiedad de adsorción del gas en la superficie. Los semiconductores más empleados para la detección de gases peligrosos son los semiconductores basados en óxidos metálicos. De hecho, es una película delgada de un óxido metálico (habitualmente óxidos de metales de transición o de metales pesados como el estaño) depositada en una base de cuarzo (SiO_2) o alúmina (Al_2O_3). La adsorción del gas en la superficie del óxido, seguida de una reacción catalítica, termina en un cambio de la resistencia eléctrica del material oxidado que puede relacionarse con la concentración del gas.

En la gran mayoría de estos sensores la superficie de estos se calienta a una temperatura constante aproximadamente de 200-500°C para acelerar la reacción y reducir los efectos atmosféricos en el funcionamiento del sensor. Los detectores de semiconductor son sencillos y pueden ser altamente sensibles. Quizás la principal limitación de estos detectores es, en algunos casos, su falta de selectividad (posibilidad de diferenciar entre sustancias) y su influencia por factores ambientales tales como las variaciones de temperatura y humedad.

En la Tabla-1.1 Se presenta un resumen de diversos óxidos metálicos que han sido empleados para detectar diversos gases nocivos. En la tabla, presentamos varios parámetros de operación que muestran las limitantes y ventajas de esos compuestos. En todos ellos la propiedad detectora es el cambio de resistividad eléctrica ante la adsorción de gas. La tabla, muestra un resumen, y debe entenderse que los materiales pueden fabricarse a través de diferentes procesos, y que cada proceso implica condiciones de crecimiento y precursores diversos, que pueden variar las características que adopta un sensor fabricado con el mismo tipo de semiconductor; entre las que debemos destacar la Sensibilidad (Cantidad de sustancia adsorbida por el sensor) y la Selectividad.

Tabla 1.1 Diversos óxidos metálicos aplicados en la detección de gases.

PELÍCULA	TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)	GASES QUE DETECTARON	CONCENTRACIÓN (PPM)	TIEMPO DE RESPUESTA (MIN)	REFERENCIA
$Cr_{1.8}Ti_{0.2}O_3$	300	NH_3	500	5	[5]
SnO_2	500	H_2	.25	.083	[6]
$La_{0.85}Sr_{0.15}CrO_3$	650	NO_x	450	.5	[7]
SnO_2 impurificada con Pd	400-500	$CO-NH_3$	100	-----	[8]
Nb_2O_5	400-500	$CO-NH_3$	100	-----	[8]
MoO_3 Adicionando Ti sobre las capas	350	NH_3 H_2 SO_2 CO	200 1000 100 30	Disminuyendo su tiempo de respuesta de 80 seg. a cerca de 20s con respecto a NH_3 por la modificación de Ti	[9]
WO_3	350	NH_3 NO	30 40	-----	[10]
Pd-Pt/ WO_3 /P-Si/Al	23-24	NO	50	-----	[11]
In_2O_3 SnO_2 CuO WO_3 $CeO_2(W)$ ZnO CeO_2 TiO_2	300-500	C_2H_5OH	10-500	-----	[12]

1.1.3 Justificación de los materiales.

De acuerdo a la literatura reportada en la Tabla-1.1, se puede concluir que uno de los óxidos con mayor viabilidad como material sensor de gases tóxicos, es el óxido de cromo III (Cr_2O_3). La respuesta de este óxido puede ser mejorada con dopantes como son titanio ($Cr_2O_3:Ti$), lo que, según la literatura, aumenta su selectividad y sensibilidad. Diversos estudios se han llevado a cabo con este tipo de muestras, y se ha concluido que los detectores que dan mejor respuesta son aquellos cuya concentración de Ti es de aproximadamente del 8% ($Cr_{1.8}Ti_{0.2}O_3$) [5].

Considerando lo anterior, en una primera etapa de la presente tesis se decidió reproducir muestras de $Cr_{2-x}Ti_xO_3$ y probarlas como detectores de CO y NH_3 . De acuerdo a lo que se reporta en las investigaciones, y de los resultados obtenidos en el presente trabajo, dichos materiales tienen resistencias del orden de 10^9 Ohms. Esto limita fuertemente la respuesta del detector, porque los cambios sufridos por la señal electrónica que proporciona la superficie de una película, ante la presencia de un gas tóxico, son mínimos. Por tal motivo, es evidente que mejorar las propiedades de funcionamiento de los detectores de gases basados

en óxidos metálicos, conduce al problema de buscar nuevos materiales o la realización de modificaciones pertinentes de los ya existentes para obtener detectores con mejores propiedades. En este contexto, durante el presente trabajo se planteo como objeto de estudio analizar la posibilidad de modificar las características eléctricas de las películas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ y estudiar los cambios físicos que dichos dopantes generan en este compuesto sólido y así obtener mejores materiales para la detección de gases. Esta idea se plantea en dos direcciones: a) introducir dopantes de carbono a las películas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ y b) introducir dopantes de neodimio y flúor a la matriz de Cr_2O_3 .

1.2 SENSORES.

1.2.1 Definición

Un sensor es un dispositivo que está diseñado para detectar acciones o estímulos externos y responder en consecuencia. Usualmente, la detección de gases se basa en el cambio de alguna propiedad física de un material sólido particular producida por su interacción con el gas a detectar. Un gas puede inducir varios cambios sobre las propiedades físicas de un sólido. Estas van desde simples cambios de volumen inducidas por la presión del gas, hasta reacciones químicas superficiales que se ven reflejadas en las propiedades ópticas, eléctricas y magnéticas de los materiales que constituyen el sólido. Evidentemente que algunos cambios son insignificante y probablemente inútiles en el problema de detectar gases específicos. Así por ejemplo, la presión de una gas puede inducir cambios de volumen, y el uso de un material piezoeléctrico podría emplearse para detectar la presencia de un gas que ejerce dicha presión. Sin embargo, es indudable que dicho detector nunca nos indicaría el grado de peligrosidad del gas detectado. Así, dentro de la tecnología de los detectores de gases surge el problema que podemos denominar de la selectividad, problema cuya solución radica en el desarrollo de materiales particulares que interaccionan de manera específica con ciertos gases particulares de nuestro interés.

1.2.2 Aplicaciones:

El mercado de los sensores se extiende para todo tipo de industrias principalmente petroquímicas, metalúrgicas, control de la contaminación y de medicina entre otras [13].

Las principales características, que determinan la fiabilidad de un sensor, son las que se enumeran a continuación:

1. Sensibilidad - Capacidad de respuesta a una cantidad de sustancia adsorbida sobre el sensor.
2. Selectividad - Capacidad de discernir otras sustancias capaces de reaccionar o adsorberse sobre el sensor.
3. Tiempo de respuesta - Velocidad de adsorción o de reacción.
4. Reproducibilidad - Se obtenga siempre la misma respuesta cuando se opera en las condiciones análogas de detección.
5. Estabilidad - El material que actúa como sensor no sufre ningún cambio debido a la adsorción o reacción.

Cuando el sensor es expuesto a la acción de los gases se producen modificaciones en alguna de sus propiedades. El principio general de estos dispositivos está basado en la interacción química de la especie de interés, que modifica alguno de los parámetros físicos como corriente eléctrica, conductividad, intensidad de luz, masa, temperatura y presión [14].

Según el principio de operación se pueden clasificar en [13]:

- Sensores de electrolito sólido
- **Sensores resistivos: Materiales semiconductores como sensores de gases**
- Sensores catarómetros
- Sensores paramagnéticos
- Sensores ópticos

1.2.3 Semiconductores.

Como ya se indicó, los procesos de detección en los semiconductores se deben a los cambios de resistencia. Estos son producidos por la modificación de la concentración de electrones en las capas superficiales, causados por los procesos de adsorción-desorción y reacción química superficial. El tipo de oxígeno disponible en la superficie es crucial en el comportamiento de estos materiales cuando son expuestos a diferentes atmósferas. Por tanto, los procesos involucrados en la detección de gases en este tipo de materiales están relacionados con sus propiedades físico-químicas superficiales.

Dentro de la amplia gama de los semiconductores, se ha encontrado que los más aptos para detectar gases nocivos no son los semiconductores tradicionales tales como el silicio, el germanio o arsenuro de galio [15], sino los óxidos semiconductores u óxidos metálicos como el Cr_2O_3 , TiO_2 , ZnO SnO_2 etc. De los óxidos metálicos mencionados, se ha encontrado que uno de los más viables para detectar CO , vapores de NH_3 y NO_x es el Cr_2O_3 . Sin embargo, en varias investigaciones [5] se han notado que dicho material puede mejorar sus propiedades de detección cuando se introduce titanio como impureza, generando así la solución sólida de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ que tiene una descompensación de carga ($\text{Ti}^{4+} \rightarrow \text{Cr}^{3+}$) y por tanto un cambio importante en las propiedades de concentración de portadores eléctricos, factor que puede ayudar a mejorar las propiedades de detección.

1.2.4 Sensores resistivos: Semiconductores como sensores de gases.

Los semiconductores como sensores de gases han sido desarrollados en recientes años. Sus aplicaciones principales son: alarmas para uso doméstico, controladores de sistemas de combustión, detectores de gases tóxicos e inflamables y sensores de humedad.

Desde hace bastantes años es conocida la modificación de las propiedades eléctricas de los semiconductores debido a la presencia de diferentes gases. En la mayoría de los casos la detección está basada en diversas reacciones entre el semiconductor y el gas, lo que produce cambios en la conductancia, parámetro que puede servir como un indicador de la presencia del gas. La variación de la conductividad por la adsorción de gas depende de las propiedades superficiales, niveles de dopantes, temperatura y tratamientos térmicos y del gas a detectar. Estos parámetros son factores decisivos para determinar la respuesta del material sensor [16].

1.3 TÉCNICAS DE CRECIMIENTO DE PELÍCULAS DELGADAS.

1.3.1 Películas delgadas.

En general, en estado sólido, una película delgada se refiere a espesores que van de 5nm hasta 300 μ m [1], y normalmente este término no se aplica a recubrimientos como pinturas o barnices, que suelen ser mucho más gruesos. Para que una película delgada sea útil, debe poseer las siguientes propiedades:

1. Químicamente estable.
2. Adhesión a la superficie (el sustrato).
3. Espesor uniforme.
4. Baja densidad de defectos (defectos cristalinos, maclas, vacancias, intersticio).

Además de estas características generales, las aplicaciones específicas para las que una película delgada es fabricada, requieren de propiedades físicas especiales. Por ejemplo, la película puede ser aislante, semiconductor o metálica; poseer propiedades ópticas o magnéticas especiales.

Dado que la película es inherentemente frágil, debe depender de un sustrato para su soporte estructural. A fin de lograr tal soporte, la película debe estar unida al sustrato por fuerzas de cohesión o adhesión. Las fuerzas de adhesión pueden ser de naturaleza química; es decir, una reacción química en la superficie puede conectar la película al sustrato. Por ejemplo, cuando un óxido metálico se deposita en vidrio, las redes del óxido metálico y del vidrio se combinan en la interface para formar una zona delgada de composición intermedia. En estos casos las energías de enlace entre la película y el sustrato son de la misma magnitud que los enlaces químicos entre los átomos de la película (del orden de 250 a 400 kJ / mol) [17]. En algunos casos, la unión entre la película y el sustrato

se basa únicamente en fuerzas intermoleculares de van der Waals y electrostáticas. Por ejemplo cuando una película de un polímero orgánico se deposita en una superficie metálica. Las energías que unen la película al sustrato en tales casos podrían ser del orden de 50 a 100 kJ / mol.

1.3.2 Técnicas de depósito.

Dentro del campo de depósito de películas delgadas existen diferentes tipos de tecnologías. De manera general se pueden dividir en dos grandes ramas: procesos físicos y procesos químicos (ver Figura 1.1). En los procesos físicos destacan erosión catódica (sputtering), evaporación, depósito por haces moleculares (MBE) y ablación laser. En la mayoría de ellas usualmente se parte de un blanco en estado sólido que tiene el compuesto que se desea depositar en forma de película delgada. Por el contrario, en las técnicas químicas, generalmente las películas se forman a partir de precursores primarios que reaccionan para formar la fase sólida deseada, al mismo tiempo que ocurre el fenómeno de nucleación y crecimiento de la película [18].

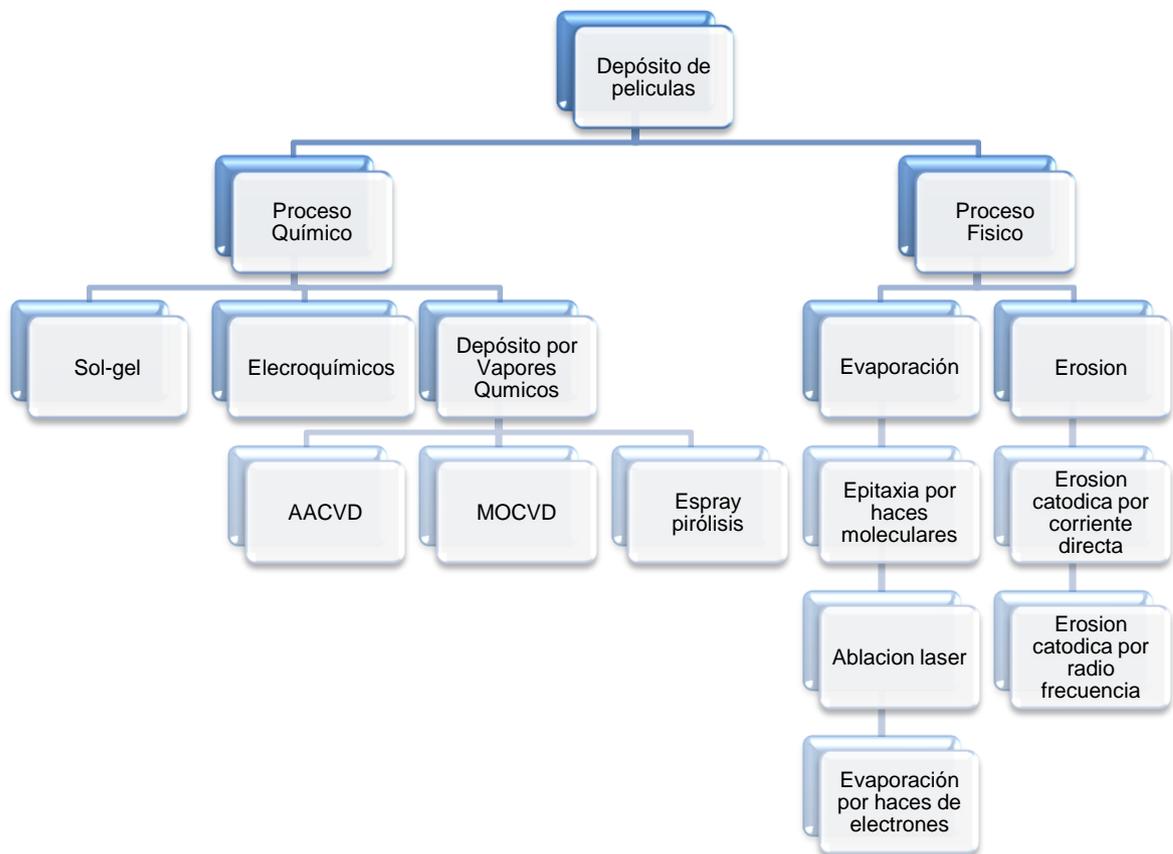


Figura 1.1 Clasificación de los procesos de depósito más comunes.

1.3.3 Depósito por vapores químicos.

Dentro de los depósitos químicos destacan las técnicas de sol-gel, depósito por vapores químicos (CVD), espray pirólisis y depósitos electroquímicos. Las películas delgadas empleadas para la detección de gases durante este trabajo, fueron depositadas mediante una de las técnicas de CVD.

La idea general del depósito por vapores químicos, es inyectar precursores en forma gaseosa en una cámara de reacción y dirigirlos hacia la superficie del sustrato que se desea recubrir y que está a cierta temperatura Figura 1.2.

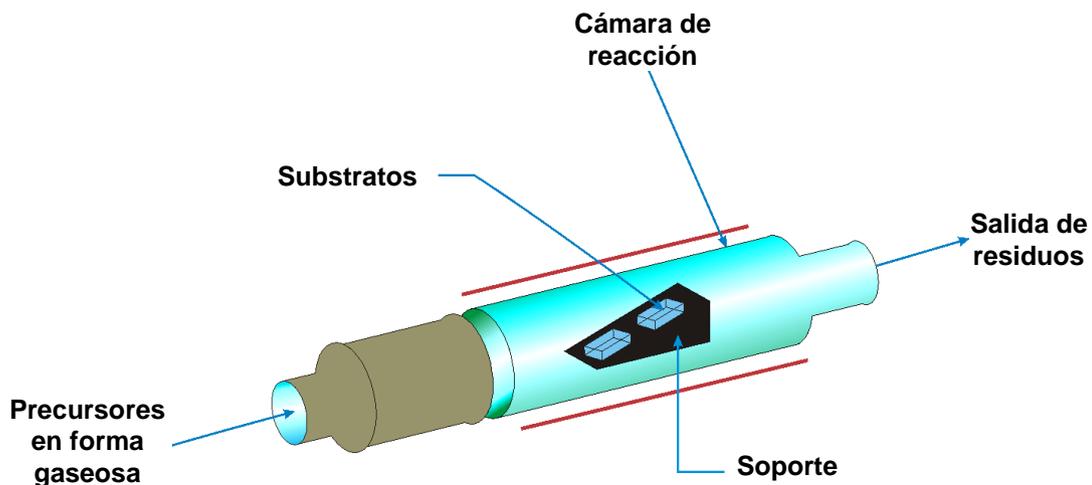


Figura 1.2 Diagrama general de un proceso CVD.

Los métodos de CVD son versátiles debido a la existencia de un amplio intervalo de precursores químicos y reacciones que pueden ser usados en los depósitos para diferentes tipos de películas. Estas técnicas son usadas debido a su bajo costo y su fácil uso en la fabricación de películas delgadas.

1.3.3.1 Variantes de CVD.

Existen diferentes divisiones de las técnicas de depósito por vapores químicos, algunas de las más comunes son: Depósito de vapores químicos de compuestos organometálicos (MOCVD). Esta técnica usa una cámara de reacción térmica y los precursores organometálicos son suministrados (por transporte uniforme de masa), a una superficie que se encuentra a cierta temperatura en la cual tiene lugar la reacción para depositar una película delgada del producto sólido [19]. Depósito de Plasma de vapores químicos (PECVD): esta técnica usa una descarga de plasma para proveer la excitación necesaria para romper las moléculas precursoras y que la reacción se lleve a cabo. Deposición de vapor química a presión atmosférica (APCVD). Esta técnica no requiere de vacío y puede realizarse en procesos continuos.

Depósito por vapores químicos asistidos por aerosol (AA-CVD). Esta técnica consiste en que los precursores forman una solución líquida (que se encuentra a cierta concentración que es expresada generalmente en unidades físicas o unidades químicas [20] ver Tabla 1.2), para después generar un aerosol el cual va a ser arrastrado por un gas hasta el sustrato que se encuentra a cierta temperatura (Figura 1.3) y depositarse hasta la formación de la película.

Tabla 1.2 Unidades de concentración.

Concentración de las soluciones $C = \frac{w}{V} = \frac{\text{masa de soluto}}{\text{Volumen de la solución}}$			
Unidades de concentración			
Físicas		Químicas	
Gramos/Litro (g/L)	$C_{g/L} = \frac{\text{Wsto. Q.P. anh.}}{V_{\text{soln.}}}$	Molaridad (M)	$M = \frac{\text{mol sto.}}{\text{L soln.}}$
Porcentaje en masa (%W)	$\%W = \frac{\text{Wsto.}}{\text{Wsto.} + \text{Wste.}} * 100$	Molalidad (m)	$m = \frac{\text{mol sto.}}{\text{Kg ste.}}$
Partes por millón (ppm)	$\text{ppm} = \frac{\text{g de soluto}}{\text{g de soluto} + \text{g de solvente}} * 1E6$	Fracción Mol X	$X_A = \frac{n_A}{n_A + n_B + \dots + n_i} = \frac{n_A}{n_{\text{tot. soln.}}}$

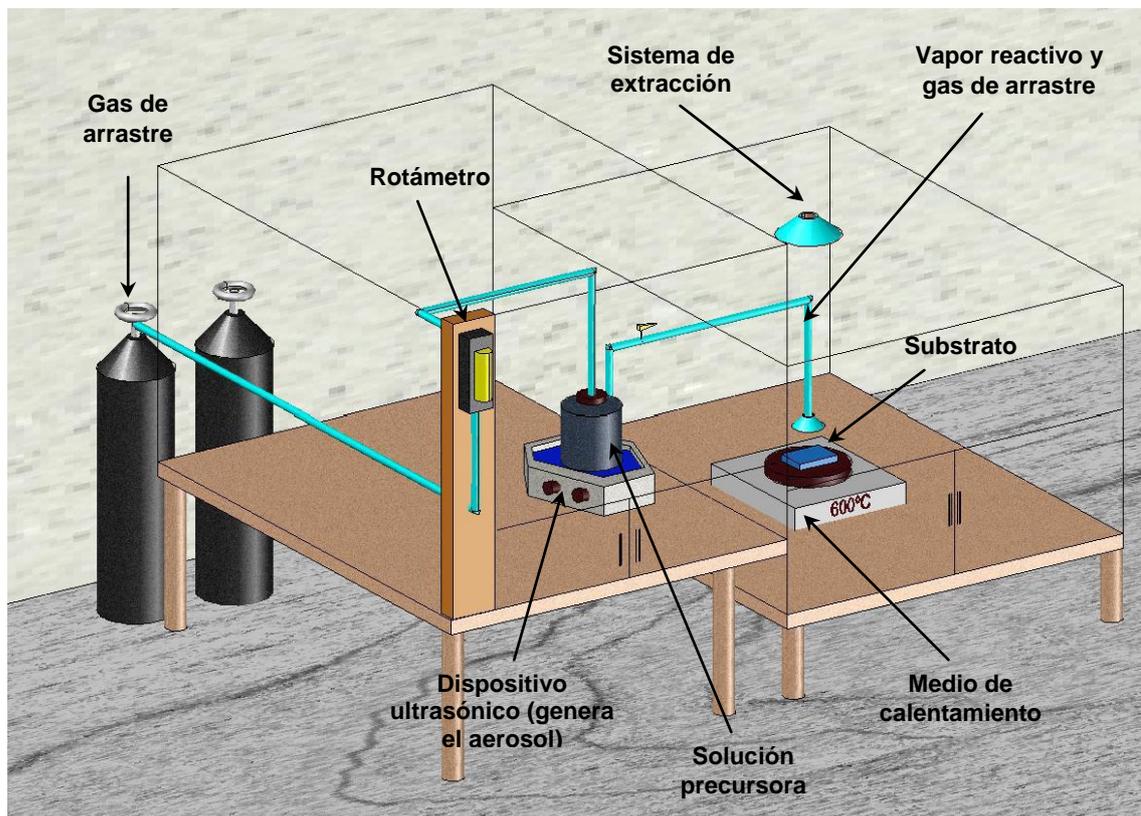


Figura 1.3 Proceso de depósito de vapores químicos asistido por aerosol en una cámara de reacción vertical.

