



**UNIVERSIDAD MICHOACANA DE
SAN NICOLAS DE HIDALGO**



**FACULTAD DE INGENIERIA QUIMICA
DIVISION DE ESTUDIOS DE POSGRADO**

**Evaluación de las propiedades de transporte de
óxidos mixtos $\text{Ce}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ con aplicación a
sensores de gases**

TESIS

Que presenta:

IQ. LIDIA CHAVEZ CHAVEZ

Como requisito parcial para obtener el grado de:

MAESTRO EN CIENCIAS EN INGENIERÍA QUÍMICA

ASESOR: DR. J. RICARDO RANGEL SEGURA

Morelia, Michoacán.

Agosto 2010

RESUMEN

Evaluación de las propiedades de transporte de óxidos mixtos $\text{Ce}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ con aplicación a sensores de gases.

Por

IQ. Lidia Chávez Chávez

Agosto del 2010

Maestro en Ciencias en Ingeniería Química

Dirigida por: Dr. J. Ricardo Rangel Segura

Co-Dirigida por: Dr. Eduardo G. Pérez Tijerina.

El presente trabajo de investigación, expone los resultados provenientes de la síntesis y caracterización realizada en soluciones sólidas y películas delgadas de óxido de cerio impurificado al 5% atómico con Indio o Rutenio, con el propósito de obtener nuevos materiales semiconductores con características sensoriales, además de proporcionar al óxido de cerio mejores propiedades de transporte y por la inclusión de estos elementos formando las soluciones sólidas $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ o $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$.

Como primera etapa, se sintetizaron soluciones sólidas, por medio de la ruta sol-gel, empleando acetatos como materiales precursores. Los sistemas impurificados se sintetizaron a temperaturas de 550°C y se caracterizaron por medio de XRD y SEM. Se realizó un análisis sensorial utilizando una estación de gases automatizada, empleando como variables; concentración del gas a prueba y temperatura de operación. Los

intervalos de concentración fueron de 1-10 ppm para el gas NO_2 y 50-1000 ppm para el gas CO con temperaturas de 200 hasta 450 ° C para ambos casos. Como variable de respuesta se obtuvo el cambio de resistencia eléctrica del material sensor y a partir de los resultados se determinaron factores como sensibilidad y tiempo de respuesta. Exhibiendo que para el gas NO_2 la sensibilidad presentó el siguiente orden; $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2 > \text{CeO}_2$ y para el gas CO el comportamiento de los tres sistemas fueron $\text{CeO}_2 > \text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$. Los tres sistemas presentaron características sensoriales, los cuales de acuerdo a los resultados se pueden trabajar a temperatura inferiores a 400°C y con gases con puntos de volatilidad bajos.

Como segunda parte, a partir de las soluciones sólidas, se prepararon pastillas “blancos” de los sistemas impurificados, por el método cerámico convencional, las cuales se utilizaron, para preparar películas delgadas por medio de la técnica de erosión iónica “Sputtering”, empleando como sustrato silicio con orientación (111). Los parámetros de crecimiento utilizados fueron: temperatura y tiempo de depósito. Los parámetros fijos; la distancia del blanco- sustrato, presión de vacío, potencia y presión de trabajo. Las películas delgadas obtenidas, se caracterizaron por medio de XRD, AFM, SEM, EDS, y perfilometría. Obteniendo de cada estudio, sus propiedades superficiales, así como la rugosidad, tamaño de cristal, cristalinidad, composición química. Se lograron estructuras nanocristalinas homogéneas unimodales, con una rugosidad superficial para el CeO_2 menor a 4.04 nm, para el Ce-Ru menor a 3.12 nm y para el Ce-In menor a 45.8 nm. El tamaño de cristal para los sistemas impurificados fueron menores a 15 nm, mientras que para el CeO_2 menor a 20 nm. Posteriormente se realizó un estudio de movilidad electrónica, concentración en el volumen del material y cambios de resistividad eléctrica aplicando una intensidad de corriente de 1nA y 1Am a temperatura ambiente por el método de Van der Pauw. Los resultados manifestaron que las películas delgadas de los dos sistemas impurificados presentaron una mayor concentración de portadores, en particular el Ce-In presenta la concentración mayor de $6.57 \times 10^{15}/\text{cm}^3$ y la movilidad electrónica es superior a la del óxido de cerio. El orden que presenta los cambios de resistividad eléctrica en las películas delgadas son; 1.101×10^{10} CeO_2 , 639.7 Ce-Ru y 675.8 Ce-In (Ω/cm), los impurificantes presentaron menor resistividad eléctrica.

Por lo anterior las películas delgadas preparadas a partir de las soluciones sólidas propuestas presentan un gran potencial para la utilización como sensores de gases, debido a que el óxido de cerio presenta un comportamiento redox. Además estas propiedades del CeO_2 mejoran debido a la inclusión de Ru o In, ya que aportan propiedades electrónicas para mejorar las del óxido de cerio. Siendo estos sistemas reportados por primera vez como sensores de gases.

ABSTRACT

Evaluation of transport properties of $\text{Ce}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$ mixed oxides with application to gas sensors

By

IQ. Lidia Chávez Chávez

August 2010

Master in Sciences in Chemical Engineering

Advisor: Dr. J. Ricardo Rangel Segura

Co-Advisor: Dr. Eduardo G. Perez Tijerina.

The current work, exhibit the results from the synthesis and characterization of CeO_2 and $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ or $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ having the structure of solid solutions and also as thin films; with the propose of obtaining new semiconducting materials with sensorial characteristics.

As a first step, solid solutions were synthesized, by means of the sol-gel route, using acetate as precursor materials. Doped systems were synthesized at temperatures of 550°C and were characterized by XRD and SEM. Sensibility analysis was performed using an automate gas station, using as variables gas concentration and temperature. The concentration range was 1-10 ppm for NO_2 gas and 50-1000 ppm for CO gas at temperatures of $200\text{--}450^\circ\text{C}$ for both cases. As response variable was measured the change in electrical resistance and from the results, factors such as sensitivity and response time were determined. The results demonstrate that for NO_2 gas the sensitivity was $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2 > \text{CeO}_2$ while for the CO gas the behavior was $\text{CeO}_2 > \text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2 > \text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$. The three systems shows sensibility characteristics that allow us to assert that they can be employed at temperatures under 400°C .

The second part of the present work was addressed to fabricate thin films by means of the RF-Sputtering technique by using ceramic targets of CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ which were produced by the sol-gel process described above and afterwards sputtered over one silicon substrate (111). The parameters considered were temperature and deposition time. The fixed parameters for growing were the distance target – substrate, chamber pressure, power and work pressure. The obtained thin films were characterized by means of XRD, AFM, SEM, EDS and perfilometry measurements.

Obtained data from every of these techniques consider surface roughness, crystal size, crystalline appearance and chemical composition. The results show uni-modal homogenous nano-crystalline materials, with surface roughness for CeO_2 smaller 4.04 nm, for Ce-Ru smaller to 3.12 nm and for Ce-In under to 45.8 nm. Crystal size for the doped systems were beneath 15 nm, whereas for the CeO_2 were smaller than 20 nm.

Also were performed electronic mobility studies, concentration of electrons in the bulk and changes in the electrical resistivity, applying a current density of 1 nA and 1 mA at room temperature which were an applying the Van der Pauw method. The results confirm that the thin films of both doped systems have great concentration of carriers. The Ce-In system showed the greatest carrier concentration ($6.57 \times 10^{15}/\text{cm}^3$) being their electronic mobility superior to the cerium oxide. The electrical resistivity for the thin films was 1.101×10^{10} for CeO_2 , 639.7 for Ce-Ru and 675.8 for Ce-In (Ω/cm).

From the results discussed above previous we conclude that the CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ prepared as powders or as thin films showed outstanding results and they present a great potential for their application as gas sensors. Furthermore the transport properties for the CeO_2 were improved due to the addition of Ru or In, since they contribute to the electronic properties. The $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ systems are reported for the first time as potential gas sensors.

DEDICATORIA

A mis Padres

Filiberto Chávez Villeda [†] y María Chávez Hernández [†]

A las dos grandes estrellas que me han cuidado y guiado durante todos los años de mi vida. Y donde quiera que estén les comparto este logro más en mi vida profesional.

A mis Hermanos

Juana, Francisco, Mario, Irma, Nabor, Lucy, Jesús, Simón y Cris

Les dedico este trabajo con todo mi cariño, gracias al ejemplo de lucha y perseverancia, que he visto en ustedes y por brindarme todo su apoyo incondicional en cada etapa de mi vida personal y estudiantil. Además de darme una familia que a pesar de todas las adversidades siempre ha salido a delante,

A DIOS

Por regalarme la vida y por permitirme cumplir una meta más a nivel profesional.

EN ESPECIAL A

Alejandro Sánchez Mendoza

Amor, gracias por tu paciencia y apoyo incondicional, durante esta etapa de mi vida, y a pesar de la distancia siempre estuviste allí y por comprender lo importante que es para mí luchar por mis ideales.

A MIS COMPAÑEROS DE CLASE

A las dos personas que empezamos juntos este proyecto de nuestras vidas M.C. María de Lourdes Carreón Garcidueñas y Ing. Hugo Apolo Nambo Salgado, por su amistad y apoyo.

A MIS COMPAÑEROS DE MAESTRIA Y DOCTORADO

Vero, Luz, Janneth, Maritza, Eusiel, Oscar, Luis Fernando, Juan Carlos, Julián, Rigo

Gracias por su amistad y por los momentos vividos durante esta etapa.

A MIS COMPAÑEROS DE LA UANL

M. C. Gerardo, F.M José, M.C. Francisco, Dr. Miguel, M.C Manuel, Ing. Daniela

Gracias por su amistad y su paciencia al tolerarme tanto tiempo invadiendo el laboratorio de nanociencias.

Y a todos a aquellos que de alguna manera, siempre han estado apoyándome incondicionalmente, GRACIAS.

INDICE

	Página
RESUMEN.....	i
ABSTRACT.....	iv
DEDICATORIA.....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS.....	xii
ÍNDICE DE TABLAS.....	xix
GLOSARIO.....	xxi
NOMENCLATURA.....	xxii
AGRADECIMIENTOS.....	xxiii
Capítulo I.	
Introducción.....	1
1.1 Generalidades.....	1
1.2 Planteamiento del problema.....	6
1.3 Objetivo general.....	7
1.3.1 Objetivos específicos.....	7
1.4 Justificación.....	7
1.5 Hipótesis.....	8
Capítulo II. Marco Teórico.....	9
2.1 Sensores.....	9
2.2 Partes de un sensor y su clasificación.....	9
2.2.1 Sensores Electroquímicos.....	10
2.2.2 Sensores catalíticos de gases combustibles.....	10
2.2.3 Sensores Infrarrojos.....	10
2.2.4 Sensor detector de fotoionización.....	11

2.2.5 Sensores en estado sólido.....	11
2.3 Funcionamiento de un sensor de gas.....	12
2.4 Materiales semiconductores.....	13
2.4.1 Teoría de Bandas.....	13
2.5 Sol gel.....	14
2.6 propiedades fisicoquímicas y cristalinas de CeO_2 , In_2O_3 y RuO_2	15
2.6.1 CeO_2	15
2.6.2 In_2O_3	16
2.6.3 RuO_2	17
2.7 Películas delgadas.....	17
2.8 RF Sputtering (Erosión iónica).....	18
2.9 Antecedentes.....	20
Capítulo III Metodología.....	26
3.1 Metodología general.....	26
3.2 Síntesis de óxidos mixtos.....	27
3.3 Medición sensorial de los óxidos mixtos.....	27
3.4 Fabricación de pastillas “blancos”.....	29
3.4.1 Método cerámico convencional.....	29
3.5 Preparación de películas delgadas.....	30
3.5.1 Determinación del flujo de Oxígeno.....	31
3.5.2 Condiciones de crecimiento de las películas delgadas.....	32
3.6 Técnicas de caracterización.....	33
3.6.1 Difracción de Rayos X (XRD).....	33
3.6.2 Análisis Termogravimétrico (TGA).....	33

3.6.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	34
3.6.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	34
3.6.5 Espectrómetro de Dispersión de Energía (ED'S).....	35
3.6.6 Perfilometría.....	35
3.6.7 Técnica de Van der Pauw (Técnica de cuatro puntas).....	36
Capítulo IV. Resultados.....	37
4.1 Resultados para las soluciones sólidas.....	37
4.1.1 Difracción de Rayos X.....	37
4.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido.....	38
4.1.3 Análisis sensorial.....	40
4.1.3.1 Comportamiento sensorial de CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ con respecto al gas CO.....	41
4.1.3.1.1 Comparación entre los 3 sistemas empleando el gas CO.....	49
4.1.3.2 Comportamiento sensorial de CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ con respecto al gas NO_2	50
4.1.3.2.1 Comparación entre los 3 sistemas empleando el gas NO_2	59
4.2 Tratamiento térmico en la obtención de las pastillas de los sistemas impurificados.....	62
4.2.1 Análisis Termogravimétrico.....	62
4.3 Difracción de Rayos X (XRD).....	64
4.3.1 Difracción de rayos X para las películas de CeO_2	64
4.3.2 Difracción de rayos X para las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$	67
4.3.3 Difracción de rayos X para las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$	70
4.4 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM).....	75

4.4.1 Comportamiento de distribución del tamaño de grano en volumen.....	80
4.5 Perfilometría.....	84
4.6 Energía de dispersión de electrones (ED`S).....	86
4.7 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB).....	87
4.8 Método de las cuatro puntas. Curvas I-V, movilidad electrónica y concentración en el bulto.....	91
4.9 Discusión General.....	97
Capítulo V. Conclusiones.....	100
Trabajo a futuro.....	104
Bibliografía.....	105
Apéndices.....	110

ÍNDICE DE FIGURAS

	Páginas.
Figura 1.1 Fuentes principales de la contaminación ambiental.....	1
Figura 1.2 Sensor de gases de un material semiconductor.....	3
Figura 1.3 Estructura de bandas de energía. a) Aislante b) Semiconductor y c) Conductor.....	5
Figura 2.1 Esquema de las partes de un sensor.....	9
Figura 2.2 Esquema de un sensor en estado sólido.....	11
Figura 2.3 Modelo de funcionamiento de un sensor de gas, oxido-metálico.....	12
Figura 2.4 Diagrama de Estados de Energía.....	14
Figura 2.5 Esquema de diferentes rutas del proceso sol-gel.....	15
Figura 2.6 Estructura cristalina de oxido de cerio.....	15
Figura 2.7 Estructura cristalina de oxido de indio.....	16
Figura 2.8 Estructura cristalina de oxido de rutenio.....	17
Figura 2.9 Proceso Sputtering.....	19
Figura 2.10 Depósitos de películas para su uso microelectrónico.....	20
Figura 2.11 Imágenes de SEM, de diferentes estructuras que se han investigado como sensores de gases, a) nanotubos, b) nanoalambres, c) nanoestructuras esféricas y d) películas	21
Figura 3.1 Diagrama general de bloques de la parte experimental realizada.....	26
Figura 3.2 (a) Estación de gases y sensores, b) Circuito electrónico.....	28
Figura 3.3 Fotografía del magnetrón, con la pastilla “ target”.....	30

Figura 3.4	Fotografía de crecimiento de una película delgada.....	31
Figura 3.5	Sistema de Medición Hall. Método de Van de Pauw.....	36
Figura 4.1	Difractograma de las soluciones sólidas de los sistemas de CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$	38
Figura 4.2	Fotomicrografías de las soluciones sólidas de los sistemas CeO_2	39
Figura 4.3	Fotomicrografías de las soluciones sólidas de los sistemas a) $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y b) $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$	39
Figura 4.4	Respuesta de resistencia eléctrica como función de temperatura, tiempo y concentración para el compuesto $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$	40
Figura 4.5	Respuesta de resistencia eléctrica como función de temperatura, tiempo y concentración para el compuesto CeO_2 , empleando el gas CO	41
Figura 4.6	Gráficas de CeO_2 b) sensibilidad vs concentración, c) sensibilidad vs temperatura, d) tiempo de respuesta vs concentración, e) tiempo de recuperación vs temperatura, empleando el gas CO	43
Figura 4.7	Respuesta de resistencia eléctrica como función de temperatura, tiempo y concentración para el compuesto $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, empleando el gas CO	44
Figura 4.8	Gráficas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ b) sensibilidad vs concentración, c) sensibilidad vs temperatura, d) tiempo de respuesta vs concentración, e) tiempo de recuperación vs temperatura, para el gas CO	45
Figura 4.9	Respuesta de resistencia eléctrica como función de temperatura, tiempo y concentración para el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$, empleando el gas CO	46
Figura 4.10	Gráficas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ b) sensibilidad vs concentración, c) sensibilidad vs temperatura, d) tiempo de respuesta vs concentración, e) tiempo de recuperación vs temperatura, empleando el gas CO	48

Figura 4.11 Comparativo de tiempos de respuesta para los sistemas CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ a 1000 ppm y 300°C empleando el gas CO.....	50
Figura 4.12 Respuesta de resistencia eléctrica como función de temperatura, tiempo y concentración para el compuesto CeO_2 , con respecto al gas NO_2	51
Figura 4.13 Gráficas de CeO_2 b) sensibilidad vs concentración, c) sensibilidad vs temperatura, d) tiempo de respuesta vs concentración, e) tiempo de recuperación vs temperatura, con respecto al gas NO_2	52
Figura 4.14 Respuesta de resistencia eléctrica como función de temperatura, tiempo y concentración para el compuesto $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, con respecto al gas NO_2	54
Figura 4.15 Gráficas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ b) sensibilidad vs concentración, c) sensibilidad vs temperatura, d) tiempo de respuesta vs concentración, e) tiempo de recuperación vs temperatura, con respecto al gas NO_2	55
Figura 4.16 Respuesta de resistencia eléctrica como función de temperatura, tiempo y concentración para el compuesto $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$, para el gas NO_2	57
Figura 4.17 Gráficas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ b) sensibilidad vs concentración, c) sensibilidad vs temperatura, d) tiempo de respuesta vs concentración, e) tiempo de recuperación vs temperatura, para el gas NO_2	58
Figura 4.18 Comparativo de tiempos de respuesta para los sistemas CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ a 5 ppm y 300°C empleando el gas NO_2	60
Figura 4.19 Gráfica de DSC-TGA de las soluciones sólidas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$	62
Figura 4.20 Gráfica de DSC-TGA de las soluciones sólidas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$	63
Figura 4.21 Difractograma de las películas de CeO_2 a 300°C con 15, 30 y 45 minutos de depósito.....	65
Figura 4.22 Difractograma de las películas de CeO_2 a 400°C con 15, 30 y 45 minutos de depósito.....	65

Figura 4.23 Difractograma de las películas de CeO_2 a 500°C a 15, 30 y 45 minutos de depósito.....	66
Figura 4.24 Difractograma de las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ sin tratamiento térmico con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos.....	67
Figura 4.25 Difractograma de las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ a 300°C con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos.....	68
Figura 4.26 Difractograma de las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ a 400°C con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos.....	68
Figura 4.27 Difractograma de las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ a 500°C con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos.....	69
Figura 4.28 Difractograma de las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ sin tratamiento térmico con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos.....	70
Figura 4.29 Difractograma de las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a 300°C con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos.....	71
Figura 4.30 Difractograma de las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a 400°C con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos.....	71
Figura 4.31 Difractograma de las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a 500°C con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos.....	72
Figura 4.32 Efecto de la temperatura con respecto al tamaño de cristal para las películas de los sistemas CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a un tiempo de depósito de 15 minutos.....	73
Figura 4.33 Efecto de la temperatura con respecto al tamaño de cristal para las películas de los sistemas CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a un tiempo de depósito de 30 minutos.....	73

Figura 4.34 Efecto de la temperatura con respecto al tamaño de cristal para las películas de los sistemas CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a un tiempo de depósito de 45 minutos.....	74
Figura 4.35 Imágenes topográficas para los tres sistemas a 300°, 400° y 500°C, con tiempo de depósito de 15 minutos.....	76
Figura 4.36 Imágenes topográficas para los tres sistemas a 300°, 400° y 500°C, con tiempo de depósito de 30 minutos.....	77
Figura 4.37 Imágenes topográficas para los tres sistemas a 300°, 400° y 500°C, con tiempo de depósito de 45 minutos.....	78
Figura 4.38 Imagen en 2D obtenida por AFM, con mediciones 1 μm del sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a 400°C y 45 minutos (PCB).....	79
Figura 4.39 Distribución del tamaño de grano en volumen (μm^3) del sistema de CeO_2 a 15, 30 y 45 minutos de depósito.	81
Figura 4.40 Distribución del tamaño de grano en volumen (μm^3) del sistema de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ a 15, 30 y 45 minutos de depósito	82
Figura 4.41 Distribución del tamaño de grano en volumen (μm^3) del sistema de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a 15, 30 y 45 minutos de depósito	83
Figura 4.42 Comportamiento del espesor con respecto a la temperatura y el tiempo de depósito para los tres sistemas CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$	85
Figura 4.43 Espectro de energía de dispersión de electrones de la película PCC CeO_2	86
Figura 4.44 Espectro de energía de dispersión de electrones de la película PCC $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$	86
Figura 4.45 Espectro de energía de dispersión de electrones de la película PCC $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$	87

Figura 4.46 Película de CeO_2 , crecida a 300°C y 15 minutos. A 300 000X.....	88
Figura 4.47 Película de CeO_2 , crecida a 300°C y 45 minutos. A 300 000X.....	88
Figura 4.48 Película de CeO_2 , crecida a 400°C y 30 minutos. A 300 000X.....	88
Figura 4.49 Película de CeO_2 , crecida a 400°C y 45 minutos. A 300 000X.....	88
Figura 4.50 Película de CeO_2 , crecida a 500°C y 15 minutos. A 300 000X y la barra de 100nm.....	89
Figura 4.51 Película de CeO_2 , crecida a 500°C y 30 minutos. A 300 000X y la barra de 300nm.....	89
Figura 4.52 Película de CeO_2 , crecida a 500°C y 45 minutos. A 300 000X.....	89
Figura 4.53 Película de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, crecida a 400°C y 45 minutos. A 300 000X...	90
Figura 4.54 Película de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, crecida a 500°C y 45 minutos. A 300 000X ...	90
Figura 4.55 Película de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$, crecida a 500°C y 15 minutos. A 300 000X y la barra de 200 nm.....	90
Figura 4.56 Película de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$, crecida a 500°C y 45 minutos. A 300 000X y la barra de 300 nm.....	90
Figura 4.57 Curvas I-V de películas de CeO_2 con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos, crecidas a temperaturas de 300° , 400° y 500°C	92
Figura 4.58 Curvas I-V de películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos, crecidas a temperaturas de 300° , 400° y 500°C	92
Figura 4.59 Curvas I-V de películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos, crecidas a temperaturas de 300° , 400° y 500°C	93
Figura B.1 Esquema de equipo NanoSys 500.....	112
Figura B.2 Esquema del equipo para la realización de las películas delgadas.....	113

Figura E.1 Presenta las rugosidades promedio , para los tres sistemas, a las condiciones de 300°C y 15 minutos.....	119
Figura E.2 Presenta las rugosidades promedio , para los tres sistemas, a las condiciones de 300°C y 30 minutos.....	120
Figura E.3 Presenta las rugosidades promedio , para los tres sistemas, a las condiciones de 300°C y 45 minutos.....	121
Figura E.4 Presenta las rugosidades promedio , para los tres sistemas, a las condiciones de 400°C y 15 minutos.....	122
Figura E.5 Presenta las rugosidades promedio , para los tres sistemas, a las condiciones de 400°C y 30 minutos.....	123
Figura E.6 Presenta las rugosidades promedio , para los tres sistemas, a las condiciones de 400°C y 45 minutos.....	124
Figura E.7 Presenta las rugosidades promedio , para los tres sistemas, a las condiciones de 500°C y 15 minutos.....	125
Figura E.8 Presenta las rugosidades promedio , para los tres sistemas, a las condiciones de 500°C y 30 minutos.....	126
Figura E.9 Presenta las rugosidades promedio , para los tres sistemas, a las condiciones de 500°C y 45 minutos.....	127

ÍNDICE DE TABLAS

	Páginas.
Tabla 3.1 Descripción del método cerámico.	29
Tabla 3.2 Condiciones utilizadas para la elaboración de pastillas.	30
Tabla 3.3 Condiciones de crecimiento de las películas delgadas.	32
Tabla 4.1 Resultados obtenidos de sensibilidad con respecto a la concentración y temperatura, para el CeO_2 , para el gas CO.	42
Tabla 4.2 Resultados obtenidos de sensibilidad del sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.95}\text{O}_2$ con respecto a la temperatura y concentración, empleando el gas CO.	46
Tabla 4.3 Resultados obtenidos de sensibilidad del sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.95}\text{O}_2$ con respecto a la temperatura y concentración y empleando el gas CO.	47
Tabla 4.4 Resultados obtenidos de sensibilidad del sistema CeO_2 con respecto a la temperatura y concentración empleando el gas NO_2 .	53
Tabla 4.5 Resultados obtenidos de sensibilidad del sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.95}\text{O}_2$ con respecto a la temperatura y concentración empleando el gas NO_2 .	56
Tabla 4.6 Resultados obtenidos de sensibilidad del sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.95}\text{O}_2$ con respecto a la temperatura y concentración empleando NO_2 .	59
Tabla 4.7 Parámetros óptimos de respuesta sensorial para los sistemas CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.95}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.95}\text{O}_2$. a) gas CO y b) NO_2	60
Tabla 4.8 Tamaño de cristal para los sistemas CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.95}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.95}\text{O}_2$.	75

Tabla 4.9	Rugosidad de las películas para cada uno de los sistemas en dirección vertical.	80
Tabla 4.10	Resultados de los espesores de las películas.	84
Tabla 4.11	Resultados obtenidos de concentración en el bulto, para las películas de cada uno de los sistemas, suministrándole una corriente de 1nA.	94
Tabla 4.12	Resultados obtenidos de movilidad electrónica para las películas de cada uno de los sistemas, suministrándole una corriente de 1nA.	95
Tabla 4.13	Resultados obtenidos de resistividad eléctrica para las películas de cada uno de los sistemas, suministrándole una corriente de 1 nA.	96
D.1	Tabla cristalográfica del CeO_2	116
D.2	Tabla cristalográfica del In_2O_3 .	117
D.3	Tabla cristalografica de RuO_2	118

GLOSARIO

Gap: Banda de energía que separa la banda de valencia y la de conducción.

Sensibilidad: Es la proporción de un cambio progresivo en la salida del sensor, a su cambio progresivo de la medición de la magnitud de entrada.

Tiempo de respuesta: Tiempo empleado por un sensor para llegar a un valor estable en la respuesta del tiempo.

Semiconductor: Es un material aislador en que el ancho de banda prohibida es menor que 1 eV.

Resistencia eléctrica: oposición al paso de la corriente eléctrica. Se mide en (Ω). Es una propiedad extensiva.

Resistividad: Describe la dificultad que encuentra la corriente a su paso por un material, y depende también de la geometría. Esta expresada por ρ . (Ω/cm).

Movilidad Electrónica: Es la relación entre la velocidad de movimiento dirigido de electrones o huecos y la intensidad del campo eléctrico.

Concentración de portadores: Es la cantidad de huecos o electrones que existen en un material semiconductor.

Conductividad eléctrica: Es la capacidad de conducir la corriente eléctrica cuando se aplica una diferencia de potencia y es una de sus propiedades físicas más importantes de los semiconductores.

Hueco: Ausencia de un electrón en un enlace covalente. Su carga asociada es la del electrón con signo +.

Electrón: Partícula elemental del átomo cargada negativamente.

Impurificación (termino en ingles: doping): Adición de cantidades conocidas de impurezas a un material para obtener unas características deseadas.

NOMENCLATURA

ppm: partes por millón

FCC: Cubica centrada en la cara

AFM: Microscopia de Fuerza Atómica

SEM: Microscopia Electrónica de Barrido

XRD: Difracción de Rayos X

TGA: Análisis Termogravimétrico

EDS: Espectrómetro de Dispersión de Energía

PAA: Película crecida a 15 minutos y 300°C

PAB: Película crecida a 15 minutos y 400°C

PAC: Película crecida a 15 minutos y 500°C

PBA: Película crecida a 30 minutos y 300°C

PBB: Película crecida a 30 minutos y 400°C

PBC: Película crecida a 30 minutos y 500°C

PCA: Película crecida a 45 minutos y 300°C

PCB: Película crecida a 45 minutos y 400°C

PCC: Película crecida a 45 minutos y 500°C

nm: nanómetros

Ra: Rugosidad promedio

mA: miliampers

nA: nanoampers

t_r: tiempo de respuesta

t_{recup}: tiempo de recuperación

S: Sensibilidad

AGRADECIMIENTOS

Expreso mi agradecimiento a quienes contribuyeron de alguna u otra manera en la terminación de mi trabajo de tesis.

A LA UNIVERSIDAD MICHOACANA DE SAN NICÓLAS DE HIDALGO

Mediante la División de Estudios de Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, por la formación recibida durante el programa de

MAESTRÍA EN CIENCIAS EN INGENIERIA QUIMICA

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología por la beca otorgada durante mi maestría con número de registro de becario (257192).

CONACYT

Al programa de Movilidad Estudiantil de la Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, por la beca otorgada para la realización de una estancia en el CIDIT, en la Ciudad de Monterrey, Nuevo León, por medio del programa.

ECOES

Al Asesor de este proyecto

Dr. Ricardo Rangel Segura

Por su valiosa y destacada aportación a este trabajo, además de su apoyo y confianza durante el desarrollo de este proyecto y sobre todo por su amistad brindada a mi persona, además de enseñarme que siempre tenemos que dar lo mejor de uno mismo, sin importar las adversidades en las que nos encontremos, le agradezco profundamente.

A LA UNIVERSIDAD AUTONOMA DE NUEVO LEON, POR MEDIO DE LA FACULTAD DE CIENCIAS FISICO MATEMATICAS

Por las facilidades brindadas durante mi estancia de Investigación, en el Centro de Investigación, Innovación y Desarrollo de Ingeniería, CIIDIT

Especialmente al *Dr. Eduardo Pérez Tijerina y Dr. Manuel García Méndez* Por brindarme un espacio en el laboratorio de nanociencias y nanotecnología.

AL CENTRO DE INVESTIGACIÓN DE MATERIALES AVANZADOS, CIMAV, UNIDAD MONTERREY

Por las facilidades brindadas en el uso de equipo de caracterización

En especial al *Dr. Eduardo Martínez Guerra*, por su apoyo incondicional hacia mi proyecto de tesis. Además por su amistad brindada permitiéndome conocer al gran ser humano que es.

A Ing. Jocelyn Saez e Ing. Nayely Pineda, por su apoyo técnico en Microscopia Electrónica de Barrido. Cimav.

Ing. Josué Aguilar por su ayuda técnica en el Difracción de rayos X. Cimav.

AL CINVESTAV-IPN, UNIDAD MÉRIDA,

Por el apoyo brindado a través del Dr. Pascual Bartolo, y del técnico Wilian Cahuhich de CINVESTAV-Mérida, mediante el Espectrómetro de Dispersión de Energía y el Perfilometro.

AL COMITÉ TUTORIAL DE ESTE TRABAJO DE TESIS

Dra. Mariana Ramos Estrada, Dr. Eduardo Pérez Tijerina, Dr. Rafael Maya Yescas y Dr. José Apolinar Cortes

Por su tiempo dedicado a los avances y sugerencias a este trabajo de tesis, por lo cual enriquecieron este proyecto.

A MIS PROFESORES DE MAESTRIA

Dr. Jaime Espino Valencia, Dr. Horacio Rodríguez, M.C. Rodolfo, Dr. Ricardo Rangel, Dr. Rafael Maya. Dra. Mariana Ramos, por compartir sus conocimientos.

Capítulo 1. Introducción

1.1 Generalidades

La contaminación ambiental siempre ha existido, y es inherente a las actividades del ser humano. Sin embargo, en años recientes, a aumentado de manera desenfrenada y cada día hay más pruebas de sus efectos adversos sobre el ambiente y la salud [1]. Los contaminantes gaseosos que se encuentran comúnmente presentes en las emisiones son compuestos azufrados, monóxido de carbono, compuestos nitrogenados (NO , NO_2 , amoníaco), compuestos orgánicos volátiles, hidrocarburos aromáticos policíclicos, aldehídos, compuestos halogenados y haluros, sulfuros de hidrógeno, bisulfuros de carbono y mercaptanos (olores) [2].



Figura 1.1 Fuentes principales de la contaminación ambiental.

Los contaminantes atmosféricos se clasifican normalmente en partículas en suspensión (polvo, nieblas, humos), contaminantes gaseosos (gases y vapores) y olores. De los cuales, nuestro principal interés se centra en los contaminantes gaseosos CO y NO_2 .

Los límites permisibles de estos gases hacia el medio ambiente o la inhalación por el ser humano, de acuerdo a la Norma Oficial Mexicana; para el CO no debe de rebasar el valor permisible de 11.00 ppm en promedio móvil de ocho horas una vez al

año (NOM-021SS1-1993) y para el NO_2 no debe de rebasar el límite máximo normado de 0.21 ppm en una hora una vez al año (NOM-023-SSA1-1993) [3].

Existen muchas formas de medir los gases contaminantes. Empleando métodos químicos simples o métodos de algunas técnicas electrónicas más sofisticadas [4]. Los métodos que se han desarrollado para el monitoreo y control de gases contaminantes son diversos; su clasificación se divide en tóxicos para la salud humana y gases combustibles, y debido a la naturaleza de los gases, presentan diferentes condiciones de concentración, temperatura, presión etc., y hacen del monitoreo de gases un problema relativamente complicado.

Como respuesta a esta problemática, hoy en día, encontramos métodos instrumentales de alta eficiencia, elevados costos de fabricación, robustos, etc., los cuales son usados para detectar y controlar dichas sustancias, **llamados sensores de gases**. Los cuales, han cobrado importancia, debido a que son controlados de manera electrónica, logrando tener un monitoreo adecuado, o simplemente podemos prevenir que los gases se integren al medio ambiente o que puedan causar daños a la salud humana.

Los sensores de gases se clasifican de acuerdo a su uso, en dos áreas, para la salud humana y para gases combustibles como; sensores catalíticos, combustibles, estado sólido, infrarrojo y electroquímico. El más versátil de ellos es el sensor en estado sólido, por poseer una estructura sólida que le confiere mayor resistencia mecánica, así como la miniaturización de dimensiones, el bajo costo y además de poder usarse en las dos áreas. Su funcionamiento es electrónico, mediante el cambio de señal eléctrica tal como conductividad o resistencia eléctrica. Gracias a esta diversidad es que despierta gran interés.

Estos sensores en estado sólido, principalmente están compuestos de materiales semiconductores, basados en óxidos mixtos, que se caracterizan por tener en su estructura, presencia de uno o más elementos, que participan como impurificantes al incorporarse al compuesto de mayor concentración.

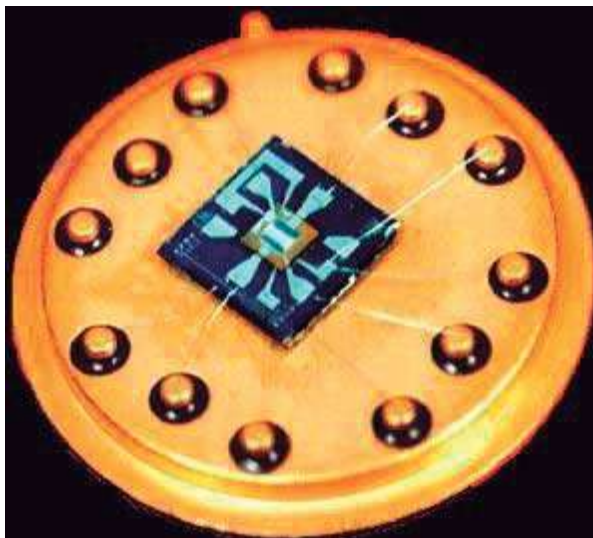


Figura 1.2 Sensor de gases, de un material semiconductor.

Estos sensores en estado sólido, principalmente están compuestos de materiales semiconductores, los cuales poseen propiedades químicas y electrónicas, que permiten aceptar y ceder electrones con facilidad, conocido como proceso de oxidación-reducción. El mecanismo de detección de un gas tóxico, se lleva a cabo mediante la interacción de un gas tóxico con la superficie del material sensor, ocurriendo cambios a nivel electrónico en dicho material, y provocando cambios en la resistencia o conductividad electrónica.

La función de estos nuevos materiales es ayudarnos a detectar gases contaminantes, emitidos al ambiente o simplemente a la exposición al ser humano, permitiendo determinar así, los niveles de contaminación.

Las investigaciones que se realizan actualmente sobre los materiales con características sensoriales, se encuentran dirigidos de manera preponderante a diversas formas de nanoestructuras tales como; nanopartículas, nanotubos, nanocables, nanoalambres, películas delgadas y gruesas, etc. Esta diversidad de formas presenta una variación, sin lugar a dudas, con respecto a la sensibilidad, generando una gran dependencia del tipo de gas y de las condiciones a las que se encuentre cada uno de ellos. Cabe mencionar que algunos investigadores concluyen

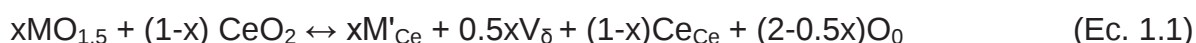
que la mejor forma para sensor gases es la de película, por tener una buena resistencia mecánica, mejor adherencia y una buena homogeneidad [5, 6, 7, 8].

En la actualidad, se han desarrollado diversas películas sensoras en estado sólido, utilizando diferentes tipos de materiales de transición. Un material empleado en años recientes para fabricar sensores de estado sólido es el óxido de cerio (CeO_2) debido a su capacidad de óxido-reducción la cual permite aceptar o ceder electrones. Además de ser un material que se ha empleado con gran éxito en diversas áreas como: la metalúrgica, óptica y en catálisis. [9], esta última siendo la más destacada.

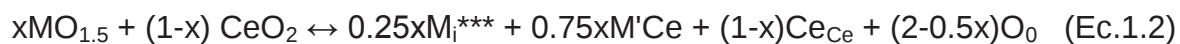
Unas de las grandes ventajas que se tiene, cuando se utiliza óxido de cerio, es poder impurificarlo con algún material como el Ru, Au, Ga, etc., lo cual modifica sus propiedades electrónicas, contribuyendo a la reducción de la banda prohibida, y como consecuencia se dé con mayor facilidad la conducción.

El óxido de cerio posee una estructura tipo “fluorita” con oxígeno centrado en las caras. La estructura extremadamente abierta de la fluorita, tolera un desorden atómico considerable, que permite la inclusión de materiales impurificantes. Entonces, cuando un soluto (elemento) aliovalente es disuelto en CeO_2 , la red cristalina debe de compensar por el exceso de carga negativa. Eso puede llevarse por tres mecanismos en caso de que se use un catión M^{+3} como dopante.

1.- Compensación de vacancia.



2.- Compensación de impurificante (en sus siglas en ingles “dopant”) intersticial.



3.- Compensación de cerio intersticial.



donde: O_0 y Ce_{Ce} son oxígeno y cerio en sus respectivos sitios, V_δ vacancia de oxígeno, Ce_i^{***} ión cerio en posición intersticial, (*) carga efectiva positiva, (') carga efectiva negativa.

A partir de estudios teóricos se ha observado que la compensación de vacancias es el mecanismo recurrente. La reacción 2 se interpreta que cuando x moles del elemento impurificante son agregados, algunos sitios Ce^{4+} del CeO_2 son llenados con x moles del catión impurificante, M^{2+} o M^{3+} , restando $(1-x)$ moles del catión Ce^{4+} . Similarmente, los sitios de O^{2-} pueden ser ocupados por vacancias o aniones huésped.

La gran mayoría de los materiales sensores de gases está compuesto por materiales semiconductores que poseen esa capacidad de óxido-reducción. Por ejemplo SnO_2 , In_2O_3 , WO_3 , CuO_2 .

La Figura 1.3 nos muestra de manera general la estructura de bandas de energía para un aislante, semiconductor y un material conductor.

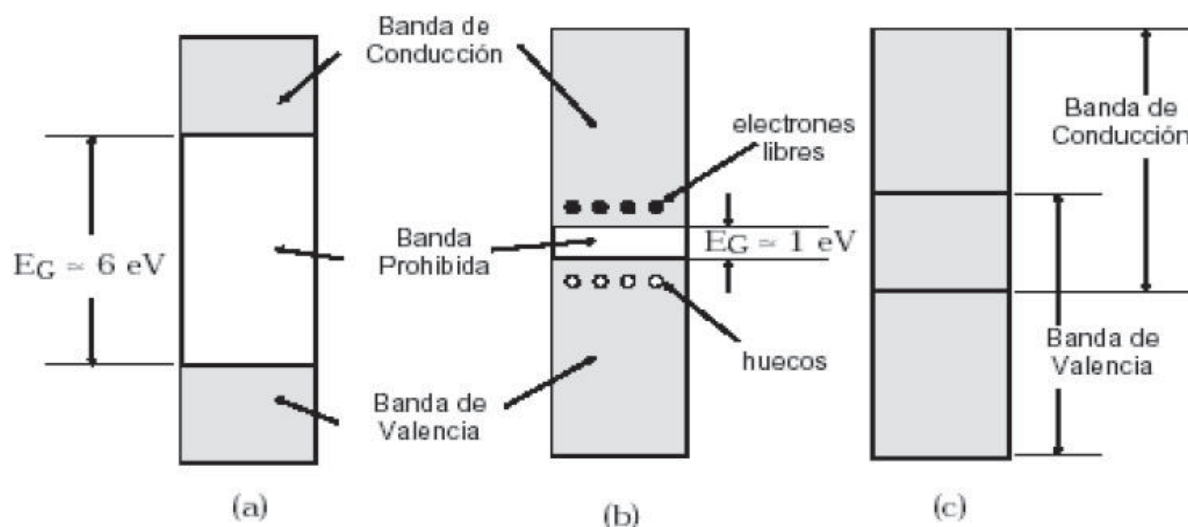


Figura 1.3 Estructura de bandas de energía. a) Aislante, b) semiconductor y c) conductor.