En todas las variantes de CVD antes mencionadas, existen cámaras de reacción verticales y cámaras de reacción horizontales. Como puede imaginarse, la dinámica de flujo de gases en ambas cámaras es diferente, y por tanto la física del depósito también es diferente, dando lugar a películas con diferentes características. De manera similar, en todas las variantes, la cámara de reacción puede ser de paredes frías o de paredes calientes. En el caso de un sistema con paredes frías, los precursores no tienen una fuente de energía que provoque su descomposición sino hasta que se encuentran sobre el sustrato, que está a cierta temperatura. Por el contrario, en una cámara de paredes calientes, los precursores suelen estar bajo una radiación térmica durante su trayecto hacia el sustrato. Este proceso puede ayudar a descomponer a los precursores antes de llegar al sustrato y así prepararlos para su depósito; pero a condiciones extremas de calentamiento pueden provocar que los precursores reaccionen entre sí en fase vapor antes de su arribo al sustrato, formando diferentes productos que pueden o no tener que ver con la fase sólida de la película deseada.

1.3.3.2 Depósito por Vapores Químicos Asistidos por Aerosol.

Debido a que el grupo donde se desarrolló la presente tesis tiene una amplia experiencia en el depósito de películas a través de AA-CVD, las películas utilizadas como sensores de gases en el presente trabajo, fueron sintetizadas mediante esta técnica.

Como ya indicamos, en este caso los precursores se inyectan en forma de aerosol líquido. Debido a ello, puede decirse que de cierta manera la técnica de AA-CVD está relacionada con la técnica de espray pirólisis [21]. La diferencia principal entre las dos, es la forma en que los precursores llegan finalmente al sustrato. En el caso de espray pirolisis, los precursores llegan en forma de gotas líquidas, mientras que en el caso AA-CVD, los precursores llegan en fase vapor. Como es evidente lo anterior dependerá fuertemente del punto de evaporación y de fusión de los precursores. Entre menor sea el punto de ebullición del solvente y menor sea el punto de fusión de los solutos (precursores) es más probable que los precursores lleguen en fase vapor [22]. De lo anterior se deduce que para obtener un proceso AA-CVD, es aconsejable que los solventes sean fácilmente volátiles; los más usuales son: metanol, etanol, butanol, acetilacetona, dimetilformamida. Por otro lado, también es aconsejable que los solutos (materiales a partir de los cuales se formará la película) deben ser materiales de bajo punto de fusión tales como compuestos organometálicos.

El aerosol puede generarse a través de diferentes mecanismos; sin embargo se ha demostrado que el mejor método de producir un aerosol con una uniformidad de tamaño de gotas, y en consecuencia uniformidad en la formación de las películas es el método por ultrasonido. El mecanismo consiste en localizar un intenso haz ultrasónico hacia la superficie libre de un líquido, los máximos y mínimos de las ondas ultrasónicas provocan diferencias de presiones locales dando como resultado la formación de un geiser. Las propiedades de este último dependen de la naturaleza del líquido y de la frecuencia e intensidad del haz ultrasónico.

La ecuación de Kelvin establece la relación entre la longitud de onda (λ) de las vibraciones generadas en la superficie del líquido y la frecuencia de excitación ultrasónica (f) [23]:

$$\lambda^3 = \frac{2\pi t}{\delta f} \quad 1.1$$

Siendo t la tensión superficial del líquido y δ su densidad. Mientras que el diámetro D de las gotas en función de la tensión superficial, la densidad del líquido y la frecuencia de la onda viene dada por la ecuación de Lang [24].

$$D = 0.34 \left(\frac{8\pi\delta}{\rho f^2} \right)^{\frac{1}{3}} \quad 1.2$$

De tal modo que, el tamaño de las gotas en el aerosol, así como la cantidad de este dependen de la naturaleza del líquido, de la frecuencia y de la potencia empleada.

Como se muestra en la Figura 1.4, una vez generado el aerosol, éste es arrastrado mediante un gas hacia la cámara de reacción donde se encuentra el sustrato. El gas de arrastre usado es con frecuencia aire o nitrógeno.

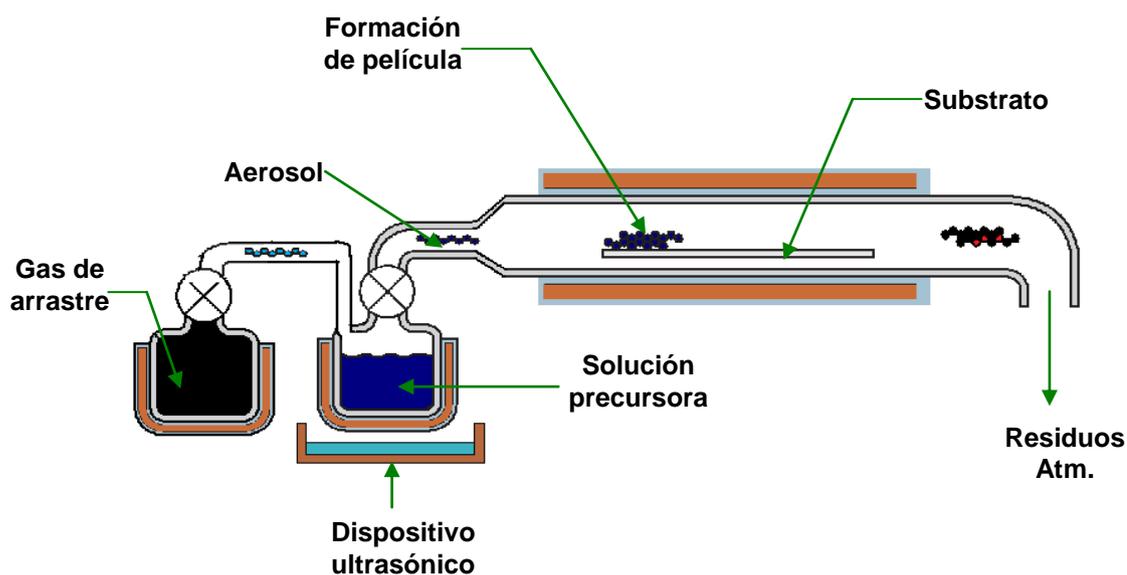


Figura 1.4 Formación del aerosol y posteriormente el depósito de la película.

1.3.3.3 Procesos de reacción química.

Durante los procesos de depósito de películas delgadas por vapores químicos, pueden ocurrir varios fenómenos físicos y químicos. A continuación describimos los más importantes.

1.3.3.3.1 Reacción en Fase Vapor.

Puede ocurrir que los precursores reaccionan antes de llegar al sustrato formando el compuesto deseado (Figura 1.5). En este caso, inicialmente se nuclean pequeñas partículas del compuesto, que durante su trayecto hacia el sustrato se unen formando partículas más grandes hasta que finalmente llegan y se aglomeran sobre el sustrato, formando así la película delgada. A todo este proceso se le denomina reacción en fase vapor. No obstante, puede ocurrir que los precursores no reaccionen sino hasta que se encuentre con la superficie del sustrato, y en ese momento la película se forma a través de un fenómeno de superficie llamado adsorción.

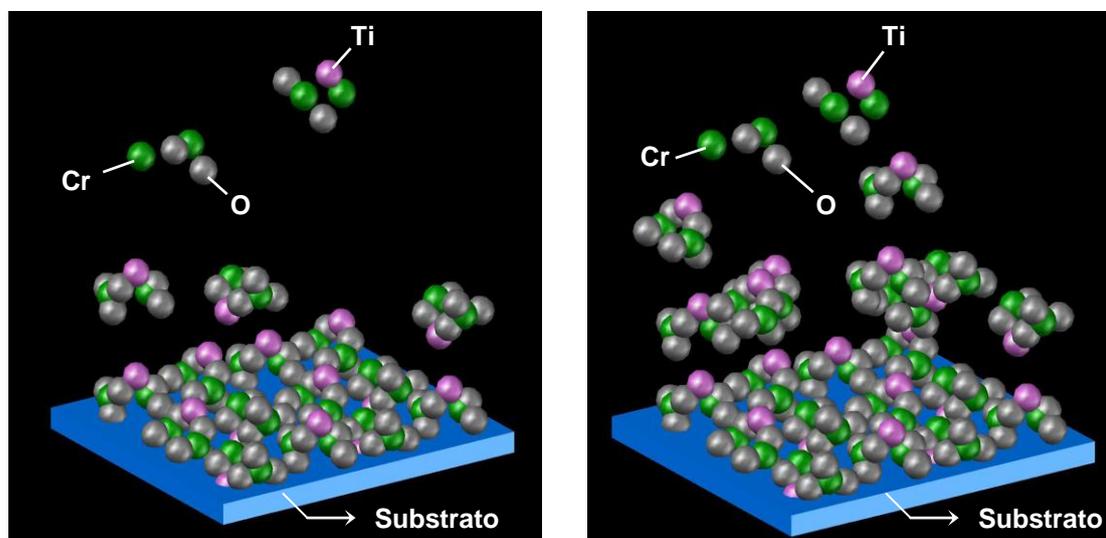


Figura 1.5 Representación de la reacción en fase vapor.

1.3.3.2 Adsorción.

En términos generales, la adsorción es un fenómeno de acumulación de partículas sobre la superficie de un sólido [25]. La descripción de este fenómeno es importante porque ocurre en diversas etapas del trabajo desarrollado durante esta tesis, comenzando por el crecimiento de las películas delgadas y posteriormente, en la interacción de los gases con la película durante la detección.

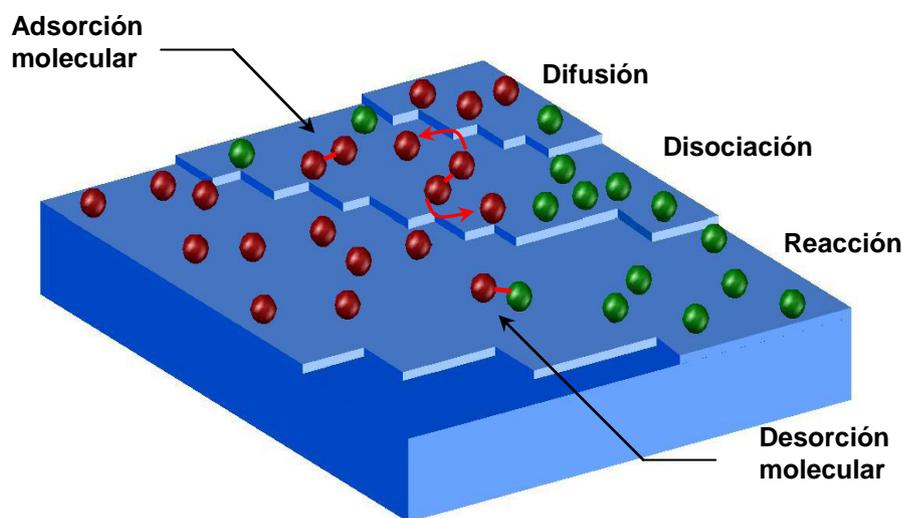


Figura 1.6 Representación del fenómeno de adsorción en una superficie.

El proceso de adsorción se clasifica en adsorción física y/o en adsorción química.

En la **adsorción física**, las moléculas de gas se adhieren a la superficie del adsorbente sólido como resultado de las fuerzas atractivas intermoleculares entre ellas (fuerzas de van der Waals). Generalmente, el proceso de adsorción es exotérmico. El calor liberado, que depende de la magnitud de la fuerza atractiva, es del orden de la entalpia de condensación del vapor [26]. Por lo general está dentro del intervalo de 2 a 20 kJ/gmol. Una de las características más importantes de la adsorción física es que es un proceso reversible; debido a esto es que es un fenómeno que usualmente no ocurre durante el depósito de una película delgada de estado sólido a partir de precursores químicos diversos.

La **adsorción química** es el resultado de una interacción entre el adsorbato y el medio adsorbente [26]. La fuerza de unión es más fuerte que en la adsorción física debido a que generalmente los enlaces del adsorbato se rompen y sus componentes se ligan con los enlaces del adsorbente.

Una superficie puede formarse por la ruptura de un cristal perteneciente a un sólido covalente, como por ejemplo el diamante o cualquier metal. En el proceso de ruptura del cristal, algunos enlaces covalentes entre átomos se rompen, lo que origina que cada átomo en la superficie posea una o más valencias libres. El número y tipo de estas valencias depende de la estructura del sólido y del ángulo que haya sido utilizado para provocar la fractura. Cualquier átomo que se localice

en la superficie creada se encuentra en una posición poco usual, el número de vecinos que poseía antes de la formación de la superficie ha disminuido y experimenta un conjunto de fuerzas no balanceadas. Esta situación conduce al fenómeno de energía libre superficial. Esta energía libre superficial se podría comparar con la tensión superficial de los líquidos, sin embargo tiene mayor fuerza debido a la mayor energía de cohesión de un sólido que de un líquido. Si una molécula con afinidad hacia estas valencias libres se acerca lo suficiente, se producirá un rearrreglo electrónico con el sistema tal como sucede en una reacción química. El resultado es la fijación de la molécula en la superficie a través de una *adsorción química* o quimisorción.

Algunas de las características de la quimisorción son:

1. Hay especificidad, sólo algunos sitios superficiales adsorben ciertas moléculas.
2. Hay una interacción de los estados electrónicos del adsorbato (gas) y del adsorbente (sólido), lo que se traduce en la formación de un verdadero enlace químico.
3. Como consecuencia de la reacción química superficial (rompimiento y formación de enlace) se desprende una cantidad elevada de calor.
4. La quimisorción requiere del suministro de una cierta cantidad de energía para iniciar el proceso (energía de activación). Proceso activado no espontáneo.

Algunos criterios de distinción entre los dos fenómenos son mostrados en la Tabla-1.3

Tabla 1.3 Criterios de distinción entre fisisorción y quimisorción.

Criterio de distinción	Quimisorción	Adsorción física
Calor de adsorción (-ΔH ads)	40-800 KJ / mol	8 - 20 KJ / mol
Energía de activación(E _a)	Sí hay	No hay
Temperatura	Dependen de la E _a	Dependen del punto de ebullición
Número de capas formadas	Una	Más de una

En la quimisorción, los nuevos enlaces formados en la superficie metálica son siempre en alguna medida polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos. Esto produce un cambio en el número de electrones de conducción en el sólido, lo cual puede ser fácilmente puesto en evidencia a través de medidas de conductividad eléctrica. En la fisisorción no ocurren tales cambios.

El proceso de adsorción en general es exotérmico. Siendo un proceso espontáneo, ΔG es negativo:

$$(-)\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad 1.3$$

Para que una reacción catalizada tenga lugar se requiere que la molécula sea primero quimisorbida en la superficie del sólido catalítico. Si dos moléculas van a reaccionar, al menos una de ellas debe estar quimisorbida [27].

1.4 Referencias.

- [1] Gilbert M. Masters, Wendell P. Ela, Introducción a la ingeniería medioambiental, 2008, Prentice Hall, pág.385-396.
- [2] Ralph H. Petrucci, William S. Harwood, Química General principios y aplicaciones modernas Prentice Hall Séptima edición 1999 pág. 256
- [3] <http://www.tfi.org>, The fertilizer institute, health effects of ammonia
- [4] <http://www.quimicaunam.mx>
- [5] V. Jayaraman, K.I. Gnanasekar, E.Prabhu, T. Gnanasekaran, G.Periaswami, Sens. Actuators,B, 1999, 55, 175.
- [6] G. Tournier, C. Pijolat, Selective filter for SnO₂-based gas sensor: application to hydrogen trace detection, Sensors and Actuators B, 106 (2005) pág. 553-562.
- [7] D.L.West, F.C.Montgomery, T.R.Armstrong, Use of La_{0.85}Sr_{0.15}CrO₃ in high-temperature NO_x sensing elements, Sensors and Actuators B, 106 (2005) pág.758-765.
- [8] L.Chambon, J.P.Germain, A.Pauly, V.Demarne, A.Grisel, A metallic oxide gas sensor array for a selective detection of the CO and NH₃ gases, Sensors and Actuators B, 60 (1999) pág.138-147
- [9] C. Imawan, F.Solzabachr, H. Steffes, E. Obermeier, Gas-sensing Characteristics of modified- MoO₃ thin films using Ti-overlayers for NH₃ gas sensor. Sensors and Actuators B, 64 (2000) pág.193-197.
- [10] Xusheng Wang, Norio Miura, Noburu Yamazoe, Study of WO₃-based sensing materials for NH₃ and NO detection Sensors and Actuators B, 66 (2000) pág.74-76.
- [11] Wenyi Zhang, H. Uchida, T. Katsube, T. Nakatsubo, Y. Nishioka, A novel semiconductor NO gas sensor operating at room temperature. Sensors and Actuators B, 49 (1998), pág.58-61.
- [12] Tadashi Takada, Toru Maekawa, Naganori Dougami, A temperature drop on exposure to reducing gases for various metal oxide thin films. Sensors and Actuators B, 77 (2001), pág.307-310.
- [13] Isabel Salgado Olmo, Estudio del comportamiento de oxido de estaño como material sensor para la detección de mezclas contaminantes, tesis de doctorado, Universidad Complutense de Madrid, 1993, pág. 10-13.
- [14] Harry N. Norton, Sensores y analizadores, 1982, Prentice Hall, pag.535-536.

- [15] Peter Y.Yu, Manuel Cardona, Fundamentals of semiconductors physics and materials properties, 3ra edición, edit.Springer Berlin Herdelberg ,2001 pág.1-15.
- [16] Randy Frank, Understanding Smart Sensors, 2000, Artech House, pag.41, 60.
- [17] Theodore L. Brown, Eugene H. Lemay, Jr, Bruce E. Bursten, Química la ciencia central, Prentice Hall Hispanoamericana, 5ta edición, 1991, pág. 483.
- [18] Aicha Elshabini-Riad, Fred D.Barlow, Thin Film Tecnology Handbook, Mc Graw Hill, 1998, pag.1-2.
- [19] Catherine E. Housecroft, Alan G. Sharpe, Quimica Inorganica, 2da edicion Pearson Prentice Hall, pag. 820-824.
- [20] Genaro Jardón Salgado, Curso de química general para estudiantes de Ingeniería Química con 234 problemas resueltos, Agosto 2001, apuntes pag. 2,3,5,6,7,12
- [21] G. Blandenet, M. Court and Y. Lagarde, Thin Solid Films 77 (1981).
- [22] A. Conde Gallardo, M. Guerrero, A. B. Soto, R. Fragoso, and N. Castillo, Influence of the carrier gas in the growth kinetics of TiO₂ films deposited by aerosol assisted chemical vapor deposition with titanium-diisopropoxide as precursor, Revista Mexicana de Fisica 52 (5) 459–463, Octubre 2006.
- [23] Cecilia del Valle Chacon Roa, Fabricación y caracterización de películas luminiscentes de HfO₂:Sm⁺³, Tesis de maestría, 2007, pág. 34-40, Centro de Investigación en Ciencia Aplicada y Tecnología Avanzada.
- [24] James A. Rooney, Ultrasound its chemical, physical and biological effects, Kenneth S.Sustick, 1988 VCH publishers,inc.
- [25] G.A. Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions: Surfaces* (Cornell University Press, Ithaca and London 1981 pag. 176.
- [26] Kenneth Wark, Cecil F. Warner, Contaminación del aire Origen y Control, Limusa, pag.327-330.
- [27] Gilbert W. Castellan, Fisicoquímica, 2da edición 1974, Edit. Fondo Educativo Interamericano. Pag.915.

CAPITULO II

DESARROLLO EXPERIMENTAL.

2.1 Preparación de la Solución Precursora.

Para el depósito de las películas, durante el presente trabajo se emplearon substratos de cuarzo (SiO_2) y de alúmina (Al_2O_3) con dimensiones de 7mm por 6mm y de 10mm por 4.5mm, respectivamente. El lavado de los substratos se realiza depositándolos en un vaso de precipitados y llevando a cabo el siguiente procedimiento:

1. Se agregan 20 ml de jabón extran diluido 50:50 con agua destilada.
2. Posteriormente se agregaron 20 ml de Xileno.
3. Se agregaron 20 ml de Acetona.
4. Finalmente se agregaron 35 ml de 2-Propanol.

Nota: En los pasos 2 y 3 se repitió el procedimiento, en todos los puntos antes mencionados después de agregar el solvente deseado se colocan en una pila ultrasónica por 5min. Además de que se enjuagan con agua destilada exceptuando el punto 4.

Los precursores químicos empleados para el depósito de las películas de $\text{Cr}_2\text{-}_x\text{Ti}_x\text{O}_3$ se muestran en la Tabla-2.1. Estos compuestos se diluyeron en los solventes mostrados en la Tabla-2.2. Es importante aclarar que mientras que la fuente de cromo se encuentra en estado sólido, la fuente de titanio es una fuente líquida.

Tabla 2.1 Precursores para $Cr_{2-x}Ti_xO_3$.

Nombre	Fórmula	Peso molecular (gmol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Marca y pureza
2,4-Pentadi-onato de cromo (III)		349.32	216	340	Alfa Aesar 97.5%
Butoxido de titanio (IV)		340.32	76	312	Sigma Aldrich 97%

Tabla 2.2 Solventes para $Cr_{2-x}Ti_xO_3$.

Nombre	Fórmula	Peso molecular (gmol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Marca y pureza
2-Propanol		60.10	-87.9 °	82.4	Tecsiqum 99.5%
Acido Etanoico		60.05	16.9	118.2	Merk 100%

A continuación se describe el procedimiento concreto empleado para la preparación de la solución precursora de la película $Cr_{2-x}Ti_xO_3$.

1. Se pesa el 2,4-pentadionato de cromo (III). Posteriormente se deposita en un matraz Erlenmeyer de 200 ml.
2. Se mide el volumen de 2-propanol y se incorpora al matraz.
3. Se mide el volumen de butóxido de titanio (IV) y se agrega al matraz.
4. Se toma el volumen requerido de ácido etanoico.
5. Una vez depositados todos los reactivos se llevan a una plancha de calentamiento con agitación constante durante un periodo de 15 min, posteriormente se lleva a una temperatura de 35°C.

En la Figura 2.1 se da una idea del procedimiento. Los volúmenes y pesos concretos de los reactivos utilizados se reportan en la Tabla-2.3.

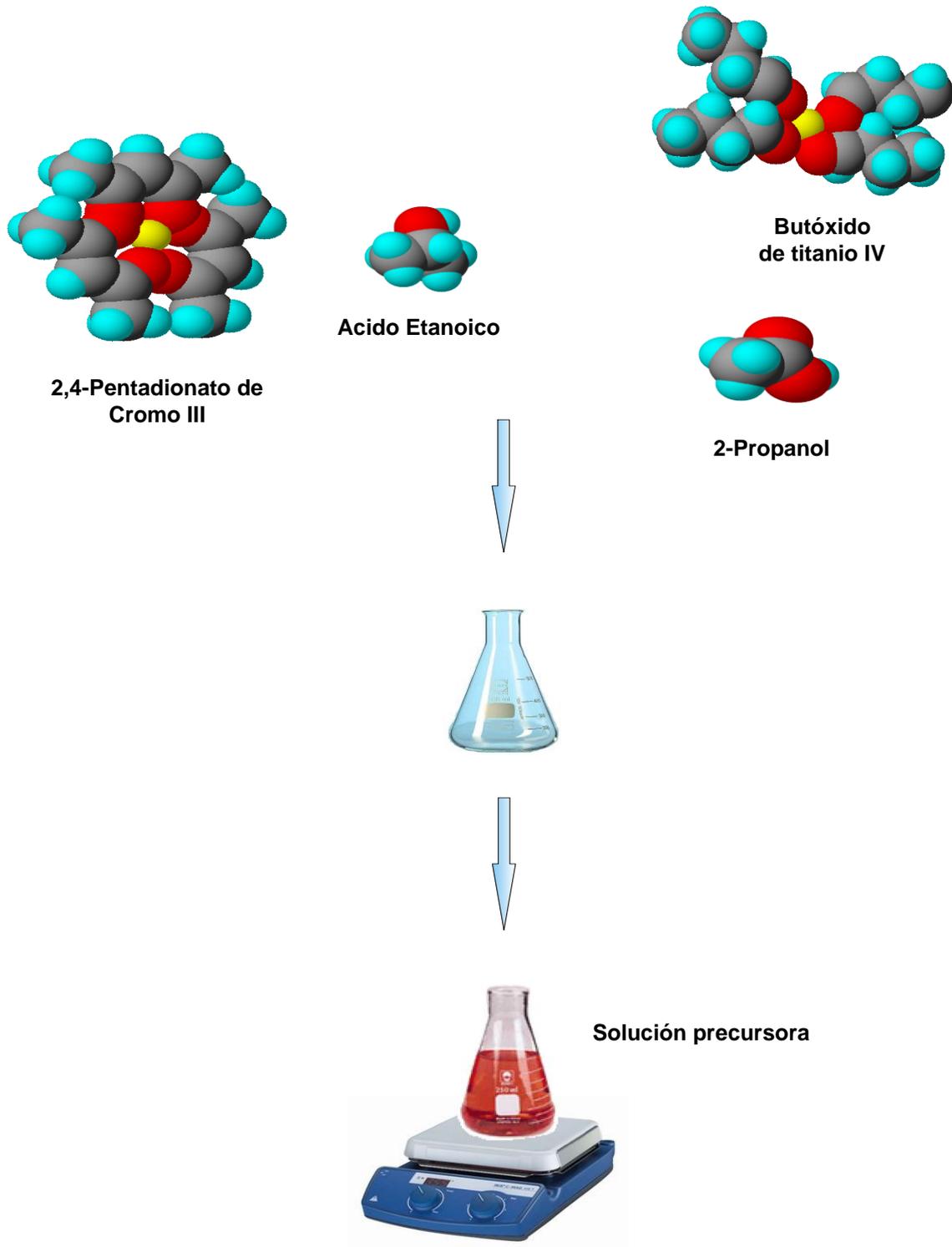


Figura 2.1 Proceso para formar la solución precursora en la película de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

Tabla 2.3 Composición nominal para la preparación de la solución precursora del $Cr_{2-x}Ti_xO_3$.

Muestra	[Solvente] 2-Propanol (ml)	[Cr] (gr)	[Ti] (ml)	[Solvente] Acido etanoico(ml)
TiCr71	50	0.3154	0.25	2.2
TiCr74	75	0.4750	0.75	2.2
TiCr75	75	0.4761	0.433	2.2
TiCr76	75	0.4750	0.25	2.2
TiCr77	75	0.4739	0.25	2.2
TiCr79	100	0.6317	1.00	2.2
TiCr83	100	0.6308	2.1	2.2
TiCr85	100	0.6309	0.7	2.2
TiCr90	100	0.6309	1.4	2.2
TiCr95	75	0.4362	1.4	4.3

En la Tabla-2.4 se presenta un resumen de los parámetros empleados durante el crecimiento de las películas del sistema $Cr_{2-x}Ti_xO_3$.

Tabla 2.4 Parámetros utilizados en el crecimiento de las películas de $Cr_{2-x}Ti_xO_3$.

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Flujo (L/min)	Sistema
TiCr71	680	60	1.454	Vertical
TiCr74	550	112	1.026	Horizontal
TiCr75	550	90	1.026	Horizontal
TiCr76	625	116	1.113	Horizontal
TiCr77	625	130	1.113	Horizontal
TiCr79	580	170	1.113	Horizontal
TiCr81	580	115	1.113	Horizontal
TiCr83	580	132	1.171	Horizontal
TiCr85	580	105	1.171	Horizontal
TiCr93	625	110	1.026	Horizontal
TiCr95	650	109	1.026	Horizontal

Para el caso de las películas de $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$, los precursores empleados se muestran en la Tabla-2.5. Y los solventes están reportados en la Tabla-2.6. En este caso, todas las fuentes o precursores iniciales se encuentran en estado sólido.

Tabla 2.5 Precursores para $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$.

Nombre	Fórmula	Peso molecular (gmol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Marca y pureza
2,4-Pentadionato de cromo(III)		349.32	216	340	Alfa Aesar 97.5%
Hexaflúoruro 2,4-Pentadionato de Neodimio (III) dihidratado		801.42	158	356	Alfa Aesar 98%

Tabla 2.6 Solventes para $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$.

Nombre	Fórmula	Peso molecular (gmol)	Punto de fusión (°C)	Punto de ebullición (°C)	Marca y pureza
2-Propanol		60.10	-87.9 °	82.4	Tecsiqum 99.5%
Acido Etanoico		60.05	16.9	118.2	Merk 100%

A continuación se describe el procedimiento concreto empleado para la preparación de la solución precursora de la película $Cr_{2-x}Ti_xO_3$.

El procedimiento para la obtención de la solución precursora de la película $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$, se describe a continuación.

1. Se pesa el 2,4-pentadionato de cromo (III) y el hexaflúoruro 2,4-pentadionato de neodimio (III) dihidratado. Posteriormente se deposita en un matraz Erlenmeyer de 200 ml.
2. Se mide el volumen de 2-propanol y se incorpora al matraz.

3. Se toma el volumen requerido de ácido etanoico.
4. Una vez depositados todos los reactivos se llevan a una plancha de calentamiento con agitación constante durante un periodo de 15 min, posteriormente se lleva a una temperatura de 35°C.

El procedimiento se muestra en la Figura 2.2. Los volúmenes y pesos de los reactivos se reportan en la Tabla-2.7.

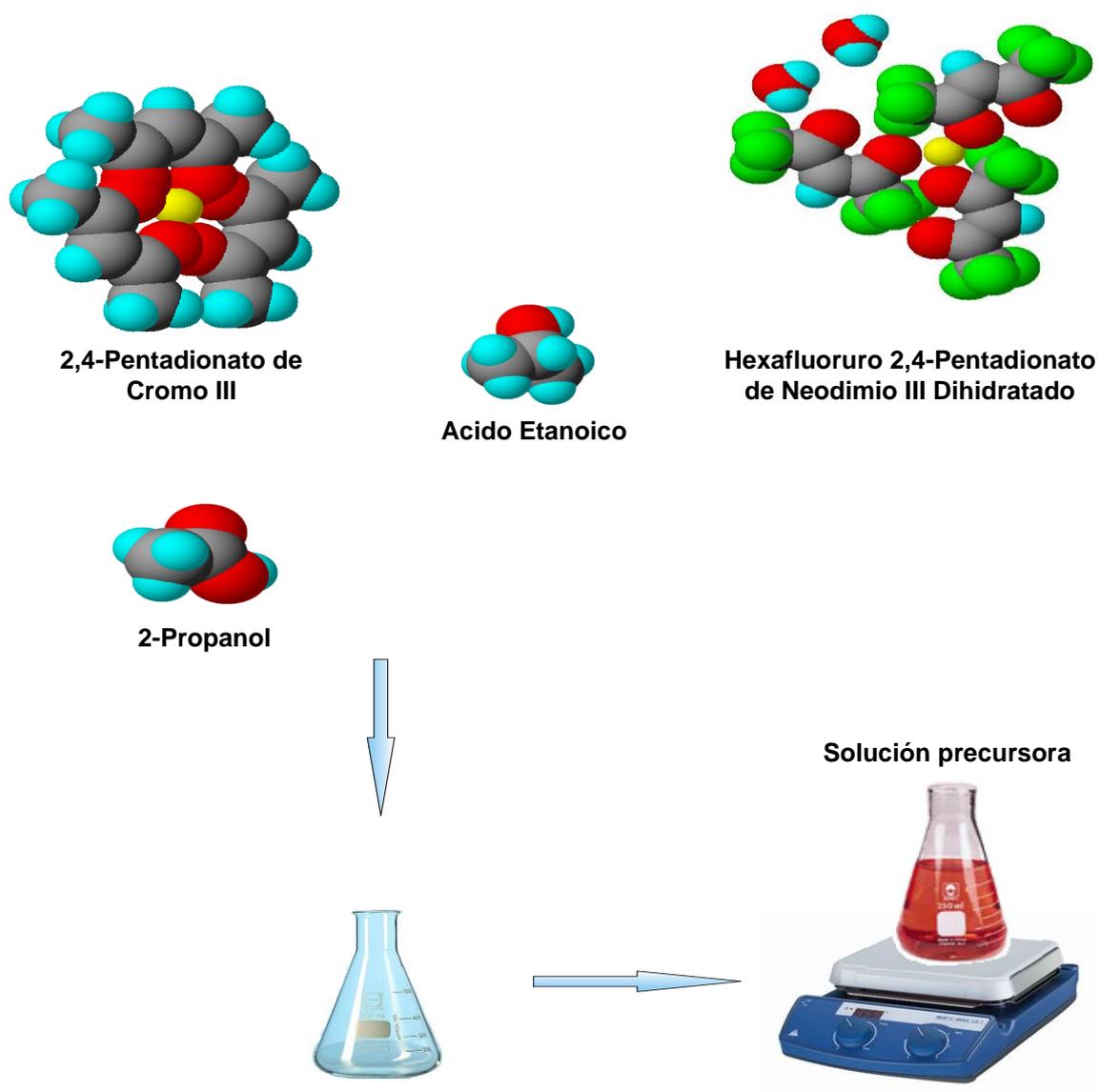


Figura 2.2 Proceso para formar la solución precursora en la película de para $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$.

Tabla 2.7 Composición nominal para la solución precursora de $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$.

Muestra	[Solvente] 2-Propanol (ml)	[Cr] (gr)	[Nd-F] (gr)	Acido etanoico(ml)
NdCr03	100	0.6303	0.1412	2.2
NdCr04	100	0.6309	0.2872	2.2
NdCr05	100	0.6314	0.0744	2.2

Las concentraciones de Hexaflúoruro 2,4-pentadionato de Neodimio (III) dihidratado se eligió de acuerdo a las características de conducción de las muestras, dando como resultado que bajas concentraciones de ese compuesto arrojaban películas con buena conductividad eléctrica.

En la Tabla-2.8 se presenta un resumen de los parámetros empleados durante el crecimiento de las películas del sistema $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$.

Tabla 2.8 Parámetros utilizados en el crecimiento de las películas $Cr_{2-x}Nd_xO_3:F$.

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Flujo (L/min)	Sistema
NdCr03	580	125	1.454	Horizontal
NdCr04	580	112	1.026	Horizontal
NdCr05	580	118	1.026	Horizontal

2.2 Depósito de películas delgadas.

Al finalizar cada proceso se toman diversas alícuotas de 25 ml de la solución precursora, para posteriormente verterla en el recipiente para solución precursora. El aerosol formado mediante el generador ultrasónico, es llevado con el gas de arrastre (N_2) al substrato donde se formara la película delgada. El flujo del gas de arrastre es controlado mediante un rotámetro. La cantidad de flujo se encuentra en las Tablas-2.4 y 2.8. Conforme ocurre el depósito, el recipiente para solución precursora se vacía y es necesario el rellenado del mismo. (Ver Figura 2.3)

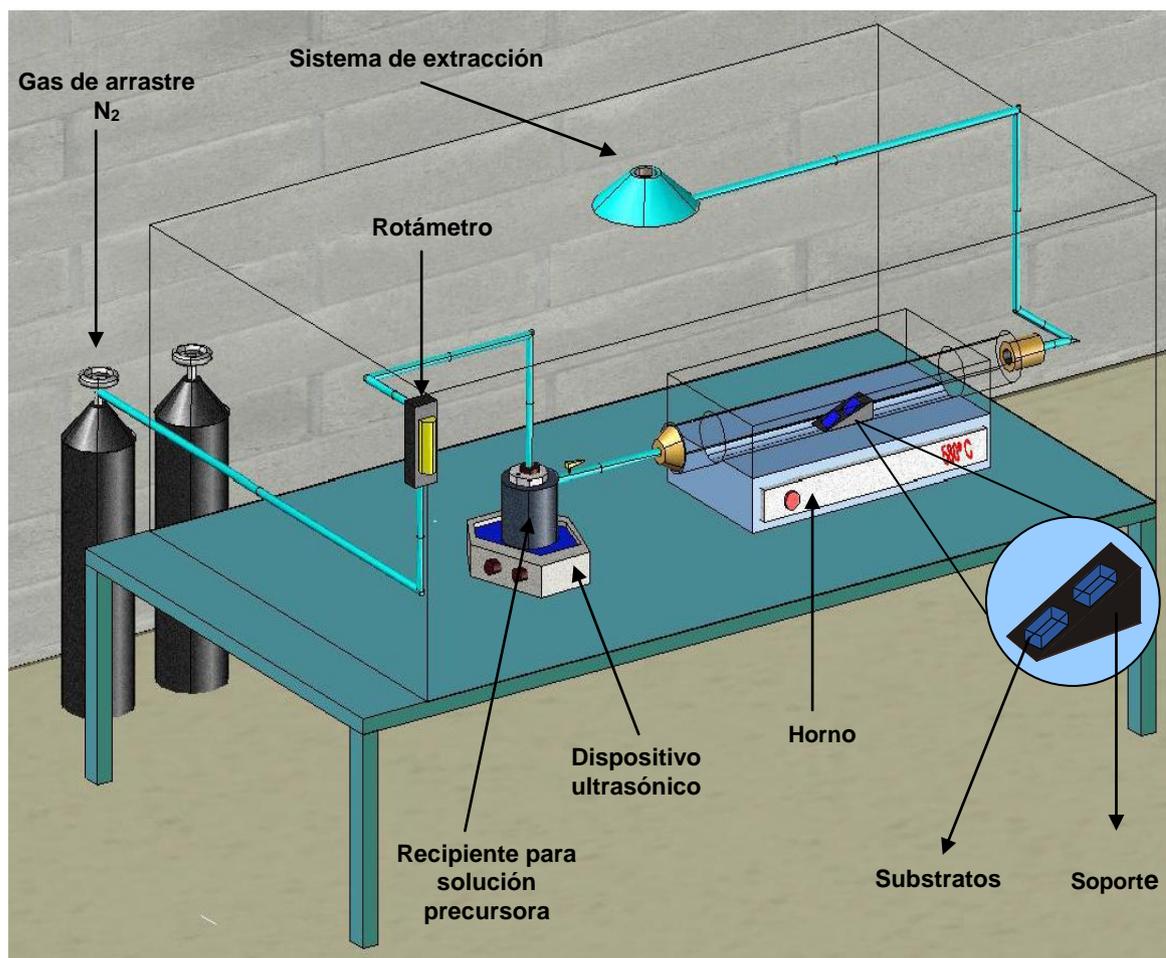


Figura 2.3 Diagrama del proceso utilizado en el crecimiento de películas.

Como se muestra en la Figura 2.3, la cámara de reacción empleada en el presente trabajo, es una cámara horizontal de pared caliente. Esta cámara está formada por un tubo de cuarzo insertado en un horno tubular horizontal. El horno empleado fue un Thermo Scientific Lindberg Blue M que tiene las siguientes características: Voltaje de operación=120, Potencia=0.8kW, Alimentación a=6.8 Hz=50/60. Temperatura máxima=1,100°C, Tubo de cuarzo Diámetro: 2.2cm y longitud: 57cm.

El dispositivo ultrasónico utilizado en la generación del aerosol fue un humidificador Modelo HUM002-SunShine con las siguientes características: Tensión nominal: 127v \pm 10%, Frecuencia nominal: 60Hz, Potencia nominal: 36.8W.

Una vez depositada la solución en el recipiente y generado el aerosol a través del dispositivo ultrasónico, los diferentes procesos que ocurren hasta el momento del depósito se muestran en la Figura (2.4)

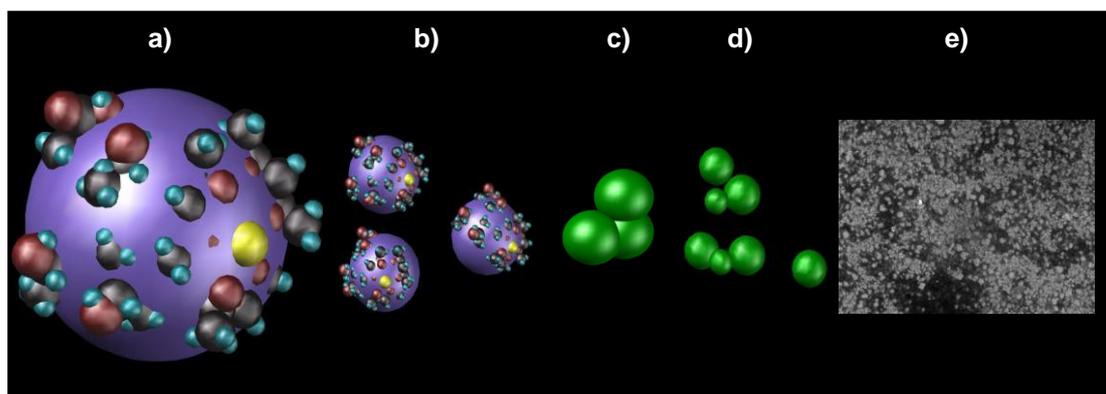


Figura 2.4 a) Precursores en solución líquida, b) Gotas atomizadas, c) volatilización del solvente y descomposición de los reactivos por medio de temperatura, d) Formación de nanopartículas, e) Formación de película.

2.3 Cámara de detección de gases.

En el presente trabajo, para la detección de gases se diseñó una cámara especial donde se pueda medir el cambio de la resistencia eléctrica de la película cuando su superficie interacciona con gases tóxicos. En la Figura 2.5, se muestra directamente una imagen de dicha cámara.

Las características de la cámara son: Diámetro interno 15.1 cm, Altura 11.3 cm, entrada y salida de gases, conectores BNC, calefactor, sensor de temperatura (Termopar).

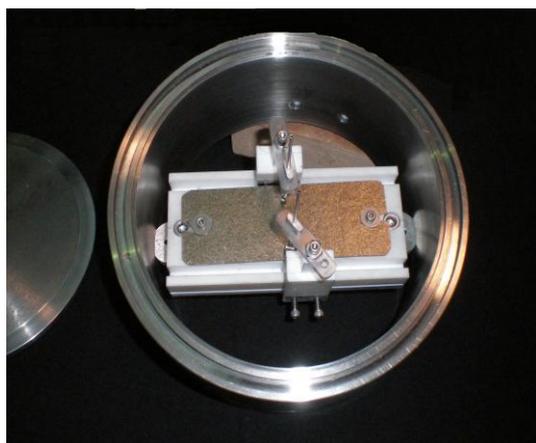


Figura 2.5 Cámara de detección de gases.

La variación de la resistencia eléctrica de las películas delgadas se llevó a cabo con un Electrómetro KEITHLEY modelo 6517B. La inyección controlada del gas a detectar se controló con un flujómetro de masas Multi gas controller MKS modelo 647C. Las diversas componentes involucradas en la detección se llevaron a un programa computacional para realizar las mediciones de manera automática.

El procedimiento para la detección es el siguiente:

- Colocar la película dentro de la cámara con los electrodos en los extremos de la misma.
- Aplicar un voltaje y medir la resistencia.
- Ver la respuesta ante la presencia del aire.
- Esperar a la estabilización de la resistencia que muestra película.
- Inyección de gases inertes (N_2 , Ar).
- Inyección de gases tóxicos (CO , NH_3).
- Registro del comportamiento de la resistencia ante la presencia de dichos gases como función del tiempo.
- Registro del comportamiento de la resistencia ante la presencia de dichos gases como función de la concentración de la cantidad de gas tóxico.
- Graficar y analizar resultados.

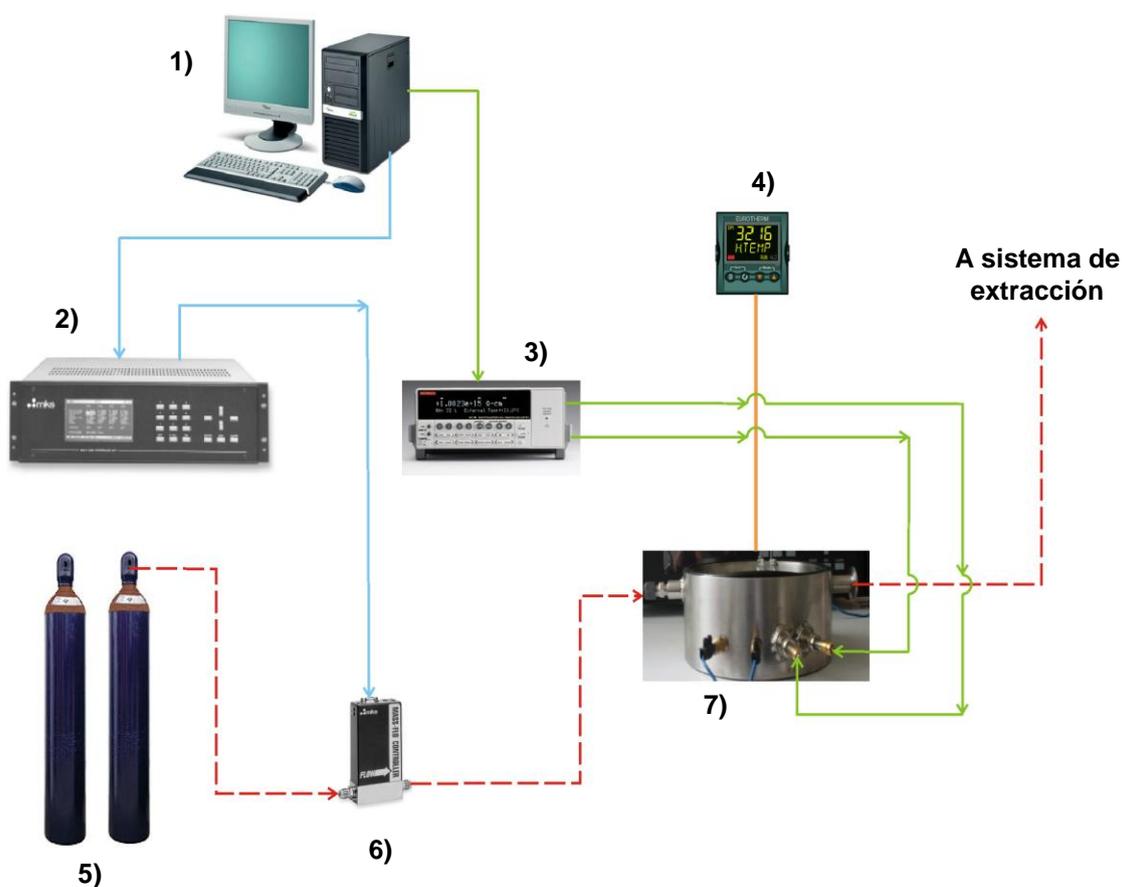


Figura 2.6 Diagrama de proceso en la detección de gases.

- 1) PC, 2) Cerebro de la válvula, 3) Electrómetro, 4) Termopar, 5) Gases, 6) Válvula, 7) Cámara de detección de gases.

2.4 Respuesta de las películas al flujo de gases.

Como ya se mencionó en el Capítulo 3 en la detección de gases se involucra el fenómeno de adsorción y la catálisis que es esencialmente un fenómeno químico. La habilidad de una sustancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido, siendo por supuesto estas propiedades superficiales un reflejo de la química del sólido.