Como puede observarse en la Figura 1.3 los materiales semiconductores poseen una brecha de energía (nombrada gap de energía en el idioma inglés) relativamente pequeña; que permite, ya sea mediante la impurificación de estos compuestos o a través de la excitación mediante un agente externo, que estos materiales puedan efectuar procesos de óxido – reducción con relativa facilidad y de ahí se desprende su gran aplicación como sensores de gases, catalizadores o fotocatalizadores, por nombrar algunas.

El presente trabajo, tuvo la finalidad de desarrollar soluciones sólidas y películas sensoras de gases con la formulación estequiométrica $\text{Ce}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$, donde M representa In o Ru en la expresión anterior; utilizando el método Sol Gel para la obtención de las soluciones solidas, y la técnica de erosión iónica por radiofrecuencia “RF-Sputtering”, para la fabricación de las películas. Se estudió las propiedades fisicoquímicas y de transporte de los materiales, así como el efecto sinérgico que puede tener el CeO_2 impurificándolo con indio y Rutenio, con la finalidad de proponer nuevos sistemas con características sensoriales.

1.2 Planteamiento del problema

La desenfrenada contaminación mundial en las últimas décadas, ha afectado al medio ambiente y al ser humano, originando diversidad de cambios ambientales entre los cuales se encuentran los cambios abruptos de temperatura, el efecto invernadero, y estos a su vez afecta directamente al ser humano.

Una de las principales fuentes de contaminación son los gases tóxicos, y en ello encuentra justificación el desarrollo de sensores de gases, los cuales son usados en áreas ambientales y biomédicas, entre otras. Usualmente, dichos sensores requieren de temperaturas elevadas para su activación, poseen aplicaciones definidas; entre ellas su capacidad de detección de uno o más gases, tiempos de respuesta y sensibilidad característicos, etc.

Por tal motivo, resulta necesario diseñar sensores estables, que sean activados a temperaturas bajas, que presenten propiedades químicas y electrónicas, capaces de detectar diferentes tipos de gases tóxicos a la vez, un intervalo amplio de temperaturas

y concentraciones asociado a un adecuado tiempo de respuesta, así mismo, es deseable que los materiales que funcionen como sensores tengan una buena resistencia mecánica.

1.3 Objetivo general

Preparar soluciones sólidas y películas delgadas de óxidos mixtos de $\text{Ce}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{M} = \text{In, Ru}$ y comparar sus capacidades sensoras de gases en un intervalo de temperaturas y concentraciones.

1.3.1 Objetivos específicos

- 1) Determinar la capacidad sensora de soluciones sólidas $\text{Ce}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{M} = \text{In, Ru}$ utilizando monóxido de carbono y dióxido de nitrógeno como gases modelo, variando la concentración y la temperatura.
- 2) Evaluar la estructura morfológica, propiedades físicas y químicas de los sistemas sólidos y películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{M} = \text{In, Ru}$, mediante difracción de rayos X, microscopia electrónica de barrido, microscopia de fuerza atómica, perfilometría.
- 3) Estudiar la interrelación en los parámetros de crecimiento por medio de la técnica RF-Sputtering de las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{M}_{0.05}\text{O}_2$, $\text{M} = \text{In, Ru}$.
- 4) Determinar la Resistencia y movilidad electrónica de cada una de las películas sensoras, a temperatura ambiente, mediante el método de Van der Pauw. Lo cual permitirá establecer la aplicabilidad de estos materiales como sensores de gases.

1.4 Justificación

Las aplicaciones de los sensores de gases se encuentran en campos como la medicina, el uso doméstico, el uso en la industria y en aplicaciones ambientales para el control y regulación de las emisiones contaminantes.

Actualmente existen diferentes sensores de gases en estado sólido, los cuales tienen un alto costo de fabricación, estructura morfológica y propiedades fisicoquímicas

diferentes. Estos sensores no han logrado satisfacer al mercado, en el cual se desea un sensor de estado sólido, con un tamaño miniaturizado, bajo costo de fabricación, así como diversidad sensorial (capacidad para detectar diferentes tipos de gases, a diversas concentraciones y un intervalo amplio de operación).

Se propone elaborar soluciones sólidas y películas delgadas con propiedades sensoras de gases para ser activados a temperatura cercana a la ambiente, a partir de la estructura del CeO_2 , el cual será impurificado con indio y Rutenio, buscando que ambos tengan un efecto sinérgico favorable para aumentar la sensibilidad de respuesta del sensor.

1.5 Hipótesis

La impurificación, mediante cantidades pequeñas de los elementos Indio y Rutenio en forma de solución sólida, del óxido de cerio (CeO_2) provocará un efecto sinérgico que favorezca la disminución de la brecha prohibida (gap) entre las bandas de conductividad y valencia del CeO_2 , al proveer estados electrónicos adicionales; estos cambios a nivel electrónico ayudarán a mejorar la sensibilidad, reflejada por cambios de resistencia eléctrica en presencia de un gas a tiempos de respuesta y de recuperación menores que en el óxido original. Así, estos óxidos podrán ser utilizados como sensores de gases.

Capítulo 2 Marco Teórico

En el presente capítulo, se describen algunos aspectos sobre la clasificación de sensores, su funcionamiento, así como propiedades físicas y químicas de cada uno de los materiales que se proponen como sensores de gases. Así mismo, daremos una descripción breve sobre los métodos y técnicas que se utilizaron para la obtención y caracterización de nuestros materiales.

2.1 Sensores

Los sensores son elementos capaces de captar señales físicas o químicas de su entorno y convertirlas en señales eléctricas. Transformada ya la información puede ser cómodamente cuantificada, manipulada y procesada por sistemas electrónicos e informáticos. [10] Los sensores tienen una amplia variedad de funciones, como por ejemplo, en el monitoreo y control de sistemas mecánicos y electromecánicos de automóviles, electrodomésticos, máquinas agrícolas y seguridad industrial.

2.2 Partes de un sensor y su clasificación.

El componente principal de un sensor es un elemento sensible o activo, cuyas propiedades físicas y químicas cambian en presencia del gas que se desea detectar y un elemento transductor; el cual convierte los cambios en las propiedades del elemento activo en una señal eléctrica.

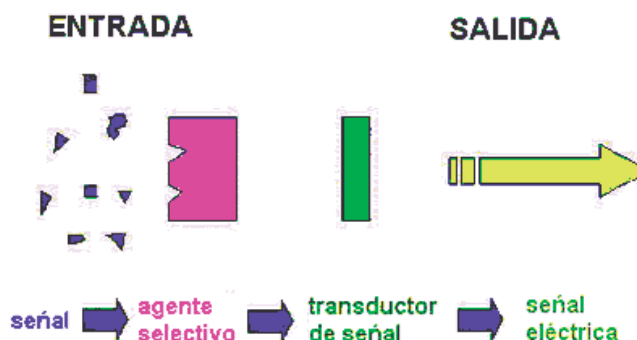


Figura 2.1. Esquema de las partes de un sensor.

La clasificación de los sensores de gases se divide en dos grupos; sensores para monitorear gases tóxicos para la salud humana y sensores para monitoreo de gases combustibles. Dentro de las dos clasificaciones se encuentran: sensores electroquímicos, sensores catalíticos de gases combustibles, sensores en estado sólido, sensores infrarrojos y detectores de fotoionización.

2.2.1 Sensores Electroquímicos

Un típico sensor electroquímico, consiste en un electrodo sensor (cátodo) y un contra electrodo sensor (ánodo) separados por una delgada capa de electrolito. El gas que entra en contacto con el sensor reacciona sobre la superficie del electrodo sensor generando una reacción de oxidación o reducción. Los materiales del electrodo, específicamente desarrollados para el gas de interés, catalizan estas reacciones. Una corriente proporcional a la concentración de gas es generada, la que se puede ser medida para determinar la concentración de gas.

2.2.2 Sensores catalíticos de gases combustibles.

Es el sensor más popular para la detección de gases combustibles, tienen una vida útil de uno a dos años. Cuando algunos elementos químicos desactivan el catalizador hacen que el sensor sea insensible al gas. Su principio de operación es la detección por medio de un alambre de platino en espiral, recubierto con óxido metálico tratado catalíticamente. La molécula del gas se quema sobre la superficie del sensor, el cual causa que la temperatura del sensor se incremente produciendo una señal proporcional a la concentración del gas.

2.2.3 Sensores Infrarrojos

El monitoreo se logra midiendo la interacción de la radiación infrarroja con las moléculas del gas. Estos dispositivos son construidos para satisfacer requerimientos anti explosivos y son ideales para medir altas concentraciones de hidrocarburos.

2.2.4 Sensor detector de fotoionización

Utilizan luz ultravioleta para ionizar moléculas de gas y se emplean en la detección de compuestos orgánicos volátiles, detectan gases a bajas concentraciones con rápido tiempo de respuesta. Son capaces de detectar los gases con un potencial de ionización bajo el nivel de energía de la lámpara. Pero no son prácticos (aplicaciones portátiles).

2.2.5 Sensores en estado sólido

Se componen de uno o más óxidos metálicos, provenientes de metales de transición, presentados en forma de película delgada. En presencia de un gas, el óxido metálico causa una disociación del gas en iones cargados o complejos, resultando la transferencia de electrones. Un par de electrones apropiados se insertan en el óxido metálico provocando un cambio en sus propiedades electrónicas, y esto es aprovechado para medir sus cambios de propiedades físicas tales como (resistencia eléctrica, conductividad, etc.) Entre sus características principales se encuentra su versatilidad y su tiempo de vida útil.

Estos sensores son versátiles ya que pueden ser usados para detectar una gran variedad de gases en concentraciones bajas (ppm) o en intervalos de gases combustibles, arriba de (1000ppm).

La flexibilidad y la versatilidad de los sensores de estado sólido se encuentra en que eliminan o minimizan el uso de otros tipos de sensores que requieren de algún mantenimiento especial, además tienen en promedio, una vida útil de 10 años. [11]

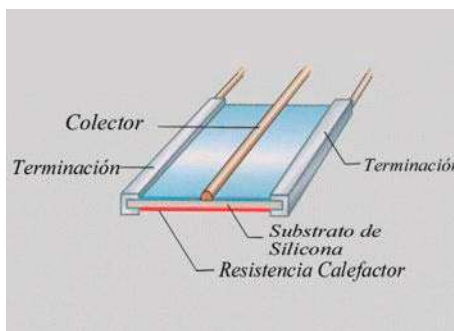


Figura 2.2. Esquema de un sensor en estado sólido.

Este tipo de sensores se fabrican generalmente a partir de un compuesto semiconductor, que contiene un elemento químico unido al oxígeno, sin embargo, estos pueden ser modificados por la adición de uno a más elementos que cambian las propiedades del compuesto base; en nuestro caso el CeO_2 .

2.3 Funcionamiento de un sensor de gas

El principio de funcionamiento se basa en el proceso de oxidación y/o reducción en la superficie de la película del material sensor, en presencia de un gas oxidante o reductor, como; metano, monóxido de carbono, alcoholes, hidrogeno, dióxido de nitrógeno etc., de esta forma el gas al ser detectado introduce electrones móviles (en la banda de conducción) a nivel superficial, disminuyendo la carga superficial negativa que suele estar atrapada y se fija en la superficie por átomos de oxígeno y que no participa en el proceso de conducción. Al llevarse a cabo esta reacción, hace que se incremente o disminuya la conductividad o la resistencia eléctrica del material sensor, y esta es detectada mediante un circuito electrónico. [12]

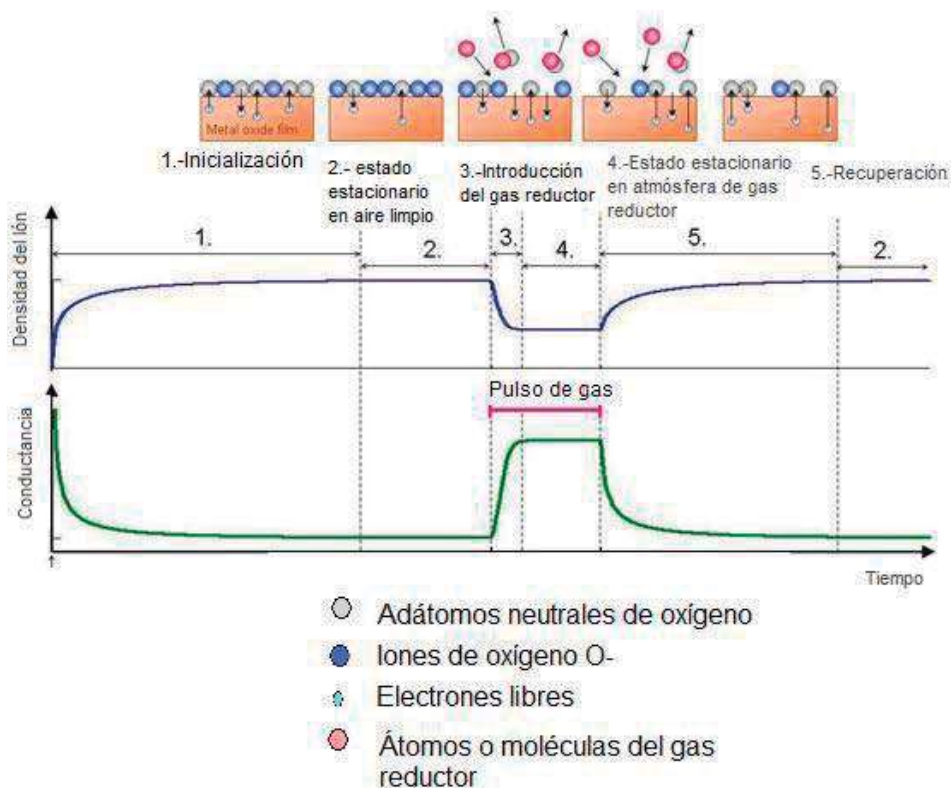


Figura 2.3. Modelo de funcionamiento de un sensor de gas, oxido-metálico.

La Figura 2.3 muestra el funcionamiento esquemático de un sensor de gas, basado en materiales semiconductores, presenta las etapas que se llevan a cabo durante el proceso sensorial.

2.4 Materiales semiconductores

Los semiconductores son materiales de propiedades eléctricas intermedias entre los buenos conductores metálicos y los buenos aislantes, tienen enlaces covalentes y su conductividad eléctrica viene afectada por la temperatura, la deformación mecánica, la luz, los campos eléctricos y magnéticos, las radiaciones corpusculares y electromagnéticas, y las absorción de sustancias diversas. Estos efectos son controlables mediante la adición de impurezas. Su resistividad se encuentra comprendida entre la de los aislantes ($10^{12} \Omega/\text{cm}$) y la de los conductores ($10^{-5} \Omega/\text{cm}$). [13] La mayoría de los semiconductores tienen una estructura “cúbica centrada en sus caras (FCC) o Hexagonal (HCP)”.

Actualmente el grupo de semiconductores, está siendo ampliamente utilizado en sensores de gases, por lo cual cuando es expuesto a un gas, en el caso de un reductor, el gas reacciona con las especies de oxígeno adsorbidas y los productos de reacción se desorben cediendo uno o varios electrones a la banda de conducción [14].

Los óxidos semiconductores detectan la presencia de varios gases y vapores por su cambio en su conductividad y resistencia eléctrica; cambio que se produce debido a los mecanismos de adsorción y desorción [15]

2.4.1 Teoría de Bandas

La conductividad eléctrica en un material depende del número de portadores en la banda de conducción. En un semiconductor, a baja temperatura la mayor parte de sus electrones están en la banda de valencia, y se comporta casi como aislante. Pero al aumentar la temperatura, y con ella la agitación de los electrones, dado que las bandas de valencia y de conducción están próximas, cada vez que hay más electrones que saltan de la banda de valencia a la de conducción, aumentando la conductividad. Si el semiconductor está dopado, este salto es aún más fácil. [16]

Para una explicación más adecuada sobre un semiconductor, se consideran las energías de los electrones en los sólidos, si el intervalo entre las bandas de valencia y de conducción es pequeño y todos los niveles de energía ocupados consisten en bandas llenas, la sustancia cristalina se denomina conductor. [13]

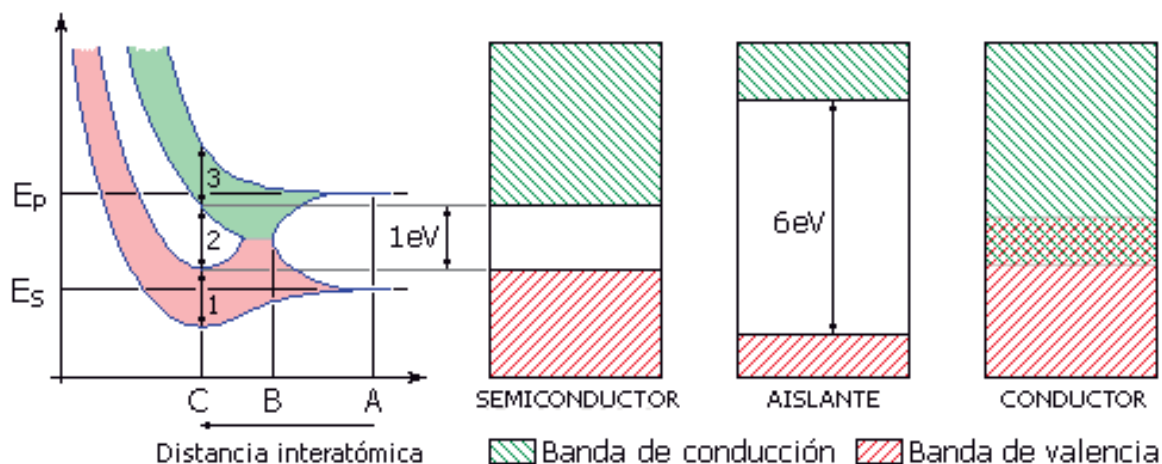


Figura 2.4. Diagrama de Estados de Energía.

2.5 Sol gel

La técnica Sol-Gel ha sido estudiada en los últimos años para preparar un amplio espectro de materiales. Esta técnica involucra procesos a baja temperatura. Así mismo, los productos tienen alta pureza y homogeneidad y es factible preparar a través de esta técnica sistemas multicomponentes. El proceso sol-gel permite la fabricación de materiales amorfos y policristalinos con características especiales en su composición y propiedades. Su utilidad radica en que necesita menor temperatura en comparación con los métodos tradicionales.

Mediante una ruta química se inicia la síntesis de una suspensión coloidal de partículas sólidas o cúmulos en un líquido (sol), la hidrólisis y condensación de éste sol para formar un material sólido lleno de solvente (gel). El solvente se le extrae al gel simplemente dejándolo reposar a temperaturas ambiente durante un periodo de tiempo llamado envejecimiento en el cual el gel se encogerá expulsando el solvente y agua residual. Al término del tiempo de envejecimiento, por lo general aún se tienen

solventes y agua en el material, además de que el tamaño del poro es considerable. Para solucionar esto, el material se somete a un tratamiento térmico, al final de cual obtendremos nuestro material en forma de monolito o de película delgada. [17]

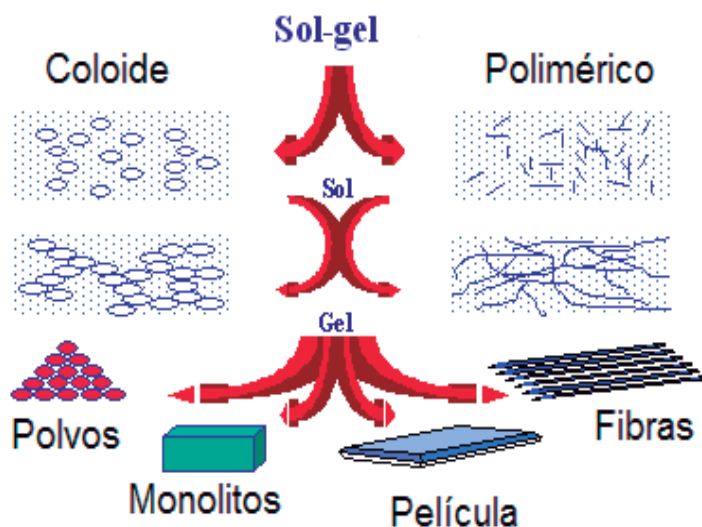


Figura 2.5. Esquema de diferentes rutas del proceso de sol gel.

2.6 Propiedades fisicoquímicas y cristalinas de CeO_2 , InO_2 y RuO_2

2.6.1 CeO_2

El óxido de cerio y algunos materiales que contienen cerio, han sido ampliamente utilizados en diferentes áreas como catálisis, metalurgia, óptica, electrónica entre otras.

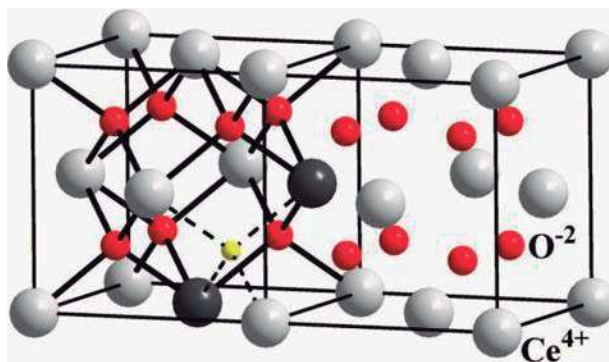


Figura 2.6 Estructura cristalina de óxido de cerio

El CeO_2 está conformado por cationes de Ce^{4+} rodeados por 8 aniones de O^{2-} , en cada esquina del cubo se encuentran aniones que están coordinados tetraédricamente por cuatro cationes de cerio. El CeO_2 posee un valor redox relativamente bajo $E^0 = 1.7 \text{ V}$, para pasar de $\text{Ce}^{+4}/\text{Ce}^{+3}$ lo cual le permite tomar y liberar oxígeno fácilmente de acuerdo a la propiedad reductora u oxidante del gas con el cual entra en contacto. [18] El gap de energía es de 3.2 eV.

2.6.2 In_2O_3

El óxido de indio es un material semiconductor, con un valor de brecha de energía (distancia entre las bandas de valencia y de conducción) directa de 3.6 eV e indirecta de 2.6 eV, su forma común se presenta en polvo de color amarillo, posee una alta conductividad eléctrica y una transparencia óptica; funciona como un material fotoeléctrico, en celdas solares y actualmente se está investigando como un nuevo material para detectar gases, esperando mejorar la sensibilidad y estabilidad de un sensor de gas a baja temperatura, con aplicación al ozono [19,20]

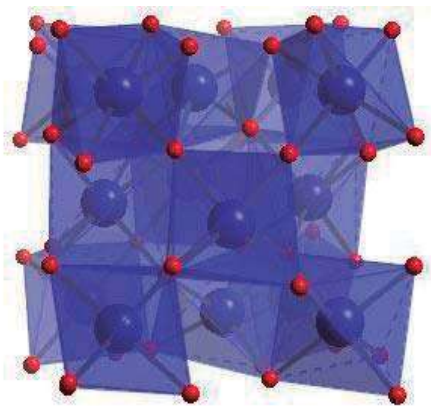


Figura 2.7 Estructura cristalina de óxido de indio.

2.6.3 RuO_2

El óxido de rutenio, es un conductor estable y un óxido semitransparente, este óxido pertenece a la familia de compuestos de óxidos de transición metal con la estructura de rutilo tetragonal, tiene una densidad cristalina de 7.026 g/cm^3 , tiene alta estabilidad química y física, su resistencia en el bulto es de $40 \mu\Omega$. Esta combinación de

propiedades hace que el RuO_2 sea un candidato prometedor para varias aplicaciones, por ejemplo, como un electrodo para películas ferroelectricas. Además de destacar como una buena barrera de difusión, es utilizado como electrodos [21,22] y como catalizador en reacciones de oxidación.

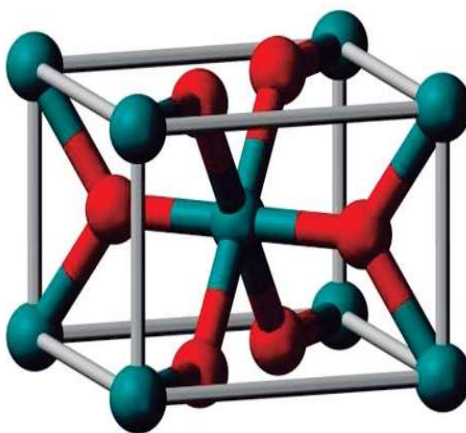


Figura 2.8 Estructura cristalina de óxido de rutenio.

2.7 Películas delgadas

Las películas delgadas son estructuras sólidas en un intervalo de fracciones de nanómetros hasta varios micrómetros de espesor, depositadas sobre sustratos como silicio, vidrio, alúmina entre otros. Existen diferentes técnicas, de origen físico y químico, pero ciertos aspectos básicos del mecanismo de crecimiento es común para cada una de ellas

- 1.- Fuente de Vapor.
- 2.- Llegada y acomodo de moléculas y/o átomos sobre la superficie.
- 3.- Difusión superficial, nucleación y crecimiento de la película continúa.

Para su preparación se pueden mencionar: Evaporación en Vacío, Pulverización Catódica, Haces de Iones, Pulverización por plasma, Ablación láser. Depósito químico en Fase Vapor (CVD), Oxidación Térmica, métodos Electroquímicos.

Las propiedades que se deben de considerar para la realización de las películas son: homogeneidad, cristalización, porosidad, propiedades electrónicas [23].

2.8 RF Sputtering (Erosión iónica)

La pulverización catódica o pulverización de un material con iones positivos de un gas noble, más comúnmente llamado *Sputtering*, es el proceso más antiguo de producir láminas delgadas. Sin embargo, desde 1955 el *Sputtering* volvió a resurgir como técnica de depósito. Se realizaron estudios sobre los fenómenos que ocurren durante el proceso para tener un mayor control sobre él y mejorarlo para cubrir los requerimientos técnicos y obtener películas de alta calidad y buena adhesión. Esta técnica ha alcanzado un alto grado de eficiencia gracias a los nuevos métodos de formación de plasmas y la aplicación de campos magnéticos en el dispositivo que alhoja el blanco conocidos como magnetrones. [24]

La técnica de deposición mediante pulverización catódica en alto vacío, es un proceso de bombardeo iónico, que consigue la deposición en fase de vapor del material bombardeado, sobre un sustrato. En esta técnica, los iones formados en un plasma son acelerados hacia el material que se desea depositar, mediante un campo eléctrico. El plasma está formado por gases de proceso, en este caso argón y oxígeno, ionizados por un fuerte campo eléctrico. El alto voltaje entre el cátodo y el ánodo provoca que los iones del gas de proceso golpeen el blanco con la energía suficiente para arrancar átomos de la superficie del cátodo mediante un proceso de transferencia de momento. Cuando el ión golpea la superficie del material, transfiere parte de su energía a los átomos que lo forman, y se produce entonces una colisión en cascada. Las múltiples colisiones hacen posible que algunos átomos del material adquieran la suficiente energía para abandonar la superficie, alcanzar el sustrato y adherirse a él. La mayor parte de la energía proporcionada por los iones incidentes se transforma en calor, siendo este disipado mediante un circuito de refrigeración que evita el sobrecalentamiento del cátodo.

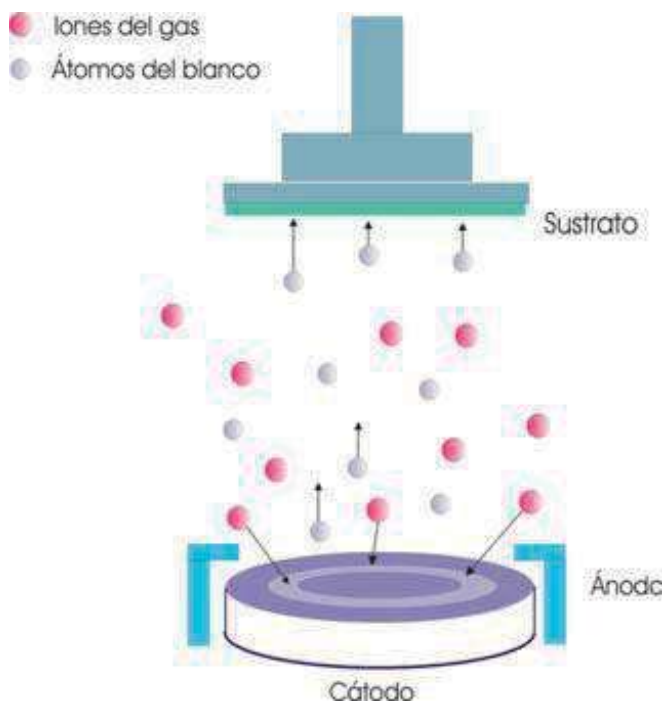


Figura 2.9 Proceso Sputtering.

Los gases de proceso utilizados son argón (un gas inerte) y oxígeno. La función del oxígeno será que en función de su concentración en el proceso, con lo cual es posible obtener el material depositado con mayor proporción de oxígeno o menor, lo cual incidirá en las características finales de las capas del material producido. [25]

Dentro de las aplicaciones que tiene la técnica de erosión iónica, en sus siglas en ingles "Sputtering" se encuentran:

- 1.- Deposito de películas delgadas finas, las cuales tienen aplicación microelectrónica, como capas protectoras y decorativas.
- 2.- Tratamiento superficial; como endurecimiento y tratamiento corrosivo.

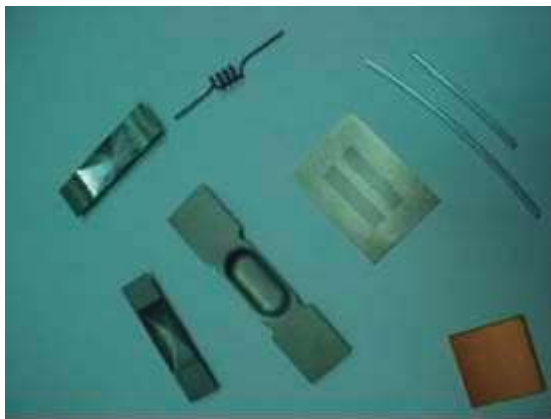


Figura 2.10 Depósitos de películas para su uso microelectrónico.

2.9 Antecedentes

Los procesos de contaminación atmosférica, tienen origen en la antigüedad, originados a partir de las actividades del hombre. Inicialmente se supone que la primera vez que el hombre contaminó el aire fue cuando descubrió el fuego. Posteriormente, cuando el ser humano se estableció en ciertas regiones, y dejó de ser nómada, existió una mayor concentración de contaminación por gases combustibles provocando un mayor daño. Durante el siglo XII y XIII, en Europa, se comenzó a utilizar carbón como combustible. A mediados del siglo XVIII comenzó la revolución industrial, y la energía de esa época significaba combustión del carbón. Así mismo, muchas industrias desarrollaron procesos químicos los cuales generarían sus propios contaminantes tóxicos. En el siglo XIX y principios del XX, el carbón era la fuente principal de calor, energía y contaminación en el mundo. En 1859 se inició en Pensilvania, la perforación del pozo petrolero logrando beneficios comerciales, como la refinación del petróleo y en la industria automovilística, experimentando un extraordinario crecimiento en el siglo XX.

La segunda guerra Mundial y sus consecuencias aumentaron y aceleraron una creciente contaminación a la atmósfera, prácticamente inadvertida. La proliferación de la industria petroquímica y el desarrollo de la industria nuclear abrieron camino. Sin embargo, la industria del transporte, con sus quemaduras de combustibles fósiles

permanece hasta hoy como la causa principal de la contaminación. Esta industria es directamente responsable de casi 60 % de toda la contaminación atmosférica. [26]

Actualmente el desenfrenado desarrollo industrial ha generado a nivel mundial problemas de contaminación ambiental generada por diversos gases tóxicos, que son emitidos a las atmosfera. Los sistemas de prevención o monitoreo de estos gases, han venido tomando fuerza, en la última década. Hoy en día, encontramos alternativas para controlar y monitorear dichos gases. Con el propósito de reducir los efectos contaminantes al medio ambiente, así como también controlar la exposición al ser humano.

En el ámbito científico e industrial se están estudiando una diversidad de materiales con propiedades sensoriales, estabilidad química, sensibilidad para una gama de gases tóxicos, tiempos de vida, entre otros. Se desea conjuntar la mayor cantidad de estas características adecuadas para obtener un sensor versátil.

Se ha estudiado un gran tipo de sensores en estado sólido, con diferentes características fisicoquímicas, morfológicas y estructurales tales como nanotubos, nanocables, nanoestructuras esféricas, películas delgadas y gruesas, entre otras. Cada una de las estructuras con propiedades peculiares, las cuales influyen en gran medida para las aplicaciones sensoriales, como se observan en la Figura 2.11.

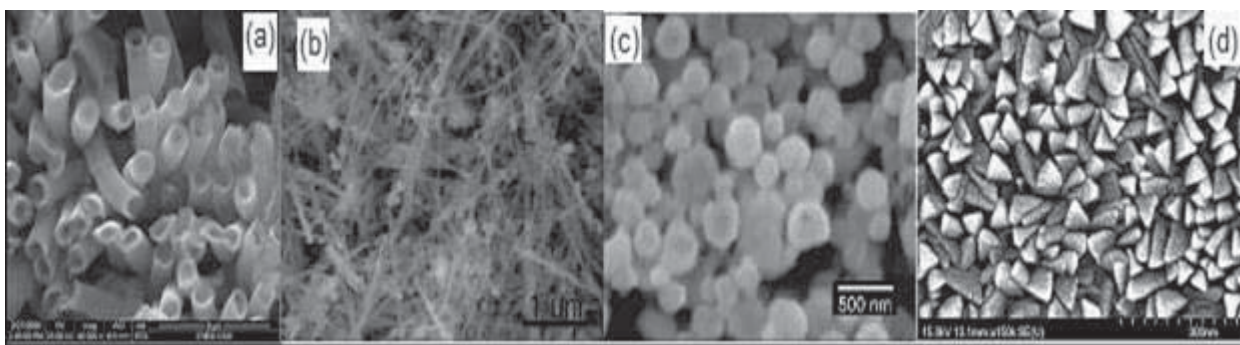


Figura 2.11 Imágenes de SEM, de diferentes estructuras que se han investigado como sensores de gases, a) nanotubos, b) nanoalambres, c) nanoestructuras esféricas y d) películas.

Ashish Modi y col. [27] Estudiaron los nanotubos de carbón, los cuales tienen alta sensibilidad, pero una de sus principales desventajas es la inhabilidad de identificar gases con energías de adsorción bajas. En otro ámbito, algunos investigadores, entre los que se encuentran Francesca Deganello [28], María Cristina Carotta [29], C. Cantalini [30], Noriya Izu [31], P.P. Sahay [32], han reportado estudios sobre películas con capacidades sensoras de gases utilizando diferentes materiales como: Óxidos de Titanio, Vanadio, Cerio, Cromo, Lantano, etc., quienes coinciden en sus estudios que el tamaño de las partículas obtenidas es fundamental para que una película tenga buena respuesta como sensor de gas.

Unos de los materiales ya mencionados, y que a la fecha se está estudiado por sus propiedades fisicoquímicas favorables es el CeO_2 . Entre estas propiedades se encuentra su alto índice de refracción (2.2-2.3), alta constante dieléctrica (~26) y estabilidad a altas temperaturas. Por lo cual su aplicación puede ser tanto óptica como electrónica; especialmente en sensores de gases, sensores de humedad y sensores de temperatura. [33]

M.T.Ta y col. [33] Estudiaron la deposición y caracterización estructural de películas epitaxiales de óxido de cerio sobre un sustrato de silicio (111), mediante el proceso de R.F. Sputtering, con diversas condiciones de crecimiento, tales como la temperatura del sustrato (200 y 800 °C) y la potencia del magnetrón (25 y 125 W). Existen diferentes tipos de técnicas para el crecimiento de películas, entre ellas evaporación, sol gel, ablación laser. El atractivo de esta técnica es que se puede usar para la producción comercial de películas. El crecimiento de estas películas, demuestra que la temperatura es un parámetro indicativo para mejorar la calidad cristalina de las películas.

Aunado a las buenas propiedades fisicoquímicas que tiene el óxido de cerio se han investigado las posibilidades de impurificarlo con diversos materiales, los cuales le dan una alta conductividad iónica y podemos mencionar al Pt, Ru, Au, In.

L. Liao, H. X. Mai [34], desarrollaron sensores de CeO_2 impurificado con platino, en forma de nanoalambres, utilizando el método hidrotérmico, obteniendo como resultado una alta sensibilidad por su transferencia de carga entre el Pt y CeO_2 . Los

nanoalambres respondieron a diferentes gases como CO, H₂, etanol, gasolina y H₂S. A una concentración de 200 ppm y a 2 V, teniendo una mejor respuesta para el CO. En base a la estabilidad química del CeO₂ se visualiza un uso prometedor en los varios ambientes complicados para la detección rápida de gases venenosos.

M.Ivill y col. [35] Estudiaron el crecimiento epitaxial del óxido de Cerio, mediante la técnica Sputtering reactivo sobre InP. En sus estudios preliminares utilizaron como sustrato itrio estabilizado por zirconio (YSZ) con orientación (100), esto les permitió concluir que el crecimiento epitaxial de óxidos es fácil de lograr utilizando sustratos semiconductores, debido a la ausencia de oxígeno nativo amorfo. Los resultados logrados utilizando (InP) como sustrato fueron favorables para el crecimiento. Los espesores obtenidos de las películas se encuentran en un intervalo de 200-300 nanómetros a una temperatura de 550°C a presiones de H₂O de 10⁻³ Torr. Concluyen que la utilización del método Sputtering es un buen método de crecimiento para películas epitaxiales, teniendo como trabajo a futuro la caracterización de propiedades dieléctricas, de superficie y ópticas de las películas.

C.Xirouchaki y k. Moschovis. [36] Prepararon películas microcristalinas de InO_x, con tamaño de cristal de 20.6 nm y espesores de 100-1600 nm. Por medio de D.C. Magnetron Sputtering. Ellos utilizan esta técnica, por tener las características de una mejor reproducibilidad, son mecánicamente estables y tienen una buena adherencia al sustrato. **Michaela Girtan**, [37] encuentra que el espesor es uno de los parámetros más importantes en las propiedades físicas de las películas delgadas de In₂O₃, así mismo las propiedades de transporte dependen de gran medida de la estructura (como tamaño, forma de grano etc.) y la conductividad eléctrica depende del espesor.

K.K Makhija y Col. [38] Obtuvieron películas delgadas de óxido de indio, con aplicación sensorial, a diferentes temperaturas y velocidades de depósito, usando como gases de prueba etanol y vapores de amonía, a temperaturas bajas, utilizando la técnica de evaporación térmica y obtuvieron como resultado que las películas fueron sensibles para la amonía (NH₃) en un intervalo de 175-202 °C para una concentración de 400 ppm, mientras que para el etanol a 400 ppm, en un intervalo de 20-120°C,

considerando que 100°C la película se satura. Makhija propone la utilización de la técnica de Magnetron Sputtering, para obtener mayor homogeneidad de las películas.

B R Mehta y Col. [39] Prepararon películas de In_2O_3 : Ag, analizaron sus propiedades estructurales, eléctricas y sensoriales, y encontraron que la sensibilidad aumenta cuando decrece el tamaño de partícula, y a su vez, el tiempo de respuesta es corto.

M. Suchea y Col. [40] Encontraron que las películas de InO_x , preparadas por Magnetron Sputtering, presentan una alta sensibilidad para el ozono, (O_3). La conductividad eléctrica es 6 veces más grande en magnitud durante los procesos de fotoreducción. **Suchea** [40] comenta que el tamaño de grano determina la sensibilidad de las películas de óxido de indio.

Otro de los materiales que se están utilizando para sensores de gases es el RuO_2 , porque muestra propiedades redox y alta conductividad electrónica de acuerdo a los estudios presentados por **Salomonsson** [41]

Y.K. Vayunandana y Col. [42] Realizaron películas delgadas de RuO_2 a varias temperaturas del sustrato por medio de radiofrecuencia Sputtering, y determinaron que a temperaturas altas se logran tamaños del orden de 140 nm., mientras que a temperaturas bajas, de 55 nm. Los autores reportan que se encontró que la resistencia eléctrica disminuye con el espesor.

Anette Salomonsson, [41] obtuvo nanopartículas de Ru y RuO_2 , aproximadamente de 10 nm., utilizando un método químico, las cuales fueron expuestas a gases tales como H_2 , NO, CO, C_3H_6 y NH_3 . Estas mismas partículas no muestran respuesta adecuada para la detección de CO y NO.