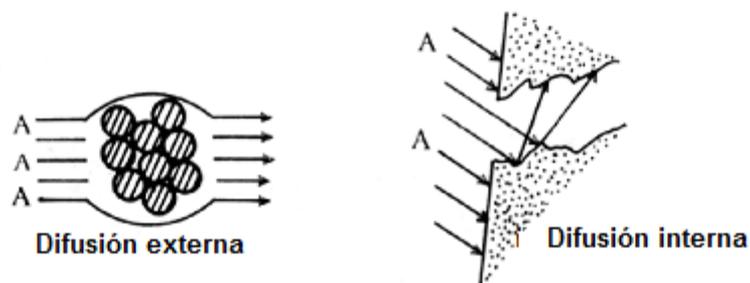
La adsorción de moléculas de una fase fluida (gas o líquido) en la superficie de un sólido está estrechamente ligada a la catálisis heterogénea. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentren a su alrededor.

Cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende 5 pasos consecutivos (Figura 2.7):

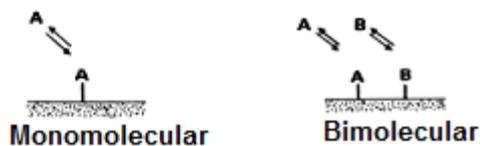
- 1) Difusión de reactivos a la superficie
- 2) Adsorción de los reactivos
- 3) Reacción en superficie
- 4) Desorción de los productos
- 5) Difusión de productos hacia la fase fluida

Generalmente los pasos 1 y 5 son rápidos por lo tanto cualquiera de los pasos 2, 3 o 4 pueden ser el paso limitante (el más lento) en cualquier reacción heterogénea. Langmuir asumió que el paso 3, la reacción en superficie es el paso lento del proceso, por lo que no es de extrañar que se utilice la isoterma de Langmuir para estimar la concentración de especies adsorbidas [1].

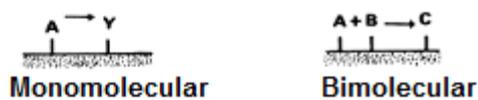
En este caso, la detección se llevó a cabo primero haciendo incidir gases inertes (N_2 , Ar) con el propósito de verificar que las películas no modificaran sus propiedades eléctricas debido a factores como son: el flujo de los gases, es decir, que sus cambios no se deban a la presión del gas sino a la interacción de gases específicamente tóxicos (CO , NH_3) por medio de la adsorción.



Difusión de reactivos a la superficie del catalizador



Adsorción de reactivos



Reacción en superficie



Figura 2.7. Pasos involucrados en una reacción de superficie.

2.5 Referencias.

- [1] Gilbert W. Castellan, Físicoquímica, 2da edición 1974, Edit. Fondo Educativo Interamericano. Pag.915.

CAPITULO III

CARACTERIZACIÓN FÍSICOQUÍMICA DE PELÍCULAS DELGADAS.

3.1 Difracción de Rayos-X.

La difracción de Rayos-X (RX) se produce por la interacción entre un haz de Rayos-X y los electrones asociados a los átomos que se encuentran en un entorno ordenado dentro un cristal. Los Rayos-X son una forma de radiación electromagnética de longitud de onda del orden de los espacios interatómicos de los sólidos, que típicamente es del orden de Angstroms.

Cuando un haz de Rayos-X incide sobre un cristal, debido a que las distancias entre los centros de dispersión, ó átomos, son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación incidente, una superposición constructiva entre las ondas dispersadas puede ocurrir, formándose un patrón de máximos y mínimos en la intensidad de la radiación dispersada. La resolución de la estructura, u ordenamiento de los átomos, en un cristal por difracción de Rayos-X consiste en medir las intensidades de los haces difractados por la muestra.

La forma más simple de entender el fenómeno de la difracción es considerarlo como un fenómeno de interferencia entre las ondas que forman el haz dispersado. Cuando un haz de Rayos-X incide en un material sólido, parte de este haz se dispersa en todas direcciones a causa de los electrones asociados a los átomos o iones que encuentra en el trayecto, pero una parte importante del haz puede sufrir una reflexión especular sobre los diferentes planos del cristal (planos formados por los átomos en arreglo periódico), dando lugar a la superposición constructiva o destructiva entre las diferentes ondas provenientes de planos adyacentes, (Ver Figura 3.1)

Sí la diferencia de recorrido óptico entre las ondas que tocan a planos adyacentes es un múltiplo entero de la longitud de onda de la radiación dispersada, se tendrá una superposición constructiva, dando lugar a un máximo en la intensidad de la luz dispersada o un máximo de difracción. Matemáticamente hablando esta condición viene dada por lo que se conoce como la Ley de Bragg (Ecuación 3.1)

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad 3.1$$

Como puede observarse, el recorrido de camino óptico entre las ondas provenientes de planos adyacentes, depende del ángulo de incidencia del haz incidente. Así que a partir de la medida del ángulo θ que produce la intensidad máxima para los Rayos-X dispersados, junto con la longitud de onda (λ) de los Rayos-X, se puede calcular el espaciado (d) entre planos atómico adyacentes y que son muy característicos de cada estructura cristalina o cada material sólido cristalino. Con orientaciones diferentes del cristal se pueden determinar todos los espaciados interplanares, es decir, en una palabra, la estructura del cristal [1].

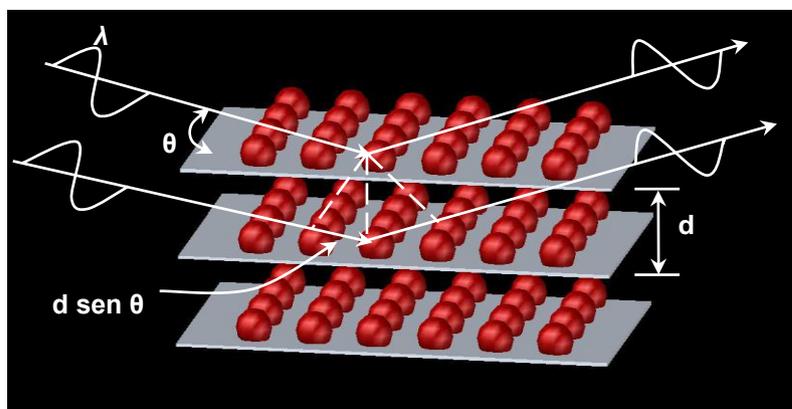


Figura 3.1 Deducción de la ecuación de Bragg.

De manera general, los sólidos se clasifican como cristalinos o amorfos.

Un sólido cristalino muestra generalmente un punto de fusión bien definido. Examinando con un microscopio si la muestra es microcristalina, se pueden observar cristales con caras bien desarrolladas y una forma característica. De acuerdo a la ley de Bragg, la difracción de Rayos-X demuestra que un sólido cristalino tiene una estructura regular y ordenada, compuesta de unidades idénticas que se repiten y tienen la misma orientación a través de todo el cristal; la unidad que se repite es un grupo de uno o más átomos, moléculas o iones.

Un sólido amorfo no tiene una forma cristalina característica. Cuando se calienta, se ablanda y funde a lo largo de un cierto intervalo de temperaturas. La difracción de Rayos-X no muestra patrones de interferencia constructiva por ningún lado, dando a entender que el material no presenta planos bien definidos, es decir que sus átomos están desordenados [2].

3.2 Microscopio electrónico de barrido.

En el Microscopio electrónico de barrido, un haz de electrones es generado por un filamento incandescente. Los electrones emitidos son acelerados por una rejilla cercana polarizada positivamente. Este haz de electrones, en su viaje a través del vacío, tiende a separarse debido a las fuerzas de repulsión electrostáticas que actúan entre ellos. Un campo eléctrico, generado por unas placas, se encarga de focalizar el haz y condensarlo. Por último, en su camino hacia la muestra, el haz es deflectado hacia un punto mediante bobinas electromagnéticas, de manera que estas permiten realizar un barrido en la zona que queremos estudiar. Este proceso está ilustrado en la Figura 3.2. Cuando el haz de electrones incide sobre un punto de la muestra, se produce una gran variedad de procesos. Los productos de esta interacción son los que se utilizan para formar la imagen.

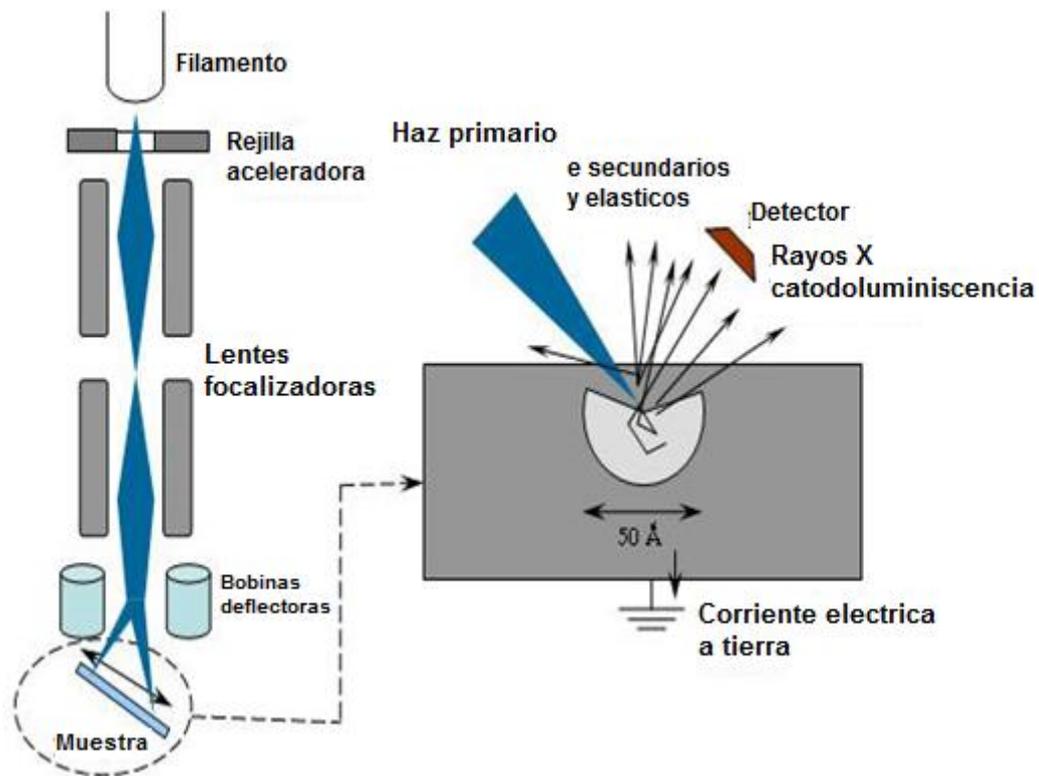


Figura.3.2 Esquema de funcionamiento del microscopio electrónico de barrido.

Una parte importante del haz electrónico incidente (primario) es que pierde energía mediante la excitación de procesos inelásticos con los átomos del material. Los principales procesos involucrados en la pérdida de energía son: la producción de electrones secundarios, la producción de Rayos-X por radiación de frenado (fluorescencia), y la producción de radiación de Rayos-X debido a transiciones electrónicas en niveles atómicos profundos (EDS). La energía de los electrones secundarios emitidos es inferior a 100 eV, y su rendimiento es muy alto, es decir, por cada porcentaje de electrones incidentes podemos obtener varios electrones secundarios.

Estos electrones secundarios son los que se utilizan normalmente para la formación de la imagen. Así pues, una parte del haz de electrones incidente es absorbido por el material y la otra es expulsada como electrones secundarios. Como hemos indicado, no todos los electrones que inciden pierden energía. Una parte importante de ellos son dispersados elásticamente, es decir, re-emitidos por el material en todas las direcciones y con la misma energía que llegaron. A este conjunto de electrones se le denomina retrodispersados ó elásticos y en algunos casos también son empleados para formar imágenes. En general todos estos procesos tienen lugar en una pequeña zona de la superficie de la muestra alrededor de 50 Å y de 50 a 500 Å por debajo de la superficie. El tamaño de esta región, y por lo tanto el contraste de la imagen, se deriva directamente del proceso que detectemos. Así, la resolución límite de los microscopios electrónicos viene dada esencialmente por dos factores: el tamaño del haz de electrones y la extensión de la zona donde tiene lugar la interacción sonda-objeto. Ambos factores dependen a su vez de otros, como la energía del haz electrónico incidente.

Esta es seleccionable por el usuario y oscila entre 1 y 40 keV. A mayor energía, mayor penetración del haz en la muestra y mayor focalización del mismo [3].

En suma, el microscopio electrónico de barrido (MEB) es un instrumento para obtener fotografías de la superficie del material bajo observación. Comparado con un microscopio óptico, un microscopio electrónico tiene una mayor resolución, y por tanto puede dar información más detallada de la microestructura de una muestra, como puede ser la morfología y topografía [4].

En nuestro caso el MEB empleado fue un equipo JEOL-JSM 740IF. Los potenciales aplicados fueron de 10keV, la corrientes de 20 μ A.

3.3 Espectroscopia de Rayos-X producidos por dispersión de electrones (EDS).

Normalmente, en los equipos de microscopía electrónica de barrido (MEB) o micro-analizadores electrónicos de prueba (EPMA), se obtiene emisión de Rayos-X a partir de un espécimen bombardeado por medio de un haz de electrones enfocados de una manera muy precisa. Esta emisión puede ser utilizada para analizar cuantitativamente la composición química que existe en una muestra que está siendo bombardeada con un haz de electrones, con una precisión de hasta el 1% en porcentaje atómico. Esto se hace con accesorios de detección de Rayos-X que se pueden adaptar a estos equipos de análisis. Generalmente la emisión de Rayos-X que se obtiene de un material es característica de sus componentes químicos dado que los rayos son producidos cuando el haz electrónico expulsa electrones de los niveles atómicos internos K, L, M, de los elementos que componen la muestra, y esos niveles son llenados nuevamente por otros electrones que son de capas superiores.

Como es bien sabido de las leyes de la mecánica cuántica, la diferencia en la energía de un electrón que cae de una capa más energética a otra de menor energía, se compensa por medio de la emisión de un fotón de frecuencia

$$\nu = \frac{(E_f - E_i)}{h} \quad 3.2$$

que corresponde a la diferencia de energía entre las dos capas dividida por **h** la constante de Planck. Dado que los niveles internos K, L... son una propiedad intrínseca de cada elemento químico, en ese proceso la frecuencia del fotón es característica de ese componente químico, y usualmente se puede expresar por medio de la Ley de Moseley.

$$\sqrt{\nu} = C(Z - \sigma) \quad 3.3$$

Donde **Z** es el número atómico, σ es una constante para cada tipo de línea y **C** una constante de proporcionalidad. Así que las mediciones de la longitud de onda o de la frecuencia, como de intensidad del haz emitido, pueden proporcionar un análisis químico semi-cuantitativo o al menos cualitativo en una muestra que es bombardeada con un haz electrónico.

Por razones poco claras, al análisis generado en un microscopio electrónico mediante los conceptos descritos anteriormente se le ha dado el nombre de "Espectroscopía de Dispersión de Energía (Energy Dispersive Spectroscopy EDS). Actualmente, en los equipos modernos, el intervalo completo de longitudes de onda se mide y se despliega simultáneamente como un espectro de intensidad contra energía o longitud de onda. Esto se realiza por medio de un detector de estado sólido, el cual por cada fotón de Rayos-X incidente se produce un pulso de voltaje proporcional a su energía. Estos pulsos se clasifican, se miden y son contados por una electrónica complicada, la cual proporciona como salida el espectro final (número de cuentas vs energía).

El procedimiento del análisis cuantitativo se lleva a cabo por medio de un microanalizador electrónico o microprueba. La óptica del microanalizador es semejante a la del microscopio electrónico de barrido, aunque tienen un conjunto de diferencias menores, por ejemplo una de las más importantes es que la microprueba requiere de una corriente en el haz más alta y de un voltaje de mayor aceleración para obtener una intensidad o producción suficiente de Rayos-X para así obtener medidas más precisas en las líneas con mayor energía.

La metodología estándar que se sigue en un microanálisis cuantitativo es el de comparar la rapidez de conteo para un elemento químico dado, primero sobre el área de la muestra bajo análisis y luego sobre un patrón "estándar" del elemento puro o de una aleación cuya composición sea conocida de manera exacta, es decir, el estándar debe tener una composición tal que sea homogénea a nivel microscópico. Evidentemente que este proceso corregirá los factores que pudieran estar presente debido a condiciones experimentales no controladas. Por ejemplo, en el análisis cuantitativo, las intensidades medidas del espécimen y del estándar necesitan corregirse debido a diferencias por retro-dispersión de electrones, densidad, sección transversal de Rayos-X y pérdidas de energía tales como absorción en el material. En realidad la técnica de EDS es bastante complicada.

Existen muchos factores que influyen en un análisis cuantitativo, pero los podemos agrupar básicamente en 3 conjuntos:

- Efectos debidos a la influencia del número atómico (Z). Dentro de estos efectos está la corrección debida a los electrones retrodispersados (R), donde una cierta fracción de los electrones incidentes son retrodispersados por la superficie de la muestra, de modo que no se producen Rayos-X. Evidentemente que esta fracción se incrementa con el número atómico de la muestra. El otro factor es el poder de frenado (S) que es directamente proporcional al número de electrones que rodean a cada núcleo atómico, y por lo tanto, está relacionado con la eficiencia de producción de Rayos-X. En los elementos ligeros los electrones se extienden en una región media más grande, pero la energía de ionización por unidad de masa es más alta y la generación de Rayos-X es menor.

- Efectos debido a la absorción de Rayos-X (A). Los Rayos-X se generan a varias profundidades dentro del material en un volumen de interacción. La intensidad que escapa de la muestra es por lo tanto dependiente de cuánto absorba la muestra durante la travesía de los Rayos-X desde donde se generan hasta la superficie, lo cual depende del volumen de interacción y de la longitud de onda de los Rayos-X, así como del ángulo de salida.

- Efectos por Fluorescencia (F). Los Rayos-X se producen tanto por la excitación, con electrones así como por la excitación con otros Rayos-X. Se tienen emisiones de líneas características causadas por el haz primario de electrones y por cualquier otra de las líneas características de los otros elementos de la muestra que tengan una energía suficientemente alta como para excitar a los otros electrones de los otros elementos. La magnitud de este efecto depende de la composición de la muestra. Puede ocurrir también que en lugar de surgir otra línea característica presente, surja el continuo. Su señal es muy pequeña y frecuentemente se ignora. La corrección global que involucra cierta complejidad por todos los factores que hemos mencionado suele expresarse como:

$$C_i = (ZAF)_i k_i \quad 3.4$$

Donde C_i es la fracción en peso del elemento i de interés y k_i es la correspondiente razón de intensidades de los Rayos-X entre la muestra medida y la muestra estándar [3]. En el caso del aparato utilizado en nuestro trabajo, la formación de un espectro EDS de Rayos X se obtiene mediante un software NORAN-SYSTEM CIS versión 1.8 que recoge durante un determinado tiempo (120 segundos). El espectro se presenta como un histograma en donde el eje de las X tiene unidades de energía (Kiloelectronvolts) y el eje de las Y el Número de cuentas o intensidad. En el espectro se realiza de forma automática la identificación y el análisis cualitativo. En una muestra se elige uno o varios sitios de interés para ver si toda la muestra contiene los mismos elementos o hay variación de estos en la superficie.



Figura 3.3. Microscopio electrónico de barrido.

3.4 Caracterización eléctrica.

Una vez que se llevo a cabo el depósito de la película delgada se le mide su resistencia a dos puntas con un multímetro convencional, al finalizar el proceso a la película se le colocan contactos de Oro (Au), por medio de evaporación previamente a la película se le coloco una placa de aluminio dejando libres las zonas que en donde se deseen colocar los contactos. La preparación de los contactos que se lleva a cabo como se muestra en la Figura 3.4.

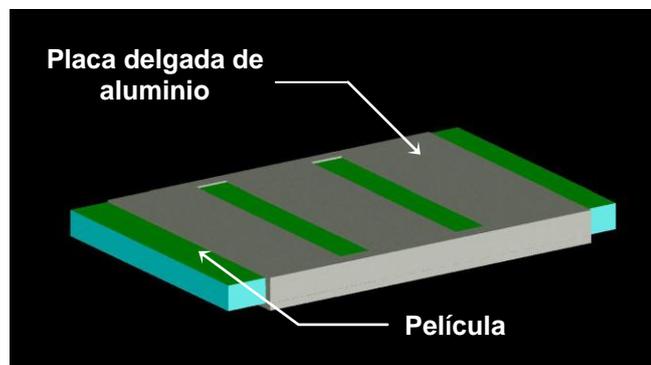


Figura 3.4 Película con el protector de aluminio.

Una vez preparada la película de esa manera, es colocada en una cámara de vacío donde la deposición de la capa de oro se realiza mediante evaporación (Figura 3.5). El Oro es calentado hasta su punto de fusión mediante el paso de corriente eléctrica a través de un filamento o placa metálica sobre el cual se deposita dicho material (efecto Joule). El material evaporado se condensa sobre la parte descubierta de la película. El metal típico usado como resistencia de calentamiento fue de Tungsteno (W).

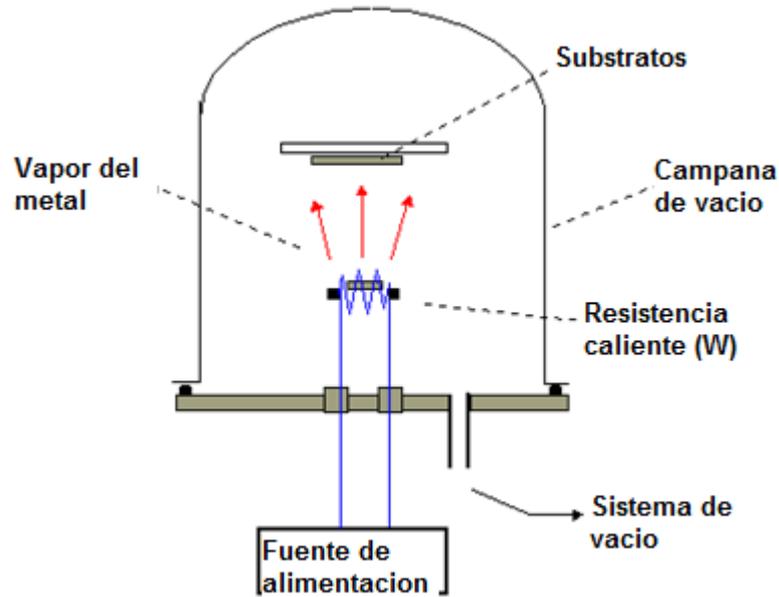


Figura 3.5 Representación de la evaporación de oro.

Se utiliza este método para colocar contactos de oro en los extremos de la película con el propósito de medir sus propiedades eléctricas.

Con el fin de determinar el tipo de contactos, después de haber colocado los contactos, se hacen mediciones de corriente-voltaje (I-V) utilizando un electrómetro marca KEITHLEY MODELO 6417B. Las curvas típicas obtenidas se muestran en la Figura 3.6

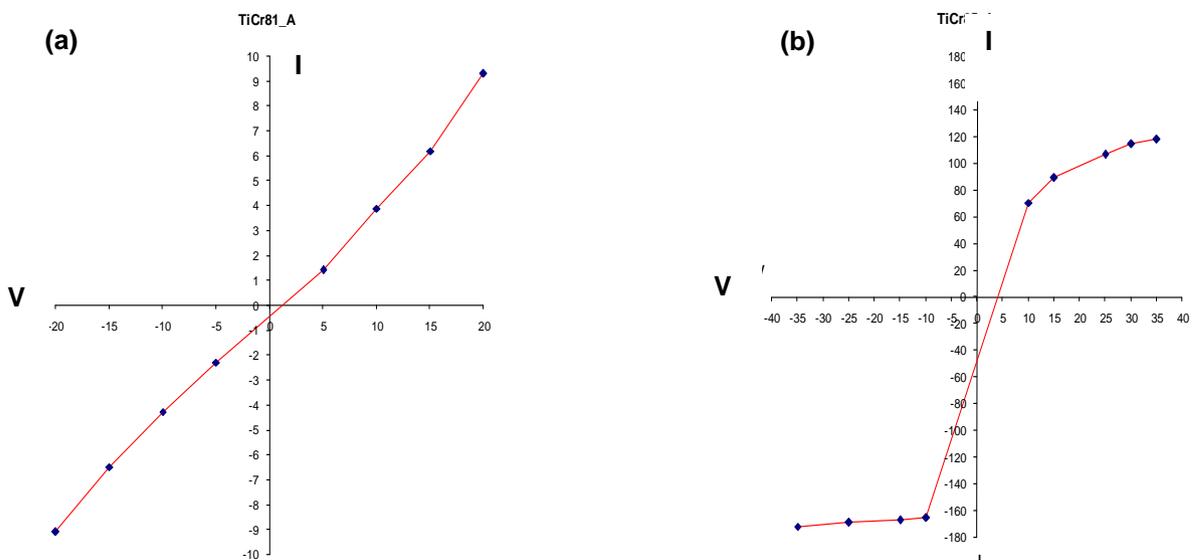


Figura 3.6 a) Gráfica de un contacto Ohmico, b) Gráfica de un contacto no Ohmico.

3.5 Referencias

- [1] Ralph H. Petrucci, William S. Harwood, Química General principios y aplicaciones modernas Prentice Hall Séptima edición 1999 pág. 449, 450,451.
- [2] Martin S. Silberberg, Chemistry the molecular nature of matter and change, cuarta edicion, MC Graw Hill, 2006, pag.455, 456.
- [3] José Guadalupe Quiñones Galván, Síntesis y caracterización de películas delgadas de la aleación $Si_{1-x-y}Ge_xC_y$ depositadas mediante ablación láser, tesis de maestría, 2008, pag.24-28, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del Instituto Politécnico Nacional.
- [4] Joseph I.Goldstein, Dale E. Newbury, Patrick Echlin, Charles Fiori, David C. Joy, Eric Lifshin, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis, 1984, pag. 1-9, Plenum Press, New York segunda edicion.

CAPITULO IV

ANÁLISIS Y DISCUSIÓN DE RESULTADOS.

4.1 Crecimiento y composición química de películas de $Cr_{2-x}Ti_xO_3$.

En la Tabla-4.1 se muestra un resumen de las composiciones nominales empleadas en la preparación de la solución precursora utilizada para el crecimiento de las muestras del sistema $Cr_{2-x}Ti_xO_3$.

Tabla 4.1 Composición nominal para la preparación de la solución precursora del $Cr_{2-x}Ti_xO_3$.

Muestra	[Solvente] 2-Propanol (ml)	[Cr] (gr)	[Ti] (ml)	[Solvente] Acido etanoico(ml)
TiCr71	50	0.3154	0.25	2.2
TiCr74	75	0.4750	0.75	2.2
TiCr75	75	0.4761	0.433	2.2
TiCr76	75	0.4750	0.25	2.2
TiCr77	75	0.4739	0.25	2.2
TiCr79	100	0.6317	1.00	2.2
TiCr83	100	0.6308	2.1	2.2
TiCr85	100	0.6309	0.7	2.2
TiCr90	100	0.6309	1.4	2.2
TiCr95	75	0.4362	1.4	4.3

En la Tabla-4.2 se presenta un resumen de los parámetros empleados durante el crecimiento de las películas del sistema $Cr_{2-x}Ti_xO_3$.

Tabla 4.2 Parámetros utilizados en el crecimiento de las películas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Flujo (L/min)	Sistema
TiCr71	680	60	1.454	Vertical
TiCr74	550	112	1.026	Horizontal
TiCr75	550	90	1.026	Horizontal
TiCr76	625	116	1.113	Horizontal
TiCr77	625	130	1.113	Horizontal
TiCr79	580	170	1.113	Horizontal
TiCr81	580	115	1.113	Horizontal
TiCr83	580	132	1.171	Horizontal
TiCr85	580	105	1.171	Horizontal
TiCr93	625	110	1.026	Horizontal
TiCr95	650	109	1.026	Horizontal

En la Tabla-4.3 se muestran los resultados y las características de las películas reportadas en la Tabla-4.2. La tabla contiene tanto muestras que resultaron con un bajo contenido de carbono como otras con alto contenido de ese elemento. Los valores relativos de Cr/Ti están normalizados al 100%, mientras que el contenido de carbono es un dato cualitativo, debido a que su evaluación mediante técnicas de EDS es muy difícil. Sin embargo, como se muestra en las Figura 4.1 y 4.2, dicho contenido es diferente entre una muestra y otra. En esas graficas la proporción de los elementos de nuestro interés carbono, titanio, cromo, oxígeno se notan claramente. Los picos característicos del sustrato también son observados en muestras de espesores relativamente bajos.

Tabla 4.3 Resultados de los análisis de difracción de Rayos-X y MEB las películas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

Muestra	Espesor (nm)	Composición [Cr]	[Ti]	Resistencia (*)	Diámetro de partícula (nm)	Película
TiCr71	204.0	33.19	66.81	>20 MΩ	86	$\text{Cr}_{0.66}\text{Ti}_{1.34}\text{O}_3$
TiCr74	835.0	81.06	18.94	>20 MΩ	113	$\text{Cr}_{1.62}\text{Ti}_{0.38}\text{O}_3$
TiCr75	744.0	87.16	12.84	>20 MΩ	146	$\text{Cr}_{1.74}\text{Ti}_{0.26}\text{O}_3$
TiCr76	848.0	78.98	21.05	~200 kΩ	167	$\text{Cr}_{1.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$
TiCr77	916.0	91.33	08.67	~100 kΩ	78	$\text{Cr}_{1.82}\text{Ti}_{0.18}\text{O}_3$
TiCr79	1045.0	94.00	06.00	>20 MΩ	163	$\text{Cr}_{1.88}\text{Ti}_{0.12}\text{O}_3$
TiCr81	255.0	95.40	04.56	>20 MΩ	44	$\text{Cr}_{1.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$
TiCr83	326.0	96.10	03.89	>20 MΩ	213	$\text{Cr}_{1.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$
TiCr85	408.0	90.40	09.60	>20 MΩ	202	$\text{Cr}_{1.80}\text{Ti}_{0.20}\text{O}_3$
TiCr93	603.0	56.31	43.69	>20 MΩ	176	$\text{Cr}_{1.06}\text{Ti}_{0.94}\text{O}_3$
TiCr95	806.0	52.80	47.20	~1 kΩ	137	$\text{Cr}_{1.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$

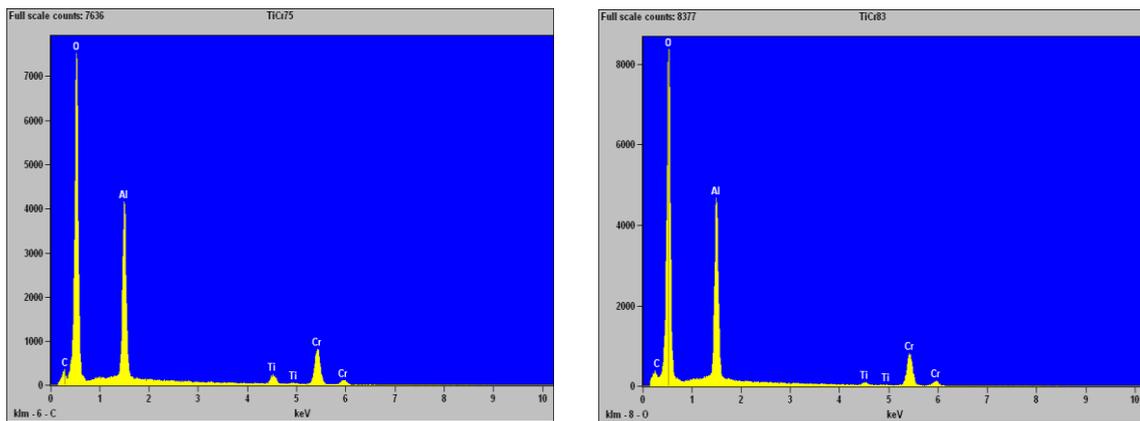


Figura 4.1 Caracterización cualitativa de películas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ con bajas concentraciones de Carbono.

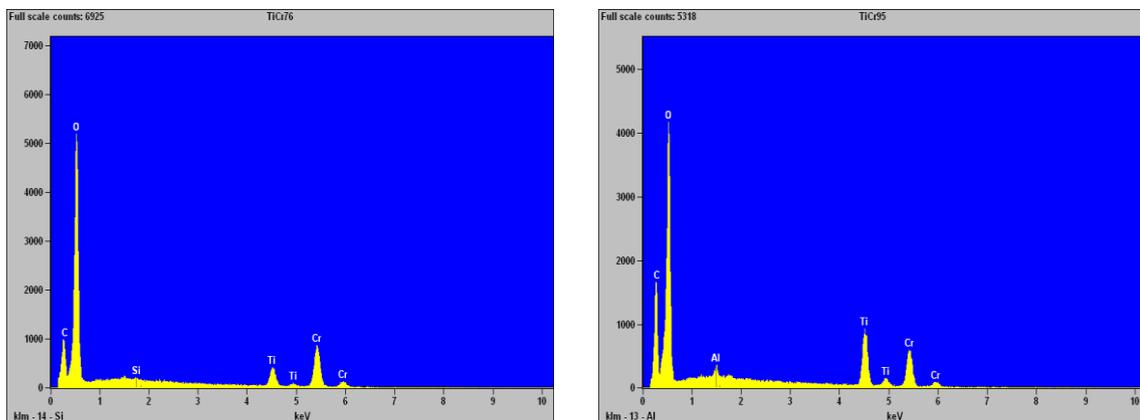


Figura 4.2 Caracterización cualitativa de películas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ con altas concentraciones de Carbono.

El contenido de carbono fue variado aprovechando el hecho de que la solución precursora es preparada a partir de varios compuestos orgánicos. En particular, durante la experimentación observamos que diferentes cantidades de carbono pueden incorporarse si se varía el contenido de ácido etanoico y/o la temperatura de depósito. Como se puede observar de la Tabla-4.2 y en la Figura 4.2 conforme la temperatura de depósito se incrementa, el contenido de carbono se incrementa. Sin embargo, debemos aclarar que el contenido de ácido etanoico también influye en la incorporación de carbono, a mayor contenido de ácido etanoico, mayor contenido de carbono.

Así mismo, el contenido de carbono se incrementa conforme se incrementa la temperatura de depósito debido a que probablemente los compuestos orgánicos involucrados se rompen con mayor facilidad a mayores temperaturas.

Una simple observación física de las películas indica que aquellas con menor contenido de carbono son de color verde-amarilla, tal como es el color característico de Cr_2O_3 ; mientras que aquellas con mayor contenido son de color amarillo-oscuro. Adicionalmente, como se reporta en la Tabla-4.3, las muestras con mayor contenido de carbono presentan una resistencia a dos puntas de varios ordenes de magnitud menores a las de bajo contenido de carbono.

Estos dos hechos son un claro indicativo de que se ha logrado modificar al material inicial de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

4.2 Caracterización Morfológica y estructural de películas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

Una vez obtenida la estequiometría de las películas, resulta importante observar la morfología de estas. A continuación se muestran los resultados obtenidos mediante MEB para varias muestras.

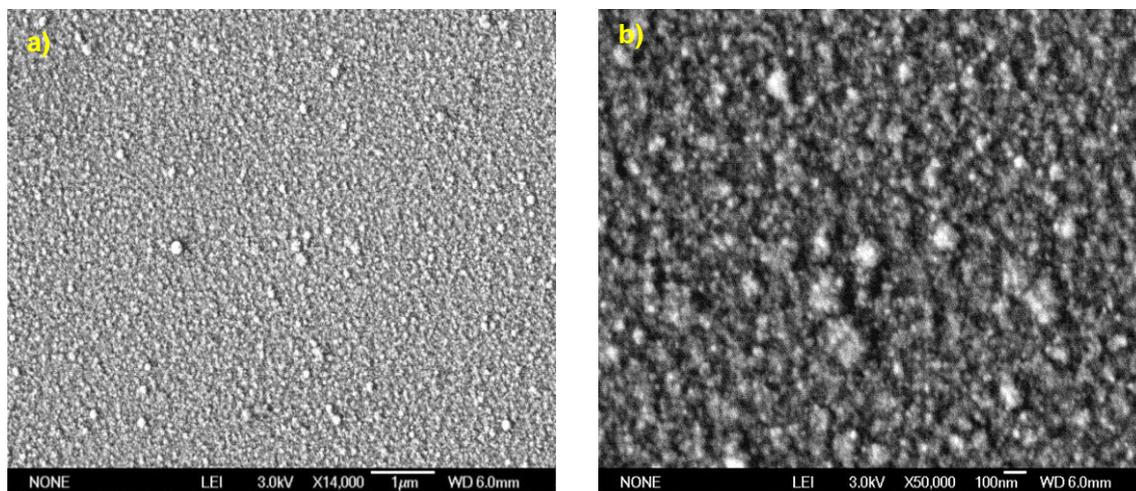


Figura 4.3 Micrografía de la película $\text{Cr}_{1.74}\text{Ti}_{0.26}\text{O}_3$ sintetizada a 550°C a) amplificación de 14,000 y b) amplificada a 50,000.

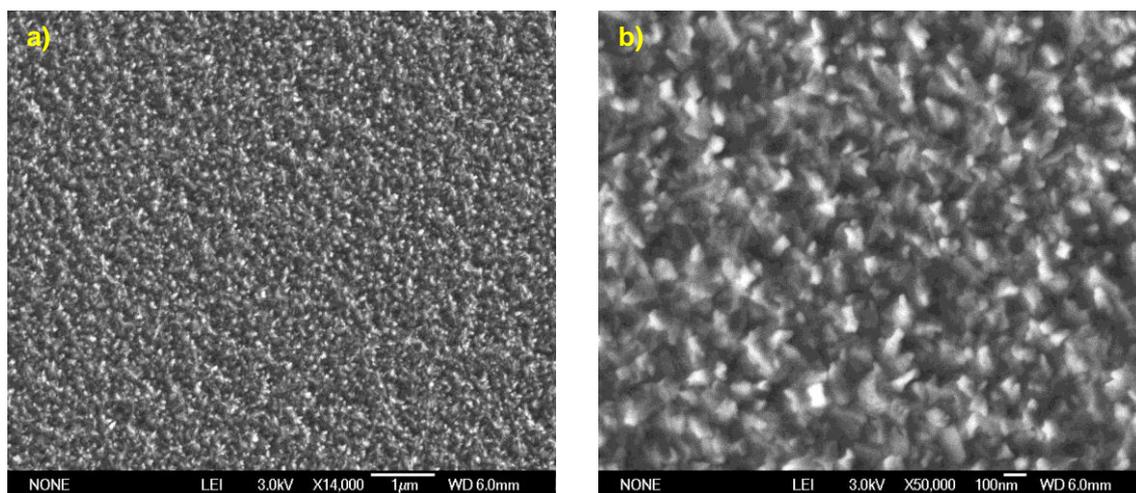


Figura 4.4 Micrografía de la película $\text{Cr}_{1.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ sintetizada a 580°C a) amplificación de 14,000 y b) amplificada a 50,000.

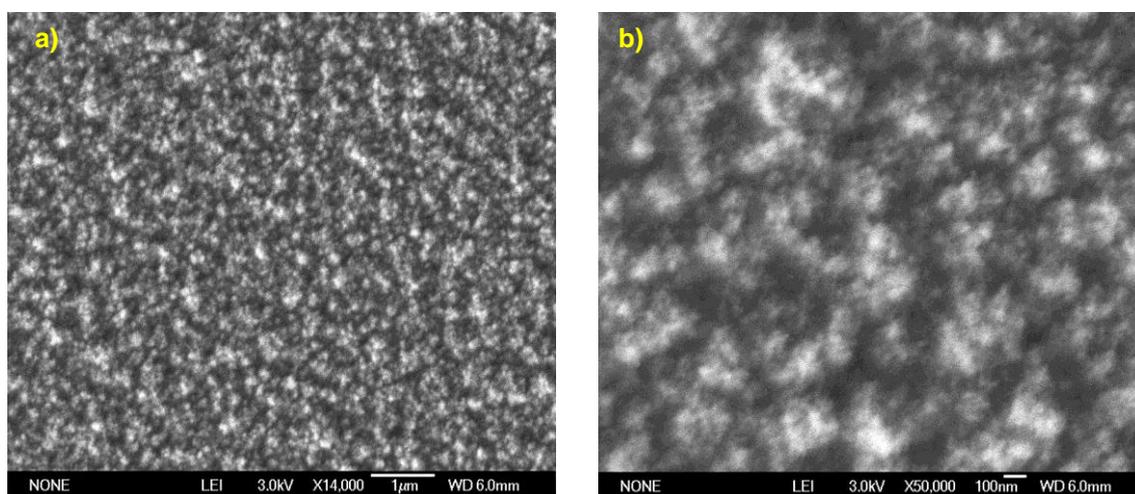


Figura 4.5 Micrografía de la película $\text{Cr}_{1.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ sintetizada a 650°C a) amplificación de 14,000 y b) amplificada a 50,000.

Como se puede observar en las micrografías anteriores, la morfología de las películas realizadas en este trabajo resulta diferente cuando se sintetizan a temperaturas altas, ya que comparando la película $\text{Cr}_{1.74}\text{Ti}_{0.26}\text{O}_3$ y $\text{Cr}_{1.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ con $\text{Cr}_{1.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ se observa en las primeras no existe una estructura regular y definida, por su parte en la otra película sí se observa una forma parcialmente cristalina; esta particularidad se refleja en los difractogramas de estas películas. De hecho todo parece indicar que en cuanto a la cristalinidad se refiere, los mejores resultados se obtienen para depósitos a $T=580^\circ\text{C}$.

A continuación se muestra el análisis por medio de difracción de Rayos-X para algunas películas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ sintetizadas en esta tesis. Todos los difractogramas fueron tomados en la configuración de ángulo rasante. Los difractogramas de las Figuras 4.6-4.7 son los resultados directos proporcionados por el equipo.

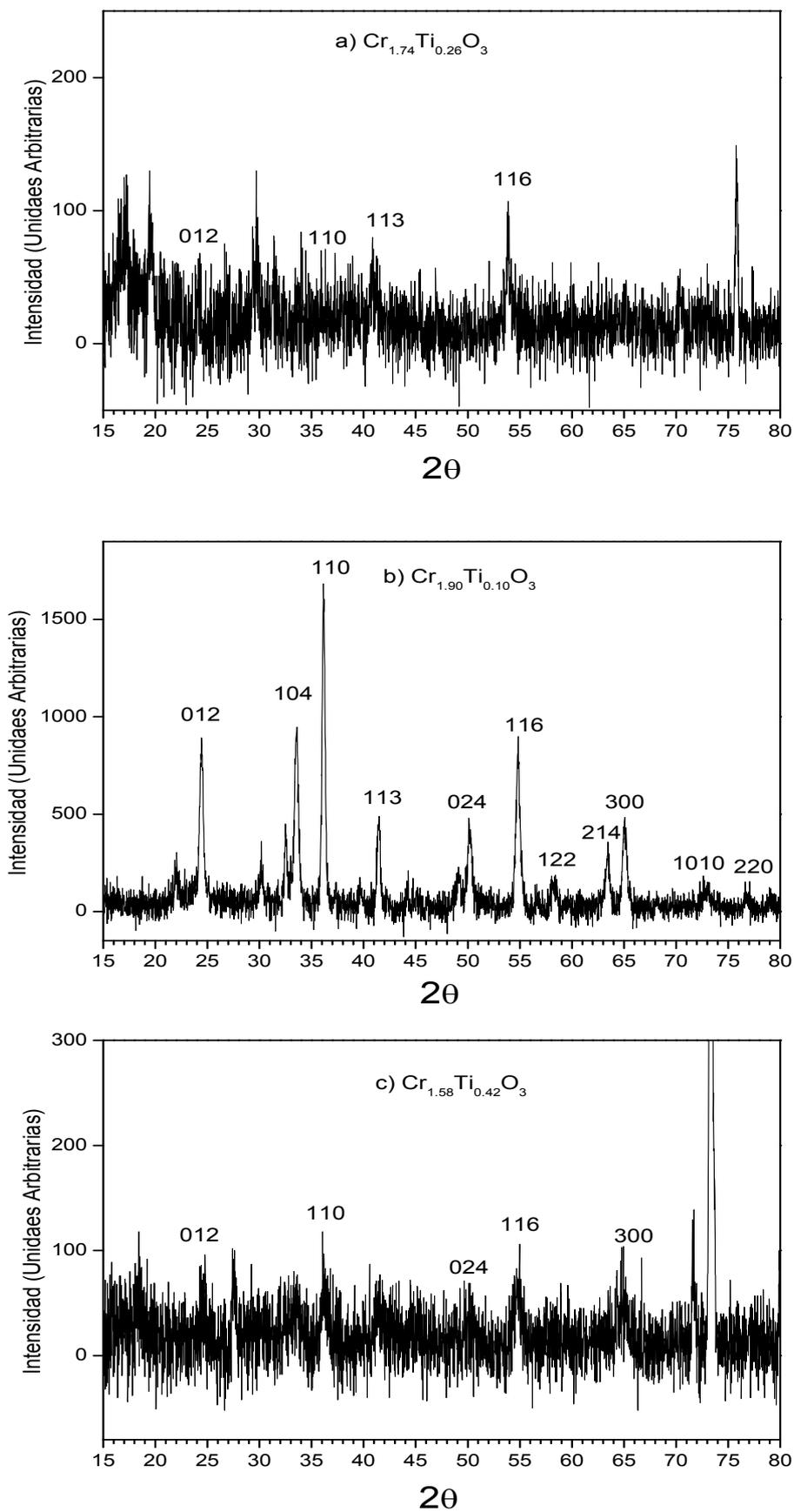


Figura 4.6. Difractogramas de muestras sintetizadas a diferentes temperaturas de a) 550°C, b) 580°C y c) 625°C respectivamente.