P. Nowakowski y Col. [43] Estudian el comportamiento eléctrico de las películas de RuO_2 - CeO_2 . Las películas se prepararon por RF-Magnetron Sputtering. El interés

principal del estudio de estas películas es por sus usos como electrodos, los cuales son estables a altas temperaturas. La fase rutilo del RuO_2 presenta una buena conducción, además de ser químicamente y térmicamente estable. Adicionalmente las interacciones catalíticas con los gases específicos como (metano, monóxido de carbono etc.), en un intervalo de temperatura de 200-450°C.

De acuerdo a la revisión bibliográfica, para efecto de proponer nuevos materiales como sensores de gases, influyen diversos factores como: estabilidad térmica, alta conductividad, e indudablemente la propiedad de oxido-reducción. El óxido de cerio es un material que en la actualidad está siendo investigado por su gran diversidad de aplicaciones. Se pretende impurificarlo con materiales como In y Ru; los cuales también han sido investigados de manera individual, tal y como se discutió en la sección anterior, como óxidos sensores de gases. La interacción de estos materiales Ru e In, con el óxido de cerio, se espera que exhiba un efecto sinérgico que se manifieste como un incremento de la sensibilidad, estabilidad y tiempo de respuesta aplicados como sensores de gases en forma de soluciones sólidas y/o películas delgadas.

Por otra parte, la técnica de erosión iónica por radiofrecuencia, mejor conocida como “R.F. Sputtering”, es una de los mejores métodos para la obtención de películas delgadas, dadas sus características de reproducibilidad, posibilidad de trabajo a bajas temperaturas; y las películas resultantes, poseen alta homogeneidad.

Capítulo III. Metodología

En el presente capítulo, se hace mención sobre el desarrollo experimental que se llevó a cabo para lograr los objetivos planteados. Inicialmente se muestra un panorama general de la metodología que se realizó y después se explica de manera detallada cada proceso en particular.

3.1 Metodología General

Nuestro procedimiento experimental, se dividió en dos etapas, con el fin de analizar de manera individual los resultados de la prueba sensorial y la movilidad electrónica.

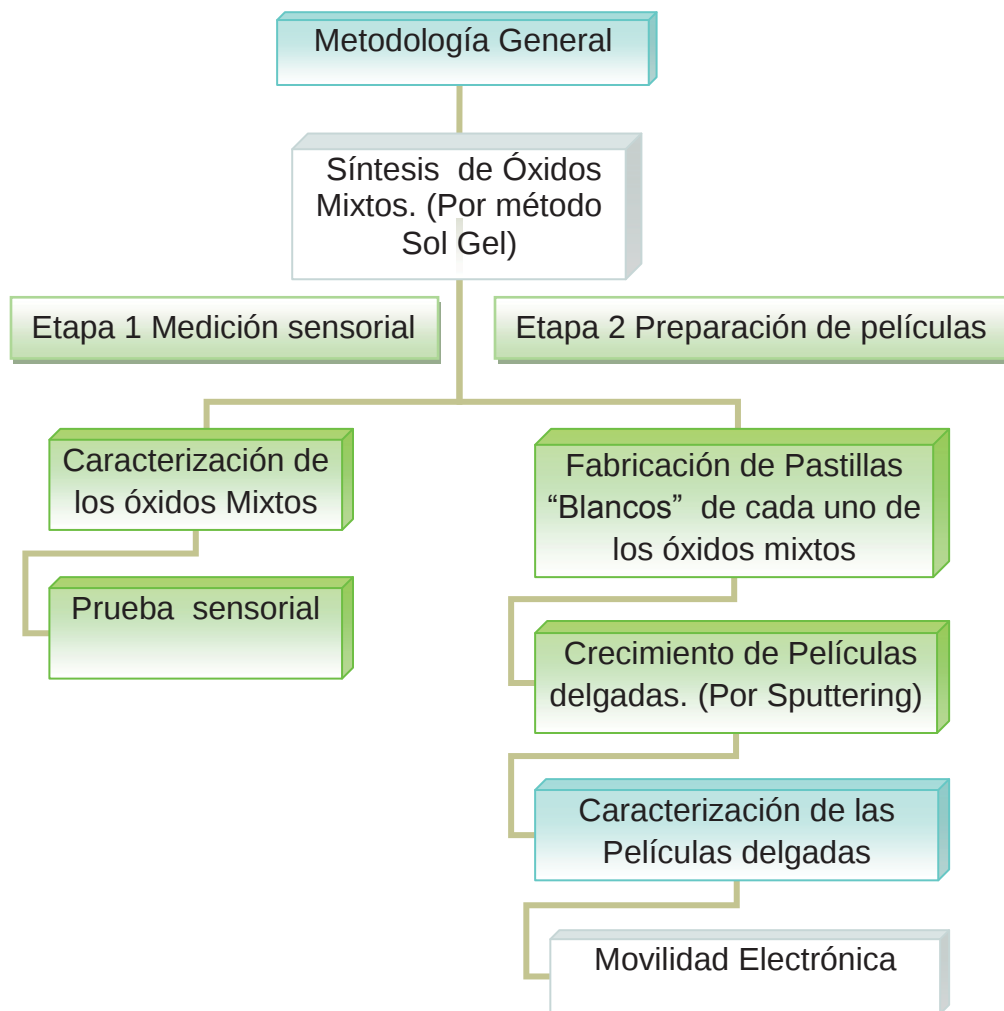


Figura 3.1. Diagrama general de bloques de la parte experimental realizada.

3.2 Síntesis de óxidos mixtos

La obtención de materiales sólidos, $Ce_xM_{(1-x)}O_2$, $M = In$ y Ru , se realizó a través del proceso Sol Gel [44]. Como materiales precursores, junto con el agente gelificante (en este caso fue el etilenglicol y/o ácido cítrico), se diluyeron de manera estequiométrica utilizando como solvente agua desionizada y/o alcohol isopropílico [Ver cálculos en Apéndice A]. Posteriormente, en forma individual, el material precursor y el agente gelificante previamente diluidos se mezclaron por un tiempo de 2 horas en un termo agitador, manteniendo una temperatura de $60^\circ C$. A continuación, ambas soluciones se mezclaron, a una temperatura de $80^\circ C$ durante un tiempo aproximado de 2 horas, que es el tiempo que tarda en formarse el gel. El gel obtenido, todavía con un grado de humedad, se le da un tratamiento térmico por un espacio de 12 horas a una temperatura de $120^\circ C$ obteniendo un material sólido esponjoso, el cual se sometió a una calcinación a $550^\circ C$ por un tiempo de 4 horas, utilizando una rampa de calentamiento de $5^\circ C/min$, utilizando un horno thermolyne, modelo 48000. Los materiales sólidos obtenidos se hicieron pasar por una malla 200, serie Tyler, para obtener un material homogéneo.

3.3 Medición sensorial de los óxidos mixtos

A los sólidos de los óxidos mixtos de los sistemas CeO_2 , $Ce_xIn_{(1-x)}O_2$ y $Ce_xRu_{(1-x)}O_2$, se les realizó una prueba sensorial. Por medio del circuito electrónico, mostrado en la Figura 3.2 (b), se evaluaron los cambios de resistencia eléctrica del material, introduciendo como gases CO y NO_2 con concentraciones de (100-1000 ppm) y (1-10 ppm) respectivamente. La concentración de los gases se preparó con aire sintético, a un flujo de 100 mL/min. Dentro de las variables se encuentran temperatura, voltaje y como medida de respuesta la resistencia eléctrica. A partir de los cambios de resistencia en función del tiempo, se obtuvieron, por método gráfico, la respuesta, tiempo de respuesta, tiempo de recuperación, sensibilidad de los óxidos mixtos. Las mediciones se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura de $200^\circ C$ hasta $450^\circ C$.

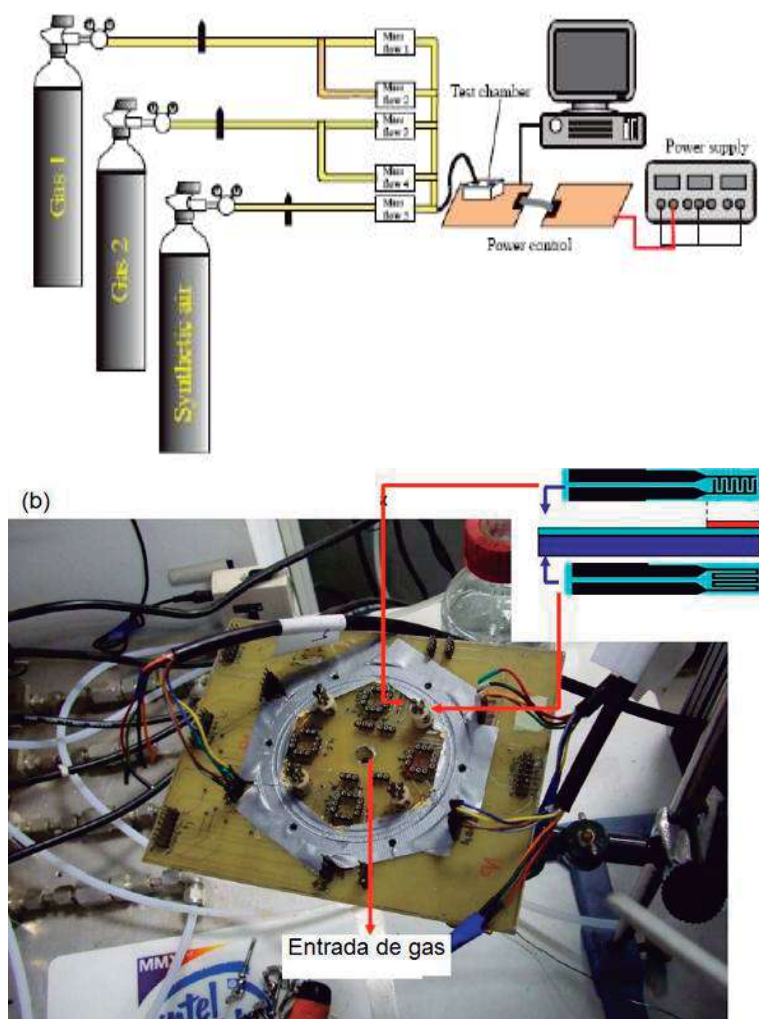


Figura 3.2 (a) Estación de Gases y sensores, (b) Circuito Electrónico.

La respuesta para un *gas reductor* está representada por la relación

$$(S) = R_{\text{air}}/R_{\text{gas}}$$

donde R_{air} representa la resistencia eléctrica del material cuando se le suministra aire sintético. R_{gas} representa la resistencia eléctrica cuando el material se expone al gas.

Para el caso de un gas oxidante, la relación siguiente nos proporciona el valor de la sensibilidad.

$$(S) = R_{\text{gas}}/R_{\text{air}}$$

3.4 Fabricación de pastillas “Blancos”

A partir de los óxidos mixtos preparados, para cada uno de los sistemas de estudio, se prepararon pastillas con un diámetro de 1 ¾ de pulgada. Mediante el método cerámico convencional. Las condiciones de fabricación de las pastillas influye fuertemente en la posibilidad de la manipulación de ellas durante el proceso de Sputtering.

3.4.1 Método cerámico convencional

Tabla 3.1 Descripción del método cerámico

Proceso	Descripción
1.- Pesaje	Se pesaron las soluciones sólidas de cada sistema propuesto.
2.-Molida	Utilizando un mortero de ágata, las soluciones sólidas se mezclaron en húmedo, agregándoles alcohol isopropílico, durante dos horas.
3.-Calcinado	Las soluciones sólidas se calcinaron a 700°C por 2 horas.
4.-Molida	Utilizando un mortero de ágata, las soluciones sólidas se mezclaron en húmedo, agregándoles alcohol isopropílico, durante 1 hora.
5.-Pesaje	Se pesaron las soluciones sólidas de cada sistema
6.-Aglutinado	Para aglutinar las soluciones sólidas, se les agrego una gota de alcohol polivinílico, por gramo de solución.
7.-Prensado	Las soluciones sólidas se prensaron, utilizando un troquel de 1 1/4 pulgadas de diámetro aplicando una fuerza de 10 toneladas por 10 minutos.
8.-Calcinado	Una vez compactados los polvos de las soluciones sólidas, la pastilla obtenida se somete a calcinación durante dos horas, se repite el proceso hasta llegar a la temperatura deseada para cada sistema. Las condiciones de elaboración de los blancos se presentan en la Tabla 3.2.

Tabla 3.2. Condiciones utilizadas para la elaboración de pastillas

$\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$	Temperatura °C	Tiempo (horas)	Rampa	
				Calentamiento	Enfriamiento
		700	2	3°C/min.	3°C/min.
		850	2	3°C/min.	3°C/min.
		900	2	3°C/min.	3°C/min.
		950	2	3°C/min.	3°C/min.

Para las películas de CeO_2 , se utilizó una pastilla de Ce metálico comercial, con un diámetro de 2 pulgadas y 0.125 pulgadas de espesor, un grado de pureza de 99.9 % marca Kurt J. Lesker.

3.5 Preparación de películas delgadas

Para la obtención de las películas delgadas, se utilizó el equipo: Mantis Deposition LT, nanoSys 500, configurado para un sistema Sputtering con una fuente RF (Generador CESARTM 133). [Descripción del equipo NanoSys 500 apéndice B]

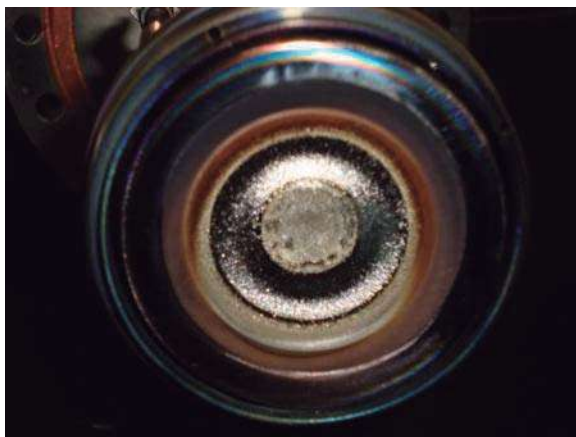


Figura 3.3 Fotografía del magnetrón, con la pastilla “target”.

Las películas delgadas se prepararon mediante la técnica de Erosión Iónica por radiofrecuencia “RF-Magnetron Sputtering “. El procedimiento consistió en colocar el o los substratos previamente limpios [Corte y limpieza de substratos se reportan en

el apéndice C] dentro del porta substratos que tiene la cámara de vacío. Así mismo, se colocó el blanco en el magnetrón. Inmediatamente después se empezó a generar vacío mediante una bomba mecánica y una turbo-molecular, hasta que se llegó a una presión de vacío deseada. Las condiciones que se usaron para el crecimiento de cada una de las películas fueron: temperatura del substrato, mediante un “termopar” el cual se encuentra dentro de la cámara de vacío; la potencia mediante una fuente de radiofrecuencia; y la distancia del substrato–blanco. Ya ajustadas cada una de las condiciones, se comenzó a suministrar el gas inerte, en nuestro caso fue Argón, generando con el plasma, y ya estabilizado el plasma se comenzó a tomar el tiempo de depósito requerido, terminado el tiempo de depósito se dejó de suministrar el argón, potencia y temperatura de substrato, para posteriormente retirar la película obtenida.

Los parámetros de control empleados para el crecimiento de las películas delgadas, fueron potencia (W), distancia del blanco al substrato (cm), flujo de argón (sccm), presión de vacío (torr), presión de trabajo (torr), temperatura del substrato (°C), tiempo de depósito (min.). Estos dos últimos se utilizaron como variables para los experimentos.



Figura 3.4 Fotografía de crecimiento de una película delgada.

3.5.1 Determinación del flujo de Oxígeno

Para la formación de las películas delgadas de CeO_2 , se realizaron pruebas con la relación de oxígeno suministrado como; 7.5, 15 y 22.5 sccm de O_2 , se logró la estructura del óxido de cerio con el flujo de oxígeno de 7.1 sccm.

3.5.2 Condiciones de crecimiento de las películas delgadas

Se planteó una serie de experimentos para la obtención de las películas delgadas para cada sistema propuesto, la siguiente Tabla 3.3 nos muestra las variables relacionadas con su crecimiento así como las condiciones de trabajo. Dichas condiciones de crecimiento fueron elegidas dentro de los parámetros promedio que han obtenido películas delgadas de óxido de cerio en trabajos previos.

La nomenclatura que se empleó para la identificación de cada una de las películas es la siguiente; PAA, PAB, PAC, PAB, PBB, PCB, PAC, PBC y PCC, respectivamente para los tres sistemas, donde P: Película; A: 15 minutos ó 300°C; B: 30 minutos ó 400°C y C: 45 minutos o 500°C. Esto dependerá la posición de la letra. Primero se tiene la identificación de la película (P), después el tiempo de crecimiento y finalmente la temperatura.

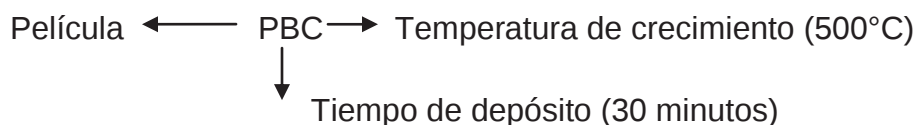


Tabla 3.3. Condiciones de crecimiento de las películas delgadas.

Variables		Condiciones			
1.- Temperatura del Substrato (°C)		300	400	500	
2.-Tiempo de depósito (min.)		15	30	45	
Sistema	Potencia	Distancia de Blanco-substrato (cm)	Presión de Vacío (Torr)	Presión de trabajo (Torr)	Flujo de Argón (sccm)
Ce O ₂	100	7.5	3.5X10 ⁻⁶	3.5 X10 ⁻³	150
Ce _(1-x) Ru _x O ₂	30	3	1.1 X10 ⁻³	2.2X10 ⁻²	30
Ce _(1-x) In _x O ₂	30	3	1.1X10 ⁻³	2.2X10 ⁻²	30

3.6 Técnicas de Caracterización

Se describen brevemente las técnicas de caracterización que se usaron, así como las condiciones de operación.

3.6.1. Difracción de Rayos X (XRD)

La difracción de Rayos X, por sus siglas en inglés (XRD) es una técnica versátil, no destructiva y analítica para determinar; fases, estructura, textura, tensiones, para materiales sólidos, polvos y polímeros, entre otros. El principio de funcionamiento de esta técnica se basa en la generación de ondas de rayos X. El haz se hace incidir en la muestra, y únicamente en los cristales con los que forma un ángulo concreto sale difractado un haz de rayos X, cumpliendo la ley de Bragg.

Se empleó un Difractómetro Philips PW3040/00X'Pert MPD, contiene un ánodo de cobre, Voltaje de excitación del ánodo 45Kv, Corriente de excitación de ánodo 40mA, potencia 2200 watts. Con una longitud de onda de 1.54056, un tiempo de exposición de 1 s, un tamaño de paso de 0.02, en un intervalo de (0 -100°).

3.6.2. Análisis Termogravimétrico (TGA)

La termogravimetría (TG) se basa en la medida de la variación de la masa de una muestra cuando es sometida a una variación de temperatura en una atmósfera controlada. La variación puede ser una ganancia o pérdida de masa, mediante esta técnica podemos estudiar la descomposición y estabilidad térmica, purezas, contenido de humedad, estudios cinéticos de reacción o de transformaciones, etc. [45]

Mediante esta técnica se determinó la estabilidad térmica de los sistemas $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{(1-x)}\text{In}_x\text{O}_2$, para su posterior uso en la fabricación de pastillas o blancos. Se hizo uso de un equipo TGA con DSC simultáneo SDT Q 600 TA Instruments. La muestra se colocó en un crisol de alúmina de 90 microlitros, en una atmosfera estática de aire, con velocidad de calentamiento de 10°C/ min. Para el $\text{Ce}_{(1-x)}\text{Ru}_x\text{O}_2$ se colocó un tamaño de muestra de 37.1750 mg y para $\text{Ce}_{(1-x)}\text{In}_x\text{O}_2$ fue de 84.700 mg. El equipo que se utilizó está diseñado para el análisis e identificación de compuestos de

materiales por cambios en masa de una muestra en función de la temperatura o el tiempo en un intervalo de temperatura ambiente hasta 1500°C.

3.6.3 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

La microscopia de fuerza atómica es una técnica que permite el estudio de superficies sólidas en el rango nanométrico, los campos de aplicación son ciencias de la vida, la ciencia de los materiales, polímeros, muestras biológicas, cerámicos y biotecnología. Con aplicación a películas gruesas y delgadas, cerámicos, composites, vidrios, membranas, metales, semiconductores y aislantes

Su funcionamiento se basa en la detección de minúsculas fuerzas atómicas o moleculares de interacción entre una aguja microscópica y la superficie del material a estudiar. Las fuerzas de interacción son de largo alcance tales como: magnética y electrostática, y de corto alcance: Van der Waals, el equipo trabaja en modo contacto, modo de contacto intermitente o “tapping” e imagen de fase. [46]

Esta técnica nos permite obtener imágenes tridimensionales de orden nanométrico. Así como observar la morfología superficial de la muestra, rugosidad y homogeneidad. El equipo que se utilizó fue un AFM del modelo CPII (SPM) Scanning Probe Microscope Scanner a 100 micras, Modo contacto. De cada una de las películas de los tres diferentes sistemas se obtuvieron imágenes a tres dimensiones (10, 5 y 1 μm). El análisis de rugosidad de las películas se realizó en modo vertical, horizontal y diagonal, con el fin de observar la homogeneidad de cada película.

3.6.4 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

Es un instrumento diseñado para estudiar, en alta resolución, la superficie de los sólidos. El funcionamiento del microscopio consiste en barrer la muestra con un haz electrónico de sección transversal pequeña y de alta energía; de lo cual se genera una imagen punto a punto en la cual se pueden estudiar las características morfológicas y topográficas de la muestra. [47] El equipo que se utilizó fue un Microscopio Electrónico de Barrido de Emisión de Campo, Nova NanoSEM 200 de FEI. La cámara tuvo una presión del orden de 10^{-6}mbar y en la columna 10^{-9}mbar , a 25kV. Las películas se

colocaron en el sustrato sujetándolas con cinta de cobre, obteniendo imágenes a magnificaciones de 200 000 X, 300 000 X y 100 000 X.

3.6.5 Espectrómetro de Dispersión de Energía. (ED'S)

EDS (espectrómetro de dispersión de energía) de rayos X es un analizador, el cual identifica cuantitativa y cualitativa los elementos químicos presentes en una muestra. [48].

Las películas delgadas, se analizaron por medio de esta técnica bajo las siguientes condiciones de operación del equipo, un microscopio ESEM-XL30 Philips, integrado un analizador de energía de dispersión de electrones usando un voltaje de 25 kv y una presión de 1×10^{-6} Torr. Las muestras previamente se colocan dentro del porta sustratos y se sujetan con cinta de cobre.

3.6.6 Perfilometria

La medición del espesor de una película por perfilometria representa una técnica relativamente sencilla, sensible y de alta precisión. En un perfilómetro, la punta de una aguja barre la superficie deseada y transforma la forma de la superficie, mediante un dispositivo piezoeléctrico, en una señal eléctrica. El resultado es el perfil de la superficie estudiada [49].

Para medir los espesores de las películas delgadas, se utilizó un perfilómetro Dektak-8ADP. Se realizaron barridos de 5 mm, en tiempos de 30 s y con una velocidad de adquisición de datos de 0.556 muestras /s, y la fuerza que se le aplica a la muestra es de 8 mg. utilizando una punta de diamante de diámetro típico de 12 micras.

3.6.7 Técnica de Van der Pauw (Técnica de cuatro puntas)

Se utilizó la técnica de Van der Pauw, para determinar los parámetros que revelan la capacidad y naturaleza de un material sensor de gases. Se determinó la resistividad, concentración del portador y movilidad electrónica de cada una de las películas delgadas. Este análisis se llevó a cabo colocando la película en un porta

substrato de cuatro puntas y se colocó dentro de un campo magnético a temperatura ambiente, aplicando una corriente de 1, 50 y 100 nA. Esta técnica se utiliza para materiales semiconductores, el equipo que se utilizó fue Ecopia HMS-3000 Hall Measurement System, el cual trabaja a temperatura ambiente y a 77K (temperatura de nitrógeno líquido).



Figura 3.5. Sistema de Medición Hall. (Método de Van der Pauw)

Capítulo IV. Resultados

El presente capítulo, nos describe los resultados obtenidos mediante el desarrollo experimental. Este se divide en dos partes, 1) Respuesta sensorial para los Óxidos Mixtos y 2) Películas delgadas y propiedades de transporte.

Soluciones sólidas.

4.1. Resultados para las Soluciones sólidas

Los materiales CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ se prepararon mediante la técnica sol gel ya descrita anteriormente, se caracterizaron por medio XRD, SEM y se analizaron sensorialmente.

4.1.1 Difracción de Rayos X

En los difractogramas mostrados en la figura 4.1 se muestran, las orientaciones de crecimiento de cada uno de los sistemas de las soluciones sólidas, los cuales para el CeO_2 presentan una estructura cristalina con reflexiones muy intensas y con un ancho estrecho en la base, mientras que para los sistemas impurificados los picos presentan menor intensidad y una base más ancha proporcional a su crecimiento cristalino. El CeO_2 fue indexado de acuerdo a la tarjeta de difracción 34-0394 en la base de datos JCPDS 2003. [Ver apéndice D].

Los picos con mayor intensidad se encontraron en la orientación (111), (200), (220) y (311). Estableciendo un comparativo para los dos sistemas impurificados, se observa en los difractogramas que los picos se ensanchan y su intensidad disminuye, reflejado este efecto más en el sistema impurificado con indio. Lo anterior, tiene relación directa con el tamaño de cristal. Para probar esta suposición realizamos el cálculo del tamaño del cristal a través de la ecuación Scherrer [49]

$$d = K\lambda / [W \cos(\theta)] \dots\dots\dots (\text{Ec.4.1})$$

Donde:

K: Constante de forma que varía entre 0.89 y 1.39 radianes

λ : Longitud de onda de la radiación empleada.

W: Ancho de la reflexión considerada medido a la mitad de la altura

θ : Ángulo de difracción de la difracción considerada.

Los resultado muestran valores de la reflexión (111) de 0.04838, 0.01816 y 0.01618 μm para CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$, respectivamente.

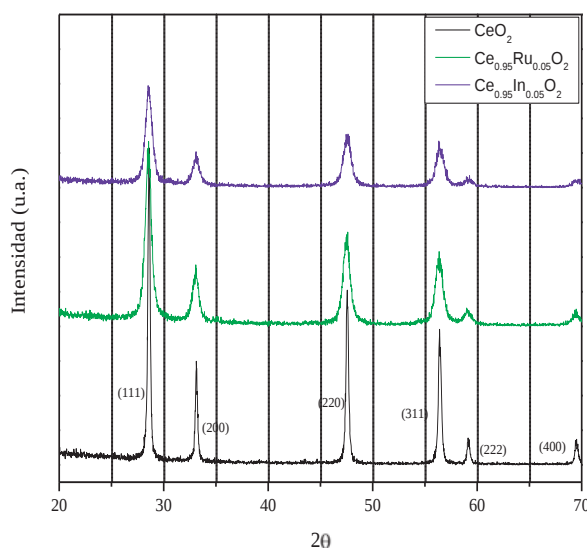


Figura 4.1 Difractograma de las soluciones sólidas de los sistemas CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$

4.1.2 Microscopia Electrónica de Barrido

La figura 4.2 nos muestra la morfología de la solución sólida de CeO_2 , la cual exhibe homogeneidad, presenta estructuras fibrosas alargadas, con espesor inferior a $0.2\mu\text{m}$, y longitud mayor a $2\mu\text{m}$. No se observan fases secundarias.

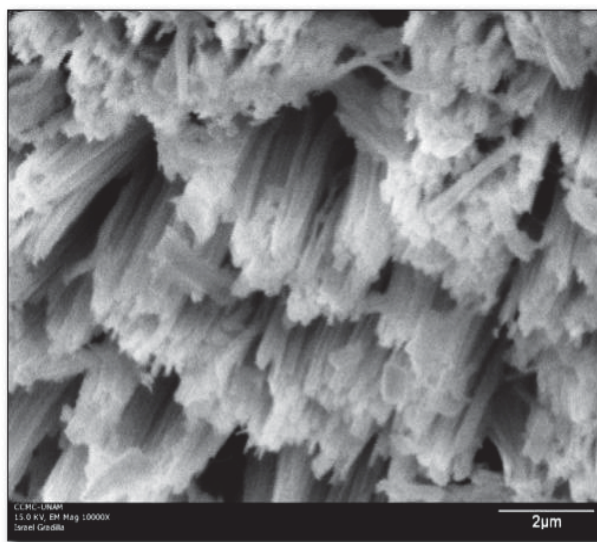


Figura 4.2 Fotomicrográficas de las soluciones sólidas de los sistemas CeO_2 .

La figura 4.3 nos exhibe a) una microimagen de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ y b) $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ las cuales presentan homogeneidad. Prevalece la estructura de fibras alargadas, con un tamaño entre 3 y 6 μm para el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ mientras que para el compuesto $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ el tamaño de sus partículas es inferior a 3 μm . No se aprecia la aparición de fases secundarias en ambos sistemas, lo cual puede ser un factor positivo para la aplicación como sensor de gas.

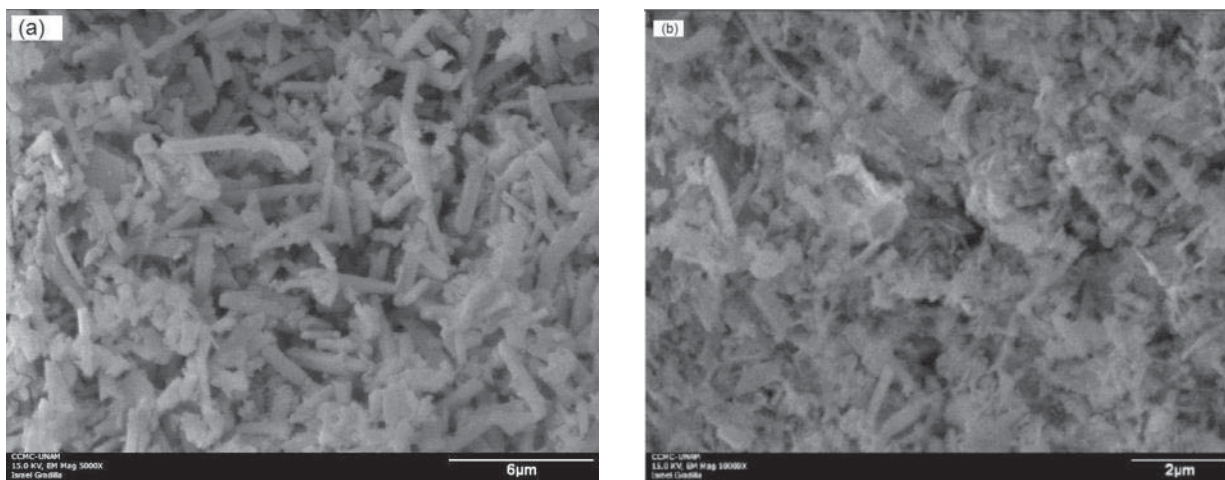


Figura 4.3 Fotomicrográficas de las soluciones sólidas de los sistemas a) $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ y b) $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$.

4.1.3 Análisis sensorial

Las soluciones sólidas se sometieron a una prueba sensorial, utilizando como gases CO y NO₂, con diferente concentración y temperatura de operación, para cada uno de los sistemas propuestos CeO₂, Ce_{0.95}In_{0.05}O₂ y Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂. Se obtuvieron gráficas para cada uno de los sistemas; como la exhibida en la figura 4.4, la cual describe los cambios de resistencia eléctrica, en función de la concentración del gas al que se sometió el material, tiempo y temperatura de operación. A partir de este gráfico se obtuvieron datos como respuesta, sensibilidad, tiempo de respuesta y recuperación, con el objetivo de estudiar el comportamiento sensorial de cada uno de los sistemas propuestos, y definir el efecto que produce el material impurificante sobre la ceria.

Con respecto al gráfico representativo de la figura 4.4, se observan 5 grupos de curvas, cada una de ellas representa un experimento desarrollado a una temperatura diferente (T1-T5), y dentro de ese grupo, cada curva se considera una concentración diferente.

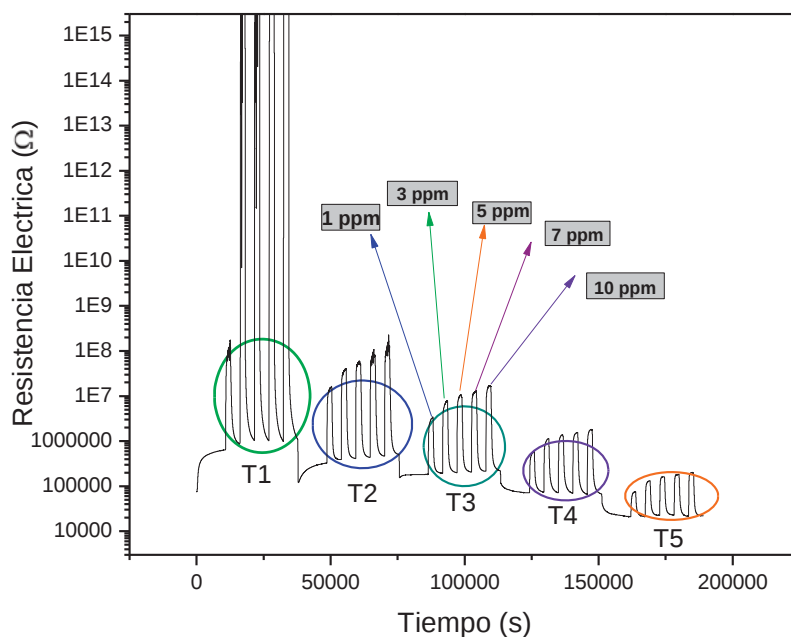


Figura 4.4 Respuesta de resistencia eléctrica como función de temperatura, tiempo y concentración para el compuesto Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂

4.1.3.1 Comportamiento sensorial de CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ con respecto al gas CO.

La figura 4.5 presenta el cambio de resistencia eléctrica que manifiesta el CeO_2 con respecto al gas CO, mostrando respuesta a temperaturas de 300 y 350 °C, con concentraciones de gas de 50-1000 ppm.

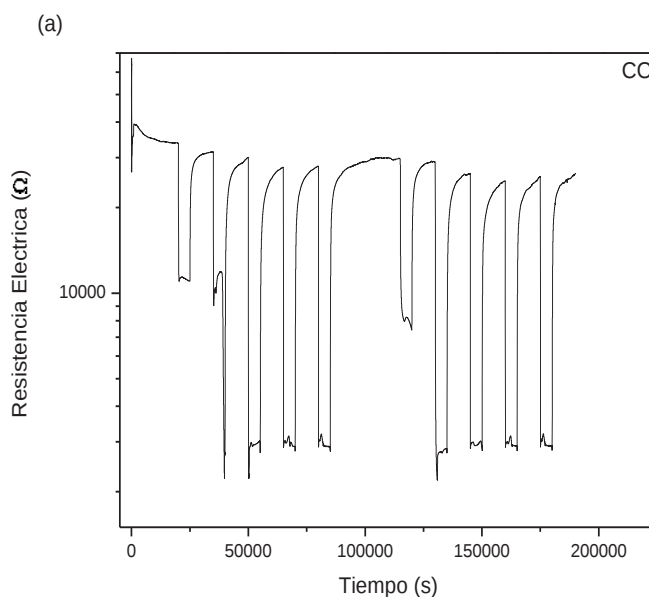


Figura 4.5 Respuesta de resistencia eléctrica como función de temperatura, tiempo y concentración para el compuesto CeO_2 , empleando el gas CO.

El cambio de resistencia eléctrica observada en el gráfico de la figura 4.5 a 300 y 350°C es muy similar a concentraciones mayores. Con excepción para la concentración de 50 ppm donde existe un cambio de resistencia más pronunciado. Se observa estabilidad para los dos experimentos. A partir de este se obtuvieron curvas en las cuales, se estudió su comportamiento sensorial tal como sensibilidad, tiempos de respuesta y tiempos de recuperación en función de la temperatura y concentración con respecto al gas CO.

La figura 4.6 b) nos muestra los cambios de sensibilidad del sistema CeO_2 , con respecto al gas CO, a diferente intervalo de concentración, dando una mayor

sensibilidad a 350°C y 100 ppm. En la figura 4.6 c) se observan los cambios de sensibilidad para el mismo sistema con respecto a la temperatura. Este sistema solo respondió a 300 y 350°C.

La figura 4.6 d) Nos describe el tiempo de respuesta en función de la concentración y la figura 4.6 e) muestra las curvas de tiempo de recuperación en función de la temperatura. Encontrándose que el tiempo de respuesta fue mejor a 300°C, obteniendo un valor de 61.85 segundos, a las condiciones de 1000 ppm y 300°C con un tiempo de recuperación de 96.21 segundos a las condiciones ya mencionadas.

Con los análisis anteriores, se determinó que la mejor sensibilidad del sistema CeO_2 se encuentra a una concentración de 100 ppm y una temperatura de 350°C, como se muestra en la tabla 4.1.

Tabla 4.1 Resultados obtenidos de sensibilidad con respecto a la concentración y temperatura, para el CeO_2 , para el gas CO .

Concentración (ppm)	Temperatura °C	
	300	350
50	2.95	3.43
100	2.52	10.19
200	10.10	8.87
500	6.12	8.54
1000	9.42	8.85

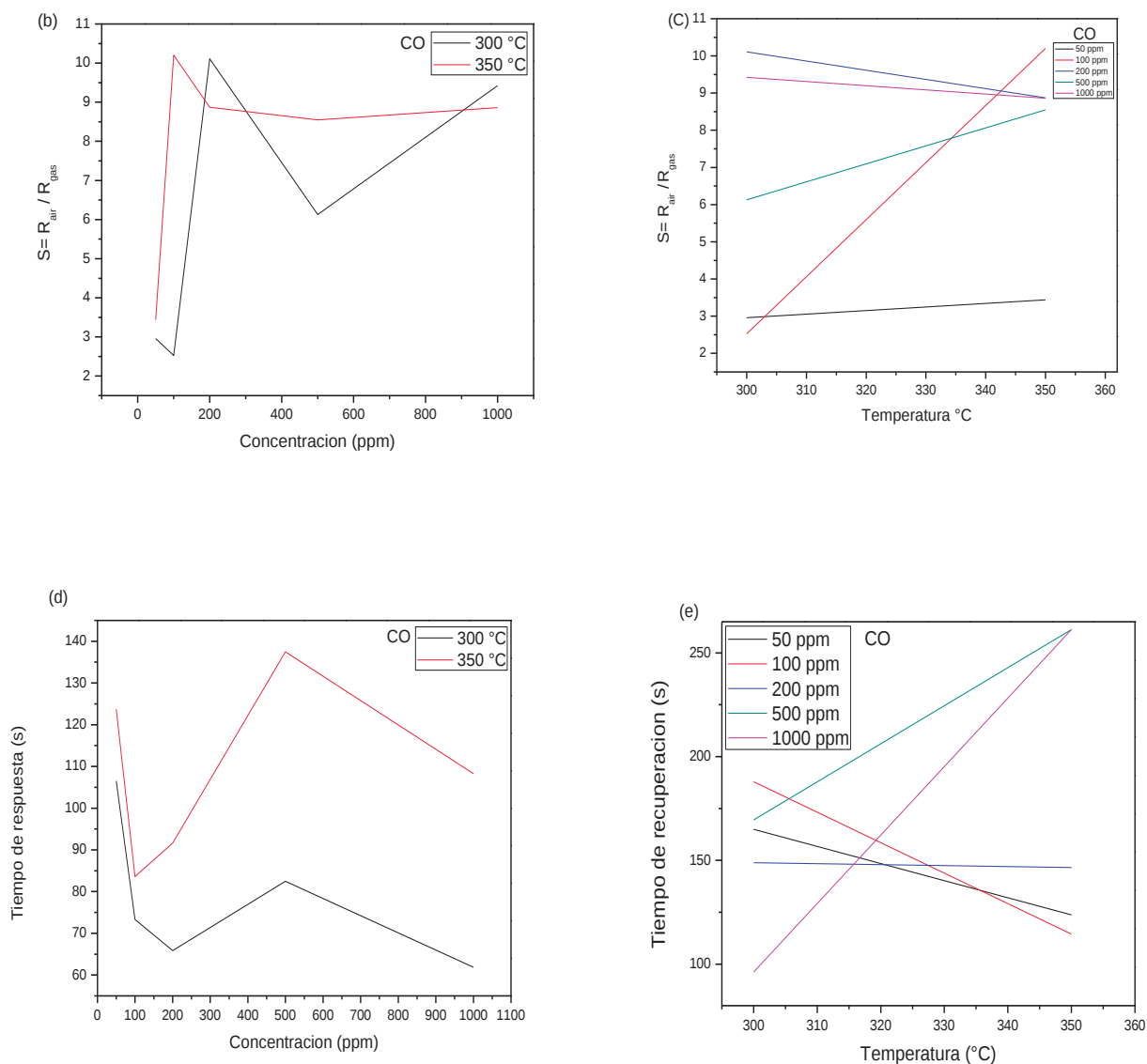


Figura 4.6 Gráficas de CeO_2 b) Sensibilidad vs concentración, c) sensibilidad vs temperatura, d) Tiempo de respuesta vs concentración, e) Tiempo de recuperación vs temperatura, empleando el gas CO.

En la figura 4.7 se muestra el cambio de resistencia eléctrica que manifiesta el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ con respecto al CO, a diversas condiciones de temperatura y concentraciones de gas.

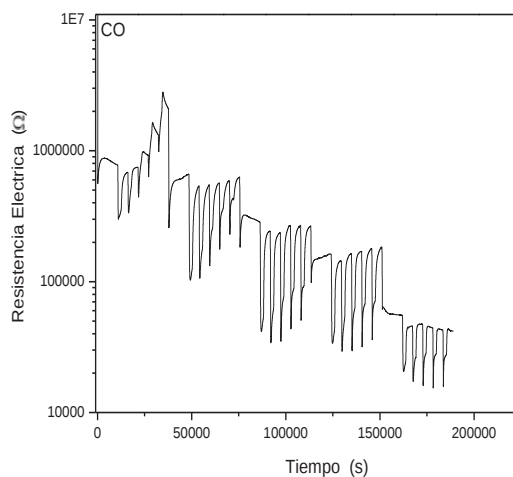


Figura 4.7 Respuesta de la resistencia eléctrica como función de temperatura, tiempo y concentración para el compuesto $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, empleando el gas CO.

El sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, mostró una respuesta favorable como función de la temperatura en un intervalo de 200-400°C y concentraciones de 50-1000 ppm. En la figura 4.7 se observan los cambios de resistencia con respecto a la temperatura, concentración y tiempo. Haciendo mención que se observa un comportamiento más estable con respecto al sistema CeO_2 , además de tener un intervalo más amplio de aplicación con respecto a la temperatura. Los cambios de resistencia eléctrica se observan favorables a 200°C, a medida que va incrementando la concentración, la resistencia aumenta, esto es debido a que probablemente exista una gran concentración de portadores en la superficie. También se observa que el comportamiento es estable entre cada experimento cuando la temperatura es superior a 250°C.

La mejor sensibilidad se encuentra a 50 ppm y 250°C, como se aprecia en la figura 4.8 a), pero sus tiempos de respuesta son grandes.

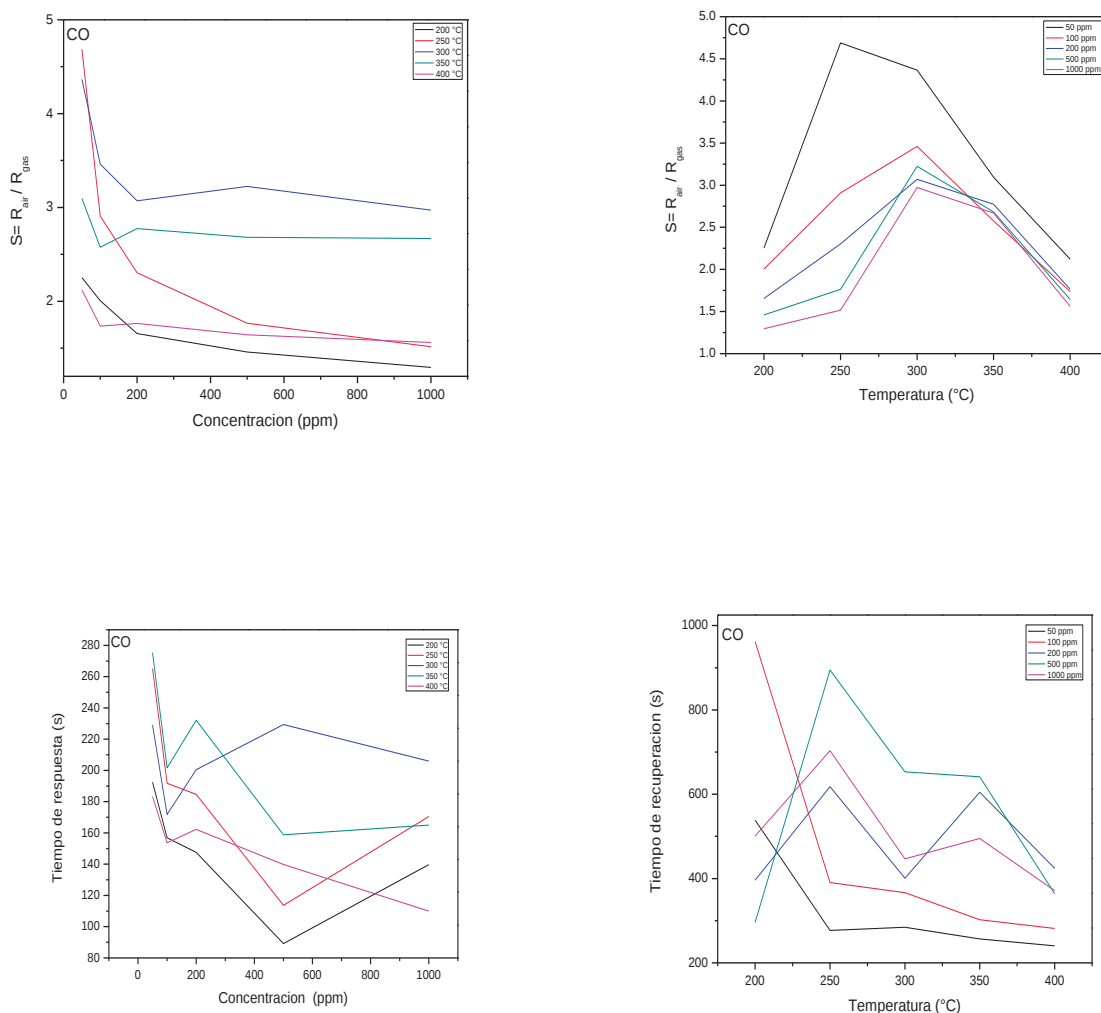


Figura 4.8 Gráficas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ b) Sensibilidad vs concentración, c) sensibilidad vs temperatura, d) Tiempo de respuesta vs concentración, e) Tiempo de recuperación vs temperatura, para el gas CO.

El mejor tiempo de respuesta se encontró a 89.17 segundos a 500ppm y 200°C. Los tiempos de recuperación van aumentando a medida que la concentración se incrementa en promedio de 300 segundos, como se muestra en la figura 4.8 d). En la tabla 4.2. Se reportan los resultados obtenidos de sensibilidad para cada concentración y temperatura.

Tabla 4.2 Resultados obtenidos de sensibilidad del sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ con respecto a la temperatura y concentración, empleando el gas CO.

Concentración (ppm)	Temperatura °C				
	200	250	300	350	400
50	2.25	4.68	4.3	3.09	2.25
100	2.00	2.90	3.46	2.57	2.00
200	1.65	2.30	3.06	2.77	1.65
500	1.45	1.76	3.22	2.68	1.45
1000	1.29	1.51	2.97	2.66	1.29

En la figura 4.9 se muestra el cambio de resistencia eléctrica que manifiesta el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ con respecto al CO, a condiciones de temperatura y concentraciones de gas.

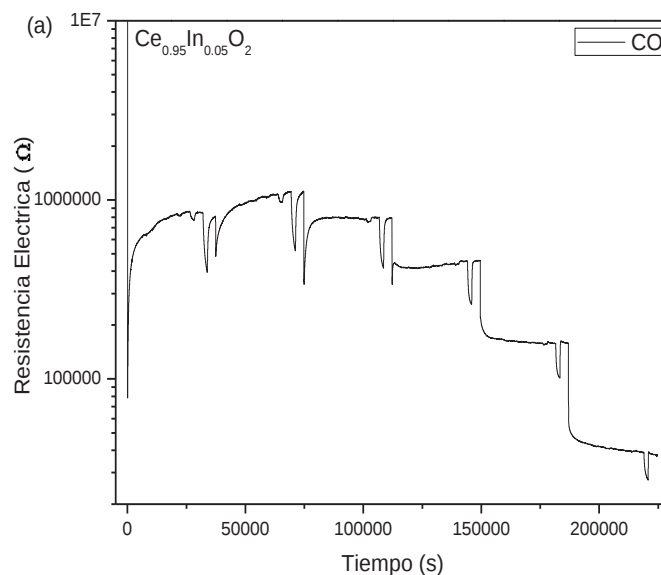


Figura 4.9 Respuesta de resistencia eléctrica como función de temperatura, tiempo y concentración para el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$, empleando el gas CO.

En particular para este sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$, se observa un cambio de resistencia eléctrica con respecto a la temperatura, solo a concentraciones de 1000 ppm se aprecia un cambio con respecto a la concentración. En la figura 4.9 Este sistema solo respondió a concentraciones de 500 y 1000 ppm. En particular para 500 ppm solo respondió el sistema a temperaturas de 200 a 300 °C.

En la figura 4.10 (b) se exhibe que la mejor sensibilidad se encontró a 250°C y 1000 ppm. A medida que se incrementa la temperatura, el tiempo de respuesta va disminuyendo cuando la concentración crece. Si se comparan los tiempos de respuesta entre ambas concentraciones, a 1000 ppm es mayor. El mejor tiempo de respuesta se da a 300°C y 1000 ppm a 94.60 segundos. Mientras que el tiempo de recuperación es más corto a la temperatura de 250°C., figura 4.10 (e).

La tabla 4.3 muestra los resultados de sensibilidad del sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ con respecto al gas CO, para cada una de las concentraciones y temperaturas.

Tabla 4.3 Resultados obtenidos de sensibilidad del sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ con respecto a la temperatura y concentración, empleando el gas CO.

Concentración (ppm)	Temperatura °C				
	200	250	300	350	400
500	1.10	1.09	1.03		
1000	1.97	2.00	1.79	1.61	1.44

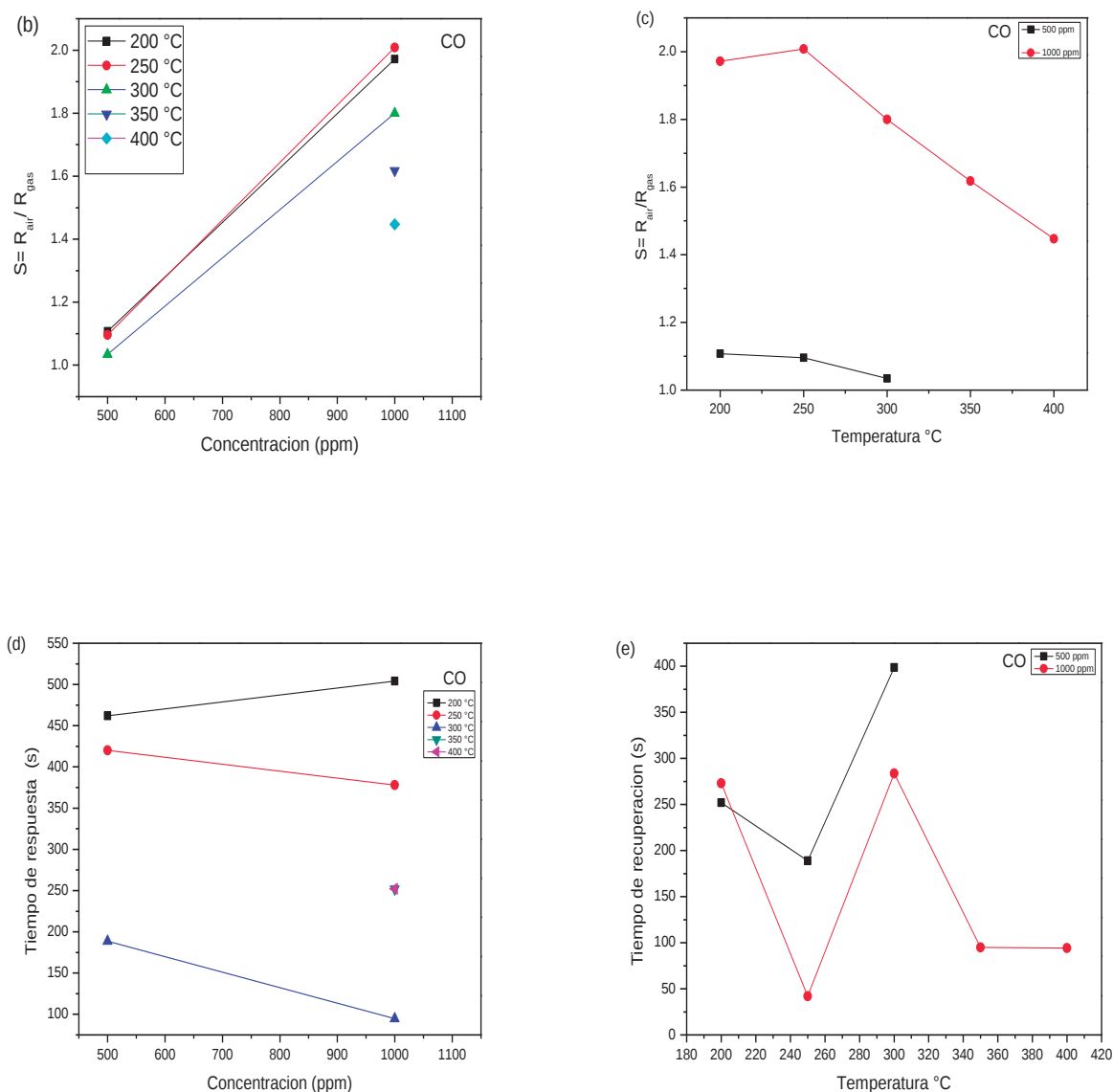


Figura 4.10 Gráficas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ b) Sensibilidad vs concentración, c) sensibilidad vs temperatura, d) Tiempo de respuesta vs concentración, e) Tiempo de recuperación vs temperatura, empleando el gas CO.

4.1.3.1.1 Comparación entre los 3 sistemas empleando el gas CO

De acuerdo a los resultados sensoriales de cada uno de los sistemas, se observó que el sistema CeO_2 presenta un mejor tiempo de respuesta de 61.85 segundos en condiciones de 300°C y 1000 ppm, en comparación con los dos sistemas impurificados. El tiempo de respuesta para el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ fue de 89.17 segundos en condiciones de 200°C y 500 ppm y 94.60 segundos en condiciones de 1000 ppm a 300°C para el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$. Esto probablemente se debió a que el CO es un gas reductor, al hacer contacto el gas con el material sensor se llevó a cabo más rápido la reacción superficial generando CO_2 , además de que el óxido de cerio tiene una tendencia inestable, por lo cual es más fácil arrancarle un átomo de O^- y en los sistemas impurificados están más anclados los enlaces con él O^- .

En cuanto a la magnitud de la resistencia eléctrica, es mayor para los sistemas impurificados. Para el $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ una resistencia eléctrica inicial de 283514 Ω , el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ de 781324 Ω y para CeO_2 de 33862 Ω , cada uno de los valores fue tomado a 300°C en una atmósfera de aire sintético. Con los valores anteriores, se observa que el sistema Ce-In es el que presenta mayor resistencia. Donde se observa con claridad la influencia que tiene el impurificante en la estructura de la ceria.

Los intervalos de temperatura, a los que trabajan los sistemas $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ se encuentran entre $[200-400^\circ\text{C}]$ y para el CeO_2 entre $[300-350]$. Se observa que los sistemas impurificados, tienen un mayor intervalo de trabajo con respecto a la temperatura, esto es debido al efecto de la adición de los elementos Ru o In.

A pesar de que el sistema CeO_2 presenta una mejor sensibilidad y tiempo de respuesta corto, con respecto a los otros sistemas impurificados, consideramos que el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, es un sensor muy completo, debido a que tiene un amplio intervalo de temperatura, además de responder a las concentraciones de gas deseadas.

En la figura 4.11 se muestra un comparativo entre los tres sistemas. Se tomó el tiempo de respuesta más rápido para el cerio, y a esas mismas condiciones se tomaron

los datos de los sistemas impurificados, para realizar la comparación. El tiempo de respuesta del CeO_2 es 70% más corto que el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y un 34 % más que el de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$. La relación entre los sistemas impurificantes con respecto al tiempo de respuesta es de 1.53 ($\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2/\text{CeO}_2$) y de 2.2 ($\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2/\text{CeO}_2$). Sin embargo, el intervalo de aplicación de los sistemas mixtos es superior al de CeO_2 .

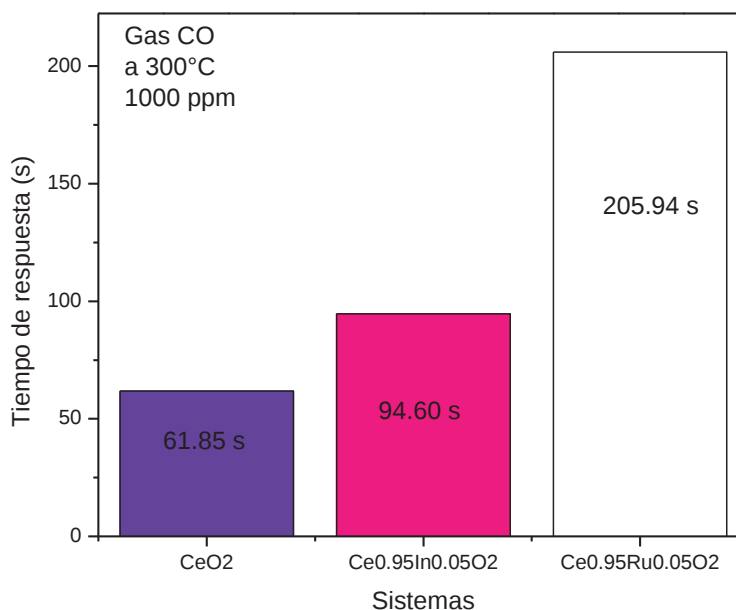


Figura 4.11 Comparativo de tiempos de respuesta para los sistemas CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ a 1000 ppm y 300°C empleando el gas CO.

4.1.3.2 Comportamiento sensorial de CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ con respecto al gas NO_2

En la figura 4.12 se muestra el cambio de resistencia eléctrica que manifiesta el sistema CeO_2 con respecto al NO_2 , a condiciones de temperatura y diferentes concentraciones de gas.

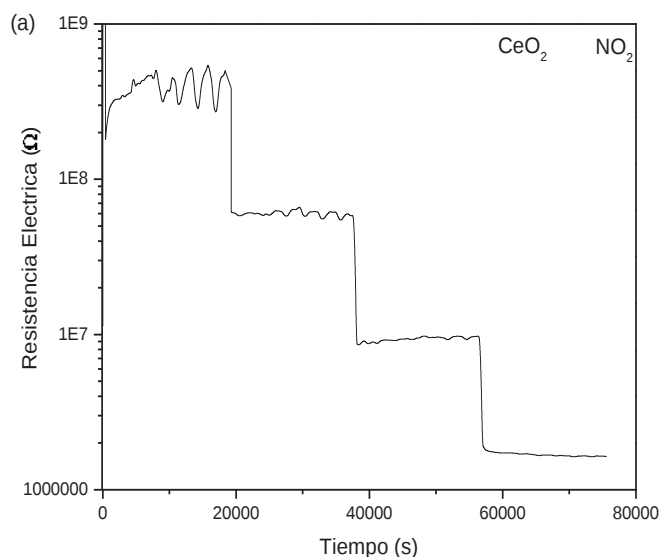


Figura 4.12 Respuesta de resistencia eléctrica como función de temperatura, tiempo y concentración para el compuesto CeO_2 , para el gas NO_2 .

Este sistema fue monitoreado por tiempos más cortos debido a que se observó una saturación relativamente rápida y la amplitud de la respuesta fue limitada. Tal como se aprecia en la figura 4.12, los periodos de tiempo de prueba fueron de alrededor de 20,000 s, en total. Sin embargo, se observan inicialmente valores relativamente grandes en la resistencia eléctrica como función del tiempo. Para cada ciclo a diferente temperatura se aprecia que la resistencia inicial baja en un orden de magnitud. Los que indica que este material es sensible a la temperatura.

En la figura 4.12 se observa que este sistema respondió a temperaturas en un intervalo de 200°- 300° C utilizando concentraciones de gas de 1-10 ppm. Se observa la dependencia de la resistencia eléctrica con respecto a la temperatura, mostrando que a temperaturas bajas existe una sensibilidad mayor y que esta es proporcional a la concentración del gas.

En la figura 4.13 a) y b) se presenta el comportamiento de sensibilidad con respecto a la concentración y la temperatura empleando como gas NO_2 . La mayor sensibilidad sensorial se encuentra en 200 °C y 10 ppm.

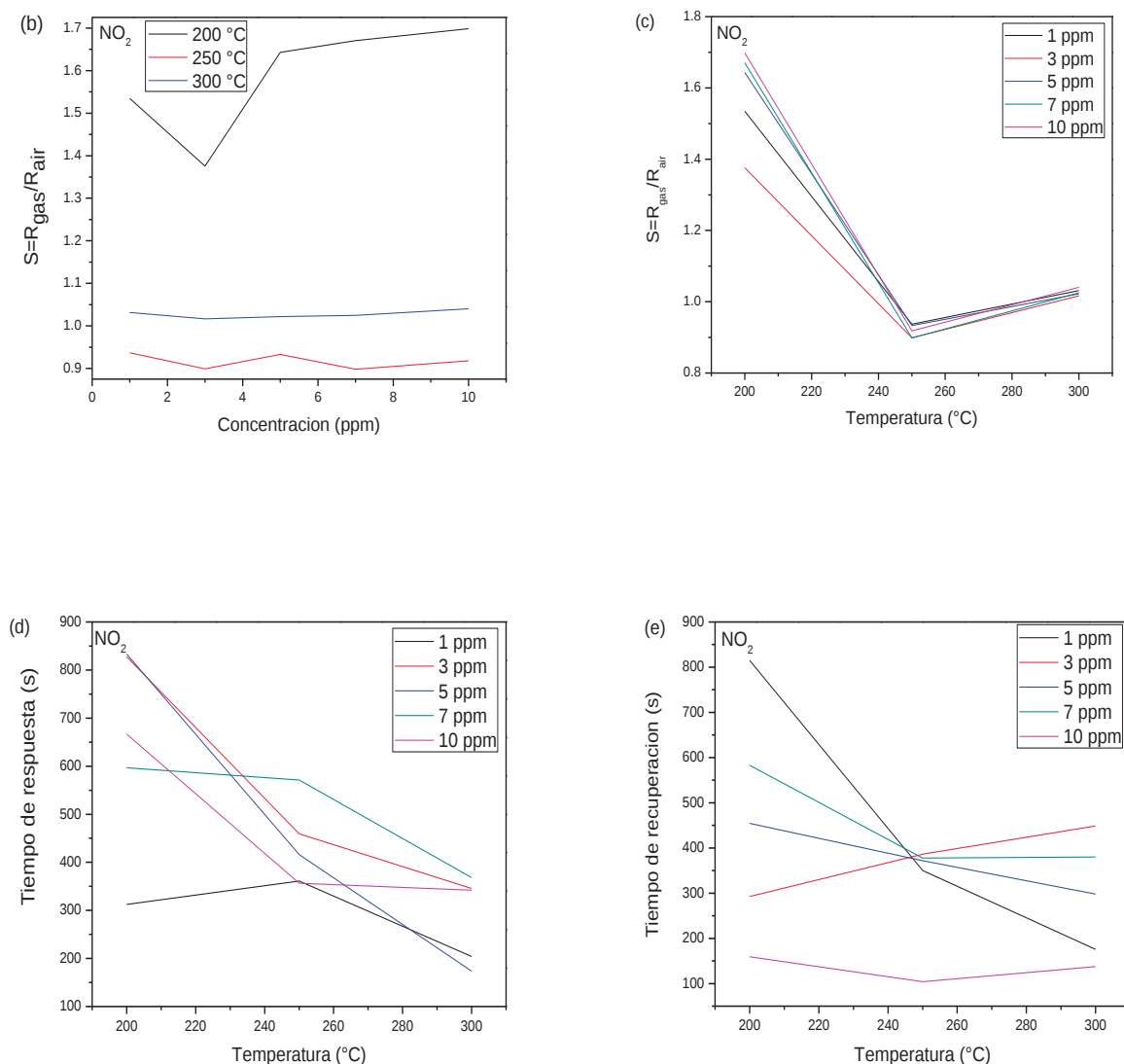


Figura 4.13 Gráficas de CeO_2 b) Sensibilidad vs concentración, c) sensibilidad vs temperatura, d) Tiempo de respuesta vs concentración, e) Tiempo de recuperación vs temperatura, para el gas NO_2 .

Los mejores tiempos de respuesta se encontraron a 300 °C, obteniendo un tiempo de 173.73 segundos a las condiciones de (5 ppm y 300 °C) y un tiempo de recuperación de 104.31 segundos. Ver figura 4.13 c) y e). Se puede suponer que a bajas temperaturas el óxido de cerio posee mayor sensibilidad debido que el gas

interactúa con los electrones disponibles en la superficie, posteriormente alrededor de 225°C la energía vibracional aumenta y consecuentemente disminuye la eficiencia del sistema; posteriormente a temperaturas superiores a 250°C, la movilidad del oxígeno del bulto (volumen del CeO_2) se genera y nuevamente se incrementa la sensibilidad del óxido de cerio. Esto ocurre a diferentes temperaturas para cada sistema en particular analizado.

La tabla 4.4 muestra los resultados de sensibilidad para cada concentración y temperatura del CeO_2 .

Tabla 4.4 Resultados obtenidos de sensibilidad del sistema CeO_2 con respecto a la temperatura y concentración, empleando el gas NO_2 .

Concentración (ppm)	Temperatura °C		
	200	250	300
1	1.53	0.93	1.03
3	1.37	0.89	1.01
5	1.64	0.93	1.02
7	1.67	0.89	1.02
10	1.69	0.91	1.04

En la figura 4.14 se muestra el cambio de resistencia eléctrica que manifiesta el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ con respecto al NO_2 , a diferentes condiciones de temperatura y concentraciones de gas.

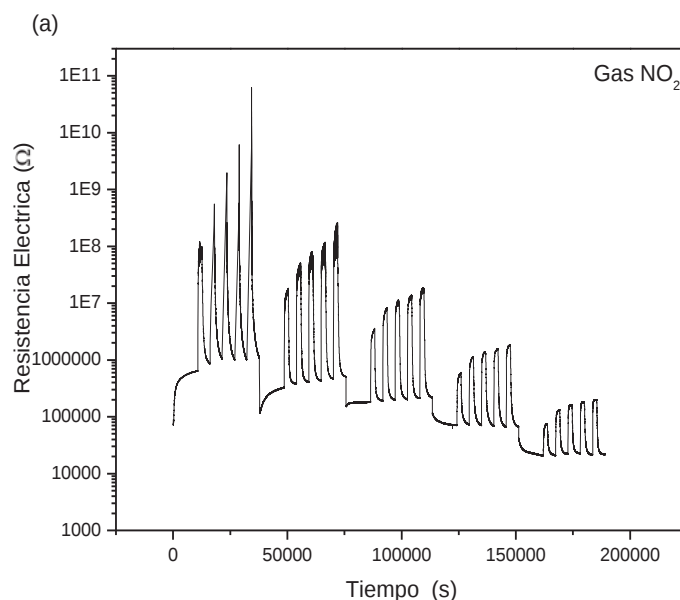


Figura 4.14 Respuesta de resistencia eléctrica como función de temperatura, tiempo y concentración para el compuesto $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, para el gas NO_2 .

Los cambios de resistencia eléctrica que presenta la figura 4.14 para el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ exhiben una dependencia como función de la temperatura de trabajo. Con respecto a la concentración, a medida que esta aumenta el cambio de resistencia se incrementa. De manera comparativa este sistema muestra mayores valores de resistencia con respecto al CeO_2 . Se ve con claridad una respuesta definida como función de los cambios en concentración de gas y de la temperatura.

En la figura 4.15, se observa una mayor sensibilidad a una temperatura de 200°C y una concentración de 10 ppm, así mismo, a medida que se incrementa la temperatura y la concentración, disminuye la sensibilidad, en un intervalo de $250\text{-}400^\circ\text{C}$. En particular, con la temperatura de 400°C se observa que las concentraciones tienden hacia un valor similar en la respuesta.

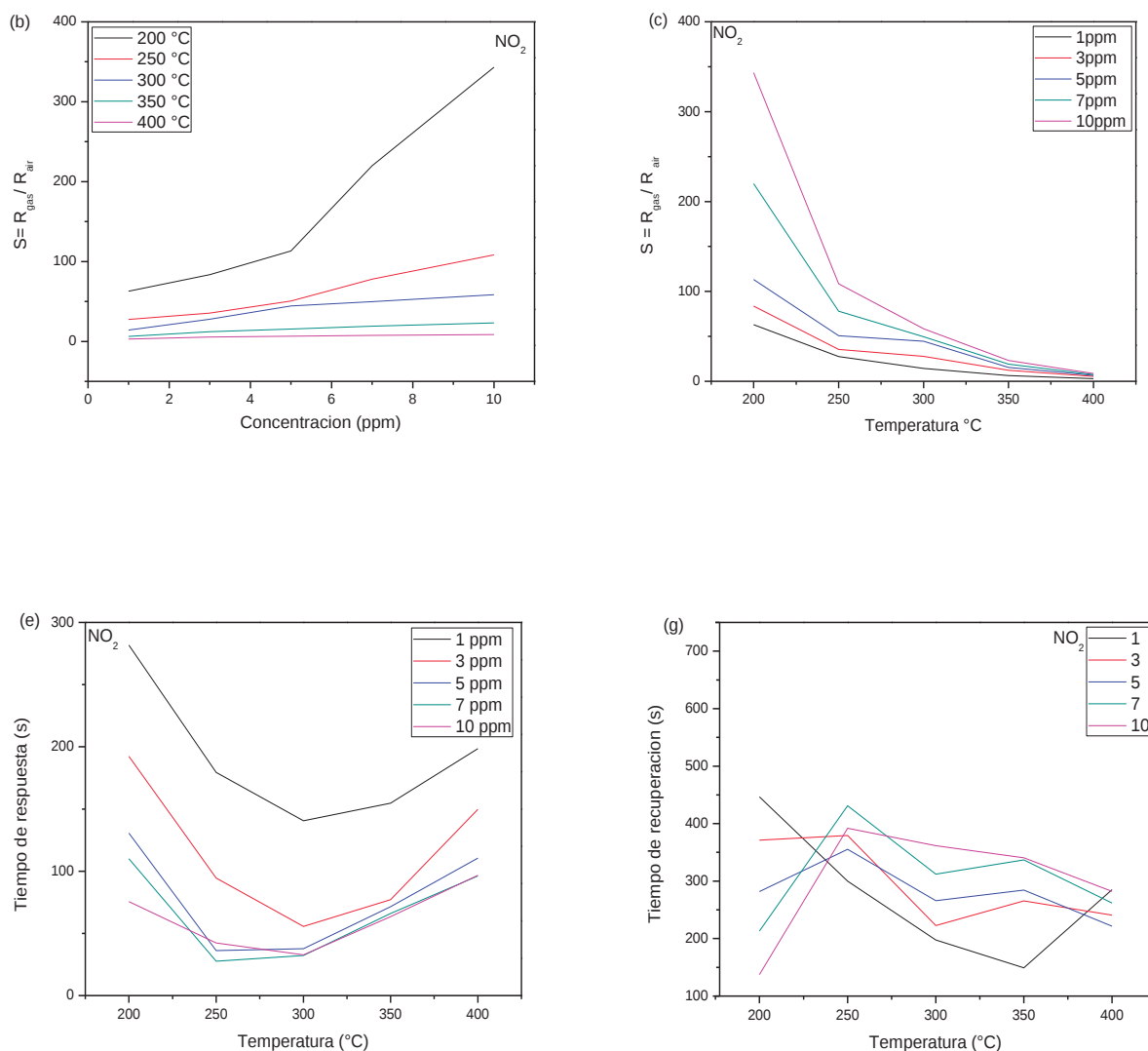


Figura 4.15 Gráficas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ b) Sensibilidad vs concentración, c) sensibilidad vs temperatura, d) Tiempo de respuesta vs concentración, e) Tiempo de recuperación vs temperatura, para el gas NO_2 .

En la figura 4.15 d) encontramos que el mejor tiempo de respuesta es de 27.6 segundos para el sistema, $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ a las condiciones de 7 ppm y 250°C; como punto a resaltar se encontró que en el intervalo de 3-10ppm el tiempo de repuesta en promedio es de 35 segundos, a las temperaturas de 250 y 300°C.

Los tiempos de recuperación se encuentran desde 2.5 minutos, a temperaturas de 250-350 °C, y van aumentando a medida que se incrementa la concentración. Si consideramos un intervalo promedio en este concepto tendríamos que el tiempo de recuperación oscila entre 2.5 y 6 minutos.

La tabla 4.5 muestra los resultados de sensibilidad para cada concentración y temperatura. Podemos observar individualmente cada temperatura y a medida que incrementa la concentración la sensibilidad aumenta y si observamos también de manera individual las concentraciones, a medida que incrementa la temperatura la sensibilidad disminuye.

Tabla 4.5 Resultados obtenidos de sensibilidad del sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ con respecto a la temperatura y concentración, empleando el gas NO_2 .

Concentración (ppm)	Temperatura °C				
	200	250	300	350	400
1	62.92	27.41	14.25	6.35	2.85
3	83.62	35.52	27.76	12.21	5.54
5	113.25	50.62	44.46	15.48	6.59
7	219.882	78.02	49.66	19.06	7.45
10	343.28	108.37	58.34	23.19	8.59

En la figura 4.16 se muestra el cambio de resistencia eléctrica que manifiesta el $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ con respecto al NO_2 , a diferentes condiciones de temperatura y concentraciones de gas

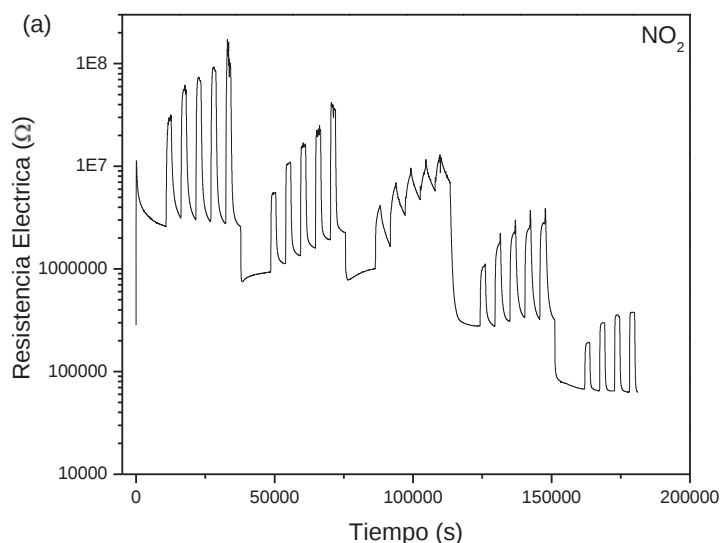


Figura 4.16 Respuesta de resistencia eléctrica como función de temperatura, tiempo y concentración para el compuesto $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$, para el gas NO_2 .

Este sistema respondió a temperaturas en intervalo de temperatura de 300-450°C, utilizando concentraciones de gas NO_2 de 1-10 ppm. La mayor sensibilidad sensorial se encuentra en 300 °C y 10 ppm. Los tiempos de respuesta se encontró que fueron mejores a 400°C, obteniendo un tiempo de 63.9 segundos a las condiciones de (5 pm y 400°C) y un tiempo de recuperación de 119.129 segundos. El hecho de que estos sistemas resulten sensibles a bajas concentraciones de gas los hace especialmente útiles pues significa que con muy poco gas presente emitirán una respuesta.

Al igual que en los sistemas CeO_2 y $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ comentados con anterioridad, se observa un decremento en el valor de la sensibilidad como función de la temperatura que llega a un mínimo en 400°C y que posteriormente tiende a aumentar conforme se incrementa el valor de temperatura. De tal manera que se puede concluir parcialmente, que los tres sistemas estudiados en presencia de NO_2 , muestran valores de sensibilidad

adecuados a temperaturas cercanas a 200°C y que esta propiedad es muy superior para los compuestos impurificados.

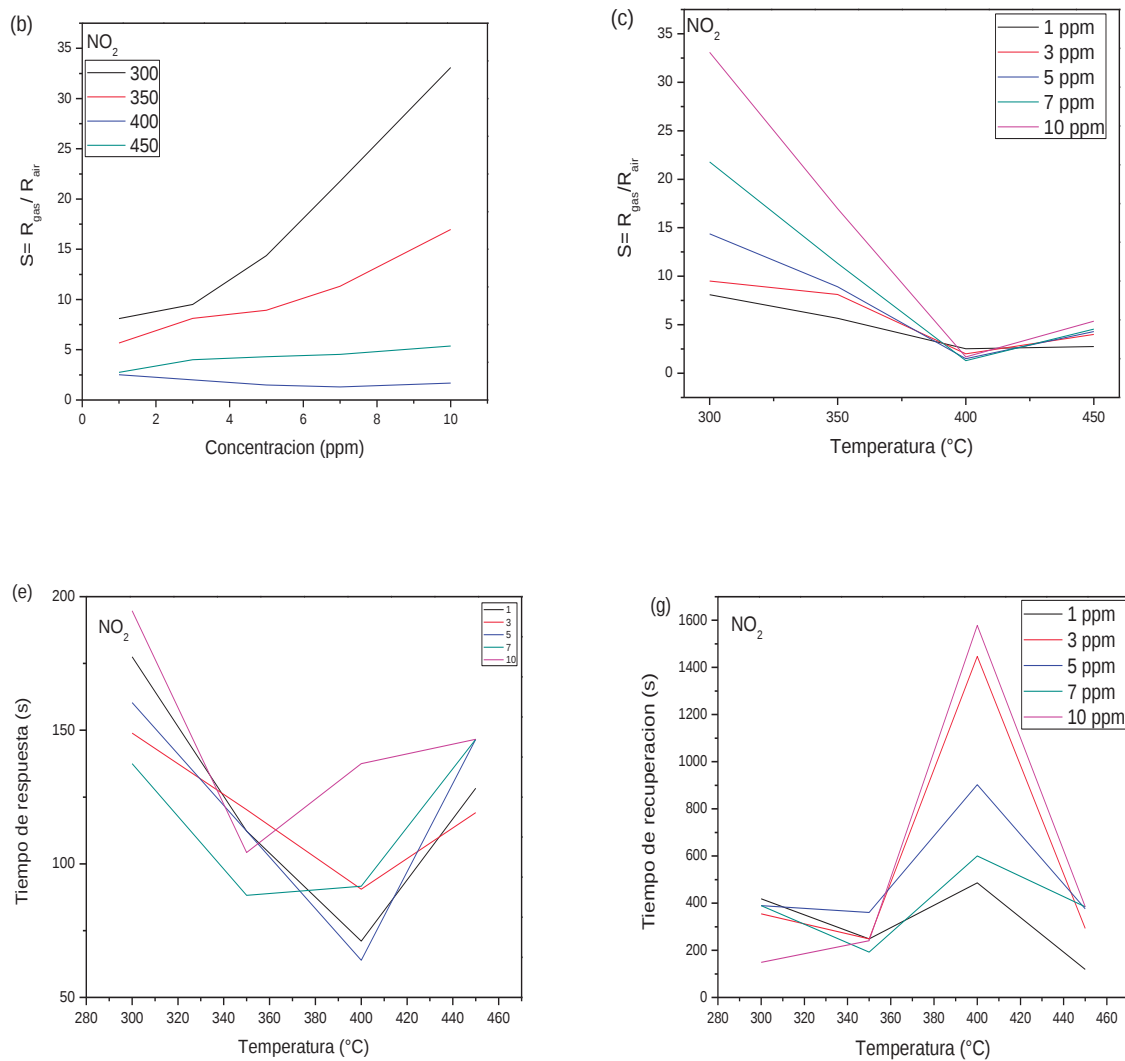


Figura 4.17 Gráficas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a) Sensibilidad vs concentración, b) sensibilidad vs temperatura, c) Tiempo de respuesta vs concentración, d) Tiempo de recuperación vs temperatura, para el gas NO_2 .

La sensibilidad de cada concentración y temperatura, se encuentra reportado en la tabla 4.6.

Tabla 4.6 Resultados obtenidos de sensibilidad del sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ con respecto a la temperatura y concentración, empleando NO_2 .

Concentración (ppm)	Temperatura °C			
	300	350	400	450
1	8.10	5.66	2.52	2.75
3	9.51	8.12	2.00	4.00
5	14.37	8.92	1.49	4.30
7	21.77	11.32	1.29	4.54
10	33.09	16.96	1.67	5.36

4.1.3.2.1 Comparación entre los 3 sistemas para el gas NO_2

Analizando los tres sistemas en conjunto para el gas NO_2 , se encontró que los tiempos de respuesta son en promedio superiores al emplear el gas CO , debido a la afinidad que presenta con el óxido de cerio. Los sistemas impurificados presentan una mejor estabilidad a cierto intervalo de temperatura de 200-400°C, y su sensibilidad se comporta similar, sin embargo se observa a partir de los datos de sensibilidad máxima para el CeO_2 del orden de 1.8, de 400 para $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y de 25 para $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$. El sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ presenta un tiempo de respuesta de 27.6 segundos que es el mejor tiempo que se obtuvo entre los tres sistemas y los dos gases.