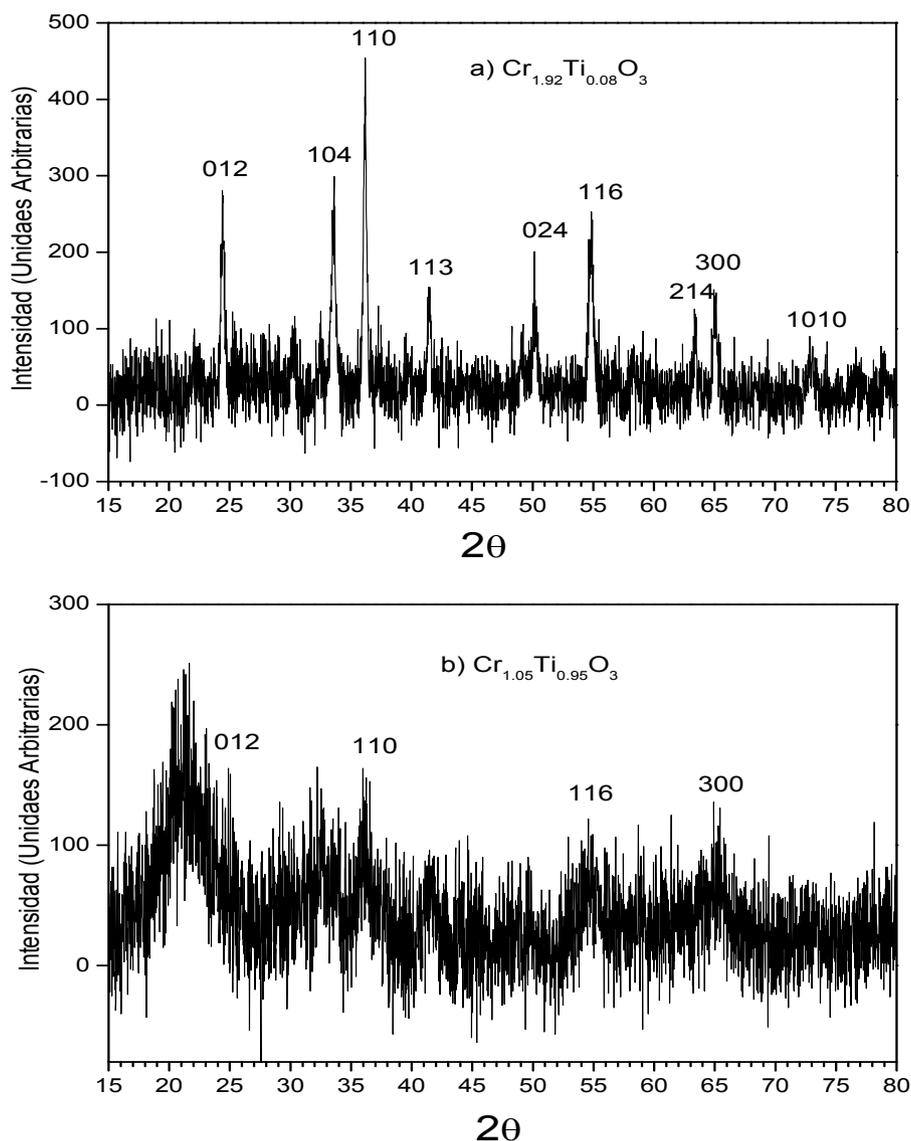


Figura 4.7 Difractogramas de muestras sintetizadas a diferentes temperaturas de
 a) 580°C, b) 650°C respectivamente.

La indexación en las muestras con mejor cristalinidad, mostrada en la Figura 4.8, no deja duda de que se tiene la estructura hexagonal del Cr_2O_3 y su fase α -cromita. No obstante, es evidente que las películas $\text{Cr}_{1.90}\text{Ti}_{0.10}\text{O}_3$ y $\text{Cr}_{1.92}\text{Ti}_{0.08}\text{O}_3$ tienen los picos con mayor intensidad y por tanto una estructura mejor definida, comparada con el resto de las películas. Así, inferimos que existe una temperatura óptima de crecimiento de las películas cristalinas, 580°C. Depósitos a mayores o menores temperaturas generan películas amorfas. Estos resultados están en completo acuerdo con las micrografías por MEB, en donde se observó claramente que las películas depositadas a 580°C mostraban cristales bien definidos.

En la Figura 4.8 se muestra el comparativo por medio de un patrón de la fase Cr_2O_3 utilizando el programa DRXwin 2,2 y que coincide con la carta No-381479 del JCPDS.

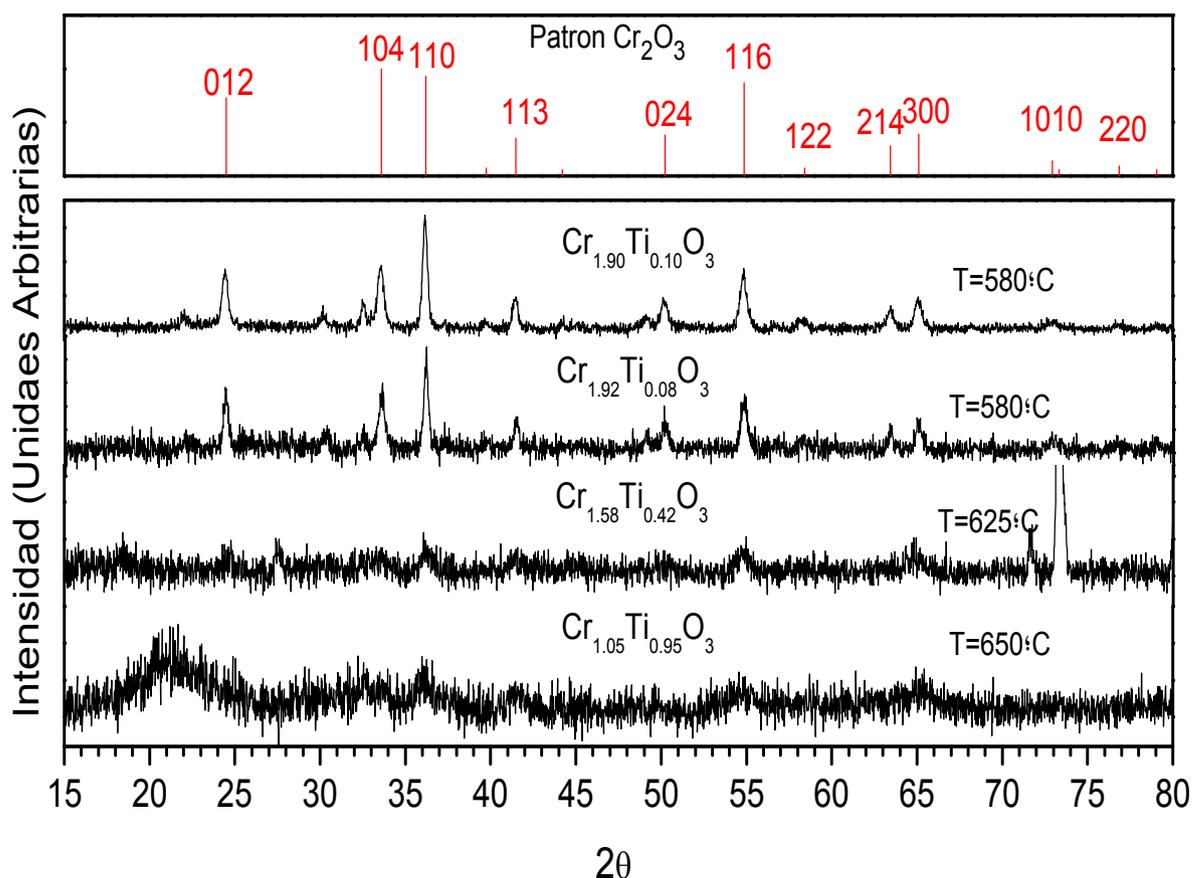


Figura 4.8 Comparativo de difractogramas de las películas sintetizadas a diversas temperaturas con el patrón Cr_2O_3 .

Es importante decir, que a pesar de que en los depósitos a altas temperaturas las películas pierden cristalinidad, como ya se mencionó en los análisis de EDS, éstas son las que muestran un mayor contenido de carbono. El punto es importante porque, como veremos adelante, son el tipo de películas que mejor detectan los gases.

4.3 Crecimiento y composición química de películas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$.

En la Tabla-4.4 se muestra un resumen de las composiciones nominales empleadas en la preparación de la solución precursora utilizada para el crecimiento de las muestras del sistema $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$.

Tabla 4.4 Composición nominal para la solución precursora de $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$.

Muestra	[Solvente] 2-Propanol (ml)	[Cr] (gr)	[Nd-F] (gr)	Acido etanoico (ml)
NdCr03	100	0.6303	0.1412	2.2
NdCr04	100	0.6309	0.2872	2.2
NdCr05	100	0.6314	0.0744	2.2

Las concentraciones de Hexaflúoruro 2,4-pentadionato de Neodimio (III) dihidratado se eligió de acuerdo a las características de conducción de las muestras, dando como resultado que bajas concentraciones de ese compuesto arrojaban películas con buena conductividad eléctrica.

En la Tabla-4.5 se presenta un resumen de los parámetros empleados durante el crecimiento de las películas del sistema $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$.

Tabla 4.5 Parámetros utilizados en el crecimiento de las películas $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$.

Muestra	Temperatura (°C)	Tiempo (min)	Flujo (L/min)	Sistema
NdCr03	580	125	1.454	Horizontal
NdCr04	580	112	1.026	Horizontal
NdCr05	580	118	1.026	Horizontal

En la Tabla-4.6 se muestran los resultados y las características de las películas reportadas en la Tabla-4.5. Lo valores relativos de Nd-F/Cr obtenidos a través de EDS, están normalizados al 100%, sin embargo el contenido de Flúor es un dato significativo, debido a que su evaluación mediante técnicas de EDS fue muy difícil de realizar; aunque a decir verdad, el mismo contenido de Nd es relativamente bajo y probablemente su cuantificación también sea solo demostrativa.

Tabla 4.6 Resultados de los análisis de difracción de Rayos-X y MEB las películas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$.

Muestra	Espesor (nm)	Composición(%mol) [Cr]----[Nd]----[F]	Resistencia	Diámetro de partícula (nm)	Película
NdCr03	797.0	98.37--0.50—0.32	~ 150 kΩ	67	$\text{Cr}_{1.96}\text{Nd}_{0.04}\text{O}_3$
NdCr04	1393.0	96.92--0.56—2.52	~ 94 kΩ	94	$\text{Cr}_{1.93}\text{Nd}_{0.07}\text{O}_3$
NdCr05	796.0	99.63--0.27—0.00	>20 MΩ	78	$\text{Cr}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_3$

El hecho de que la evaluación del Flúor sea difícil de llevar a cabo mediante técnicas de EDS, se debe tanto a la insensibilidad que tiene la técnica misma a elementos ligeros como a la baja concentración de ese elemento en las muestras. Sin embargo, como se observa en la Figura 4.9, la presencia de Neodimio es irrefutable; entonces, dado que el flúor es inyectado a la cámara de crecimiento a través del mismo compuesto químico que el Nd, se esperaría que así como se incorpora éste elemento, también debería incorporarse Flúor aunque probablemente con menor eficiencia. Un fuerte indicativo de la existencia de flúor en nuestras muestras es el valor de la resistencia medida a dos puntas (ver Tabla-4.6). De acuerdo a la valencia más estable del Nd (Nd^{3+}), éste entraría a la red reemplazando al Cr^{3+} , lo cual no modificaría en nada las propiedades de conducción eléctrica de la matriz Cr_2O_3 ; mientras que la incorporación de Flúor (F^-) en sitios del oxígeno sin duda alguna modificará fuertemente el balance de carga bajando los valores de la resistividad, tal y como lo muestran los resultados de la Tabla-4.6. Así que, aunque los valores de EDS estén dentro de la incertidumbre, se puede asumir que si existe flúor en nuestras muestras.

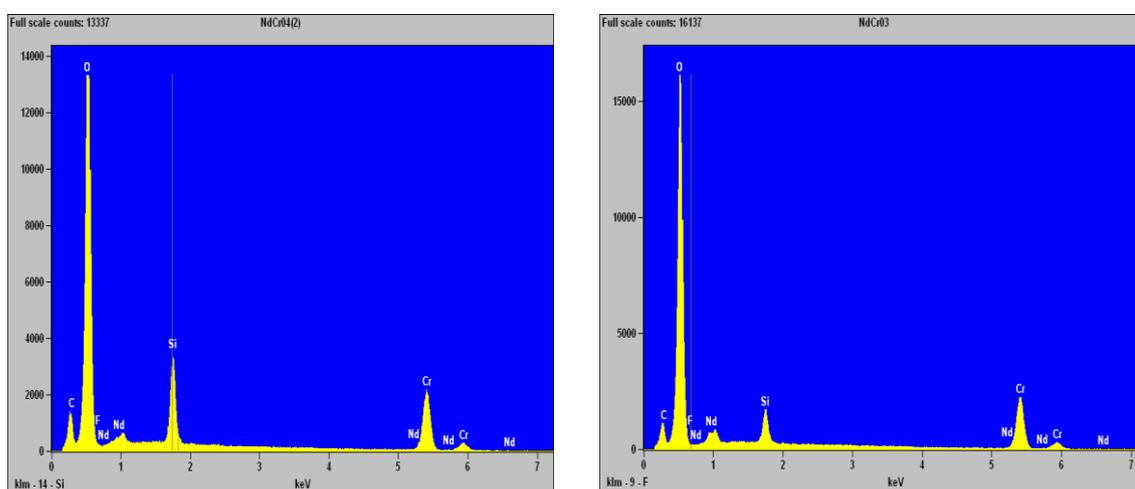


Figura 4.9 Caracterización cualitativa de las películas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$.

4.4 Caracterización Morfológica y estructural de películas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$.

En la Figura 4.10 se muestran los resultados obtenidos mediante MEB para varias muestras de $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$.

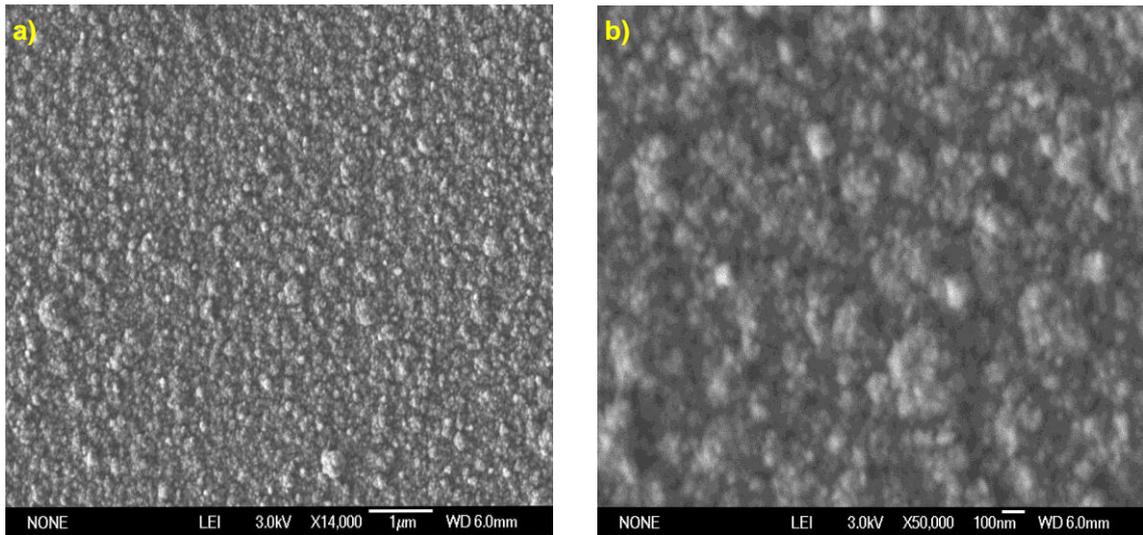


Figura 4.10 Micrografía de la película $\text{Cr}_{1.96}\text{Nd}_{0.04}\text{O}_3$ a) amplificación de 14,000 y b) amplificada a 50,000.

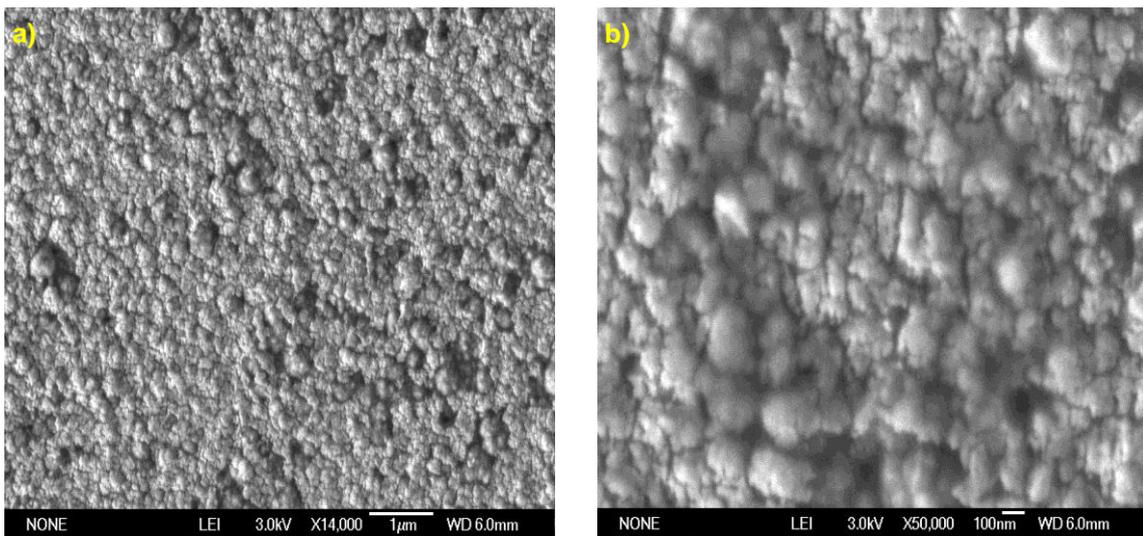


Figura 4.11 Morfología de la película $\text{Cr}_{1.93}\text{Nd}_{0.07}\text{O}_3$. a) amplificación de 14,000 y b) amplificada a 50,000.

Como se puede ver, a diferencia de las películas del sistema $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ depositadas a 580°C , en este caso no se observa una estructura bien definida para ninguna de las muestras, lo que parecería indicar que las muestras son amorfas. La morfología de las películas se presenta como aglomerados “esféricos” del orden de unos 100nm dentro de las cuales se aglutinan otras de menores dimensiones. Este tipo de aglomerados es un fuerte indicativo de que el crecimiento de nuestras películas se da mediante el mecanismo de reacción en fase vapor; en el que los precursores reaccionan antes de llegar al sustrato (ver pág.12). La morfología mostrada por las películas, a primera vista puede dar la impresión de que son de mala calidad, sin embargo, para los objetivos planteados en esta tesis, esto más bien puede representar una ventaja, pues como ya explicamos en la Sección 2.4 del Capítulo II, la detección de gases se lleva a cabo mediante el fenómeno de adsorción, fenómeno que depende directamente de la superficie de la muestra, por lo que superficies rugosas son mejores que superficies planas.

En la Figura 4.13 se observan los difractogramas de las muestras de $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$; y en la Figura 4.14 se muestra la comparación de esos difractogramas con la estructura del Cr_2O_3 que es reportada en la tarjeta No-381479 del JCPDS. Como podemos observar, cualquiera que sea la concentración de Nd en las películas conservan la fase α -cromita y la estructura hexagonal del Cr_2O_3 . Sin embargo, es pertinente observar que estas películas sintetizadas a 580°C tienen una menor cristalinidad que las de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ sintetizadas a la misma temperatura. Esto, sin duda alguna, debe estar asociado a la incorporación de Nd y F en la matriz de Cr_2O_3 . Así por ejemplo, considerando que el Cr^{3+} tiene un radio iónico de 0.69 \AA y el Nd^{3+} tiene uno de 1.08 \AA , es fácil que la red se distorsione tan pronto el Nd reemplace parcialmente al Cr. En la Figura 4.12 se observa la estructura cristalina del Cr_2O_3 y se puede apreciar que es una estructura hexagonal.

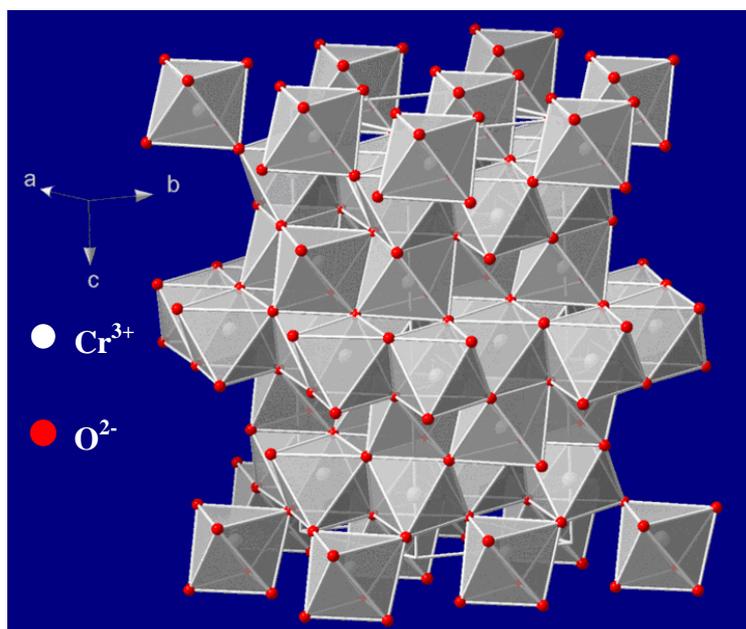


Figura 4.12 Estructura cristalina de Cr_2O_3 .

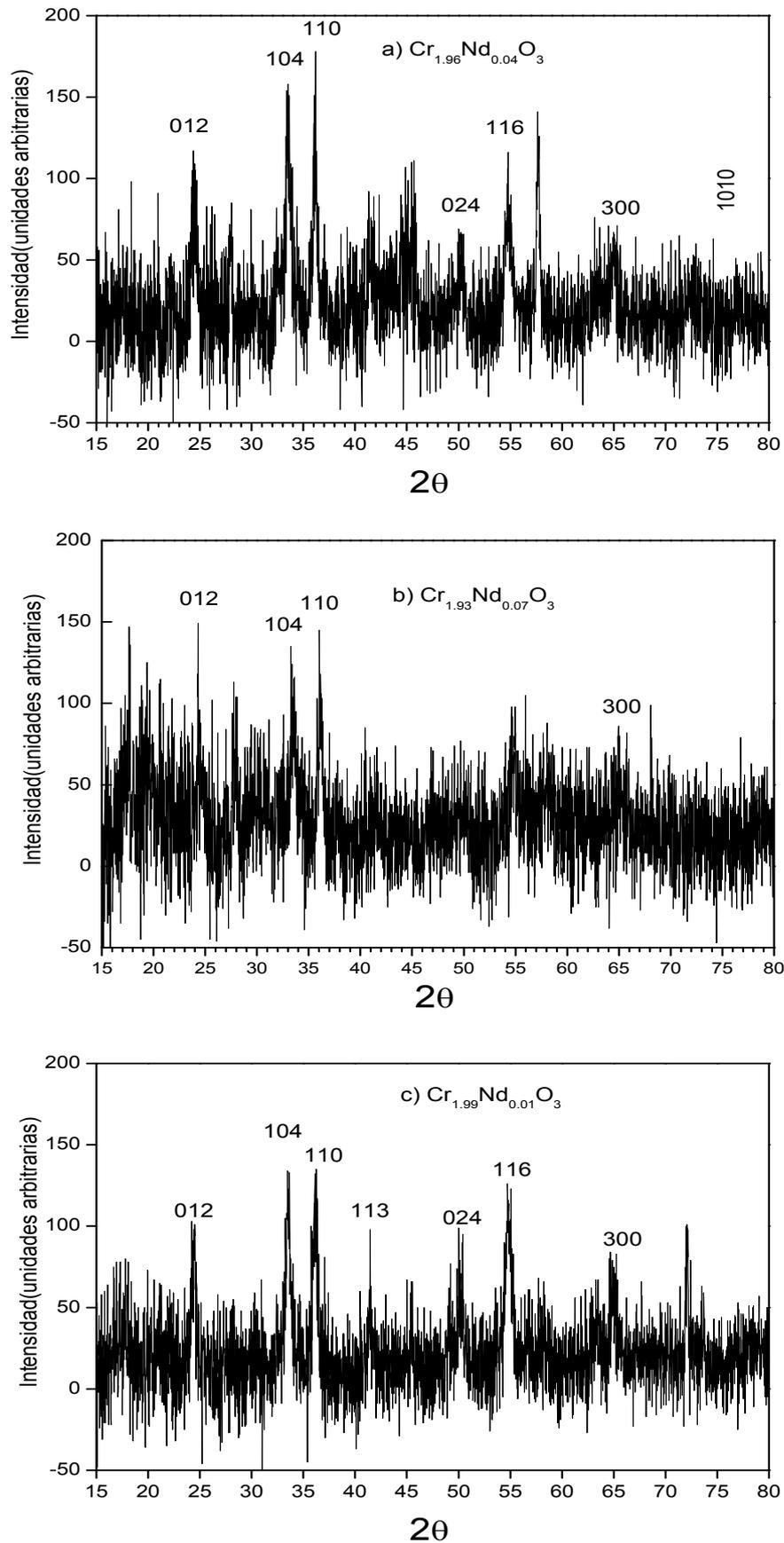


Figura 4.13 Difractogramas de las películas a) $\text{Cr}_{1.96}\text{Nd}_{0.04}\text{O}_3$, b) $\text{Cr}_{1.93}\text{Nd}_{0.07}\text{O}_3$ y c) $\text{Cr}_{1.99}\text{Nd}_{0.01}\text{O}_3$.