El gráfico de la figura 4.18 presenta el tiempo de respuesta para el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ a las condiciones de 300°C y 5 ppm, un 78.55 % más rápido que el sistema CeO_2 , mientras que el $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ es 14.29 % más rápido que el CeO_2 . Comparando los dos sistemas impurificados, el $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ es 74.9 % más rápido que el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$.

Los sistemas $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ trabajan en mayores intervalos de concentración y temperatura que el sistema CeO_2 .

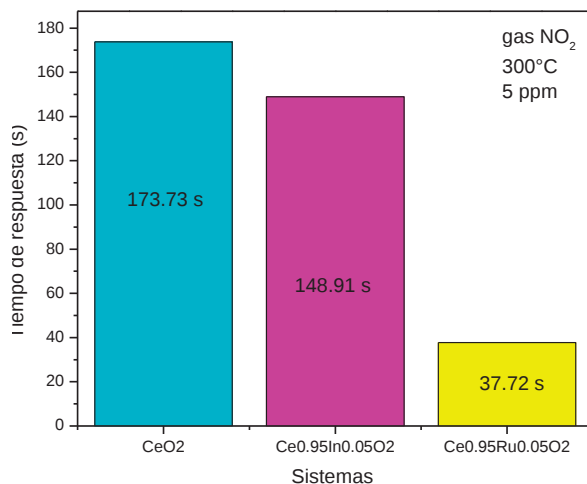


Figura 4.18 Comparativo de tiempos de respuesta para los sistemas CeO₂, Ce_{0.95}In_{0.05}O₂ y Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂ a 5 ppm y 300°C empleando el gas NO₂.

En la tabla 4.7 se resume la capacidad de trabajo encontrada para cada sistema propuesto como sensor de gas.

Tabla 4.7 Parámetros óptimos de respuesta sensorial para los sistemas CeO₂, Ce_{0.95}In_{0.05}O₂ y Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂ a) gas CO y b) gas NO₂

a)

	Gas CO		
Parámetros	CeO ₂	Ce _{0.95} In _{0.05} O ₂	Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂
Concentración [ppm]	50-1000	500-1000	50-1000
Temperatura (°C)	300-350	200-400	200-400
Sensibilidad			
S	10.19	2.0	4.68
[ppm]	1000	1000	50
°C	350	250	250
Tiempo de Respuesta			
t _r	61.85	94.60	89.14
[ppm]	1000	1000	500
°C	300	300	200
Tiempo de Recuperación			
t _{recup}	96.21	42.09	240.5
[ppm]	1000	1000	50
°C	300	250	400

b)

	Gas NO ₂		
Parámetros	CeO ₂	Ce _{0.95} In _{0.05} O ₂	Ce _{0.95} Ru _{0.05} O ₂
Concentración [ppm]	1-10	1-10	1-10
Temperatura (°C)	200-300	300-450	250-400
Sensibilidad			
S	1.69	33.09	343.28
[ppm]	10	10	10
°C	200	300	200
Tiempo de Respuesta			
t _r	173.73	63.9	27.6
[ppm]	5	5	7
°C	300	400	250
Tiempo de Recuperación			
t _{recup}	104.31	119.12	137.45
[ppm]	10	1	10
°C	250	450	200

Si analizamos la tabla 4.7 b) se observa que el sistema Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂, presenta una mayor sensibilidad con respecto al CeO₂ a las mismas condiciones de concentración y temperatura, además de tener un mayor intervalo de operación, con respecto a la temperatura. Así mismo el sistema Ce_{0.95}In_{0.05}O₂ presenta mayor sensibilidad a las condiciones de 300°C.

Por medio de este análisis sensorial, se establece que los tres sistemas propuestos, son buenos sensores de gases, dentro del intervalo de trabajo que se empleó para las corridas experimentales. Aunado a esto, el óxido de cerio tiene un gran potencial como sensor de gases, reflejado en los resultados obtenidos. Por lo anterior al estudiar las propiedades de transporte, morfología, propiedades electrónicas y el efecto impurificante sobre el óxido de cerio, se mostró que este material refleja excelentes características sensoriales, las cuales pueden ser mejoradas estableciendo las condiciones de operación para cada sistema.

4.2. Tratamiento térmico en la obtención de las pastillas de los sistemas impurificados.

Para la obtención de las pastillas con alta densidad, se realizaron análisis Termogravimétricos (TGA), con la finalidad de observar si existía un cambio de fase durante el tratamiento térmico o bien, en el intervalo de estudio como sensores de gases.

4.2.1 Análisis Termogravimétrico

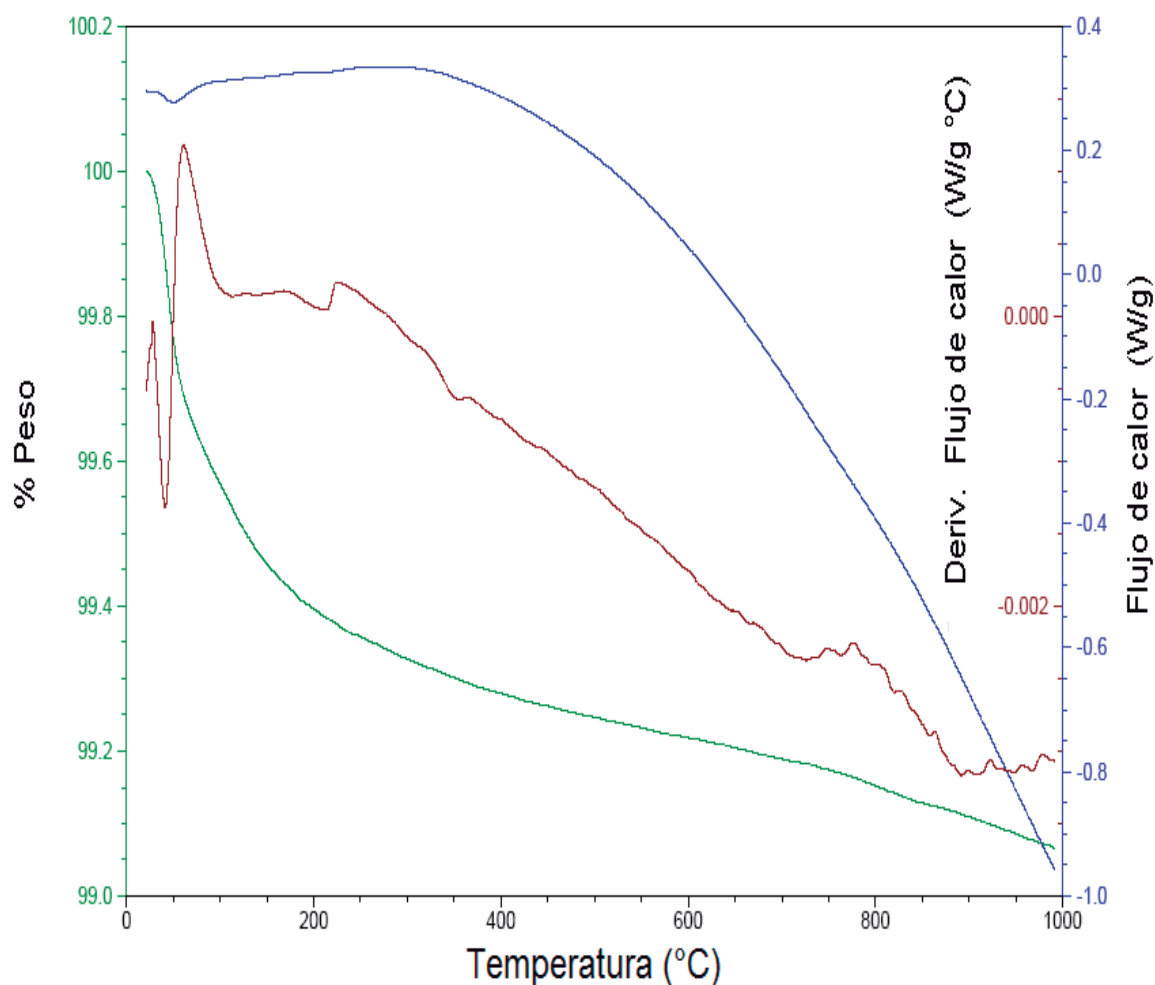


Figura 4.19 Gráfica de DSC- TGA de las soluciones sólidas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_{2.4}$

Las soluciones sólidas de los sistemas $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ presentan estabilidad térmica, como se muestra en la figura 4.19 y 4.20 respectivamente, por lo cual las temperaturas a las que se sometieron los blancos (target), no presentaron cambios en su estructura cristalina, debido a que la pérdida de masa no es significativa.

En base a los resultados, las temperaturas máximas a las cuales se trabajaron fueron las siguientes 950°C el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y 900°C para el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$.

Como se muestra en la curva color verde, de la figura 4.19, se pierde el 1% del peso inicial, el cual fue de 84.700 mg, es decir, aproximadamente 0.04 mg, por lo cual no hay cambio de fase y es térmicamente estable.

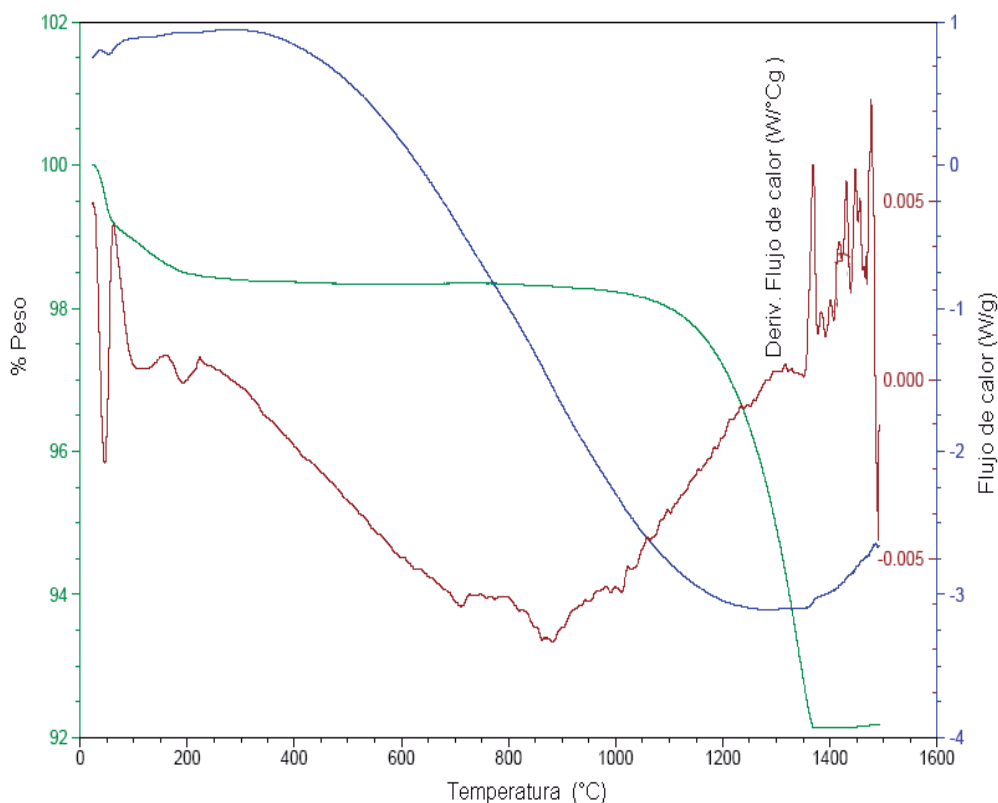


Figura 4.20 Gráfica de DSC- TGA de las soluciones sólidas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$.

Por otro lado, el gráfico de DSC-TGA figura 4.20 exhibe el comportamiento de la pérdida en peso para el compuesto $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, inicialmente es de 37.175 mg, mostrada por la curva verde, donde presenta un cambio de fase a temperatura aproximada de 1100°C. Esta temperatura se encuentra por encima del valor elegido de 950°C.

4.3 Difracción de Rayos X (XRD)

Los difractogramas que a continuación se presentan son los obtenidos mediante la técnica XRD; de cada una de las películas de los sistemas propuestos, a las diferentes condiciones de crecimiento descritos en el capítulo 3.

4.3.1 Difracción de rayos X para las películas CeO_2

La figura 4.21 Muestra los difractogramas de películas delgadas de CeO_2 con tiempos de crecimiento de 15, 30 y 45 minutos, crecidas a una temperatura de 300°C, se obtuvieron películas cristalinas, con picos bien definidos y con preferencia de crecimiento en la dirección (111). Podemos observar que en la película crecida a un tiempo de 15 minutos, se encuentra la reflexión característica de silicio, proveniente de la familia (111), encontrándose en la orientación (400), el cual en nuestro caso se usó como sustrato. Como se puede observar en la figura 4.21, a medida que se incrementa el tiempo de depósito la reflexión de silicio disminuye como consecuencia del crecimiento. Para la película con tiempo de depósito de 30 min, el tamaño de cristal es mayor (16.14 nm) a diferencia de las películas a tiempos de depósito de 15 minutos, su tamaño de cristal es 8.75 nm y a 45 minutos su tamaño es 13.34 nm.

En la figura 4.22 se presentan los difractogramas de películas de CeO_2 crecidas a una temperatura de 400°C. La orientación preferencial es (111) para las tres películas. Teniendo un mayor tamaño de cristal la película con tiempo de depósito de 45 minutos de 20.04 nm.

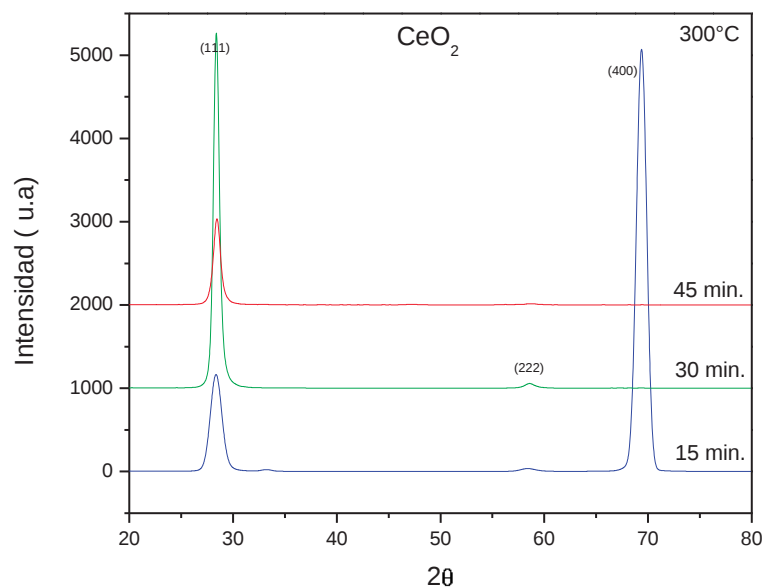


Figura 4.21 Difractogramas de las películas de CeO_2 a 300 ° C con 15, 30 y 45 minutos de depósito.

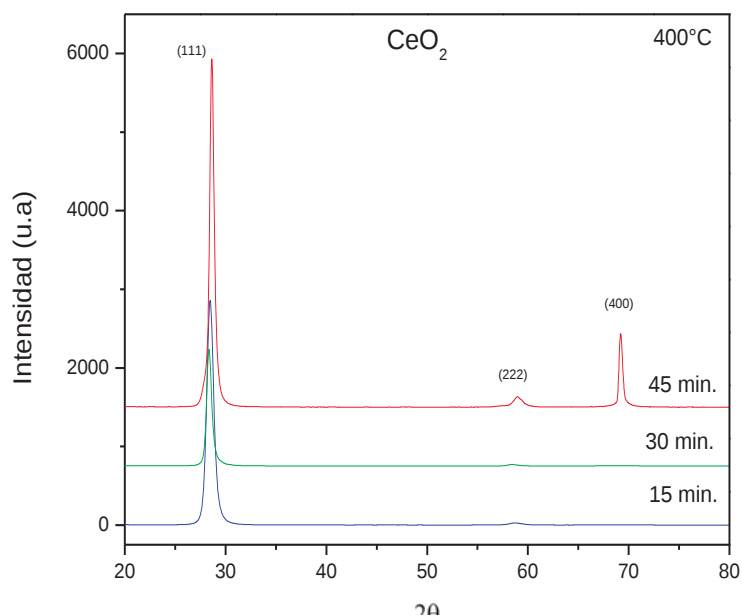


Figura 4.22. Difractogramas de las películas de CeO_2 a 400 ° C con 15, 30 y 45 minutos de depósito.

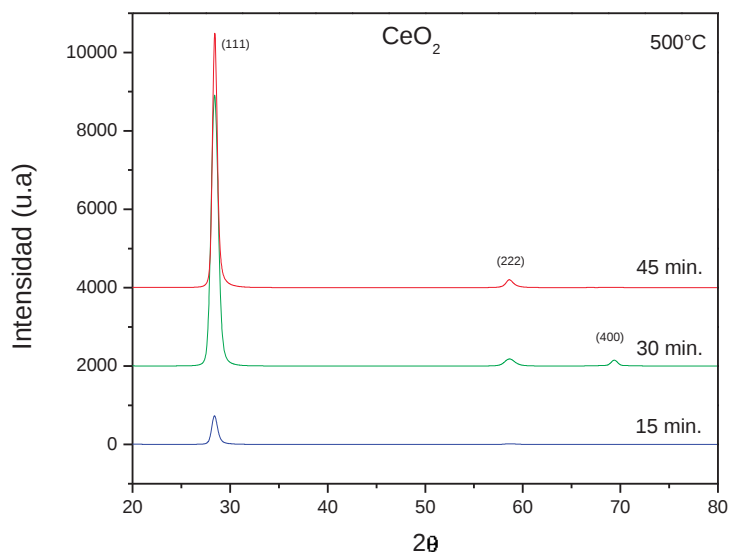


Figura 4.23. Difractogramas de las películas de CeO_2 a 500°C a 15, 30 y 45 minutos de depósito.

En la figura 4.23 encontramos los difractogramas de películas de CeO_2 crecidas a 500°C , las cuales presentan un buen crecimiento cristalino. Su comportamiento es típico con respecto a lo referido en trabajos previos; a medida que se incrementa el tiempo de depósito y la temperatura, aumenta su cristalinidad. En la figura 4.23 se muestra dicho comportamiento. La orientación (111) sigue siendo preferencial.

4.3.2 Difracción de rayos X para las películas $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$

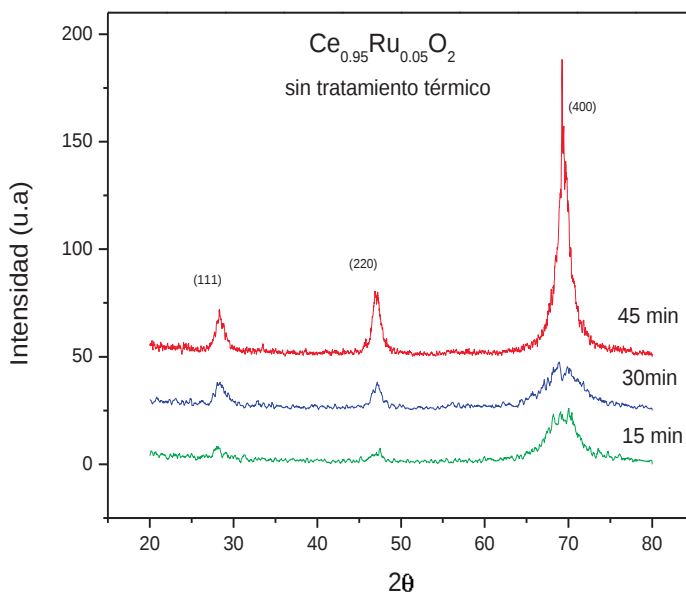


Figura 4.24 Difractogramas de las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ sin tratamiento térmico con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos.

Los espectros de las diversas películas delgadas, presentan tamaños de cristal pequeños. Los planos cristalinos presentes son (111) y (220), además de presentar el pico característico del silicio. Para el tiempo de 45 minutos la película es más cristalina, además de tener una preferencia en la orientación (220) con referencia a los tiempos de 15 y 30 min.

En los espectros mostrados en la figura 4.25, se presenta un comportamiento típico de un tamaño de cristal muy pequeño o de un material amorfo. Lo cual debido al efecto impurificante en la estructura del óxido de cerio. Sin embargo, se aprecia el crecimiento en las direcciones preferenciales presentes (111) y (220). Adicionalmente se observa la presencia de un pico del sustrato de silicio alrededor de 70 grados, debido a que la película inicialmente es delgada. Los difractogramas describen que a medida que avanza el tiempo de depósito aumenta el tamaño de cristal, en la orientación (220) preferentemente.

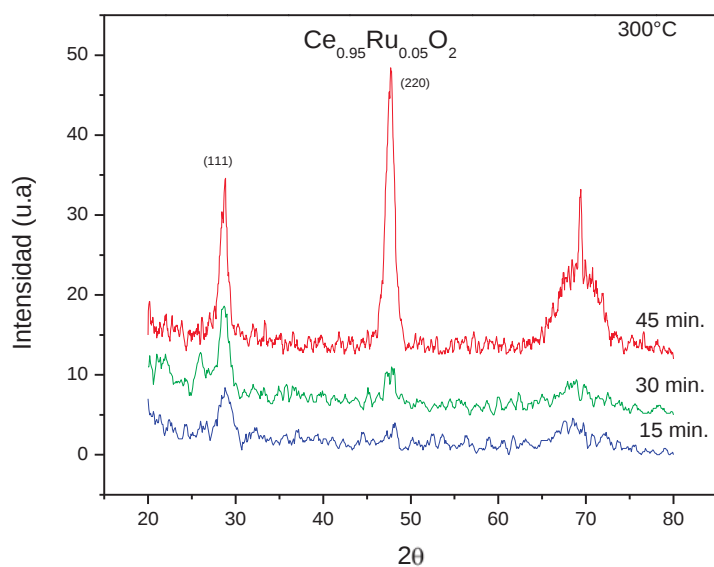


Figura 4.25 Difractogramas de las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ a 300°C con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos.

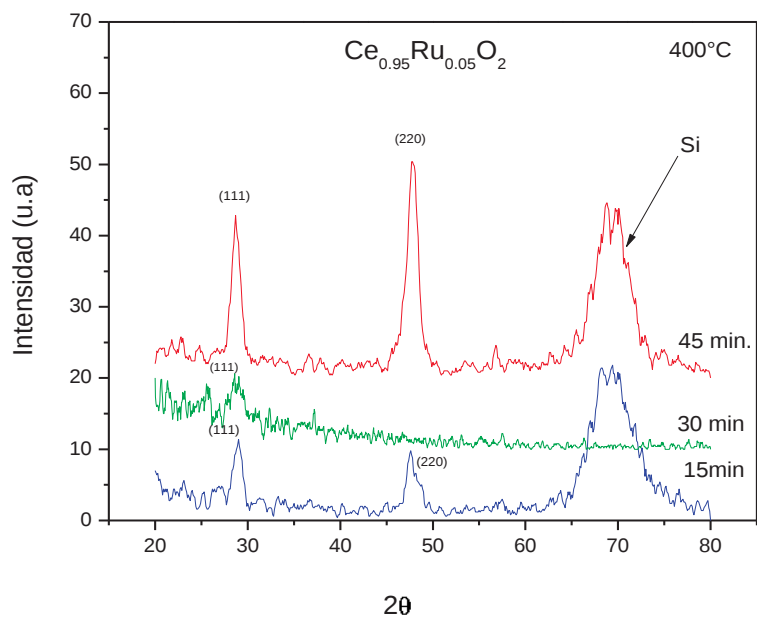


Figura 4.26 Difractogramas de la películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ a 400°C con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos.

Las películas crecidas a 400°C de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ presentan una mejor cristalinidad con respecto a las depositadas a una temperatura de 300°C. Las orientaciones presentes son (111) y (220). El efecto del tiempo de depósito, evidencia un crecimiento heterogéneo, reflejado en la figura 4.26. Para el tiempo de 45 minutos, se presenta mejor cristalinidad, con un tamaño de cristal de (9.82 nm).

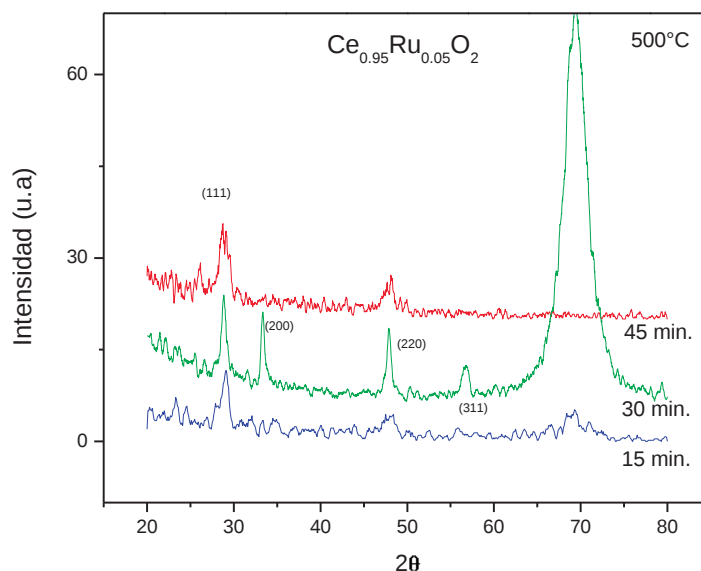


Figura 4.27 Difractogramas de la películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ a 500°C con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos.

Las películas crecidas a 500°C, tal como se exhiben en la figura 4.27, muestran los espectros de cada una de ellas, con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos. Las direcciones preferenciales de las películas son (111) y (220). En comparación con las películas crecidas a 300 y 400°C, presentan mayor amorfismo, provocando que se observe un menor tamaño de cristal. En el espectro a 30 minutos encontramos que están presentes dos picos con orientación (200) y (311), estos también son característicos del óxido de cerio.

4.3.3 Difracción de rayos X para las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$

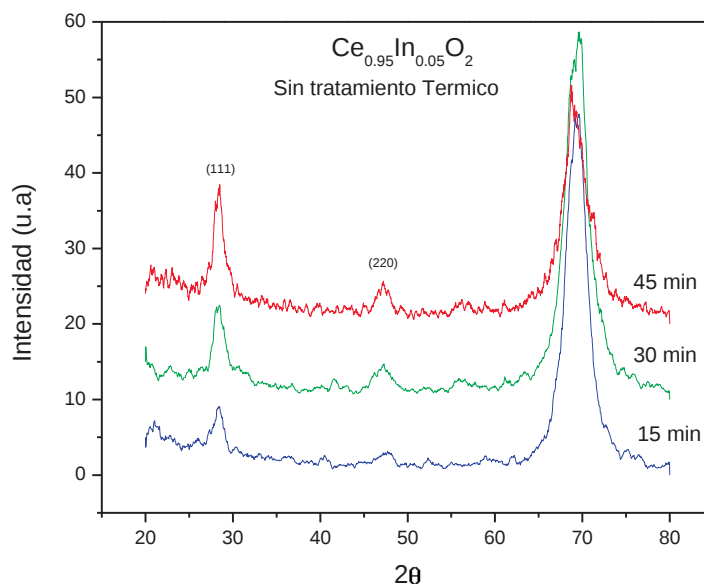


Figura 4.28 Difractogramas de las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ sin tratamiento térmico con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos.

La figura 4.281 presenta los difractogramas de las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a diferentes tiempos de depósito. Se encuentran las orientaciones de crecimiento (111) y (220) presentes, además del pico característico del sustrato, que es silicio. La película crecida a 45 minutos tiene una mejor cristalinidad con respecto a las de 15 y 30 minutos.

Las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a 300°C como se observan en la figura 4.29, con diferente tiempo de crecimiento, muestran crecimiento preferencial en la orientación (111). Para el tiempo de 15 minutos la película muestra el crecimiento en su fase inicial; con el tiempo de 30 minutos encontramos una película con mayor crecimiento y el pico pronunciado del sustrato. A 45 min encontramos una película con el índice (111) más definido.

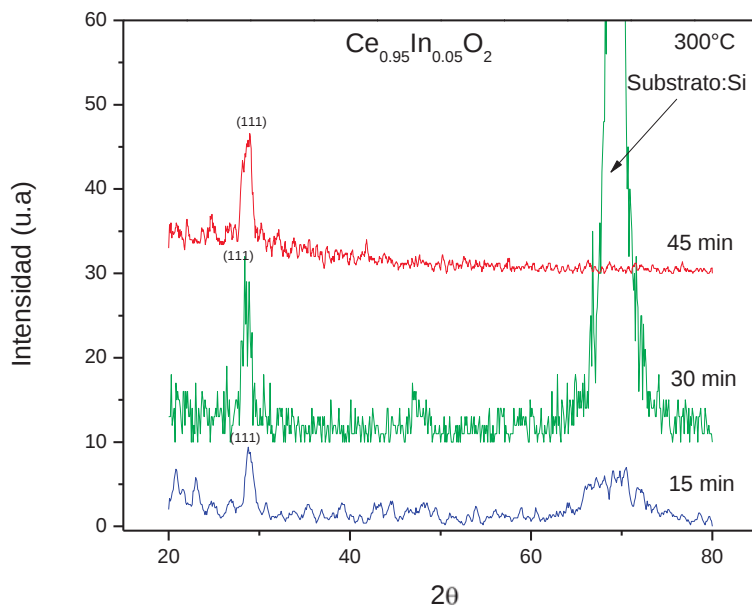


Figura 4.29. Difractogramas de las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a 300°C con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos.

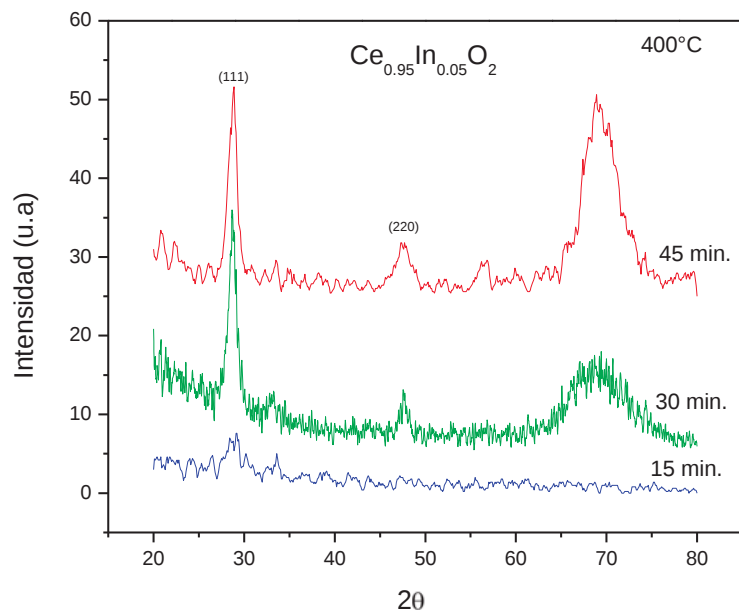


Figura 4.30 Difractogramas de la películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a 400°C con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos.

Los difractogramas de la Figura 4.30 al tiempo de 15 minutos, la película presenta un amorfismo, ligeramente se alcanza a observar el crecimiento en la orientación (111). Las películas de 30 y 45 minutos, presentan un crecimiento en la orientación (111) y (220) con una mayor cristalinidad.

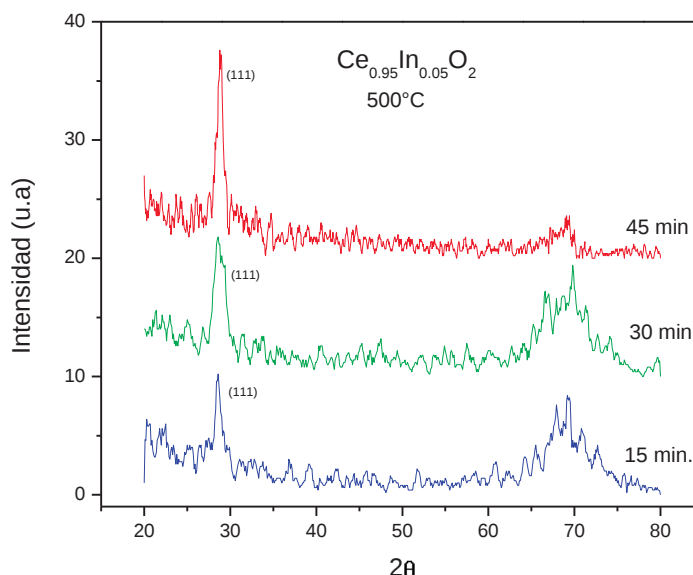


Figura 4.31 Difractogramas de la películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a 500°C con tiempo de depósito de 15, 30 y 45 minutos.

A la temperatura de 500°C las películas presentan un mejor ritmo de crecimiento. La orientación presente es (111). Se puede observar con facilidad, que a medida que el tiempo de depósito aumenta, el pico del silicio va desapareciendo, debido al efecto de la temperatura que se suministro.

A continuación se presentan los gráficos de comportamiento, del crecimiento del cristal, a medida que se incrementa la temperatura para las películas.

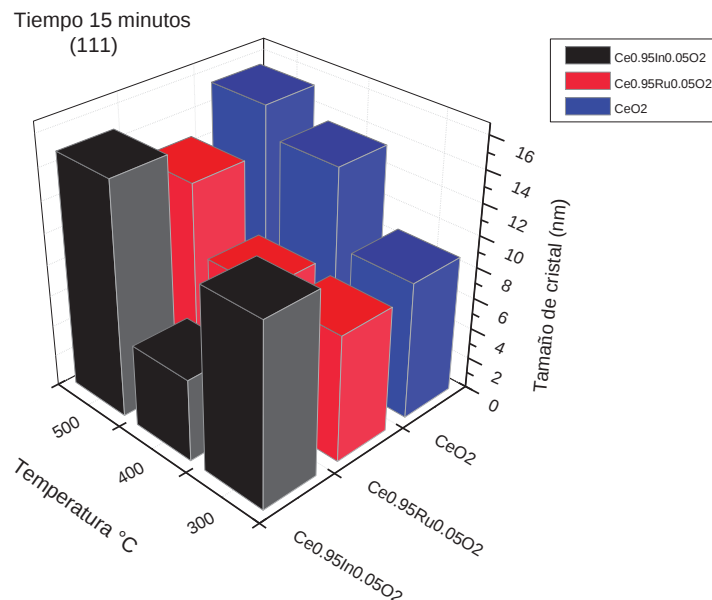


Figura 4.32 Efecto de la temperatura con respecto al tamaño de cristal para las películas de los sistemas CeO₂, Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂ y Ce_{0.95}In_{0.05}O₂ a un tiempo de depósito de 15 minutos.

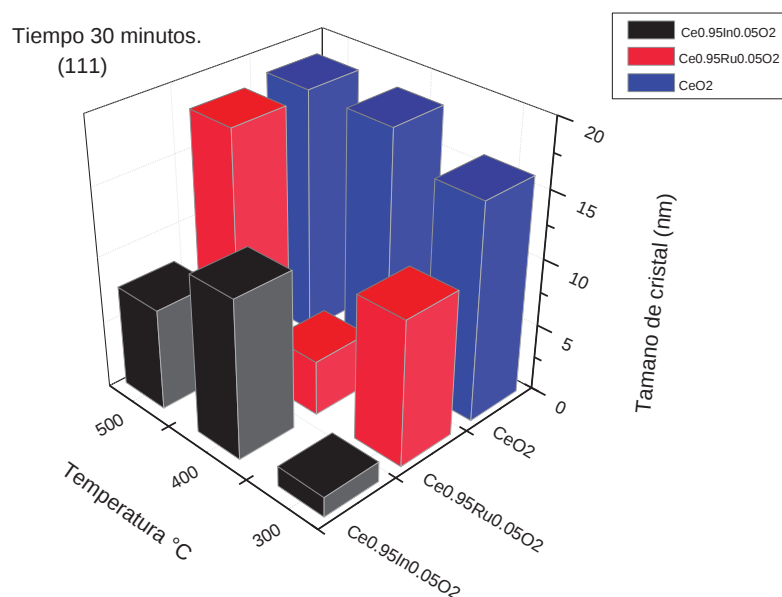


Figura 4.33 Efecto de la temperatura con respecto al tamaño de cristal para las películas de los sistemas CeO₂, Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂ y Ce_{0.95}In_{0.05}O₂ a un tiempo de depósito de 30 minutos.

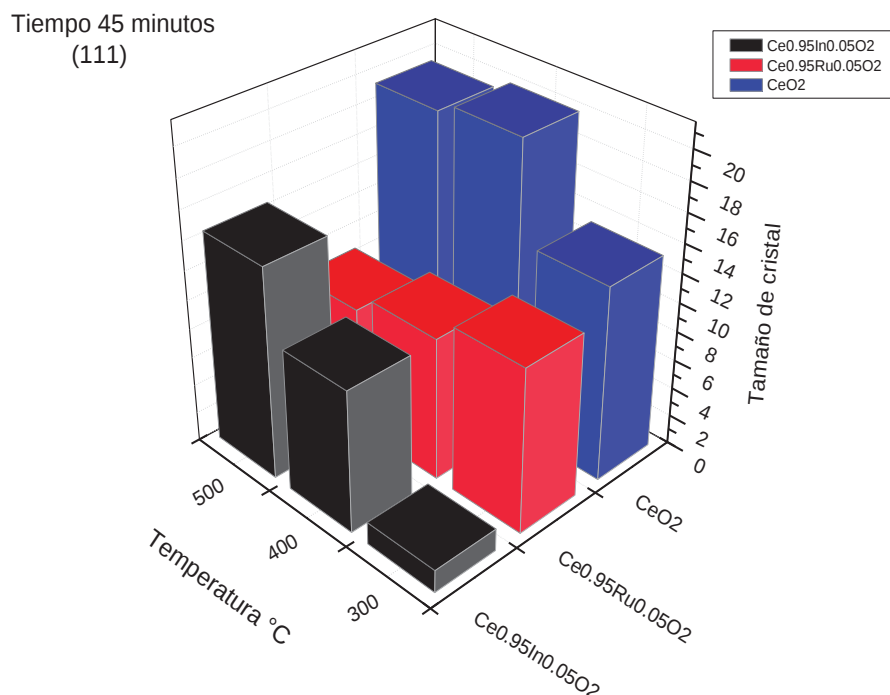


Figura 4.34 Efecto de la temperatura con respecto al tamaño de cristal para las películas de los sistemas CeO₂, Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂ y Ce_{0.95}In_{0.05}O₂ a un tiempo de depósito 45 minutos.

El comportamiento del tamaño de cristal, con respecto a las tres temperaturas, así como el tiempo de depósito, solo para el sistema CeO₂ presenta una tendencia con incrementos a medida que aumenta la temperatura. Mientras que para los sistemas impurificados, presentan un desorden al suministro de temperatura. Como se muestran en los gráficos de las figuras 4.32, 4.33 y 4.34. Este desorden puede deberse a dos cosas; 1) A pesar de que el crecimiento las películas fue a las mismas condiciones, la tasa de erosión del blanco, en algunas ocasiones no es similar. 2) El material depositado está formando otro compuesto con el Silicio, probablemente SiO₂, como capa intermedia, por ello disminuye del tamaño del cristal a medida que aumenta la temperatura.

La siguiente tabla 4.8, nos muestra los datos del tamaño de cristal para cada uno de los sistemas, con orientación (111) y (220), las cuales fueron las preferenciales. Los tamaños de cristal para el CeO₂ presentan un intervalo de 8.75 – 20.04 nm, para

el $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ de 4.08 -12.59 nm y para el $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ de 1.49 – 14.89 nm cada uno para la orientación (111).

Tabla 4.8 Tamaño de cristal para los sistemas CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$.

	CeO₂		Ce_{0.95} Ru_{0.05}O₂		Ce_{0.95} In_{0.05}O₂	
	(111) (nm)	(220) (nm)	(111) (nm)	(220) (nm)	(111) (nm)	(220) (nm)
PAA	8.75	--	8.04	12.69	11.57	--
PBA	16.14	18.34	10.81	--	1.49	--
PCA	13.34	13.29	11.26	--	1.54	--
PAB	13.60	14.33	8.33	9.59	5.23	--
PBB	18.38	18.38	4.08	--	11.79	--
PCB	20.04	19.90	9.82	10.90	9.71	7.11
PAC	15.44	15.47	12.59	9.70	14.87	5.67
PBC	18.53	18.27	18.023	--	7.54	2.52
PCC	19.33	21.80	8.62	11.04	14.52	--

4.4 Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)

Mediante la obtención de imágenes por medio de AFM, se analizó la superficie de la película, así como la rugosidad de cada una de ellas, en un intervalo de temperatura de 300-500 °C y tiempo de 15-45 minutos.

La figura 4.35 exhibe las imágenes topográficas de las películas delgadas para los tres sistemas, de manera tridimensional, con el objeto de observar la superficie de las películas. Las imágenes que se muestran en la figura 4.35, fueron crecidas a temperaturas de 300°, 400° y 500°C a un tiempo de depósito de 15 min. Para cada uno de los sistemas propuestos; las imágenes exhiben un crecimiento monomodal. La rugosidad promedio de las películas se incrementa cuando se eleva la temperatura además de que es mayor esta con respecto a las películas de CeO_2 .