En la Figura 4.14 se muestra el comparativo por medio de un patrón de la fase Cr_2O_3 utilizando el programa DRXwin 2,2 y que coincide con la carta No-381479 del JCPDS.

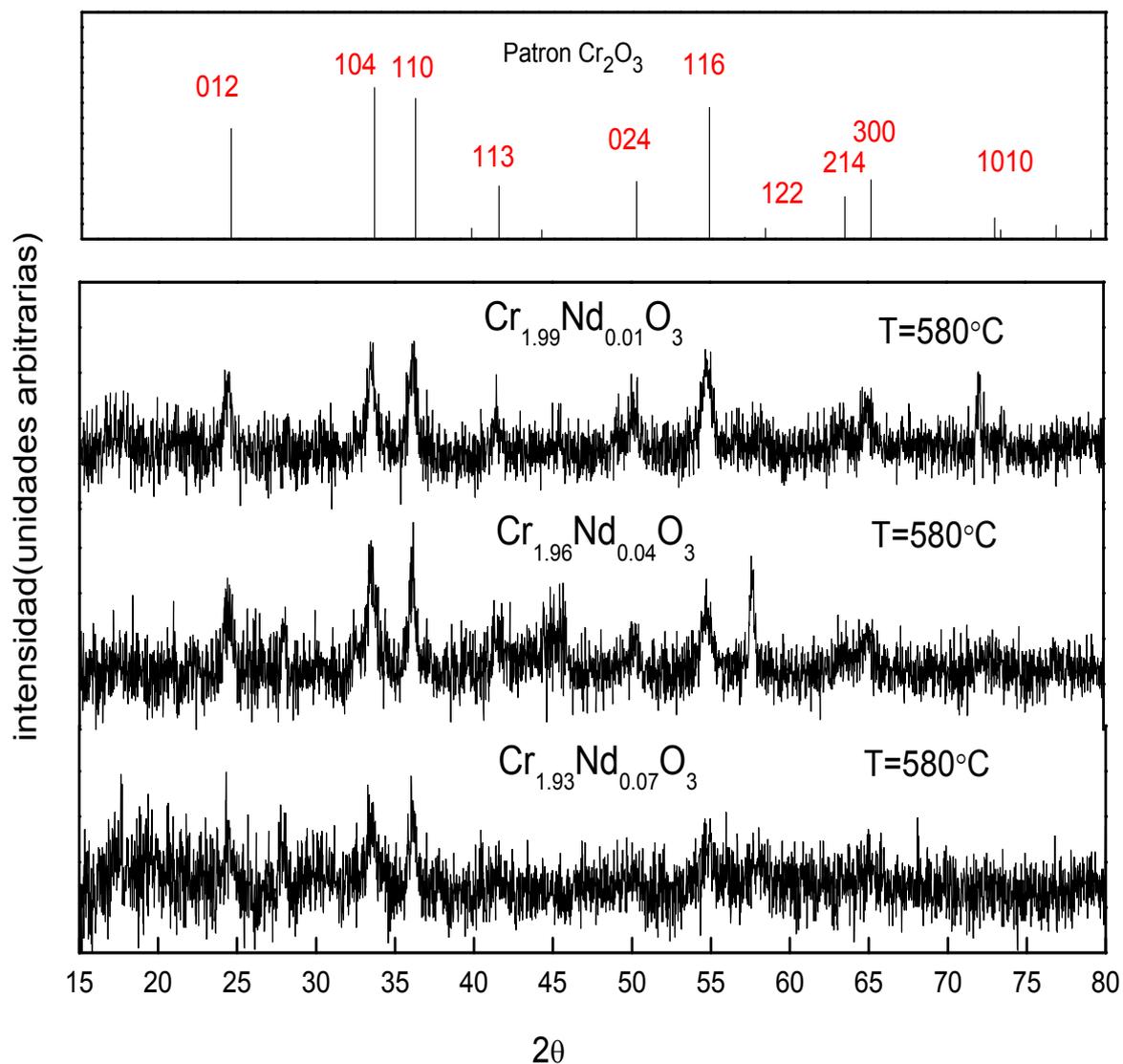


Figura 4.14 Comparativo de los difractogramas de las películas sintetizadas a 580°C con el patrón de óxido de cromo (III).

4.5 Detección de gases tóxicos.

4.5.1 Películas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$.

En la Figura 4.15 se muestran los primeros resultados de la respuesta de algunas películas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ a la presencia o al contacto con el CO, monitoreada a través de los cambios de la resistencia eléctrica. Las mediciones fueron llevadas a cabo con 5 volts a temperaturas bajas aproximadamente 32°C y con un flujo de 0.045 l/min.

Inicialmente, la película $\text{Cr}_{1.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ mostró detección con la singularidad de dar respuesta positiva (incremento de la resistencia como función del tiempo de incidencia del gas) Figura 4.15a. La resistencia sube hasta un máximo, luego desciende súbitamente, indicando una posible saturación. Sin embargo, sí se repite el proceso de inyectar nuevamente un gas inerte para limpiar el ambiente de superficie, y se vuelve a inyectar CO, nuevamente se observa el comportamiento ascendente aunque con menor intensidad en la saturación. Este comportamiento es un claro indicativo de que la película sí detecta al CO. No obstante, si el ciclo se repite varias veces, la capacidad de respuesta va disminuyendo a través de cada ciclo.

Debido a la respuesta descrita en el párrafo anterior, se pensó que una manera de confirmar la reproducibilidad de los resultados sería limpiando térmicamente a la muestra de cualquier rastro de CO, para lo cual se le sometió a un tratamiento térmico a 200°C; después de lo cual se volvió a someter al ciclo estándar del Ar→CO y medición de resistencia. En la Figura 4.15b se muestra el resultado. Como puede observarse, la respuesta es de signo contrario a la primera prueba. Sin embargo, es importante decir que la respuesta de la película a la presencia de CO es evidente, pues cada que este es inyectado a la cámara se observa un cambio claro en la resistencia, cambio que va decayendo conforme se incrementa el número de ciclos. Así que podemos decir que la película muestra una saturación en cada uso. Por lo anterior, puede concluirse que después de cada uso, la película necesita un tratamiento térmico de aproximadamente 200°C pues el CO se tiene que desorber. Sin embargo, debe aclararse que después de cada experimento de limpieza, existen cambios en el valor nominal de la resistencia eléctrica. En este caso particular, la resistencia en el primer uso fue de ~ 400kΩ, misma que después del primer tratamiento de desorción alcanzó un valor de ~1.5MΩ.

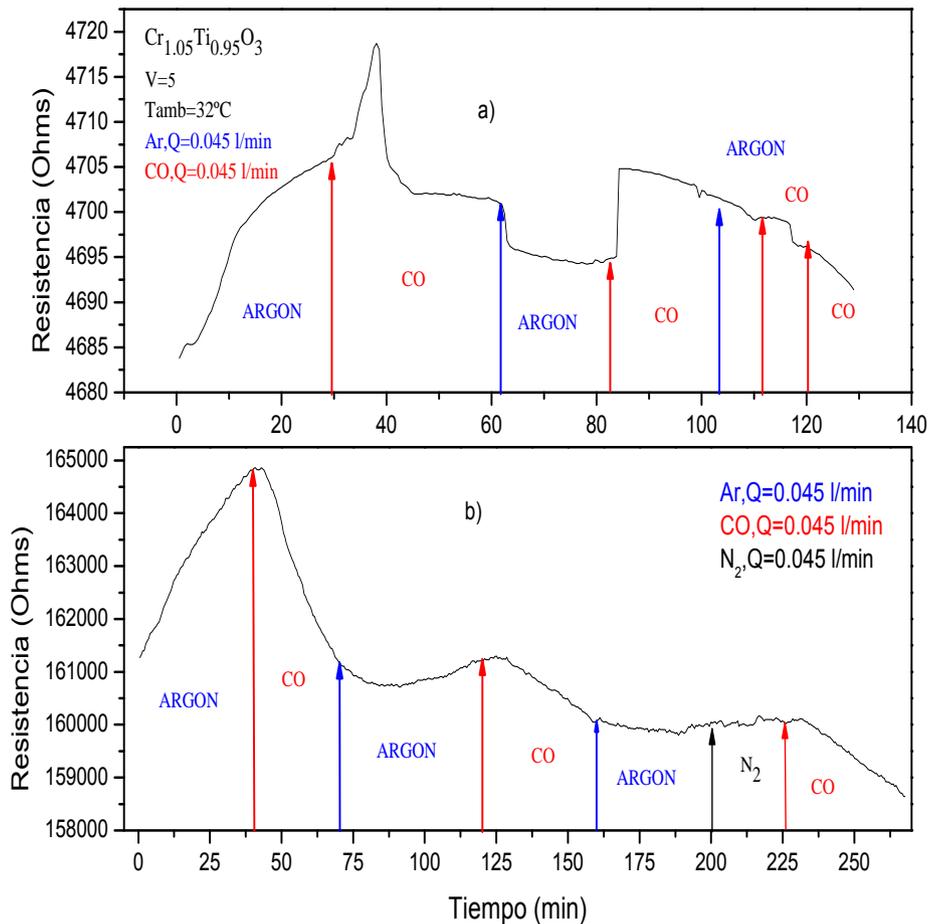


Figura 4.15 Respuesta de la película $\text{Cr}_{1.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ ante CO, en la parte superior 4.15a primer experimento, parte inferior después del tratamiento térmico a 200°C .

Una segunda película ($\text{Cr}_{1.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ 'B') fue expuesta nuevamente a un flujo de CO, Figura 4.16. A diferencia del caso anterior el experimento fue llevado a una temperatura de $\sim 38^\circ\text{C}$ y conservando las condiciones de operación con un voltaje de 5V y un flujo de 0.02 l/min para CO y 0.015 l/min para NH_3 , la detección de este último gas es a temperatura ambiente.

Como se observa en la Figura 4.16a, esta película da respuesta al contacto con CO a una temperatura de $\sim 38^\circ\text{C}$ con cambio en su resistencia de forma ascendente similar al experimento mostrado en la Figura 4.15a de igual manera presenta saturación después exponerla a ciclos $\text{Ar} \rightarrow \text{CO}$. Sin embargo, cuando se emplea como detector de amoníaco el resultado es alentador. Los resultados se muestran en la Figura 4.16b. Como se observa, nuevamente la respuesta en su resistencia es positiva. Se puede observar claramente que existe un cambio de resistencia en un lapso de tiempo de aproximadamente 10 min del ciclo de operación limpieza e inyección de NH_3 .

Así que no existe duda de la buena respuesta al NH_3 ; inmediatamente de la suspensión del flujo del gas toxico la resistencia desciende. La respuesta a los diferentes ciclos de inyección limpieza, son un indicativo de que la película detecta al gas independientemente de los ciclo anteriores. Adicionalmente, la presencia prolongada de NH_3 , se traduce en una saturación de la muestra (saturación que no es alcanzada en nuestros intervalos de experimentación de 10 min por ciclo). Así que la presencia del gas contaminante durante un periodo prolongado, también puede ser detectada. Sin embargo, de acuerdo a los resultados experimentales mostrados en la Figura 4.16b, puede pensarse que la capacidad de la película para adoptar su resistencia inicial va presentando mayor dificultad conforme su uso; no obstante esto no es una conclusión directa pues dicho comportamiento puede deberse a que durante nuestra extracción o limpieza de la cámara de detección, no se llegó a una evacuación completa, en cuyo caso, puede decirse que la película aún detecta trazas residuales del NH_3 que producen un cambio en su superficie y ésta continua su función en la detección de NH_3 .

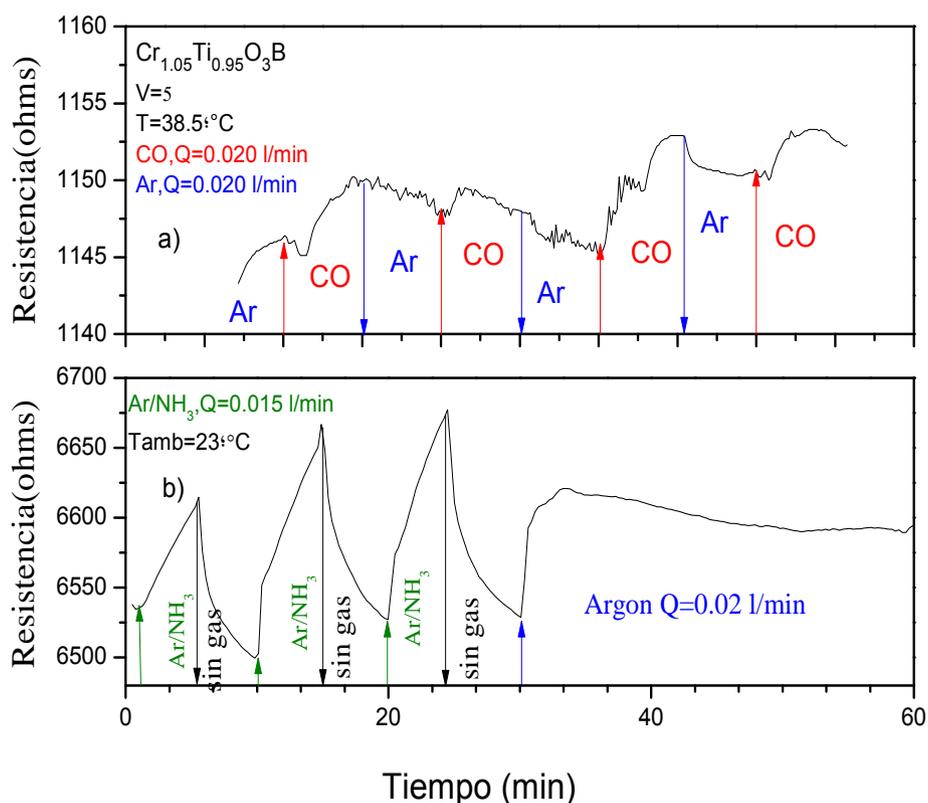


Figura 4.16 Respuesta de la película $\text{Cr}_{1.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3\text{B}$ ante el flujo de CO y NH_3 , parte superior Figura 4.16a operando a $\sim 38^\circ\text{C}$ en la detección de CO, parte inferior Figura 4.16b operando a temperatura ambiente en la detección de NH_3 .

En la Figuras 4.17, 4.18 y 4.19 se muestran los resultados para otro conjunto de muestras como detectoras de NH_3 y CO ($\text{Cr}_{1.82}\text{Ti}_{0.18}\text{O}_3$, $\text{Cr}_{0.66}\text{Ti}_{1.34}\text{O}_3$ y $\text{Cr}_{1.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$). Los experimentos fueron llevados a cabo bajo condiciones similares a las muestras anteriores (ver los datos en las figuras para cada muestra).

En el caso de la película $\text{Cr}_{1.82}\text{Ti}_{0.18}\text{O}_3$ como detectora de NH_3 , se observa un comportamiento aceptable después de 10 minutos de estabilidad cuando son sometidas a flujos de gases inertes; y tan pronto se le inyecta NH_3 , se observa un cambio en su resistencia inicial. Sin embargo, a diferencia de la muestra $\text{Cr}_{1.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ 'B, en este caso la respuesta es negativa. Adicionalmente, se puede notar que al interrumpir el flujo de NH_3 su resistencia tiende a llegar a su nivel inicial sólo en el primer ciclo; para ciclos posteriores, el cambio en la resistencia en cuanto a la detección de NH_3 , adopta una tendencia creciente tanto en el mínimo de su valor (máximo de detección) como en su máximo (determinado por una atmósfera limpia). Al comparar esta muestra con la $\text{Cr}_{1.05}\text{Ti}_{0.95}\text{O}_3$ se observa de manera definitiva que en este caso se presenta una saturación clara en ciclos de tan sólo 5 min, lo que indica que esta película tiene una velocidad de detección más rápida.

Como se observa en la Figura 4.17b, la película $\text{Cr}_{1.82}\text{Ti}_{0.18}\text{O}_3$ no detecta CO , todo cuanto se observa, al operar a 40V, es una inestabilidad debida a la alta resistividad que presentan estas películas, las cuales no cuentan con la incorporación de Carbono. Aclarando que la inestabilidad se presenta por un efectos capacitivos inherentes en mediciones eléctricas de muestras altamente resistivas.

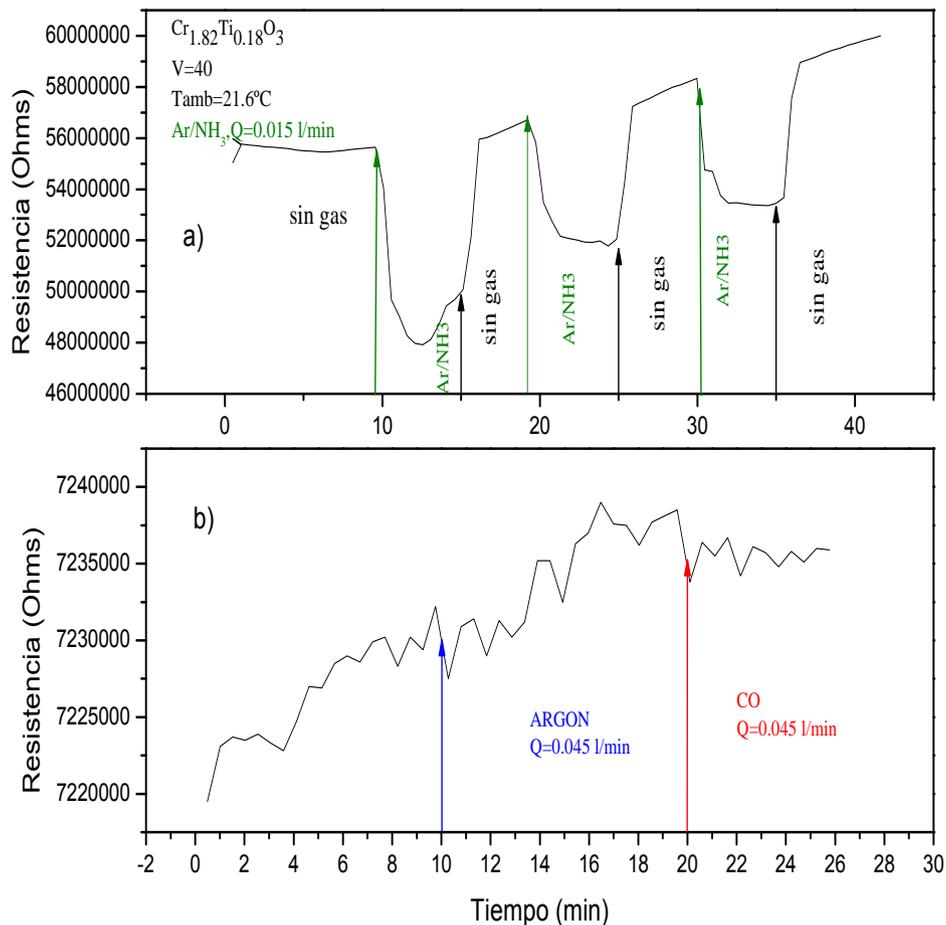


Figura 4.17 Respuesta de la película $\text{Cr}_{1.82}\text{Ti}_{0.18}\text{O}_3$ a) presencia de NH_3 b) presencia de CO .

La película $\text{Cr}_{0.66}\text{Ti}_{1.34}\text{O}_3$ nuevamente es una muestra que no contiene dopantes de carbono. Se observa que como en el caso anterior no muestra respuesta ante la presencia de CO; pero si presenta cambios a la presencia de vapores de amoníaco. Sin embargo claramente en esta película se observa una velocidad de respuesta menor. Adicionalmente, es importante observar que esta película tiene una resistencia del orden de $10^{10} \Omega$ mientras que la $\text{Cr}_{1.82}\text{Ti}_{0.18}\text{O}_3$ su resistencia es del orden de $10^6 \Omega$.

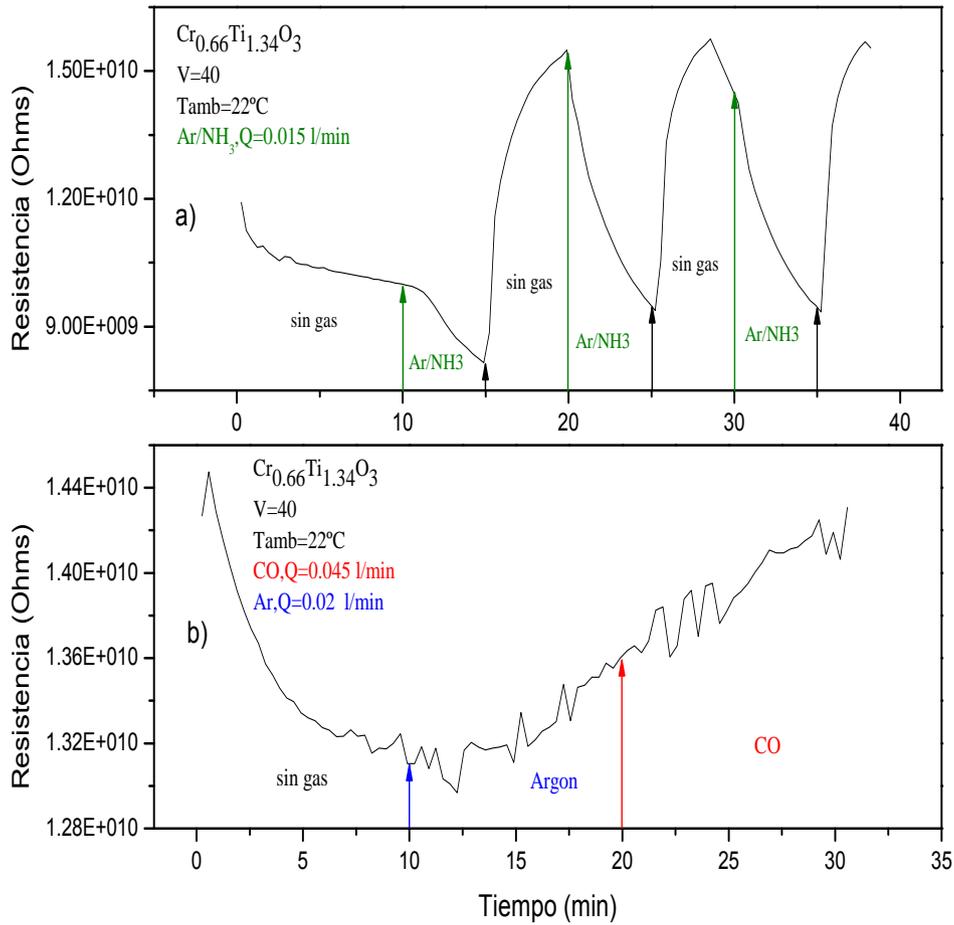


Figura 4.18 Respuesta de la película $\text{Cr}_{0.66}\text{Ti}_{1.34}\text{O}_3$ a) presencia de NH_3 b) presencia de CO.

Finalmente, considerando la película $\text{Cr}_{1.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$ se observa que no muestra cambio alguno ante la interacción con CO, a pesar de ser una muestra con un contenido aceptable de carbono (ver Figura 4.19). La respuesta es inherente a una alta resistividad comportándose de manera similar ante la presencia de Ar y CO, es decir, que no muestra selectividad entre un gas toxico y un inerte. Sin embargo como en los casos anteriores al inyectar amoniaco presenta una respuesta clara y contundente.

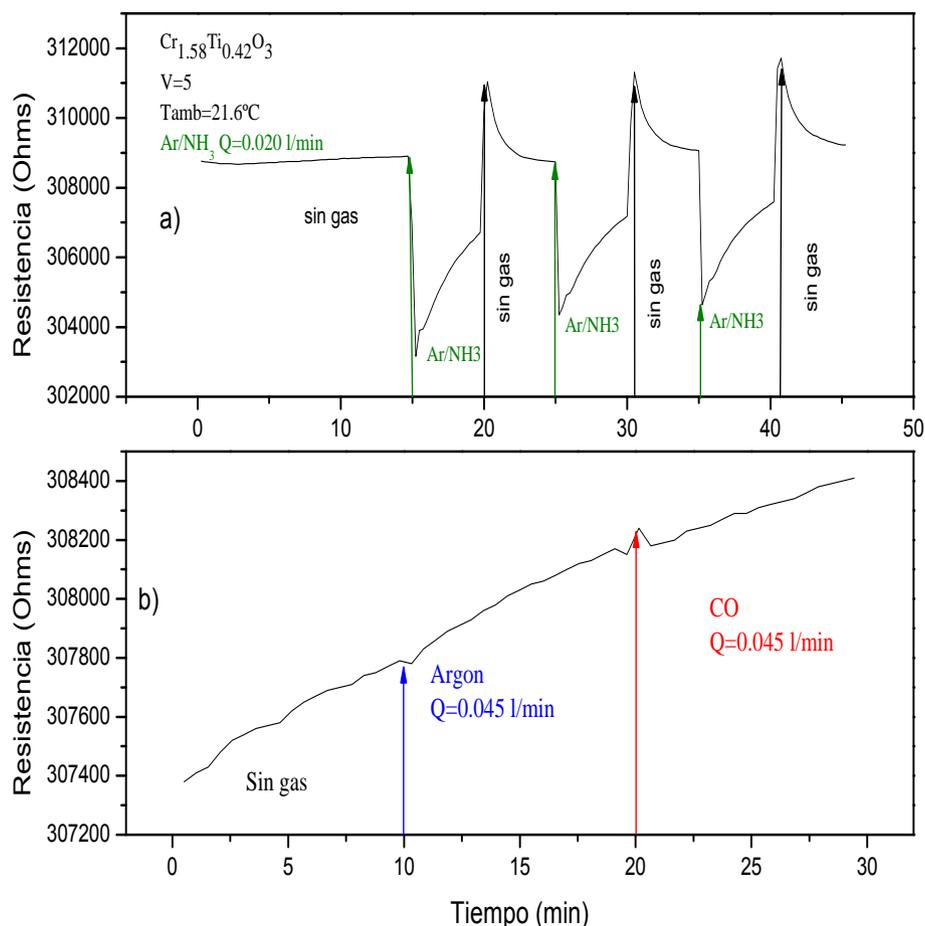


Figura 4.19 Respuesta de la película $\text{Cr}_{1.58}\text{Ti}_{0.42}\text{O}_3$ a) presencia de NH_3 b) presencia de CO.

Terminamos esta discusión notando nuevamente que los experimentos fueron llevados a cabo a temperatura ambiente para NH_3 y temperaturas aproximadas de $32-39^\circ\text{C}$ para CO. Este hecho marca una diferencia substancial respecto a la gran mayoría de los materiales a base de óxidos metálicos de cromo y titanio [1,2,3,4], pues la mayoría de estos operan a altas temperaturas.

4.5.2 Películas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$.

De las películas a base de Cr_2O_3 con dopantes de Neodimio-Flúor ninguna mostró respuesta ante la presencia de CO a temperatura ambiente. Sin embargo se observa que cuando se encuentra operando a $\sim 40^\circ\text{C}$, la resistencia de la película incrementa al contacto con el CO; sin embargo la película muestra una saturación y sólo vuelve a detectar cuando el flujo del gas contaminante se incrementa (Figura 4.20b). Además muestran una buena respuesta al contacto con el amoníaco (NH_3). Entre las diferencias que se pueden encontrar con relación a las películas $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ se encuentra su bajo voltaje de operación (5volts) similar al de las películas impurificadas con carbono ($\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3:\text{C}$). En la Figura 4.21a se observa la respuesta de la película $\text{Cr}_{1.96}\text{Nd}_{0.04}\text{O}_3$ cuando se encuentra libre de gases contaminantes durante un lapso de 20 minutos, y que posteriormente se le inyecta amoníaco. El cambio en su resistencia es sobresaliente. Este experimento se reproduce en intervalos de dos minutos se puede observar un cambio significativo e inconfundible, lo que es un indicio de la rapidez de respuesta (ver Figura 4.21b).

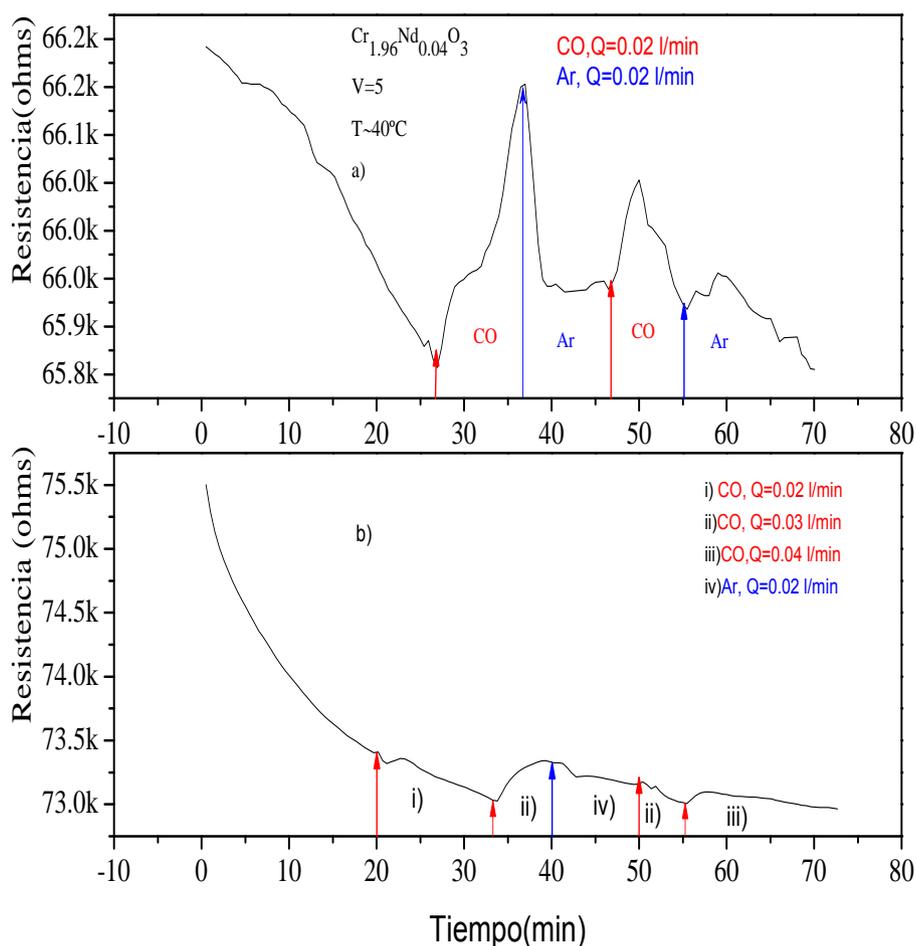


Figura 4.20 Respuesta de la película $\text{Cr}_{1.96}\text{Nd}_{0.04}\text{O}_3$ ante la presencia de CO.

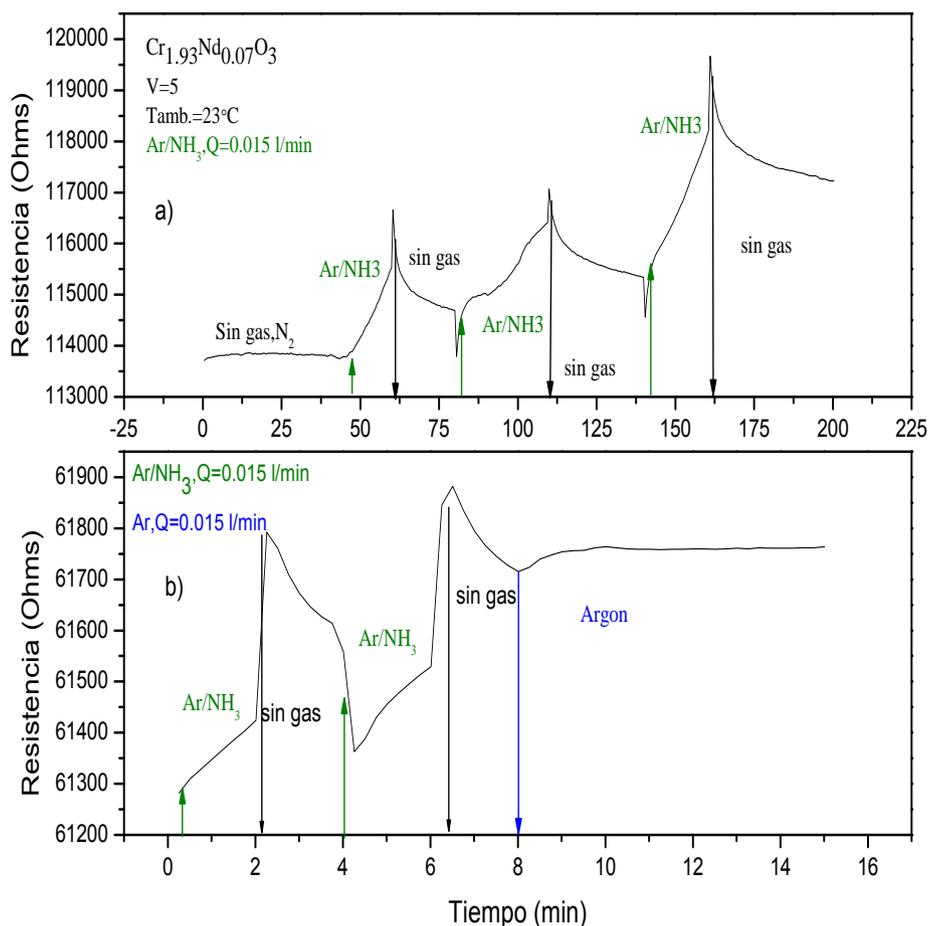


Figura 4.22 Respuesta de la película $\text{Cr}_{1.93}\text{Nd}_{0.07}\text{O}_3$ al contacto con el NH_3 .

4.6 Referencias

- [1] V. Jayaraman, K.I. Gnanasekar, E.Prabhu, T. Gnanasekaran, G.Periaswami, Sens. Actuators,B, 1999, 55, 175.
- [2] G. Tournier, C. Pijolat, Selective filter for SnO_2 -based gas sensor: application to hydrogen trace detection, Sensors and Actuators B, 106 (2005) pp. 553-562.
- [3] D.L.West, F.C.Montgomery, T.R.Armstrong, Use of $\text{La}_{0.85}\text{Sr}_{0.15}\text{CrO}_3$ in high-temperature NO_x sensing elements, Sensors and Actuators B, 106 (2005) pp.758-765.
- [4]Dirk Niemeyer, David E. Williams, Peter Smith, Keith F. E. Pratt, Ben Slater, C. Richard A. Catlow and A. Marsahl Stoneham, Experimental and computational study of the gas sensor behavior and surface chemistry of the solid solution $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3(x \leq 0.5)$, J. Mater. Chem., 2002,12, pp.667-675.

CONCLUSIONES.

Se lograron sintetizar películas delgadas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ mediante la técnica de AA-CVD. Se modificaron las condiciones de crecimiento para sintetizar películas de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3:\text{C}$. Para la síntesis de estos últimos materiales resultan fundamentales las condiciones de operación, siendo la temperatura de crecimiento y el volumen de ácido etanoico fundamentales en la concentración de carbono para estas muestras. Dicha concentración en estas películas encuentra ventajas notorias en la detección de CO y NH_3 ; y sus características particulares son las siguientes:

1. Las películas sintetizadas a 650°C tienen un menor grado de cristalinidad, mientras que las sintetizadas a 580°C muestran mayor cristalinidad en ambas síntesis y se conserva la estructura hexagonal y la fase α -cromita.
2. Las películas sintetizadas a 650°C presentan alto contenido de carbono en la matriz Cr_2O_3 , debido a este contenido el valor nominal de la resistencia en estas películas baja drásticamente obteniendo valores de $\sim 400\text{k}\Omega$.
3. Los procesos de detección para estas muestras está determinada por la morfología de las películas, ya que como se observó en la caracterización de la superficie de las películas, la menor cristalinidad presentada en las muestras sintetizadas a 650°C , comparadas con las películas sintetizadas a 580°C resulta claro que las primeras proporcionan mejores resultados.
4. En relación a la detección de gases, las películas cuyo contenido carbono es mayor, y con un contenido aproximadamente 50%mol de Ti, operan con voltajes bajos (5V), mientras que las que no tienen carbono operan con voltajes altos (40V).
5. Las películas que presentan mayor contenido de C pueden operar a temperaturas bajas $\sim 32\text{-}38^\circ\text{C}$, siendo esto una de sus principales ventajas, en cuanto a la detección de CO, sin embargo presentan saturación, lo cual es corregido con un tratamiento térmico de 200°C .
6. En cuanto a la detección de amoníaco las películas a base de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3:\text{C}$ siguen presentando respuesta ante dicho gas a temperatura ambiente independientemente de la temperatura a la que hayan sido sintetizadas, aunque la diferencia entre estas es la velocidad de detección, siendo mayor en las muestras con menor contenido de carbono. No obstante, de igual manera, en la detección de NH_3 presentan una saturación en tiempos prolongados aunque comparado con el CO estos tiempos son mucho mayores.

En cuanto al sistema de $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$, se hace notar que aun manteniendo constante la temperatura de depósito a 580°C , los resultados son satisfactorios, estas películas no muestran buena cristalinidad (en contraste con las muestras a base de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$ sintetizadas a 580°C). No obstante tienen un funcionamiento destacado como detectores de gases tóxicos. Entre sus características más sobresalientes se encuentran las siguientes:

1. Las películas sintetizadas a 580°C y posteriormente analizadas mediante MEB para su caracterización morfológica no presentan una estructura bien definida; esto es, la morfología está presente por aglomerados “esféricos”.
2. En cuanto a su composición química por medio de EDS se presentan elementos como Nd y F en cantidades pequeñas.
3. En la caracterización estructural por DRX muestra que se sigue conservando la fase α -cromita del Cr_2O_3 aunque con las modificaciones antes mencionadas y que indudablemente se dan al incorporar Nd y F.
4. El principal indicativo de la incorporación de los dos elementos ya mencionados es la modificación de sus propiedades eléctricas. Considerando que, de acuerdo a la valencia más estable del Nd (Nd^{3+}), éste entraría a la red reemplazando al Cr^{3+} , lo cual no modificaría en nada las propiedades de conducción eléctrica de la matriz Cr_2O_3 ; mientras que la incorporación de Flúor (F^{-1}) en sitios del oxígeno sin duda alguna modificara fuertemente el balance de carga bajando los valores de la resistencia a ordenes de $\sim 100\text{k}\Omega$.
5. La exposición de la muestra en presencia del NH_3 proporciona cambios en la resistencia eléctrica de manera significativa; además aquí se encuentran dos grandes ventajas en cuanto a detección: se trabaja a temperatura ambiente, y el voltaje de operación es muy bajo $\sim 5\text{V}$.
6. La película con un contenido $\sim 0.5\%\text{mol}$ Nd y $\sim 0.321\%\text{mol}$ F no presentan una saturación con el tiempo en la detección de amoníaco, esto es, tiene una vida útil más extensa comparada con las películas a base de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3:\text{C}$.
7. La película con contenido de Nd-F, a diferencia de las películas con titanio carbono muestra una saturación en mayor tiempo ante la presencia de CO. Además que estas muestras detectan a temperatura baja ($\sim 40^\circ\text{C}$).
8. Este detector cumple con las características imprescindibles como son sensibilidad, selectividad, un tiempo de respuesta aceptable en cuanto la detección de NH_3 , es reproducible y estable. Tomando en cuenta los puntos anteriores se infiere que se tiene un material nuevo que pueda ser empleado en la detección de NH_3 .

SUGERENCIAS PARA TRABAJOS A FUTURO.

Las investigaciones realizadas en el presente trabajo se han centrado en los siguientes puntos: síntesis de películas delgadas a base de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3$, $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3:\text{C}$ y $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$ como sensores de dos tipos de gases en particular (NH_3, CO), un vez establecidas las bases para las síntesis de estos se sugieren las siguientes líneas de trabajo:

- Determinar el comportamiento de las muestras de $\text{Cr}_{2-x}\text{Ti}_x\text{O}_3:\text{C}$ y $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$ al interactuar con otros gases como ($\text{NO}_x, \text{CO}_2, \text{SO}_x$) estableciendo la selectividad ante estos, considerando las condiciones de trabajo a temperatura ambiente.
- En cuanto a la síntesis de películas a base de $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3:\text{F}$ se sugiere llevar a cabo la síntesis de la forma $\text{Cr}_{2-x}\text{Nd}_x\text{O}_3$ y observar si la ausencia de F contribuye de manera diferente en la detección de gases y así comparar con los resultados ya obtenidos.
- Explorar el rango de temperatura óptima para desorber el CO de las películas sin afectar las características particulares de estas, características que afectan incrementando el valor nominal de la resistencia y el comportamiento en la detección.

ANEXO A.

Glosario.

Adsorción. Proceso en el cual una capa de átomos o moléculas de una sustancia se forma en la superficie de un sólido o líquido. Todas las superficies sólidas forman capas de gas de la atmósfera circundante. La capa adsorbida puede sostenerse por enlaces químicos (*quimisorción*) o por fuerzas débiles de van der Waals (*fisisorción*).

Adsorbato. Gas o vapor adsorbido

Adsorbente. Superficie sólida donde se deposita la película delgada.

Crecimiento. Segunda etapa en una reacción, en general en una transformación de fase, en la que se incrementa el tamaño de los núcleos. La reacción (o transformación) es completa si el crecimiento de estas nuevas partículas llega hasta alcanzar el equilibrio.

Concentración. La concentración de una solución expresa la cantidad de soluto químicamente puro (Q.P.) y anhidro, disuelto en determinado volumen de solución

Desorción. Proceso por el cual se liberan átomos o moléculas de la superficie de un sólido.

Difracción de Rayos-X. Dispersión o interferencia constructiva de fotones de Rayos-X debido a la estructura cristalina de un material, es una técnica que consiste en hacer pasar un haz de Rayos-X a través de un cristal de la sustancia sujeta a estudio. El haz se bifurca en varias direcciones debido a la simetría de la agrupación de átomos y por difracción da a lugar a un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal.

Difractograma de Rayos-X. Espectro resultante de la difracción de Rayos-X al incidir sobre un material.

Difusión. Movimiento de un gas, líquido o sólido, como resultado del movimiento aleatorio térmico de sus partículas (átomos o moléculas).

Disociación. Desintegración de una molécula en dos moléculas, átomos, radicales o iones.

Estructura cristalina. Átomos que se agrupan en el espacio en arreglos regulares, ordenados, repetitivos y periódicos.

Estructura amorfa. Átomos que se encuentran desordenados en el espacio.

Fase cristalina. Fase sólida en la que las unidades componentes se empaquetan en una disposición regular. Las estructuras se determinan mediante cristalografía de rayos X.

Grano. Cristal individual en un material policristalino.

Los materiales cerámicos. Son sólidos inorgánicos que generalmente tienen una estabilidad térmica elevada y se forman por enlaces de redes tridimensionales los enlaces de los materiales cerámicos pueden ser covalentes o iónicos. Y los materiales pueden ser cristalinos o amorfos.

Nucleación. Etapa inicial en una reacción, en general en una transformación de fase, que se detecta por la formación de partículas pequeñas (núcleos) de una nueva fase capaz de crecer.

Película delgada. En estado sólido, una película delgada se refiere a espesores que van de 5nm hasta 300 μ m.

Precursor. Compuesto monofásico que se utiliza como material de partida para la síntesis de productos y que contiene las especies químicas en las proporciones necesarias.

Reacción en estado sólido. Son reacciones en las que al menos interviene un sólido. Es decir pueden ser reacciones sólido-sólido, sólido-líquido o sólido-gas.

Sensor. Dispositivo que está diseñado para detectar acciones o estímulos externos y responder en consecuencia.

Semiconductor. Es un elemento material cuya conductividad eléctrica puede considerarse situada entre las de un aislante y la de un conductor, considerados en orden creciente.

Soluto. La sustancia minoritaria en una disolución o en general la sustancia de interés. Lo más habitual es que se trate de un sólido que es contenido en una solución líquida.

Solución. Sistema líquido de una o más especies íntimamente dispersas entre sí a nivel molecular. El sistema es totalmente homogéneo.

Solvente. Líquido capaz de disolver otros materiales (sólidos, líquidos o gases) para formar una solución. Generalmente el solvente es el componente principal de la solución.

Substrato. Material de soporte sobre el cual se deposita la película.

Tamaño de grano. Diámetro medio de grano determinado en una sección al azar.

ANEXO B.

Lista de acrónimos.

AACVD. Depósito por vapores químicos asistido por aerosol.

APCVD. Deposición de vapor química a presión atmosférica.

CVD. Depósito por vapores químicos.

EDS. Espectroscopia de dispersión de energía.

JCPDS. Comité mixto sobre las normas de difracción de polvo.

EPMA. Micro-analizador electrónico de prueba

MEB. Microscopio electrónico de barrido.

MBE. Depósito por haces moleculares.

MOCVD. Depósito de vapores químicos partiendo de compuestos organometálicos.

PECVD. Depósito de Plasma de vapores químicos.