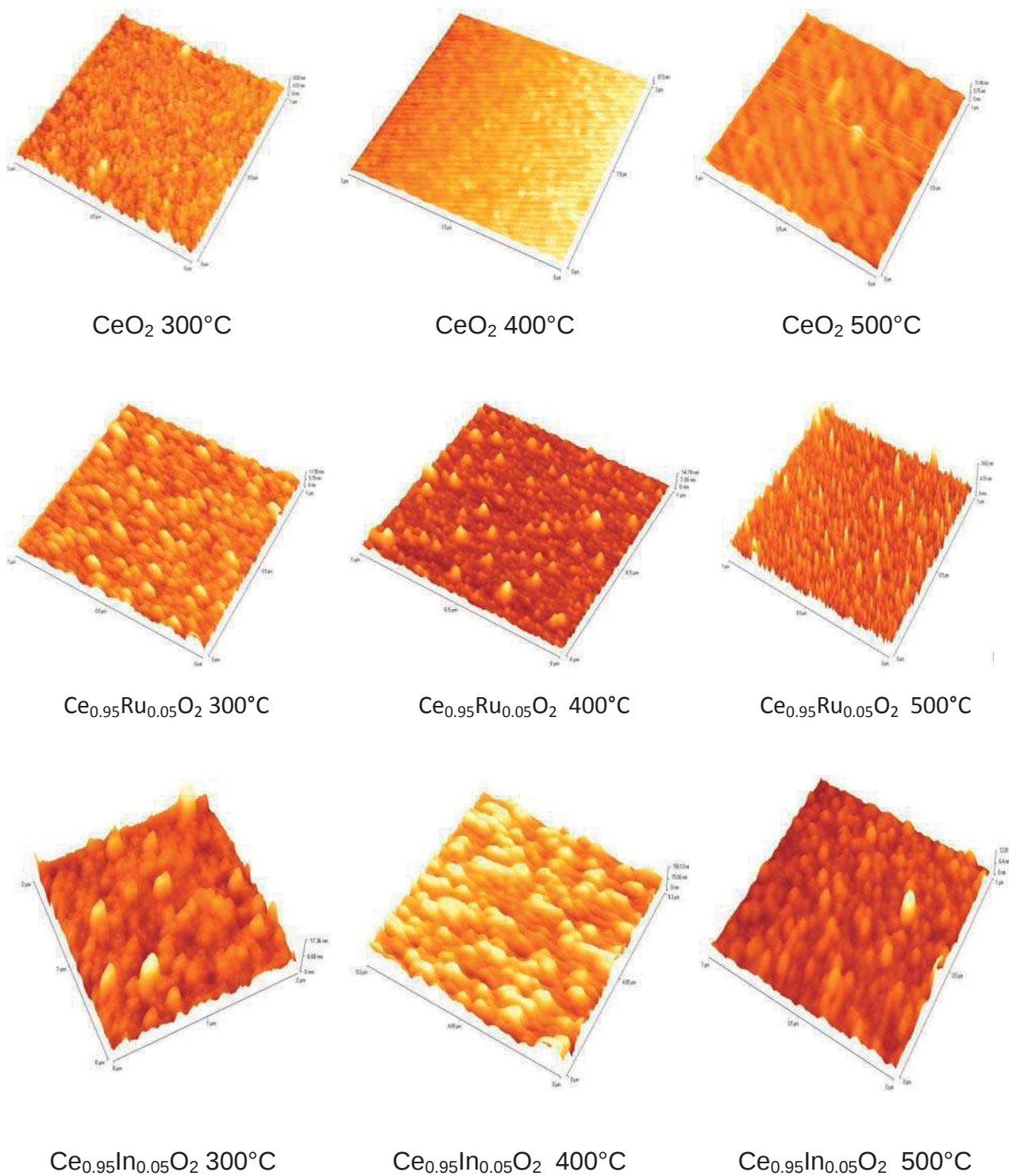


Figura 4.35 Imágenes topográficas para los tres sistemas a 300 °, 400 ° y 500 ° C, con tiempo de depósito de 15 minutos.

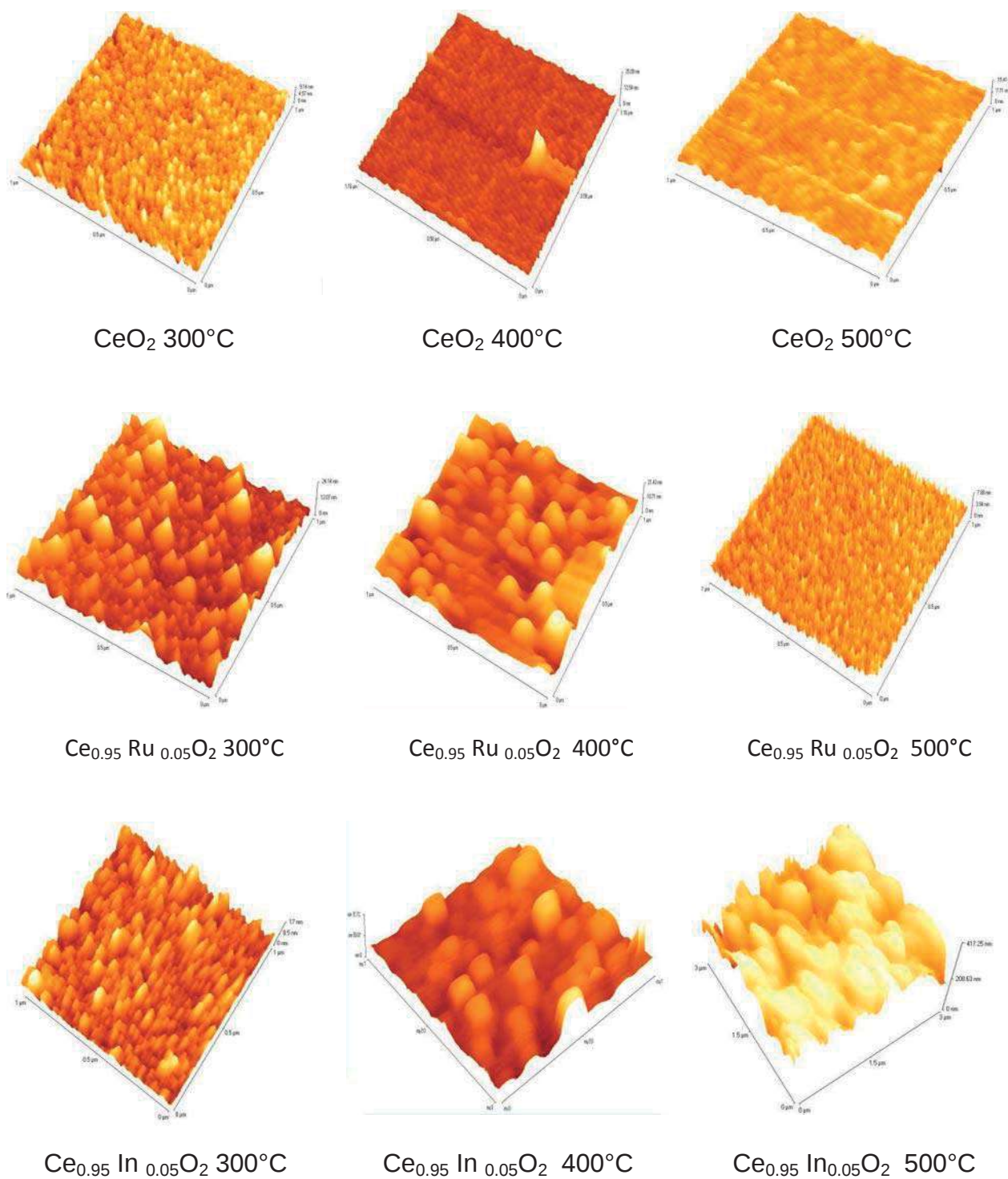


Figura 4.36 Imágenes topográficas para los tres sistemas a 300 °, 400 ° y 500 ° C, con tiempo de depósito de 30 minutos.

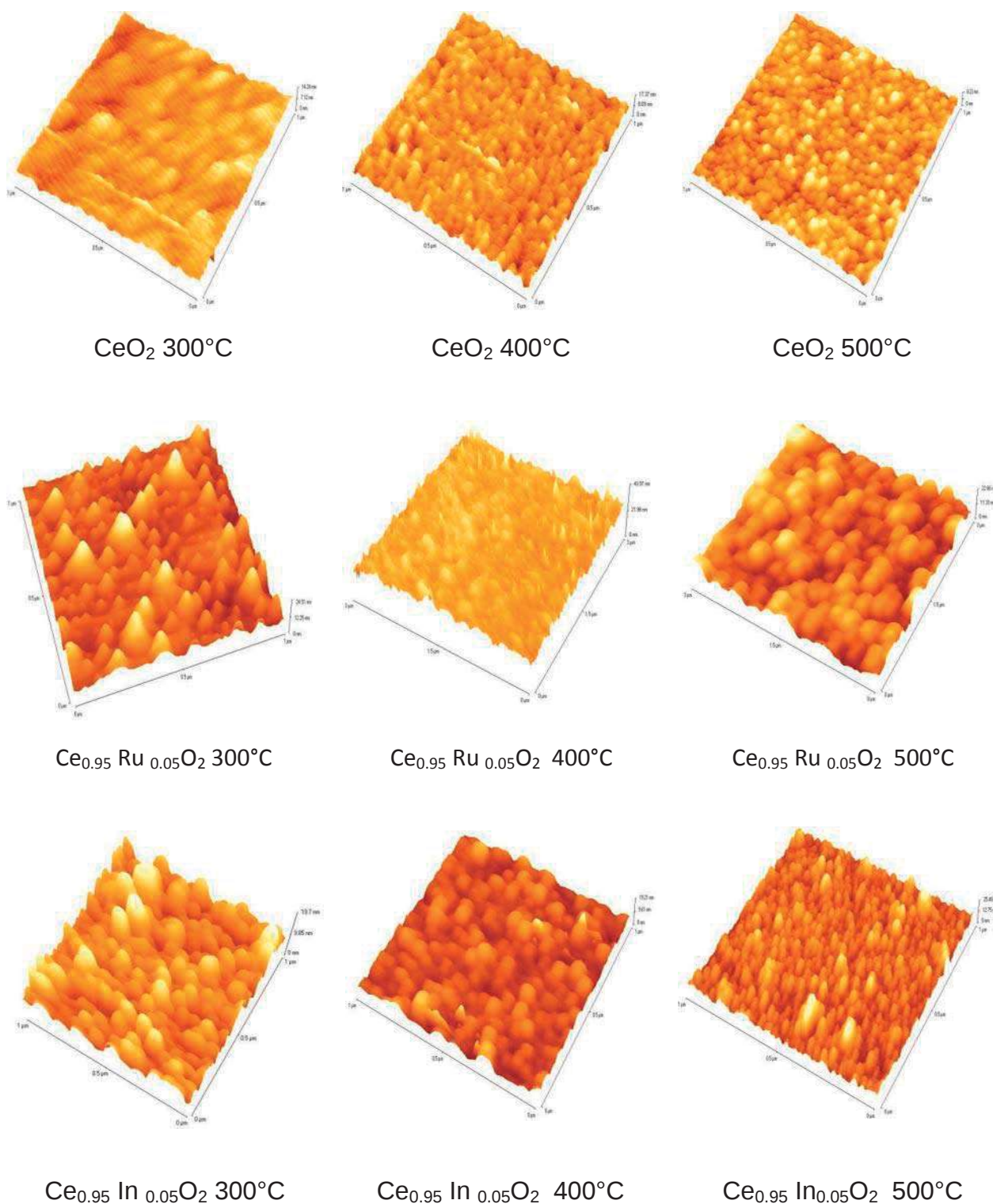


Figura 4.37 Imágenes topográficas para los tres sistemas a 300 °, 400 ° y 500 °C, con tiempo de depósito de 45 minutos.

La superficie de las películas de la figura 4.36 con un tiempo de depósito de 30 minutos, presenta un relieve rugoso mayor a las presentadas en la figura 4.35, los sistemas impurificados presentan mayor rugosidad.

Las imágenes topográficas mostradas en la figura 4.37, presentan figuras unimodales, homogéneas, con una rugosidad en el intervalo de 1-3.5 nm, como promedio general. Para las películas crecidas a 45 min 500°C para los tres sistemas, se presenta una superficie homogénea, además de ser los parámetros que muestran mejor apariencia superficial. A medida que se incrementa el tiempo de depósito incrementa el tamaño de la partícula. De acuerdo a un estudio reportado por M. Sucheá [40] se concluye que el tamaño de partícula es el que principalmente afecta la sensibilidad, mientras que la rugosidad pasa a segundo término. Las rugosidades que este autor reporta se encuentran en intervalo de 0.41nm a 1.39 nm. Por lo cual, observando nuestros resultados para el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$, concluimos que estos se encuentran dentro de lo reportado por M. Sucheá, para el sistema InO_x .

Mediante, el software SPMLab Analysis Only, se realizaron las mediciones de rugosidad, en tres direcciones: horizontal, vertical y diagonal. Donde R_a = rugosidad promedio, como se muestra en la figura 4.38. Los demás análisis se encuentran en el apéndice E.

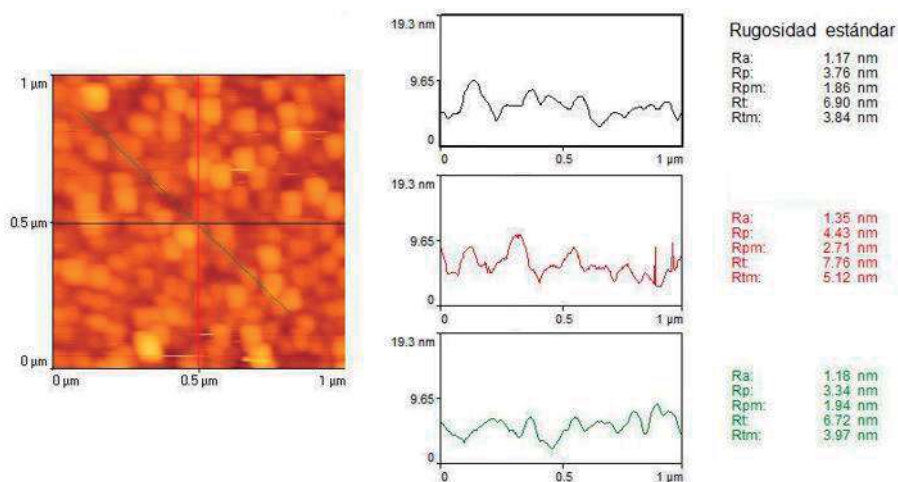


Figura 4.38 Imagen en 2D obtenida por AFM, con dimensiones de 1μm, del sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a 400°C y 45 minutos (PCB).

Tabla 4.9 Rugosidad de las películas para cada uno de los sistemas en dirección vertical.

	CeO₂	Ce_{0.95} Ru_{0.05}O₂	Ce_{0.95} In_{0.05}O₂
	(nm)	(nm)	(nm)
PAA	0.771	1.34	0.933
PBA	0.722	2.88	1.91
PCA	1.6	1.94	1.37
PAB	0.887	1.99	20.04
PBB	4.04	2.91	3.07
PCB	1.33	2.32	1.17
PAC	0.834	0.642	3.52
PBC	0.641	0.642	45.8
PCC	0.76	3.12	2.78

Los sistemas impurificados, en su mayoría presentan mayor rugosidad con respecto a la ceria; como se muestra en la tabla 4.9. Lo cual, aun no siendo el único factor principal se sabe que posee una influencia en las propiedades sensoras de los materiales. Es entonces de esperarse que posean una mayor contribución los sistemas impurificados a estas propiedades.

4.4.1 Comportamiento de distribución del tamaño de grano en volumen.

El tamaño de grano de las películas delgadas, presenta una distribución homogénea en los tres sistemas de películas. La figura 4.39 exhibe la distribución del tamaño de grano en volumen para el sistema CeO₂, en los tiempos de crecimiento de 15, 30 y 45 minutos.

Se puede observar que la distribución de tamaños es relativamente uniforme y que describe una gaussiana muy aguda con lo cual se infiere que la gran mayoría de los granos tienden hacia un valor promedio, sin una dispersión importante. Al mismo tiempo, se ve que a los tiempos de 15 y 30 minutos el tamaño de los granos es más pequeño y muy cercano entre sí, mientras que los granos tienden a ser mucho mayores a tiempo de crecimiento de 45 minutos.

La figura 4.40 presenta la distribución de tamaño de grano para las películas del sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, la media del volumen (μm^3) presente para cada tiempo de deposito es : 0.0020 a 15 minutos, 0.0017 a 30 minutos y 0.1203 a 45 minutos. Se observa que el tamaño promedio de los granos crece con respecto al tiempo. Sin embargo, se observa adicionalmente una mayor dispersión de tamaños de grano para el sistema desarrollado a 45 minutos.

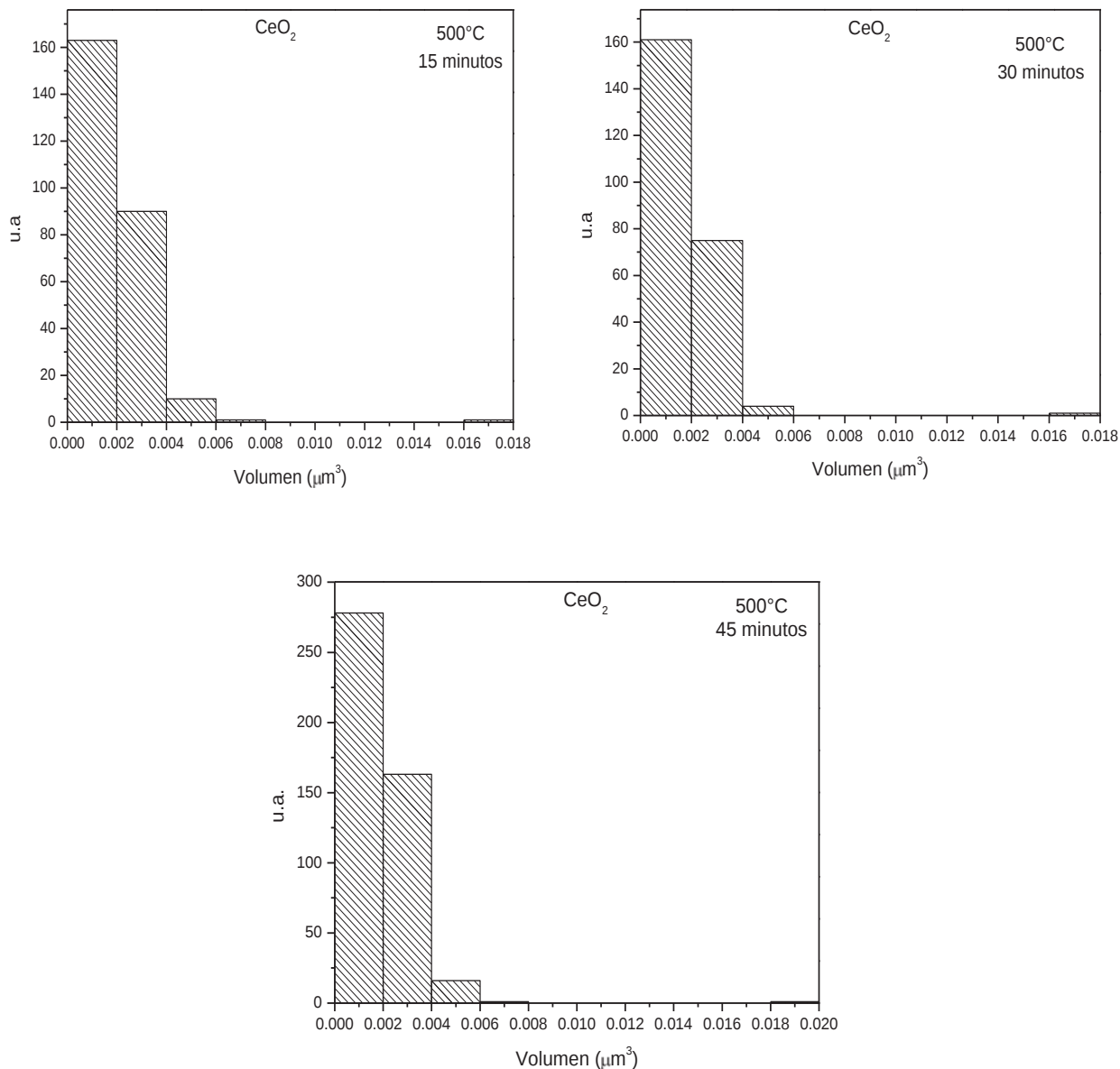


Figura 4.39 Distribución del tamaño de grano en volumen (μm^3) del sistema de CeO_2 a 15, 30 y 45 minutos de depósito

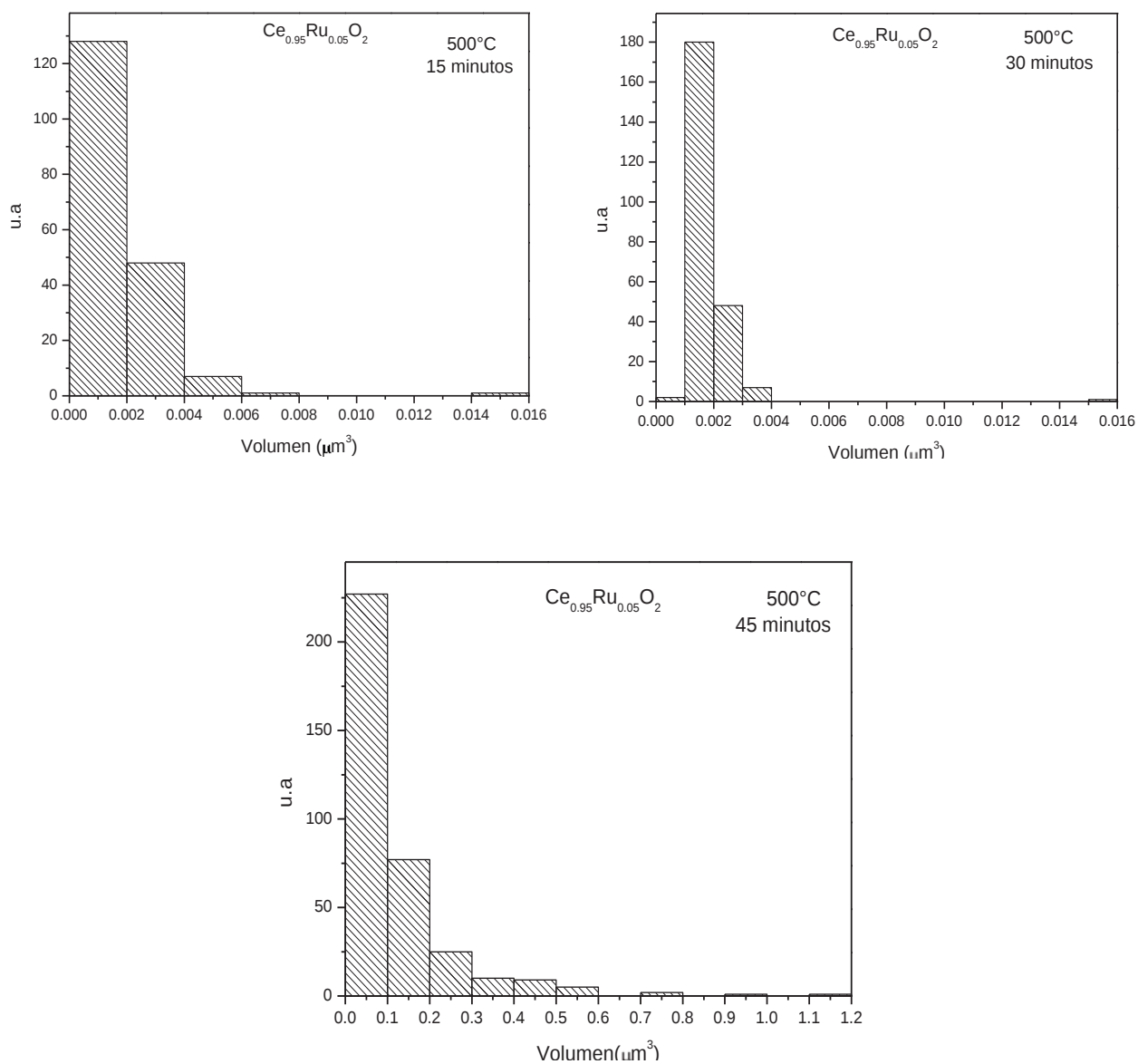


Figura 4.40 Distribución del tamaño de grano en volumen (μm^3) del sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ a 15, 30 y 45 minutos de deposito.

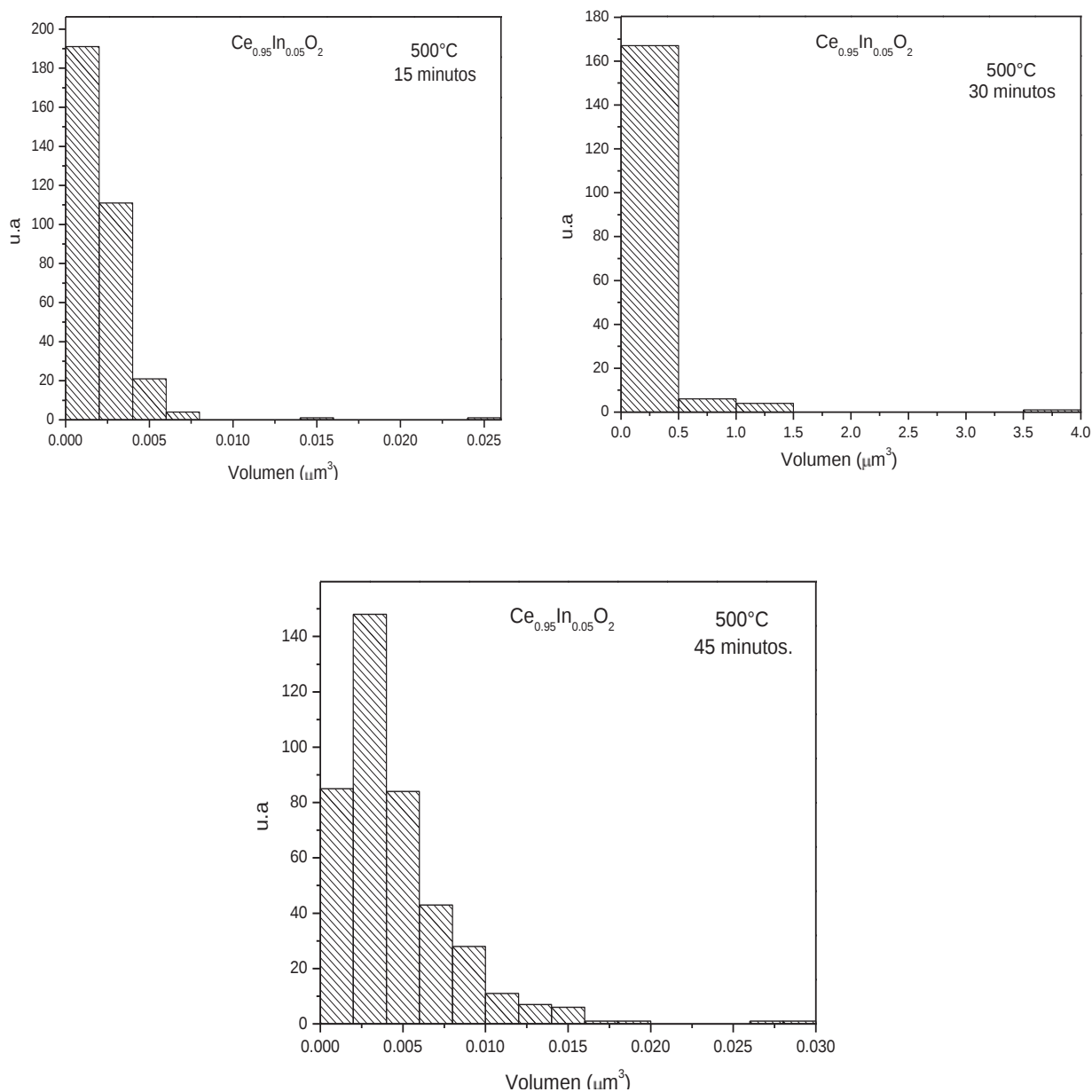


Figura 4.41 Distribución del tamaño de grano en volumen (μm^3) del sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a 15, 30 y 45 minutos de depósito.

En la figura 4.41 se muestra la distribución de tamaño de grano para el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ a tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos a 500°C . Inicialmente se observa un tamaño de grano promedio inferior a $0.002 \mu\text{m}^3$. Para 30 minutos el tamaño de grano crece hasta un valor promedio de $0.25 \mu\text{m}^3$. Sorprendentemente, para 45 minutos la distribución del tamaño de grano es más amplia. Lo cual podría deberse a

procesos de difusión hacia el sustrato de silicio. A un tiempo de 30 minutos presentan un mayor volumen medio, a diferencia de 15 y 45 minutos.

Estos tamaños de grano en volumen, manifiestan en promedio homogeneidad, en las películas, lo cual es favorable para las medidas de resistencia eléctrica, porque al interactuar un gas sobre la superficie de la película, tendría una mayor área de reacción o de sitios activos para interactuar.

4.5. Perfilometría

La siguiente tabla 4.10 muestra los datos de los espesores para cada una de las películas delgadas correspondiente a los sistemas preparados.

Tabla 4.10 Resultados de los espesores las películas

PELICULAS	CeO_2 (nm)	$\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ (nm)	$\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ (nm)
P-AA	176.8	61.8	32.4
P-AB	248.5	27.6	42.3
P-AC	55.2	33.3	46.7
P-BA	130.1	50.6	36.7
P-BB	28.5	7.1	97.1
P-BC	272.7	45.2	79.5
P-CA	470.7	39.5	189.5
P-CB	386.6	42.5	82.4
P-CC	1814.8	68.6	123

El comportamiento del espesor, depende de las condiciones térmicas y de operación del equipo, así como el desgaste del blanco que se está erosionando. Sin lugar a dudas, se observa que a la temperatura de 500°C, el crecimiento de las películas es exponencial, observamos que a medida que aumenta el tiempo de depósito, se incrementa el espesor. En la figura 4.42 se muestra el crecimiento de las películas de los tres sistemas de óxidos mixtos a 500°C.

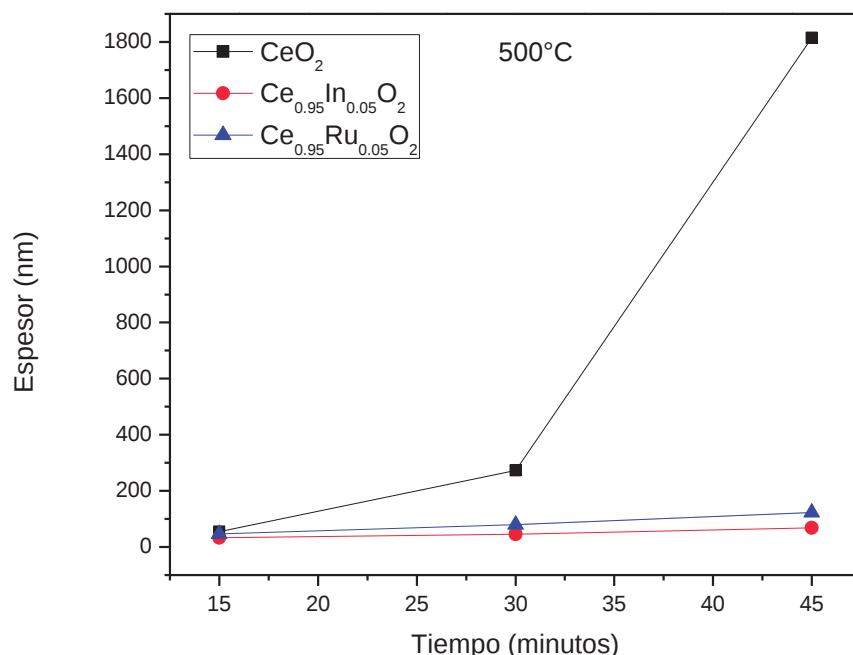


Figura 4.42 Comportamiento del espesor con respecto a la temperatura y el tiempo de depósito para los tres sistemas CeO₂, Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂ y Ce_{0.95}In_{0.05}O₂

Si relacionamos el espesor del depósito con respecto al tiempo observamos que los sistemas impurificados Ce-Ru o Ce-In poseen una energía de activación mayor para lograr el crecimiento. Las películas de CeO₂, a partir de los 30 minutos de depósito, muestran un comportamiento exponencial mientras que las fases impurificadas crecen a un ritmo constante pero mucho menor. La velocidad de crecimiento sería entonces con respecto a sus valores: CeO₂ >> CeRu > Ce-In. Esta facilidad de crecimiento no necesariamente estará directamente relacionado con la valoración de las propiedades de transporte inherentes a cada sistema. Así mismo, habrá de existir un espesor óptimo que pueda funcionar como sensor.

Los mejores resultados en términos de crecimiento fueron PCC para el compuesto CeO₂ de 1814.8 nm, 68.9 nm en las condiciones PCC para el sistema Ce-In y 189.5 nm para el sistema Ce-Ru en las condiciones PCA.

4.6 Energía por dispersión de electrones (ED'S)

Mediante la técnica de energía por dispersión de electrones, se conocieron los porcentajes en peso y atómico del contenido químico de las películas. De acuerdo a los resultados de los análisis no hay presencia de otro elemento, que demuestre contaminación en las películas.

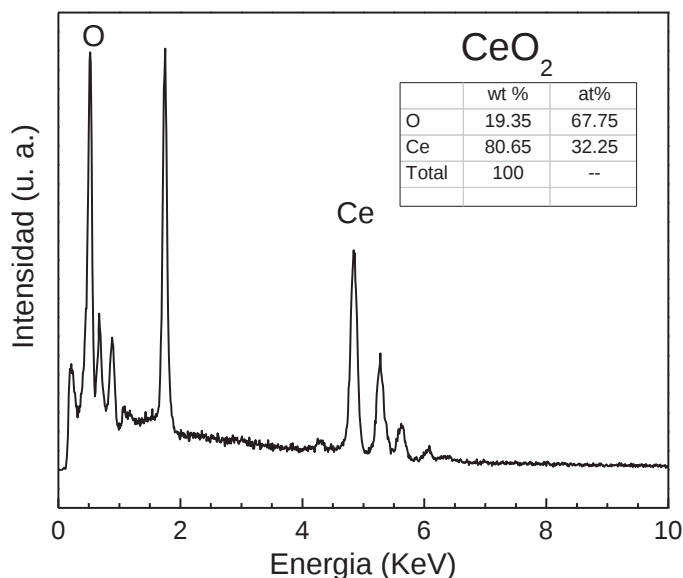


Figura 4.43 Espectro de energía de dispersión de electrones de la película PCC CeO_2

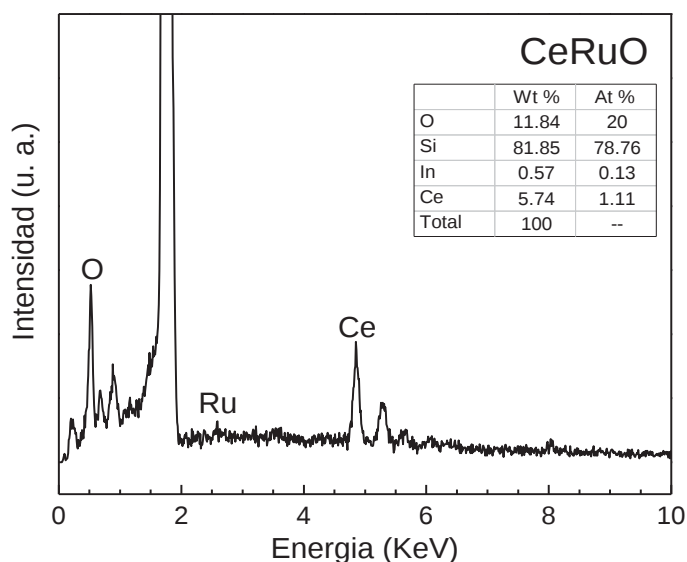


Figura 4.44 Espectro de energía de dispersión de electrones de la película PCC $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$

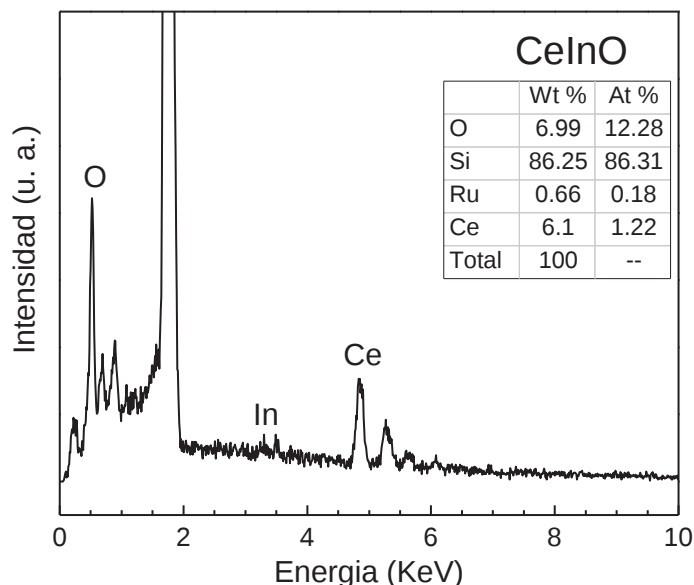


Figura 4.45 Espectro de energía de dispersión de electrones de la película PCC $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$.

Como se muestra en las Figuras 4.43, 4.44 y 4.45 no presentan elementos contaminantes en las películas, el pico con mayor intensidad es del sustrato (silicio).

4.7 Microscopia Electrónica de Barrido (MEB)

A continuación se presentan fotomicrografías, obtenidas por microscopia electrónica de barrido, de las películas delgadas de cada sistema propuesto; inicialmente se muestran las fotomicrografías para el sistema CeO_2 , seguidas del sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, finalmente $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$. Cada una de ellas a diferentes condiciones de crecimiento mencionadas en el capítulo de metodología.

Las figuras 4.46 y 4.47 exhiben películas con estructuras nanocristalinas monomodales. Para la película con tiempo de depósito de 15 minutos, se presentan partículas de menor tamaño con referente a la depositada con un tiempo de 45 min, la cual presenta partículas de mayor tamaño, así como la morfología característica del CeO_2 , es decir, partículas trianguladas. Para ambas condiciones, las películas presentan homogeneidad

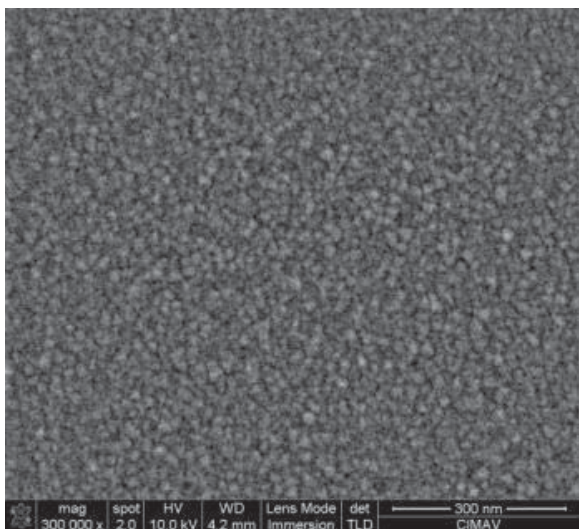


Figura 4.46 película de CeO₂ crecida a 300°C y 15 minutos. A 300 000X.

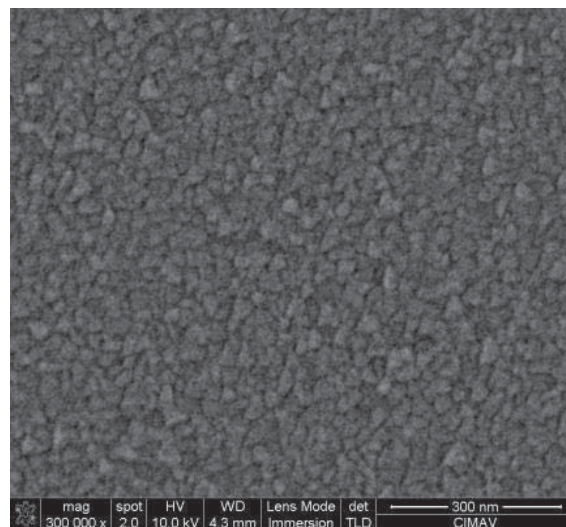


Figura 4.47 película de CeO₂ crecida a 300°C y 45 minutos. A 300 000X.

La morfología de las películas crecidas a 400°C, como se muestra en las figuras 4.48 y 4.49, continúan presentando homogeneidad. A diferencia de las películas crecidas a 300°C, se observan nanopartículas hemiesféricas. Se aprecia con mayor claridad en la figura 4.49 con un tiempo de depósito de 45 minutos.

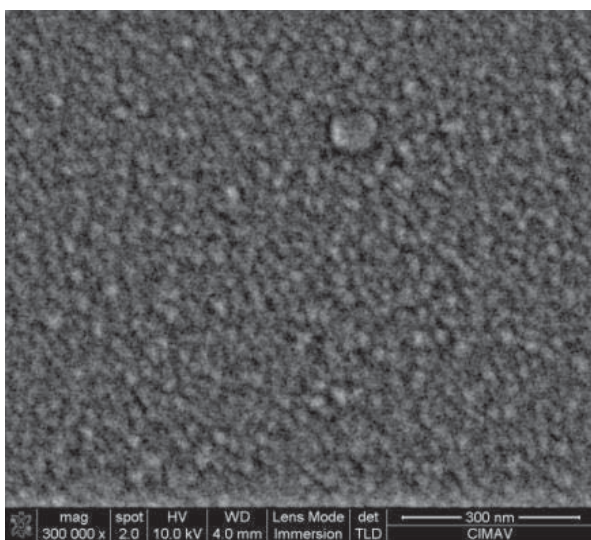


Figura 4.48 Película de CeO₂ crecida a 400°C y 30 minutos. A 300 000X.

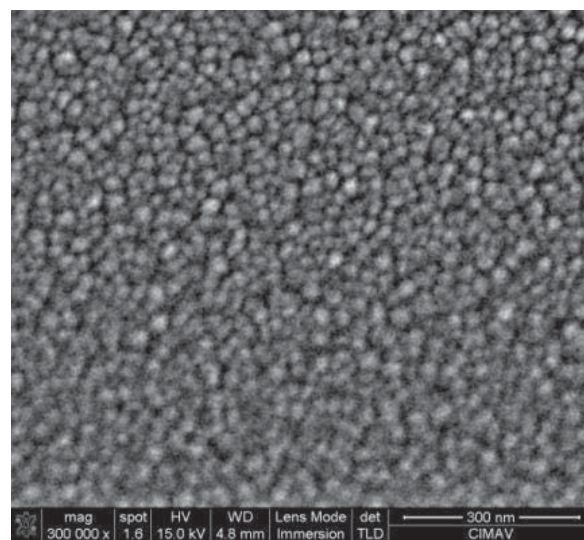


Figura 4.49 Película de CeO₂ crecida a 400°C y 45 minutos. A 300 000X

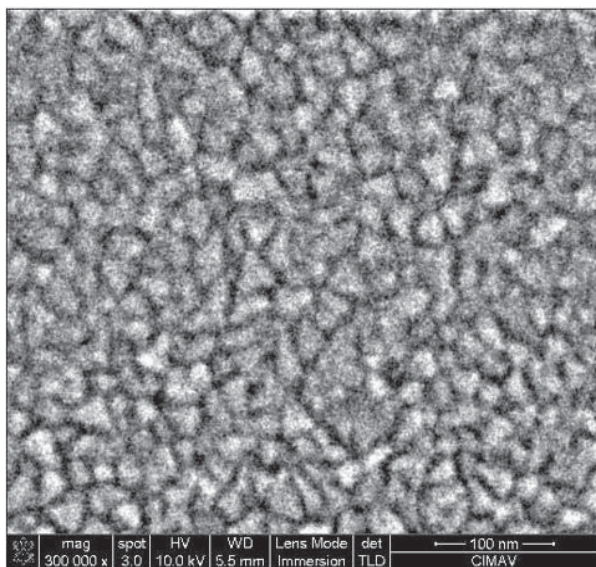


Figura 4.50 Película de CeO_2 crecida a 500°C y 15 minutos. A 300 000X y la barra de 100 nm.

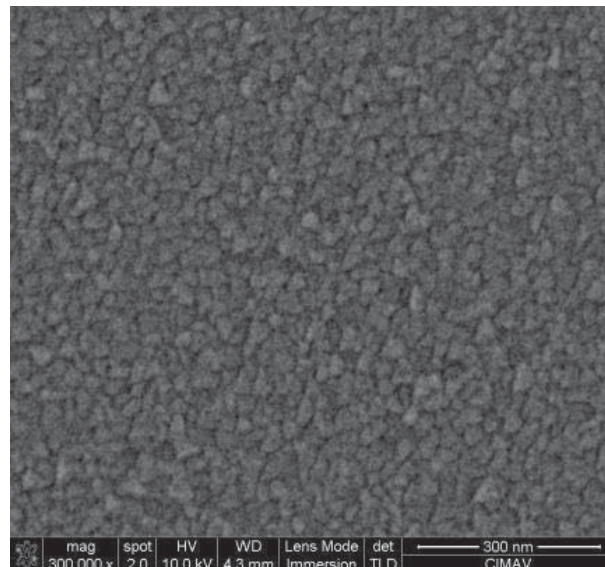


Figura 4.51 Película de CeO_2 crecida a 500°C y 30 minutos. A 300 000X y la barra de 300 nm.

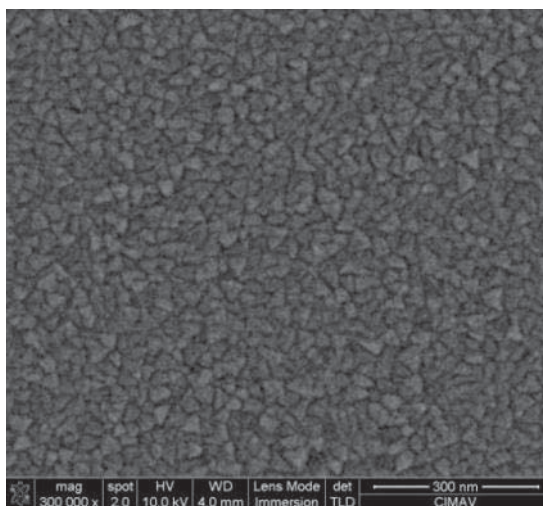


Figura 4.52 Película de CeO_2 crecida a 500°C y 45 min. a 300 000X

Las micrografías a temperatura de 500°C y con diferentes tiempos de depósito, de 15, 30 y 45 minutos, presentan una estructura similar, su ordenamiento es homogéneo, cabe mencionar que la presentada a 500 y 45 minutos, se observa con mejor calidad cristalina que las depositadas a 15 y 30.

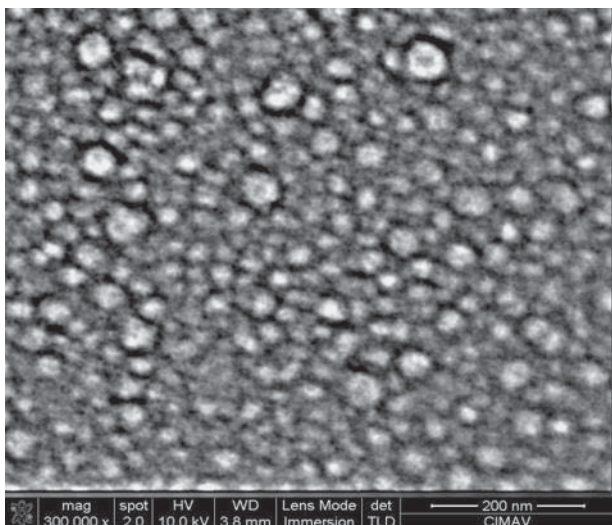


Figura 4.53 Película de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ crecida a 400°C y 45 min. A 300 000X

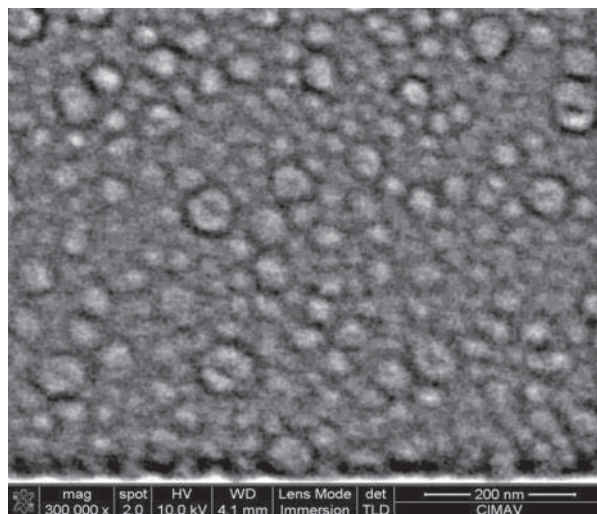


Figura 4.54 Película de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ crecida a 500°C y 45 min. A 300 000X

Las figuras 4.53 y 4.54 exhiben, películas con morfología semi-homogénea, para ambos casos se presentan algunas partículas de mayor tamaño. Cabe señalar que estas películas poseen una impurificación de rutenio, por lo que la morfología del CeO_2 está siendo afectada por el impurificante. La película crecida a 45 minutos, posee un mayor tamaño de partícula, así como un mayor relieve superficial, se observan diferente tamaño de partícula relativamente grande.

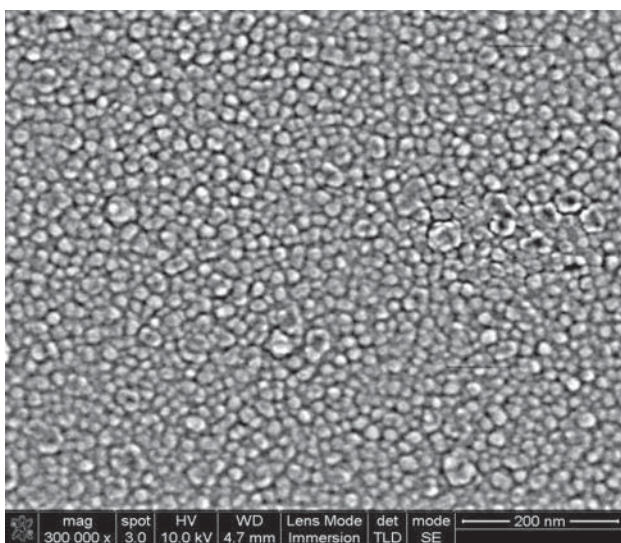


Figura 4.55 Película de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ crecida a 500°C y 15 min. A 300 000X y la barra de 200 nm.

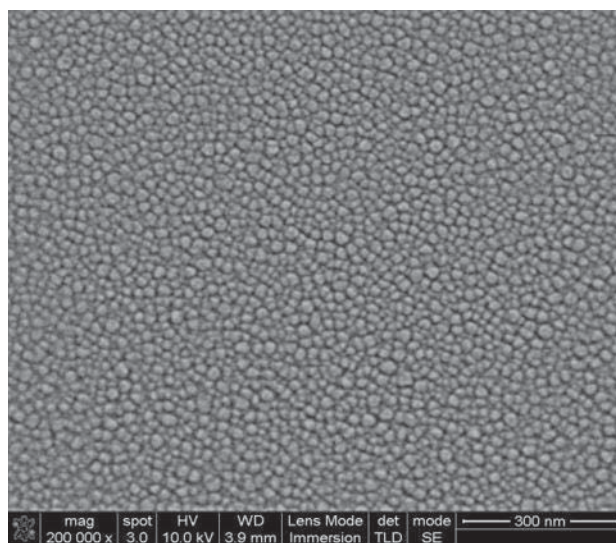


Figura 4.56 Película de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ crecida a 500°C y 45 min. A 300 000X y la barra de 300 nm.

Observamos películas con mayor cristalinidad, con un tamaño de partícula, homogéneo, unimodal. Presentan porosidad, lo cual ha sido mencionado por algunos autores, como benéfico, porque nos da una pauta para controlar o tener una mejor respuesta sensorial.

La micrografía de la figura 4.56 es la que presenta una mejor estructura morfológica, así como la micrografía de la figura 4.55. Las películas para los tres sistemas, sin lugar a duda, presentan homogeneidad, con tamaños de partícula en un intervalo de 20-30 nm, por lo que consideramos que cumple con las características deseadas para su aplicación.

4.8 Método de las cuatro puntas. Curvas I-V, movilidad Electrónica y concentración en el bulto.

Existe un gran interés en obtener películas homogéneas, con tamaño de grano nanométrico, además de estudiar el efecto que tiene el efecto impurificante sobre la estructura de la ceria. Estas características se verán reflejadas en los resultados de movilidad electrónica y cambios de resistencia, los cuales son cruciales para proponerlos como sensores de gases.

A continuación se muestran graficas de I-V de las películas delgadas, para cada uno de los sistemas propuestos, las curvas I-V se obtuvieron mediante la técnica de 4 puntas (descrita en el capítulo de metodología), aplicando una corriente de 10mA, 10 μ A y 10 nA. Siendo la mejor respuesta observada, la de 10 mA. Los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente.

La figura 4.57 nos muestra las curvas I-V de las películas de CeO₂, las cuales fueron obtenidas aplicando una corriente de -10 a 10 mA, en las cuatro direcciones ab, bc, cd y da, reflejando el mismo comportamiento para todas la películas así como para las cuatro direcciones. El hecho de observar un mismo comportamiento, y que además las curvas I-V se superpongan completamente nos habla de una simetría en las diferentes direcciones de crecimiento cristalino.

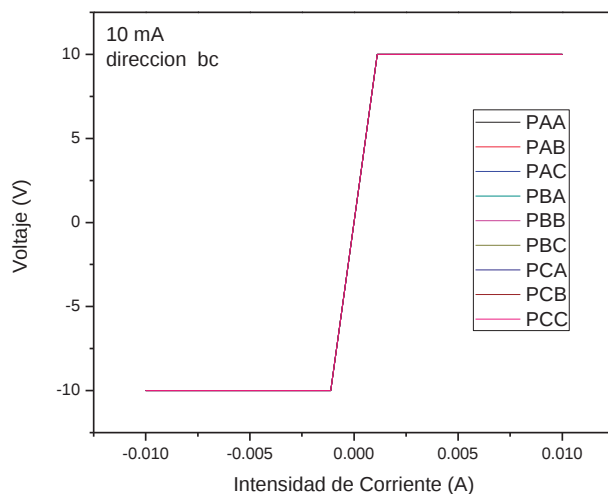


Figura 4.57 Curvas I-V de películas de CeO_2 con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos y crecidas a temperatura de 300, 400 y 500°C.

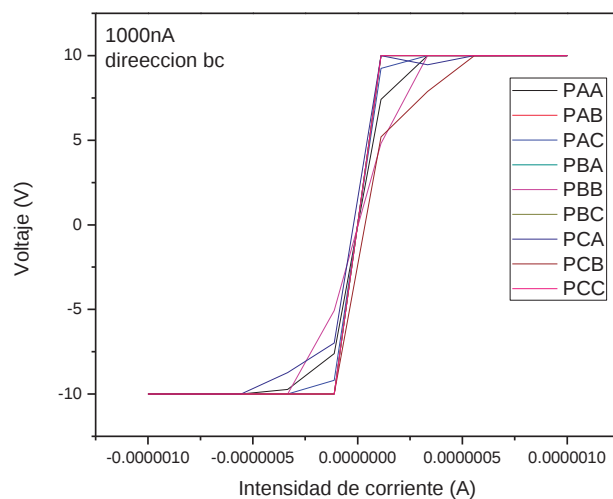


Figura 4.58 Curvas I-V de películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos y crecidas a temperatura de 300, 400 y 500°C.

Las curvas I-V de las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, presentan similitud con respecto a las de CeO_2 , pero la diferencia, entre ellas, es que la intensidad de corriente que se le aplicó fue de 1000nA. Se aprecia la misma tendencia, la forma de S característica de algunos procesos que requieren de una energía de activación inicial. A medida que

la forma de la curva es más pronunciada ($dV/dI \approx \infty$) el proceso se efectúa entonces de manera más rápida.

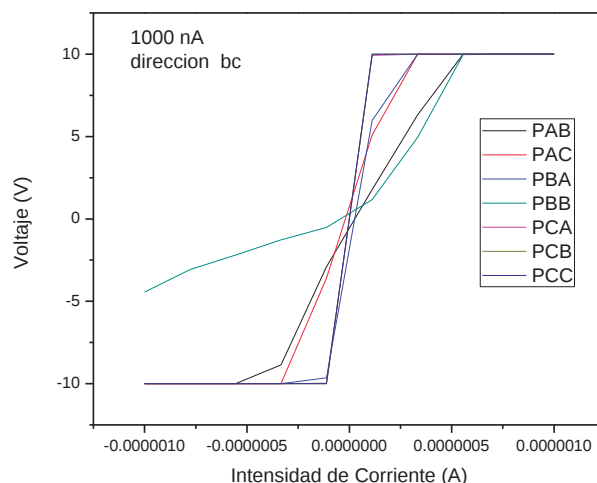


Figura 4.59 Curvas I-V de películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ con tiempos de depósito de 15, 30 y 45 minutos y crecidas a temperatura de 300, 400 y 500°C.

Las curvas I-V de las películas de $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ presentan cambios con respecto a las impurificadas con rutenio, pero son muy sutiles y en esencia, continúan teniendo el mismo comportamiento.

Como se observan en las figuras 4.57, 4.58 y 4.59, como función de la corriente aplicada para cada sistema se aprecian cambios de voltaje en el intervalo de la corriente aplicada. Ahora bien, para el CeO_2 se utilizaron 10mA, y para las películas impurificadas fueron suficientes 1000nA. Al suministrar menor corriente a las películas impurificadas, y que estas respondieran favorablemente, nos da una pauta para asumir que las películas impurificadas requieren de menor corriente eléctrica para ser activadas, y poder generar alta densidad de portadores o carga espacial, lo cual es benéfico con respecto a nuestra aplicación.

Ahora bien, es importante hacer notar, las características morfológicas, composición, tamaño de grano y rugosidad, se observan reflejadas en nuestros resultados, debido, a la gran homogeneidad, además de observar ligeramente porosidad.

Dentro de las propiedades electrónicas, obtenidas de las películas delgadas para los tres sistemas propuestos presentamos: concentración en el bulto, movilidad electrónica y resistividad. Cada una de estas propiedades juega un papel importante al momento de proponer un material sensor de gases, debido a que se busca reducir el tamaño de la brecha prohibida y como consecuencia tener los cambios de resistencia eléctrica del material sensor con una mínima energía de activación.

La concentración de portadores en el volumen (bulto), es un parámetro importante para definir la movilidad electrónica de las películas, así como la resistencia eléctrica. La tabla 4.11 presenta la concentración en volumen para cada sistema, donde se observa un incremento de (10 a 100) en magnitud en la concentración de las películas delgadas con impurificación con respecto al sistema CeO_2 , esto es debido a que el dopante provee estados electrónicos adicionales a la estructura de la ceria, mejorando las propiedades mencionadas.

Tabla 4.11 Resultados obtenidos de concentración de electrones en el bulto para las películas de cada uno de los sistemas, suministrando una corriente de 1 nA.

	Concentración en el bulto /cm ³		
	CeO_2	$\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$
PAA	6.209E11	6.744E13	6.577E15
PBA	6.454E11	1.178E12	4.777E14
PCA	-6.943E12	-3.524E11	6.112E12
PAB	1.633E12	1.555E13	3.356E13
PBB	8.538E13	4.51E13	-4.458E13
PCB	5.241E11	3.644E12	2.042E13
PAC	1.921E14	1.698E13	3.472E13
PBC	8.184E11	1.531E13	-5.949E13
PCC	2.84E12	-7.753E12	2.585E12

Por otra parte, el efecto que tienen las condiciones de crecimiento de las películas delgadas en la concentración en el volumen, se refleja en el espesor de cada

una de ellas, a medida que disminuye el espesor aumenta la concentración, este comportamiento se observa más a detalle en el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$.

La homogeneidad de las películas con respecto al espesor es fundamental, debido a la probabilidad de que la concentración de portadores, ya sea electrones o huecos no sea homogénea, esto provocaría que nuestro material sensor no sea lo suficientemente estable y como consecuencia su movilidad electrónica afectaría a la resistividad.

La tabla 4.12 nos muestra los resultados obtenidos de movilidad electrónica, mediante la prueba de Efecto Hall, realizada para cada una de las películas de los tres sistemas, donde podemos observar, como se amplifica la movilidad electrónica de la ceria mediante el efecto impurificante. Es importante mencionar, que los incrementos de movilidad electrónica son favorecidos para el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, a 400°C para los tres tiempos de depósito, además se observa claramente en la tabla 4.12 una mayor movilidad electrónica en los sistemas $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$, viéndose reflejada en los resultados de resistividad eléctrica.

Tabla 4.12 Resultados obtenidos de movilidad electrónica para las películas de cada uno de los sistemas, suministrando una corriente de 1 nA.

	Movilidad Electrónica cm^2/Vs		
	CeO_2	$\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$
PAA	9.129E-4	144.7	0.1404
PBA	43.98	0.005727	19.69
PCA	25.07	29.78	2.344
PAB	1.303	636.3	991.2
PBB	38.8	217.6	59820
PCB	39.18	232.4	7.073
PAC	0.06737	583.4	4.078
PBC	7.645	0.03258	0.2695
PCC	0.2099	0.2047	26.17

Tabla 4.13 Resultados obtenidos de resistividad eléctrica para las películas de cada uno de los sistemas, suministrándole una corriente de 1 nA.

	Resistividad Eléctrica Ω/cm		
	CeO_2	$\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$	$\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$
PAA	1.101E10	639.7	6758
PBA	2.199E5	9.251E8	663.7
PCA	3.586E4	594700	435700
PAB	2.933E6	0.06308	187.6
PBB	2158	636	2.341
PCB	3.04E5	7370	43210
PAC	4.823E5	630	44080
PBC	9.976E5	1.252E7	389400
PCC	1.047E7	3.934E6	92260

La resistividad de un semiconductor debe estar dentro del intervalo de un material aislante y conductor; $10^{12}\Omega/\text{cm}$ y $10^{-5}\Omega/\text{cm}$, respectivamente. Preferentemente se busca obtener películas con menor resistividad. Además de considerar, que el sistema CeO_2 presenta un gap de 3.15 eV en volumen [50] y 3.2 eV en películas [9], al obtener un material en volumen o en película con menor resistividad eléctrica, se podrá reducir la brecha entre la banda de valencia y la de conducción.

Con respecto a los resultados obtenidos, que se muestran en la tabla 4.13, las películas impurificadas tienen menor resistividad eléctrica, con respecto a la ceria. Lo cual indica una mayor facilidad para el movimiento de los portadores y una disminución en el valor de la banda prohibida.

Si observamos las películas PCB para los tres sistemas, encontramos que para el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ presenta un 85 %~ de menor resistividad eléctrica y para el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ se encontró un 97% ~de menor resistividad eléctrica, ambos con respecto al sistema de CeO_2 . Por lo anterior, los resultados presentados en la tabla 4.13 son de gran aporte considerando que los dos sistemas impurificados tienen las

características adecuadas para su uso como sensores de gas, sin dejar a un lado la capacidad sensorial de la ceria.

4.9 Discusión General.

a) Soluciones sólidas.

Los resultados, respectivos de los sistemas de soluciones sólidas, presentaron en su estructura cristalina, el efecto que tiene el impurificante sobre el óxido cerio, donde se muestra que disminuye el tamaño de cristal en los sistemas impurificantes con respecto a la ceria nativa. Mientras que en su morfología se observó similitud para los tres sistemas CeO_2 , Ce-Ru y Ce-In, mostrando estructuras de fibras alargadas.

El análisis sensorial mostró que cada sistema tiene en particular buena sensibilidad. Basándonos en los resultados óptimos para cada gas y cada sistema, tenemos que cuando se usó el gas CO se encontró que las temperaturas de 250° y 350°C es donde se manifiesta mejores sensibilidades y en concentraciones de 1000 ppm. Los valores de sensibilidad de cada sistema presentaron el siguiente orden $2.0 < 4.68 < 10.19$ de Ce-In, Ce-Ru y CeO_2 respectivamente. De acuerdo a los resultados anteriores el CeO_2 es el mejor material sensor para el gas CO. Pero si consideramos que una de las principales características de un sensor de gas es tener un amplio intervalo de temperatura de operación, el óxido de cerio no la presenta, mientras que los sistemas impurificados adquieren esta característica, sus intervalos se encuentran de 200-400°C y el CeO_2 presenta un intervalo de 300-350°C.

Para el gas NO_2 el sistema que presenta una mayor sensibilidad es el Ce-In con 33.09, seguido del sistema Ce-Ru con 2.53 y finalmente el CeO_2 con 1.69. Los tiempos de respuesta fueron favorables para el sistema Ce-Ru, teniendo el más corto tiempo de 27.6 seg. El intervalo de trabajo para los tres sistemas son; CeO_2 (200-300), Ce-Ru (250-400) y Ce-In (300-450), por lo cual se vuelve a observar el mismo comportamiento con respecto al anterior gas para el sistema CeO_2 el cual presenta un intervalo de temperatura de operación corto.

El sistema con mayor estabilidad para ambos gases CO y NO₂ y más aún mejores tiempos de respuesta es el sistema Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂ de 27.6 segundos y un promedio general de tiempos de respuesta para todos sus experimentos de 35 segundos. Esto sucede porque el rutenio aporta propiedades electrónicas las cuales le dan estabilidad y un amplio intervalo de trabajo con respecto a la temperatura.

En forma general, se observó que a bajas temperaturas <300°C los tres sistemas funcionan bien, para ambos gases, debido a que el gas solo interactúa con los electrones disponibles en la superficie, sin necesidad de que el oxígeno que está en el bulto influya para la sensibilidad. Por lo cual se puede decir, mientras que se usen los tres sistemas en el intervalo de funcionamiento, estos aportarían excelentes resultados como sensores de gases.

b) Películas delgadas.

La finalidad de crecer películas delgadas a diferentes condiciones y estudiar su movilidad electrónica mediante el suministro de corriente eléctrica a temperatura ambiente, fue tener una idea y establecer su comportamiento sensorial antes de realizar las pruebas con gases, Las películas delgadas deberán de poseer una mejor sensibilidad sensorial, en base a tener una mejor área de contacto, entre la superficie sensorial y el gas a sensar. Además de resultar más práctico tener una película delgada en algunas aplicaciones.

Para lograr lo mencionado anteriormente, se busco un método de obtención de películas delgadas conveniente, en base a la literatura se eligió la técnica de erosión iónica "Sputtering", para lograr películas homogéneas, además de que en algunos casos puede ser usado a nivel industrial. La desventaja de Sputtering, es el poder controlar la tasa de erosión en cada depósito. Por lo que la dificultad mayor la representa el determinar las mejores condiciones para cada sistema. Dentro de los parámetros de crecimiento de las películas se eligieron como variables aquellas que más afectan a su crecimiento, como son la temperatura y el tiempo de depósito, los cuales se reflejaron en la caracterización que se realizó mediante XRD, AFM, SEM, perfilometría, ED's y la Técnica de cuatro puntas.

De acuerdo a la caracterización realizada, el hecho de encontrar una orientación preferencial de crecimiento en la dirección (111), y encontrar reflexiones de baja intensidad en la orientación (220), da pauta a considerar que el crecimiento siguió la orientación del substrato que se utilizó es decir silicio (111). Las imágenes de superficie que se obtuvieron por medio de AFM para cada película exhibieron poca rugosidad, además en su mayoría fueron homogéneas, logrando tamaños de partícula en un promedio de 20 nm., la misma observación se da en las microimagenes tomadas por SEM, de lo cual se observa el crecimiento del tamaño de grano a medida que incrementa la temperatura, además de estructuras nanocristalinas monomodales. Los análisis químicos demostraron que las películas no contienen algún contaminante, lo cual es una ventaja más de usar las técnicas de sol gel y Sputtering.

Por la técnica de Van der Pauw fue posible obtener la concentración de portadores en el bulto de cada película, resultando mayor para los sistemas Ce-Ru y Ce-In con respecto al CeO₂. La película PAA de Ce-In es la que presenta una mayor concentración de $6.57 \times 10^{15}/\text{cm}^3$. El comportamiento observado en la concentración de portadores fue que a medida que disminuye el espesor de las películas, la concentración incrementa. Por lo cual la homogeneidad de las películas es primordial, porque el flujo de corriente que se le suministra debe ser igual en toda la superficie, y si por alguna razón no lo es, podemos encontrar inestabilidad en nuestro sistema sensor. La concentración en el bulto va ligada a la movilidad electrónica y como consecuencia la resistividad de las películas, la cual es una medida de gran importancia para disminuir la banda gap. La resistividad de CeO₂ es 1.101×10^{10} , Ce-Ru 639.7 y Ce-In 675.8 (Ω/cm), para las películas PAA, presentando una menor resistividad eléctrica la película de Ce-Ru.

De manera general se confirma que tenemos excelentes características para probar las películas con diferentes gases, y asegurar que tendrán buenos resultados como sensores. Además, las películas impurificadas podrán activarse con menor cantidad de corriente eléctrica para que funcionen como sensores de gases.

Capítulo V. Conclusiones

A continuación se presenta las conclusiones a las que se llegaron durante la realización del presente trabajo, considerando que se ha logrado cumplir con los objetivos planteados. Cabe destacar, como una aportación primordial de este trabajo, que se reporta por vez primera en la literatura, la síntesis y aplicación de las soluciones sólidas Ce-In-O y Ce-Ru-O como sensores de gases [51]. Las conclusiones se dividen en dos partes, a) Soluciones sólidas y b) Películas delgadas.

a) Soluciones sólidas.

- 1.- El método sol gel empleado permitió la formación de soluciones sólidas con tamaño de partícula nanométrico.
- 2.- La morfología de los tres sistemas propuestos, presenta similitud entre ellas, la diferencia se presenta en el tamaño cristalino de cada una, observando un mayor tamaño en los sistemas impurificados.
- 3.-Mediante XRD se comprobó que el elemento impurificante, se encuentra dentro de la red cristalina del óxido de cerio, debido a que no se encontró ningún óxido u contaminante en la estructura del compuesto.
- 4.-El análisis sensorial que se llevó a cabo para cada sistema, demuestra que existen cambios en la estructura de los materiales a nivel electrónico, reflejándose en los cambios de resistencia eléctrica cuando se lleva a cabo la reacción superficial entre el material sensor y el gas a detectar. Lo anterior se refleja en las magnitudes siguientes: empleando el gas CO para CeO_2 : 1×10^4 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$: 1×10^6 , (Ω); para el gas NO_2 CeO_2 : 1×10^9 , $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$: 1×10^6 y $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$: 1×10^7 (Ω). Los cambios de resistencia presentan el siguiente orden para el gas CO $\text{CeO}_2 < \text{Ce-Ru}$ y Ce-In y para el gas NO_2 $\text{Ce-Ru} < \text{Ce-In} < \text{CeO}_2$.

5.- De acuerdo a la interrelación de las variables de respuesta que se analizaron, como sensibilidad, tiempo de respuesta y recuperación, se concluye que la variable que determina la selección de un sensor de gas, es el tiempo de respuesta, por ser un parámetro vital para poder detectar o realizar una acción correctiva cuando un gas se encuentra en la atmosfera.

6.- De acuerdo a los tiempos de respuesta obtenidos de cada uno de los sistemas propuestos, se encontró que el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ es 4.6 veces más rápido en detectar el NO_2 en comparación que el CeO_2 y 3.9 veces más que el $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$. Logrando un promedio general de 35 segundos por lo cual se considera el mejor sistema para el gas NO_2 . Mientras que para el gas CO , el tiempo de respuesta es favorecido para el sistema CeO_2 , presentando el siguiente orden: $1 < 1.5 < 3.3$ veces respectivamente CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$, y $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$. Por lo cual para el gas CO el mejor sistema para detectarlo es el CeO_2 .

7.- La impurificación del óxido de cerio con los elementos Ru e In mejora las propiedades de transporte y eléctricas del CeO_2 , reduciendo la banda prohibida (Gap) y disminuyendo la resistividad eléctrica del material. Siendo una de las propiedades que se necesitan para darle una aplicabilidad para sensores de gases

8.- Las soluciones sólidas, resultaron factibles para utilizarlas como materiales sensores. De acuerdo a los resultados, estos sistemas pueden funcionar para detectar gases con puntos de volatilidad bajos, debido a que responden a temperaturas menores a 300°C o superiores a 400°C .

b) Películas delgadas

1.- Se lograron obtener películas delgadas por la técnica de erosión iónica “RF-Sputtering”, con parámetros de crecimiento; tiempo de depósito 15, 30 y 45 minutos, con temperaturas de 300, 400 y 500°C .

2.-Se demostró el crecimiento, adecuado y homogéneo de las películas de óxido de cerio y de los sistemas mixtos impurificados con Ru o In. No se apreciaron fases secundarias u óxidos adicionales a los sistemas propuestos.

3.- Los análisis mediante difracción de rayos X mostraron el crecimiento de sistemas de mixtos adecuadamente. La cristalinidad aumenta con respecto a la temperatura de crecimiento, además de mostrar un crecimiento monocristalino. La orientación preferencial (111). No se formaron óxidos segregados en los compuestos mixtos.

4.- Las películas delgadas presentaron rugosidades pequeñas y son inferiores para el caso de las soluciones Ce-In y Ce-Ru, exhiben una distribución morfológica monomodal, con tamaño de partícula ($<20\text{nm}$), siendo esta última una característica importante para la sensibilidad del material, entre más pequeña sea la partícula hay mayor sensibilidad.

5.- Las diferentes condiciones de crecimiento para la obtención de las películas afectaron directamente el tamaño de la partícula, homogeneidad, rugosidad y orientación preferencial.

6.- Las pruebas de movilidad electrónica en el volumen (bulk) y de resistividad eléctrica, revelaron que las condiciones de crecimiento de las películas delgadas fueron favorables a 400°C y 30 minutos, CeO_2 $38.8\text{ cm}^2/\text{Vs}$; Ce-Ru $217.6\text{ cm}^2/\text{Vs}$ y Ce-In $5.98 \times 10^4\text{ cm}^2/\text{Vs}$. Exhibiendo de manera general los mejores resultados el sistema $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$.

7.- La presencia de un material impurificante dentro de la red cristalina de la ceria, aportó propiedades electrónicas logrando una mejora en ellas y esto se refleja en los resultados obtenidos de movilidad electrónica y resistividad eléctrica. Para las películas PBB su resistividad se encontró CeO_2 $2158\text{ }\Omega/\text{cm}$, Ce-Ru $636\text{ }\Omega/\text{cm}$ y Ce-In de $2.341\text{ }\Omega/\text{cm}$. Donde se observa que hay menor resistividad en la película del sistema Ce-In.

8.- El comportamiento de las películas delgadas con referencia a la intensidad de corriente, manifiesta que para las películas impurificadas se le suministra menor corriente (1nA) para poder activarlas, mientras que para las películas de óxido cerio se requiere una corriente (1mA).

Adicionalmente los resultados anteriores, se manifiesta que la gran cantidad de portadores de carga en la superficie de cada una de las películas con impurificación,

muestra que los sistemas propuestos son de gran relevancia para poder utilizarlos como sensores de gases y así mismo las soluciones sólidas.

Se desprende a partir de los resultados presentes que el óxido de cerio y las fases mixtas Ce-Ru o Ce-In pueden ser empleados de manera exitosa como sensores de gases, abriendo un campo de aplicación novedoso.

Trabajo a futuro

- 1.- Aplicar técnicas de análisis que nos permitan tener la certeza en la síntesis de las soluciones sólidas, que el átomo impurificante este dentro de la red cristalina del óxido de cerio, tal como microscopía de Transmisión o algún método indirecto tal como técnica de Rietveld.
- 2.- Para el análisis sensorial de las soluciones sólidas, se podría probar con más gases tóxicos, como ozono, metano, azufres, sulfuros, compuestos orgánicos volátiles (VOC) para poder establecer el intervalo de operación de los materiales sensoriales.
- 3.- Analizar sensorialmente las películas delgadas de los diversos sistemas propuestos, obtenidas en el presente trabajo, y hacer un comparativo con los resultados obtenidos en las soluciones sólidas.
- 4.- Realizar estudios de optimización (diseño factorial) para obtener películas delgadas de cada uno de los sistemas, con diferentes condiciones de crecimiento; tales como potencia, distancia de blanco-substrato, control de tamaño de partícula, con el fin de hacer un comparativo desde el punto de vista sensorial y determinar que parámetros puedan ser los más convenientes para un sensor de gases elaborado con estos materiales.

Bibliografía

1. **Lili A. Albert (1995);** *“Contaminación ambiental, “Origen, clases, fuentes y efectos”.*
2. **Dietrich, Sehwele y Col. (2001);** *“Gestión de la contaminación atmosférica, “Control de la contaminación ambiental”.* Capítulo 55, parte VII. Tercera Edición.
3. **Normas Oficiales Mexicana-1993 (NOM-023-SSA1-1993).**
4. **Ulriken Pablo, (2005);** *“Mediciones de gases contaminantes atmosféricos”,* abril.
5. **H. Espinoza Edwin (2004);** *“Desarrollo y fabricación de sensores basados en nanotubos de carbono para la detección de gases tóxicos”,* Universitat Rovira I Virgili, 24 Julio.
6. **Gründler Peter (2007);** *“Chemical Sensors, An Introduction for Scientists and Engineers”,* Springer-Verlag Berlin Heidelberg, pages 267.
7. **N. Jayadev Dayan, S.R Sainkar (1998);** *“Formulation and Characterization of ZnO:Sb thick-film gas sensors”,* Thin Solid Films 325, 354-358.
8. **Xing-Jiu Huang, Yang-Kyu Choi (2007);** *“Chemical sensors based on nanostructured materials”,* Sensors and actuators B 122, 659-671.
9. **Yin Zhu Jiang; 2009;** *“Changes in the structural and optical properties of CeO₂ nanocrystalline films: effect of film thickness”,* Journal of Alloys and Compounds, 485, L-52-L55.
10. **E. Sanz, (2001);** *“Sensores para Todo”,* Ciencia Digital.
11. **J.Chou (1999);** *“Hazardous Gas Monitors, a practical Guide to Selection Operation and Application”.* 1 edition, McGraw Hill.
12. **S. Capone, (2003);** *“Solid State Gas Sensors: State of the art future activities”,* Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 5, p.1335-1348.
13. **Rosales Torres Alvaro (2009);** *“Laboratorio Electrónico & Automatización Industrial”,* Semiconductores.

-
14. **Fraigi L., (2002);** "Estudio de sensores semiconductores para la detección de gases", Electrónica e Informática.
 15. **J. Morales (2002);** "Propiedades de películas de ZnO dopadas y sin dopar como detector de etanol preparadas por rociado pirolítico", Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, volumen 6, número 2, Lima. Perú
 16. **Pallás Areny, (2003);** Sensores y Acondicionadores de señal, 4ta edición.
 17. **J. Castañeda (2006);** "Fabricación de Materiales Amorfos y Policristalinos con la Ruta Sol-Ge", Centro Universitario de Los Lagos, Universidad de Guadalajara.
 18. **Trovarelli Alessandro (2002);** "Catalysis by ceria and related materials, Catalytic Science" Vol. 2, Editorial Academic Press inc. 1a. Ed, pág. 15.
 19. **Th. Kups, I. Hotovy (2008);** "TEM investigation of sputtered indium oxide layers on silicon substrate for gas sensors", volume 2, Materials Science.

 20. **Huang Shi-zhen, LIN Wen, (2009);** "Gas sensitivity of indium oxide; Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 19, s80-s82.
 21. **Y.K.Vayunandana Reddy D. Mergel, (2006);** "Structural and electrical properties of RuO₂ thin films prepared by rf-magnetron Sputtering and annealing at different temperatures", J. Mater Sci: Mater Electron, 17:1029-1034.
 22. **K.Y.Tong, V. Jelenkovic, (2001);** "Temperature dependence of resistance in reactively sputtered RuO₂ thin films", Journal of Materials Science letters 20, 699-700.
 23. **Aicha Elshabini-Rias & Fred D. Barlow III, (1997);** "Thin Film Technology Handbook", McGraw –Hill, USA, 11-50.
 24. **M.Vila Juárez, (2003);** "Nitruro de Silicio, de la lámina delgada a las uniones cerámicas", Instituto de Ciencias de Materiales de Madrid, Octubre.
 25. **Sánchez Barricarte Jesús M., (2005);** "Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables electricamente"; Departamento de Física Aplicada, Universidad de Zaragoza.

 26. **J. Glynn Henry y Gary W. Heinke, (1999);** "Ingeniería Ambiental", Segunda edición, Editorial: Prentice Hall.

-
-
27. **Ashish Modi, Nikhil Karatkar (2003);** *"Miniaturized gas ionization sensors using carbon nanotubes"* Nature Publishing Group; Vol 424.
 28. **Deganello Francesca and Antonio Martorana (2002);** *"Phase Analysis and Oxygen Storage Capacity of Ceria-Lanthana-Based TWC Promoters Prepared by Sol-Gel Routes"*, Journals of solid state Chemistry, 163, pag 527-533.
 29. **Maria Cristina Carotta, Matteo Ferroni (2003);** *"Thick-Film gas sensors based on vanadium titanium oxide powders prepared by sol-gel synthesis"*, Journal of the European Ceramic Society.
 30. **C.Cantalini, L. Valentini, I. Armentano (2003);** *"Sensitivity to NO₂ and cross-sensitivity analysis to NH₃, ethanol and humidity of carbon nanotubes thin films prepared by PECVD"*, Sens. Actuators B 95, 195-202.
 31. **Noriya Izu, Woosuck Shin (2004);** *"Kinetic behavior of resistive oxygen sensor using cerium oxide"*, Sensors and Actuators B 100, 411- 416.
 32. **P.P. Sahay, S. Tewari, S. Jha (2005);** *"Sprayed ZnO thin films for ethanol sensors"*, J. Mat. Sci., Vol. 40, P.4791-4793.
 33. **M.-T. Ta, D. Briand (2008);** *"Growth and structural characterization of cerium oxide thin films realized on Si (111) substrates by on-axis r.f. magnetron sputtering"*, Thin Solid Films, 517, 450-452.
 34. **L. Liano, H.X Mai, (2008);** *"Single CeO₂ Nanowire Gas Sensor Supported with Pt Nanocrystals: gas Sensitivity"*, Surface Bond States, and Chemical Mechanism.
 35. **M.Ivill y col., (2002);** *"Epitaxial growth of CeO₂ on (100) InP using reactive r.f. magnetron sputtering"*, Applied Physics A, 75, 669-702.
 36. **C. Xirouchaki, K. Moschovis, (1998);** *"Chemical characterization of as-deposited microcrystalline indium oxide films prepared by reactive dc magnetron sputtering"*, Apply Phys. A 67, 295-301.

-
37. **Michaela Girtan, G.I.Rusu, (2000);** *“One the size effect In In_2O_3 thin films”*, *Analele Stiintifice Ale Universitatii “AL.I.CUZA” din Iasi*, Tomul XLV-XLVI, s Fizica Starii Condensate, 166-172.
38. **K K Makhija, Arabinda Ray, (2005);** *“ Indium oxide thin film based ammonia gas and ethanol vapour sensor “*, Bull. Mater. Sci., Vol. 28, No. 1, pp 9-17.
39. **B R Metha ans V N Singh, (2005);** *“ Structural, electrical and gas-sensing properties of In_2O_3 : Ag composite nanoparticle layers”*, Journal of Physics, Indian Academy of Science, Vol 65, No. 5 , 949-958.
40. **M.Sucnea, N. Katsarakis, (2006);** *“Low temperature indium oxide gas sensors”*, Sensors and Actuators B Chemical, 118, 135-141.
41. **Annette Salomonsson, (2006);** *“Nanocrystalline ruthenium oxide and ruthenium in sensing applications-an experimental and theoretical study “*, Journal of Nanoparticle Research, 8:899-910.
42. **Y. K. Vayunandana Reddy (2006);** *“Structural and electrical properties of RuO_2 thin films prepared by rf-magnetron sputtering and annealing at different temperatures”*, J Mater Sci: Mater Electron, 17:1029-1034.
43. **P. Nowakowski, S. Villain (2009);** *“Microstructure and electrical properties of RuO_2 - CeO_2 composite thin films”*, Thin Solid Films.
44. **J.Zhang, K.H. Au, Z.Q.Zhu, S.O'She (2004);** *“Sol-Gel preparation of poly (ethylene glycol) doped Indium tin oxide thin films for sensing applications”*. Optical Materials 26, 47-5.
45. **Lynch John. (2003);** *“Physico-Chemical Analysis f Industrial Catalysts”*, Editions TECHNIP, París, págs. 288-290.
46. **Arantxa Villalta-Clemente, (2008);** *“Principles of Atomic Force Microscopy (AFM)”*. Physics of advanced Materials Winter School.
47. **J.A. Martín Gago (2003);** *“La microscopia para el estudio de Materiales y láminas delgadas”*, capítulo 19, pagina 526.
48. **Yacamán, Miguel José, Reyes José (1995);** *“Microscopía electrónica una visión del microcosmos”*, Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.
49. **C. Richard Brundle, Charles A.Evans,Jr. (1992);** *“Encyclopedia of materials characterization: surfaces, interfaces, thin films “*, Butterworth-Heinemann.
-

50. **Feng Zhang, Sui-Wai Chan, (2002);** “*Cerium oxide nanoparticles: Size-selective formation and structure analysis*”, Applied Physics letters, Volume 80, number 1.
51. **R. Rangel, L.Chávez Chávez, M. Melendrez (2010);** “*Developing novel gas sensors for NO₂ detection, based on Ce_(1-x)M_xO₂, {M=Ru, In}*”. Enviado a: Materials Research Bulletin, No de referencia: MRB-10-584, 31 de mayo.

Apéndice A

Descripción de materiales usados como sales precursoras y cálculos para la obtención de los materiales sólidos.

Sal Precursor	Marca	Pureza	Formula Química	PM
Acetato de Cerio	Alfa Aesar	99.99%	Ce (C ₂ H ₃ O ₂) ₃ .XH ₂ O	317.26
Acetato de Indio	Aldrich	99.99%	InC ₆ H ₉ O ₆	291.96
Dodecarbonilo de Rutenio.	Aldrich	99.99%	Ru ₃ (CO) ₁₂	639.34

Para obtener la composición química teórica de los materiales sólidos se presentan los siguientes cálculos: (estos cálculos se aplican para cada material a obtener).

CeO₂

Precursor: acetato de cerio [(C₂H₃O₂)₃.Ce.xH₂O]

PM: 335. 261 g/mol (con molécula de H₂O)

PM: 317.246 g/mol (sin la molécula de H₂O)

Oxido de Cerio

PM: 172.113 g/mol

Para la preparación de 5 gr de CeO₂, se calcula el número de mol que se necesita

$$n = \frac{5 \text{ gr.}}{172.113 \frac{\text{gr}}{\text{gmol.}}} = 0.029 \text{ gmol. CeO}_2$$

Gramos de acetato de cerio que se necesitan:

$$W_{(C_2H_3O_2)_3.Ce} = PM_{(C_2H_3O_2)_3.Ce} \text{ (gr/gmol)} * n_{CeO_2} \text{ (gmol)}$$

$$W_{(C_2H_3O_2)_3.Ce} = 317.246 \text{ g/mol} * 0.029 \text{ gmol.} = 9.12406 \text{ gramo}$$

Agente gelificante

Etilenglicol ($\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{OH}$)

PM: 62.07 g/gmol

Densidad (ρ) : 1.112 g/ml a 20°C

Se hace el cálculo con la misma proporción de moles del CeO_2

$$V = \frac{PM * n}{\rho}$$
$$V = \frac{62.07 \frac{\text{g}}{\text{gmol}} * 0.029 \text{ gmol}}{1.112 \text{ g/ml}} = 1.621 \text{ ml}$$

Mas el 20% en excesos

V= 1.945 ml

Apéndice B. Descripción de Equipo NanoSys 500

B. 1 Mantis deposición LTD

El equipo LTD es un sistema que tiene una gran flexibilidad de configuración, en el cual se permite hacer depósitos de materiales con diferentes procesos como: Deposición por pulverización catódica, Haz de iones de deposición, E-evaporación del haz de metalización, Deposición de nano partículas o materiales nano-compuestos. El esquema que se utilizó para la obtención de las películas delgadas está compuesto por una cámara de depósito, un magnetrón con un blanco donde se lleva el proceso de erosión catódica llamado “Sputtering”, zona de agregación con entrada de gases Argón y Helio, todo esto dentro de una zona de condensación enfriada por un sistema de refrigeración aproximadamente 5°C se dispone también de una bomba mecánica y una bomba turbo molecular para llevar a cabo el sistema a un vacío de 10^{-7} torr. El equipo cuenta con un sistema de control de temperatura, un sistema de rotación para el sustrato. Como se observa en la Figura B.2.

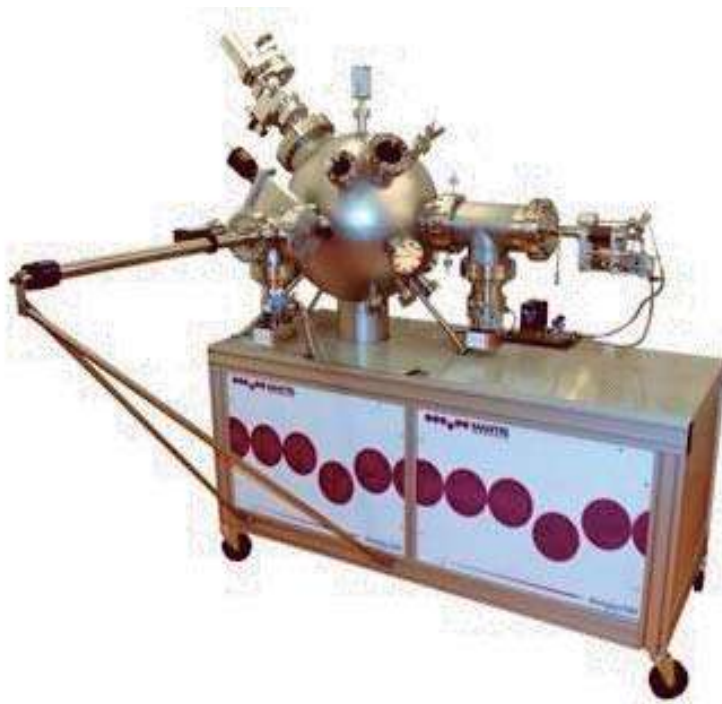


Figura B.1 Esquema de equipo NanoSys 500

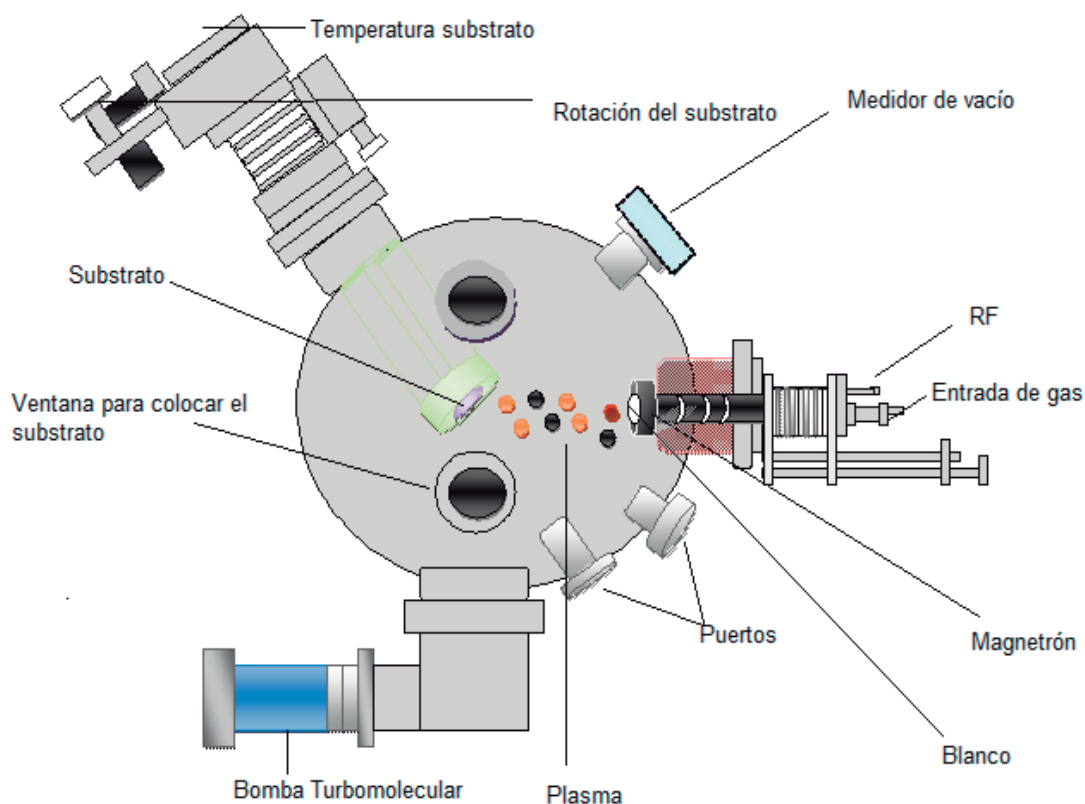


Figura B.2 Esquema del equipo para la realización de las películas delgadas.

B.2 Cámara de depósito

La zona de depósito es esférica de acero inoxidable, es donde se lleva a cabo el arranque de los átomos del blanco y se depositan en el substrato. Esta cámara tiene un sistema de rotación y suministro de temperatura para el substrato, así como un medidor de presión.

B.3 Sistema de vacío

Se compone de una bomba mecánica rotatoria (libre de aceite) , alcanza un vacío de 1×10^{-2} torr y una bomba turbo-molecular la cual se encuentra conectada a la

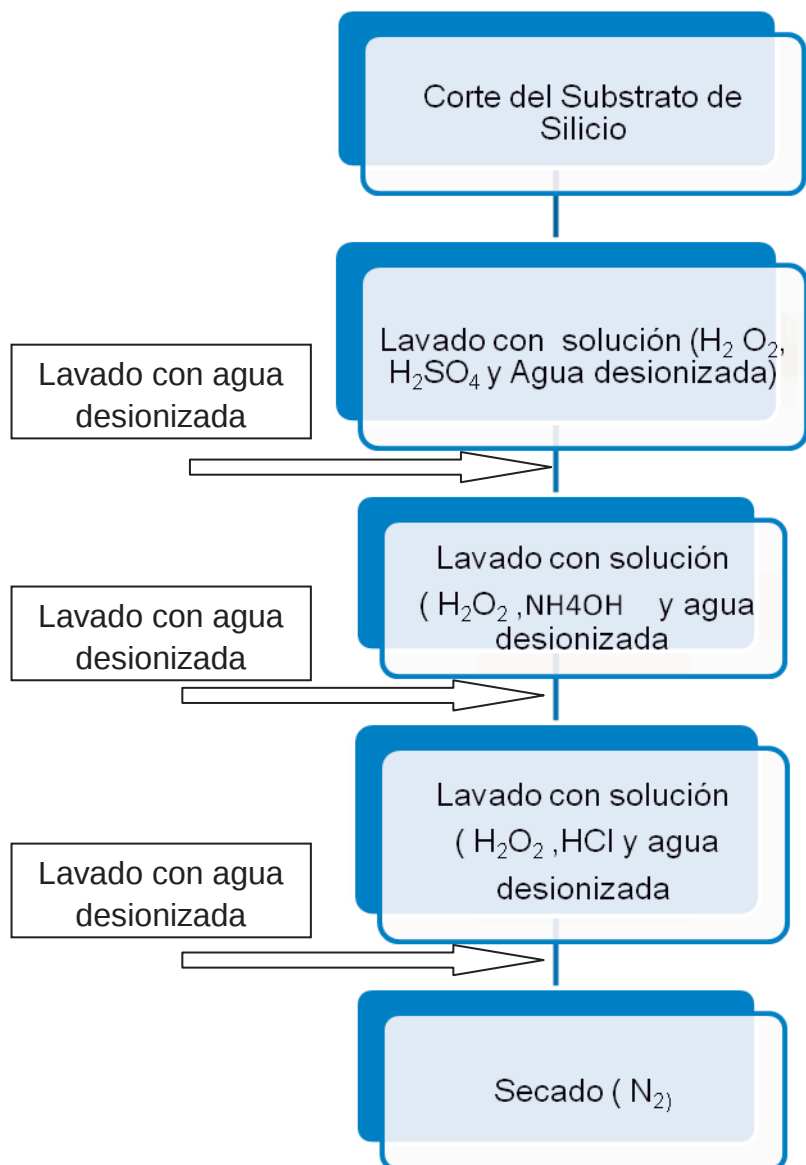
cámara de depósito con una tasa de evacuación de 1000 l/s y alcanza una presión de vacío de 1×10^{-7} torr.

B.4 RF-Magnetron

Está compuesto por una pieza cilíndrica de molibdeno de 2", en la cabeza del magnetron, tiene 3 orificios de salida para el gas de descarga (Ar) o (O_2). En su interior se encuentra un campo magnético circular contantes de (~ 10 μ teslas) y el blanco que se desea erosionar, el cual es el (cátodo). La base metálica permite suministrarle alto voltaje necesario para el proceso Sputtering. El blanco se cubre por un capuchón metálico (ánodo) .El sistema tiene un potencia máxima de 300 W. La cabeza del magnetron es enfriada por un flujo constante de agua para mantener los magnetos a temperatura operable, este magnetron se trabajo con radiofrecuencia (RF).

Apéndice C. Corte y limpieza de sustratos

Los sustratos que se utilizaron para depositar las películas delgadas fueron obleas de silicio, se cortaron en un aproximado de 3 x 1.2 cm, se limpian para eliminar cualquier tipo de impureza que se encuentre sobre su superficie



Apéndice D. Cartas de Identificación de los materiales

D.1 Tabla cristalográfica del CeO₂

34-0394		Wavelength= 1.5405981					*
CeO ₂	2 θ	Int	h	k	l		
Cerium Oxide	28.555	100	1	1	1		
	33.082	30	2	0	0		
	47.478	52	2	2	0		
Cerianite-(Ce), syn	55.335	42	3	1	1		
Rad.: CuK α 1 λ : 1.540598 Filter: Graph Mono d-sp: Diff.	59.087	8	2	2	2		
Cut off: 22.1 Int.: Diffract. 1/Icon.:	69.402	8	4	0	0		
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 20, 38 (1983)	76.700	14	3	3	1		
	79.070	8	4	2	0		
	88.412	14	4	2	2		
	95.397	11	5	1	1		
	107.265	4	4	4	0		
Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}$ m (225)	114.730	13	5	3	1		
a: 5.41134(12) b: c: A: C:	117.318	6	6	0	0		
	128.393	9	6	2	0		
α : β : γ : Z: 4 mp:	137.972	6	5	3	3		
Ref: Ibid.	141.658	5	6	2	2		
Dx: 7.215 Dm: SS/FOM: F ₁₆ = 130(.0077 , 16)							
Color: Light gray, yellowish brown							
Peak height intensity. Pattern taken at 26(1) C. CAS #:							
1308-38-3. This yttria stabilized phase was prepared at NBS,							
Gaithersburg, Maryland, USA, by Dragoo, Domingues (1982) from							
co-precipitation of the oxides. The powder was calcined at 620 C and							
then formed into a billet without binder, isostatically pressed, and							
then hot-pressed in an alumina die for 30 minutes at 1350 C with							
an applied stress of 28 MPa. The structure of fluorite was							
determined by Bragg (1914). Ca F ₂ type. Fluorite Group. oxide							
Subgroup. Also called: ceria. Silver used as an internal stand.							
PSC: cF12. To replace 4-593. See ICSD 28753, 28785 and 29046							
(PDF 75-120, 75-151 and 75-390). Mwt: 172.12. Volume[CD]:							
158.46.							



© 2003 ICDD. 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

D. 2 Tabla cristalográfica del In_2O_3 .

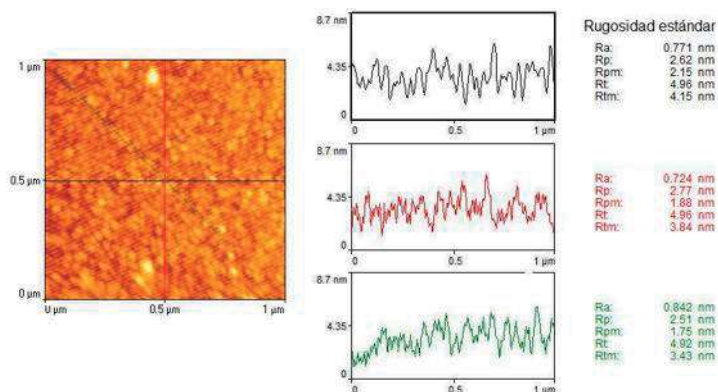
06-0416	Wavelength= 1.5405									
In2O3	2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Indium Oxide	17.512	1	[2	0	0]	84.498	<1	7	5	2
	21.497	14	2	1	1	85.830	4	8	4	0
	30.579	100	2	2	2	87.163	2	8	3	3
	33.100	2	3	2	1	88.484	2	8	4	2
	35.464	30	4	0	0	89.811	2	7	6	1
Rad.: CuKa1λ: 1.5405 Filter: Ni Beta d-sp:	37.684	8	4	1	1	91.142	<1	6	6	4
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: 9.3	39.817	2	4	2	0	92.477	2	8	5	1
Ref: Swanson et al., Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 5, 26 (1955)	41.844	6	3	3	2	95.135	2	9	3	2
	43.780	2	4	2	2	96.466	4	8	4	4
	45.689	10	4	3	1					
	49.266	4	5	2	1					
Sys.: Cubic S.G.: Ia3 (206)	51.035	35	4	4	0					
a: 10.118 b: c: A: C:	52.712	4	4	3	3					
α: β: γ: Z: 16 mp:	54.368	2	6	0	0					
Ref: Ibid.	55.988	6	6	1	1					
	57.555	2	6	2	0					
	59.133	4	5	4	1					
	60.674	25	6	2	2					
	62.163	6	6	3	1					
Dx: 7.121 Dm: SS/FOM: F30 = 88(l.0110, 31)	63.683	6	4	4	4					
	65.131	2	5	4	3					
Color: Light yellow	66.597	2	6	4	0					
X-ray pattern at 26 C. Sample from Johnson Matthey Company, Ltd. CAS #: 1312-43-2. Spectrographic analysis:	68.024	4	7	2	1					
<0.1% Na, Ca; <0.001% Ag, Mg, Fe, Li, Sn, Cd, Si;	69.460	2	6	4	2					
<0.0001% Cu, Mn. Merck Index, 8th Ed., p. 564. Pattern reviewed by Holzer, J., McCarthy, G., North Dakota State University, Fargo, North Dakota, USA, JCPDS Grant-in-Aid Report (1990). Agrees well with experimental and calculated patterns. Additional weak reflections [indicated by brackets] were observed. Mn2 O3 type. PSC: cl80. Validated by calculated pattern 44-1087. Plus 9 reflections to 0.9477. Mwt: 277.64. Volume[CDI]: 1035.82.	73.656	4	6	5	1					
	75.019	4	8	0	0					
	76.366	4	7	4	1					
	77.769	2	8	2	0					
	79.151	4	6	5	3					
	80.509	2	8	2	2					
	81.819	4	8	3	1					
	83.160	6	6	6	2					

© 2003 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved
PCPDFWIN v. 2.4

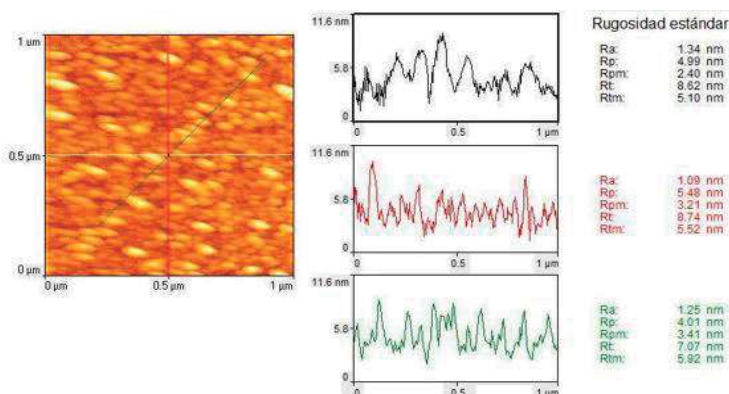
Apéndice E. Rugosidad de las películas delgadas

El análisis de Rugosidad se lleva a cabo, mediante, el software SPMLab Analysis Only, en tres direcciones horizontal, vertical y diagonal. Donde R_a = rugosidad promedio.

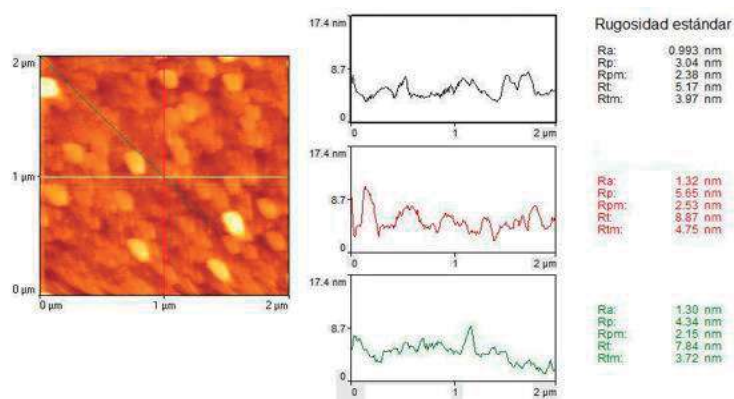
CeO_2



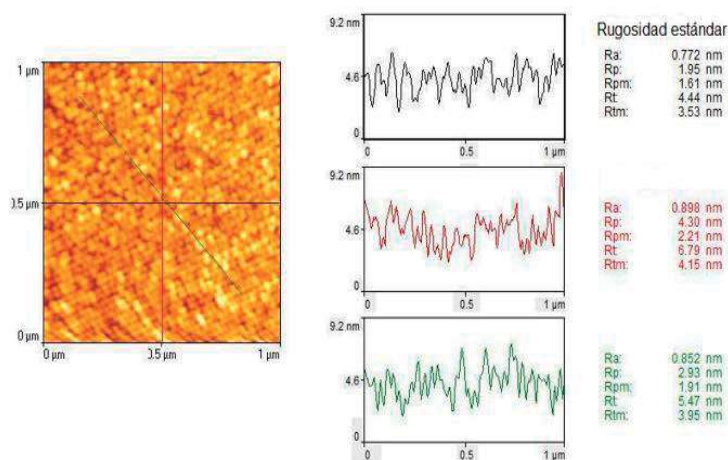
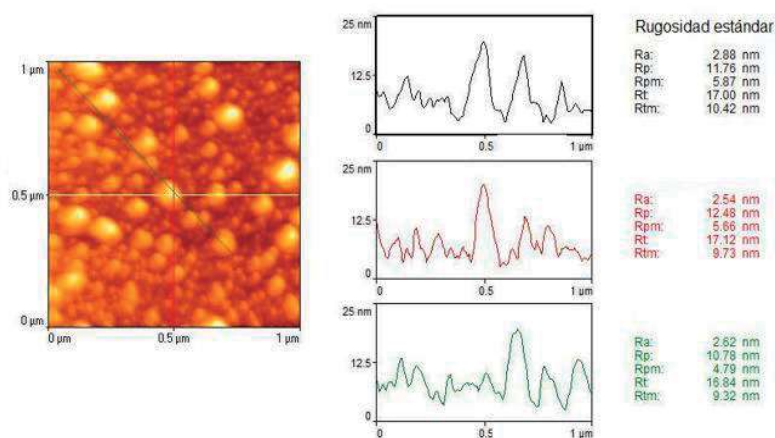
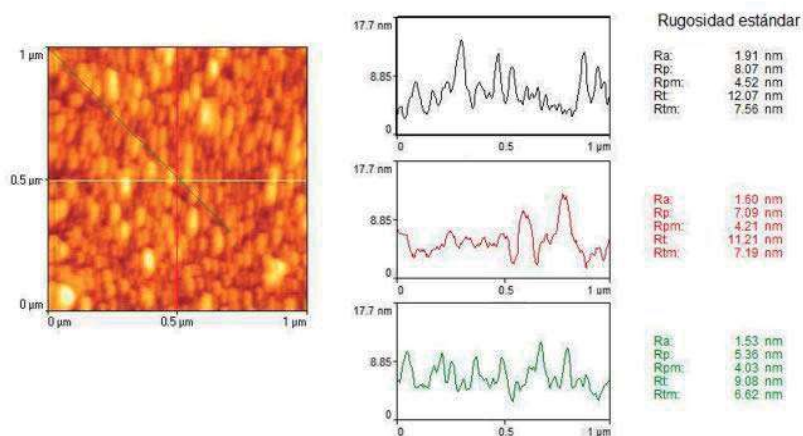
$\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$



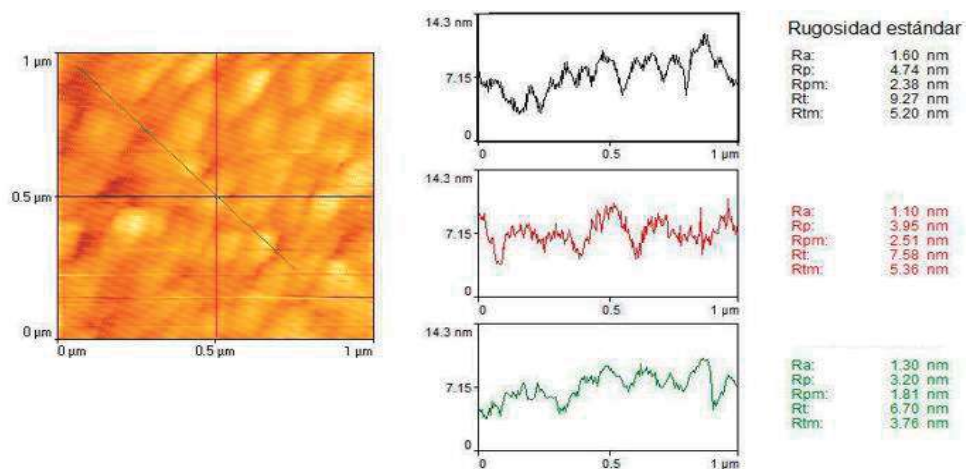
$\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$



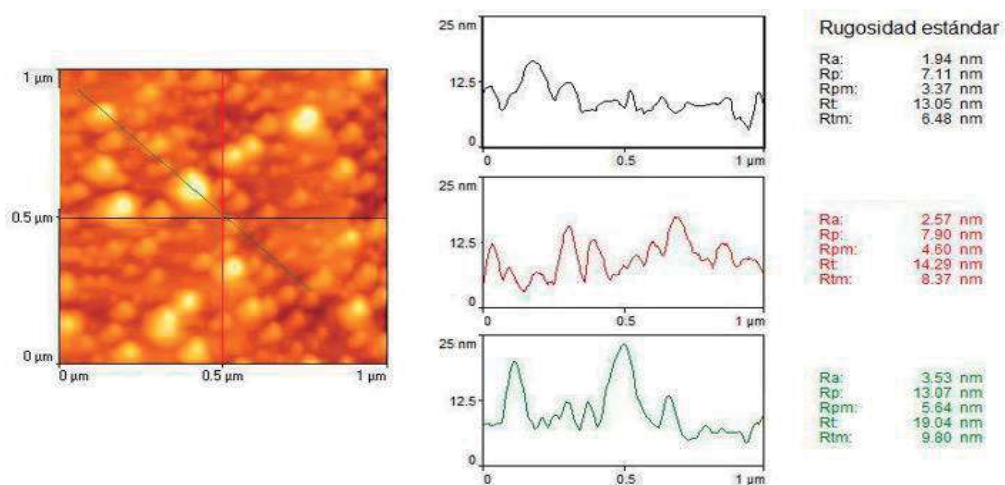
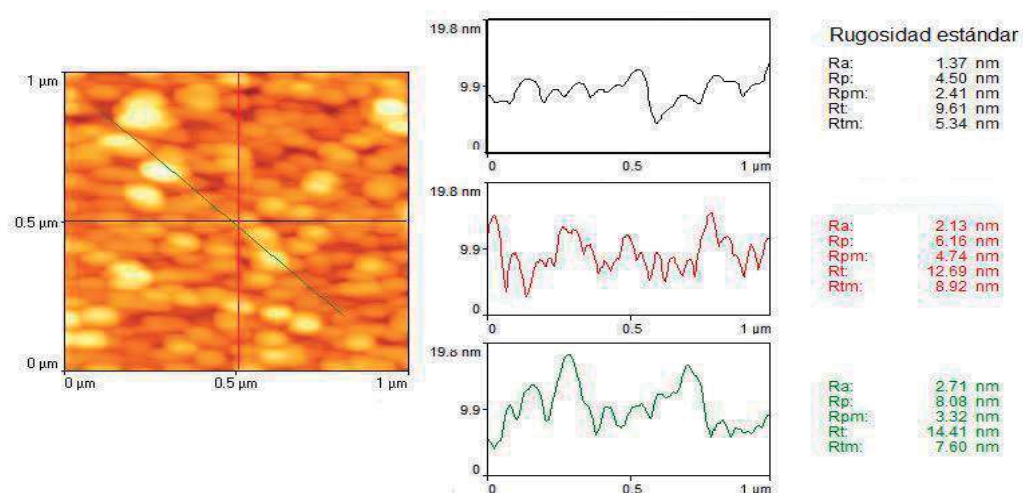
La Figura E.1 presenta las rugosidades promedio, para los tres sistemas, a las condiciones de 300°C y 15 min.

CeO_2  $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$  $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ 

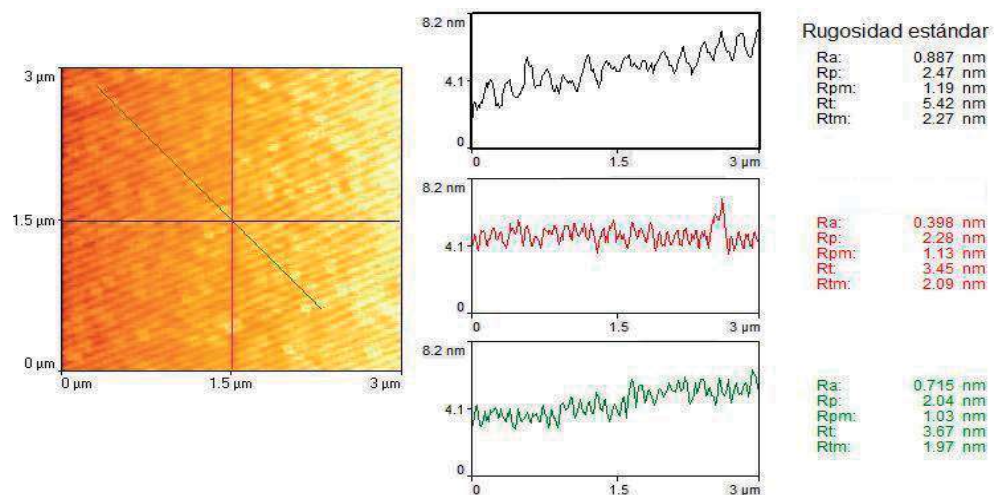
La Figura E.2 presenta las rugosidades promedio, para los tres sistemas, a las condiciones de 300°C y 30 min.

CeO₂Ce_{0.95}Ru_{0.05}O

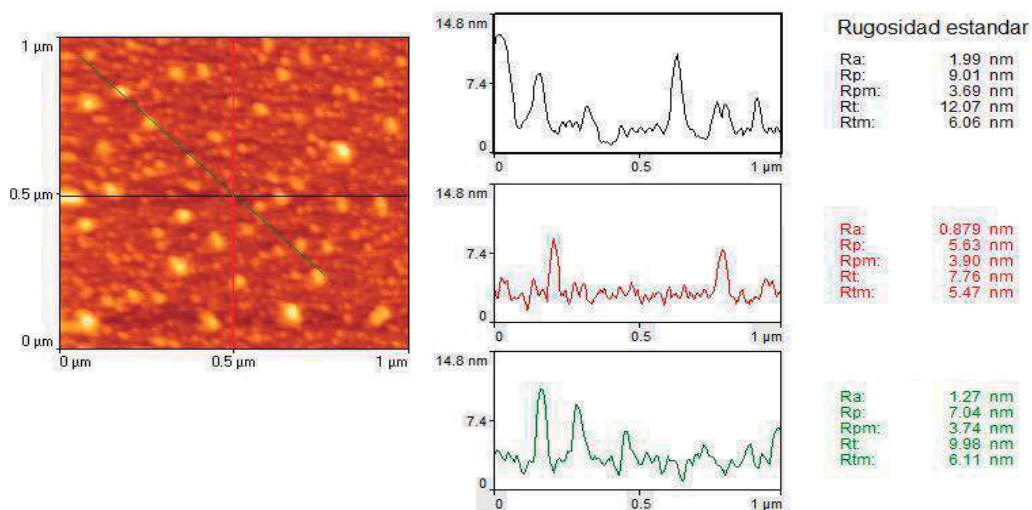
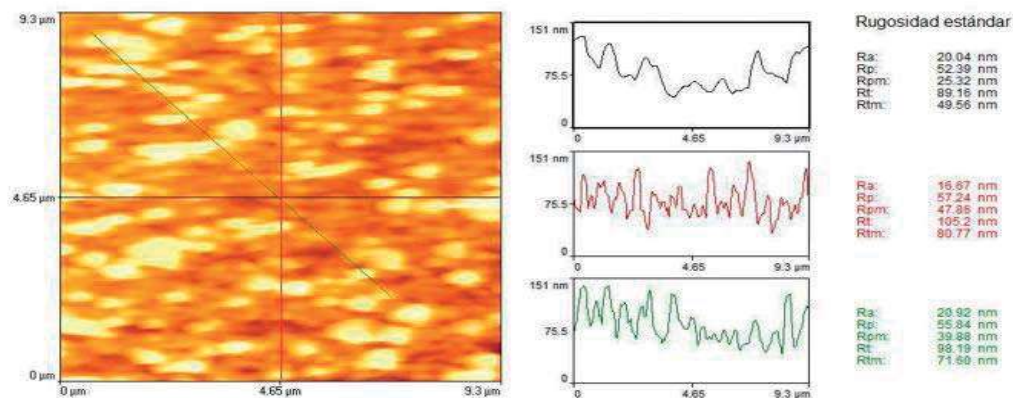
2

Ce_{0.95}In_{0.05}O₂

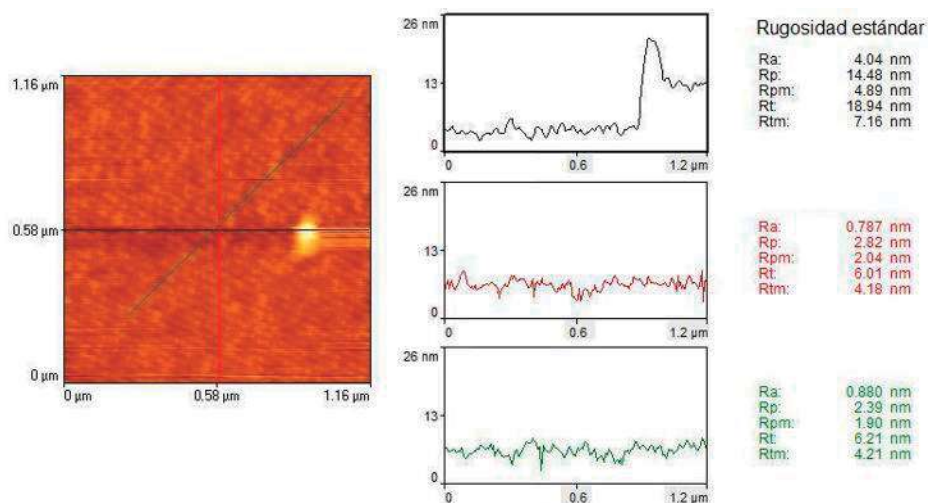
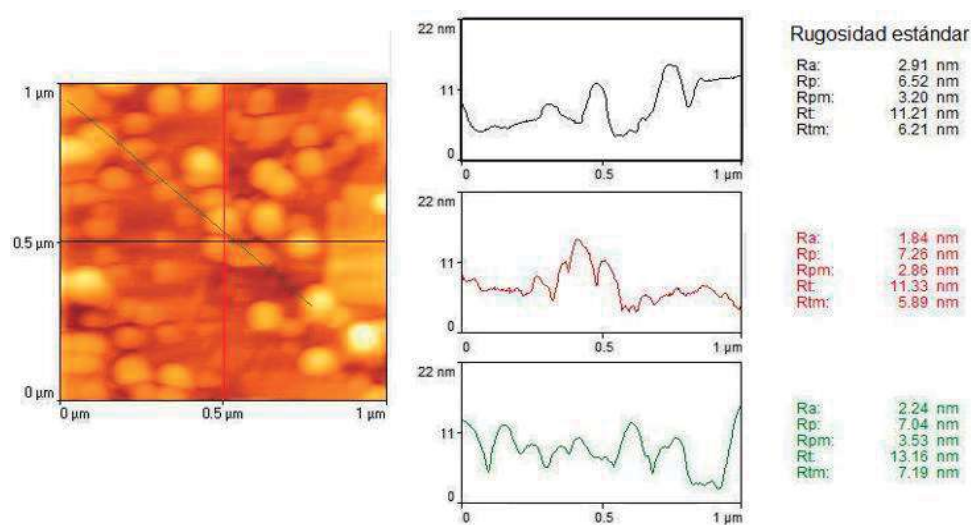
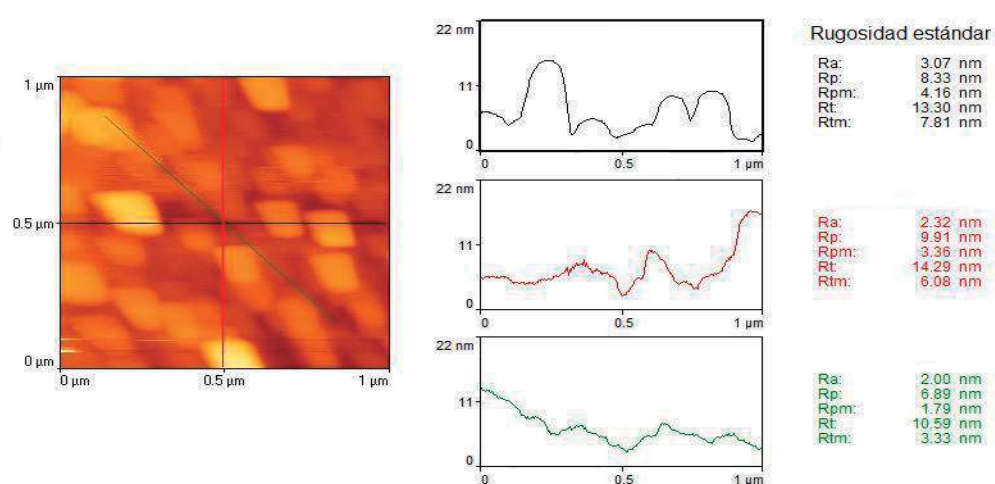
La Figura E.3 presenta las rugosidades promedio, para los tres sistemas, a las condiciones de 300°C y 45 min.

CeO_2  $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}$

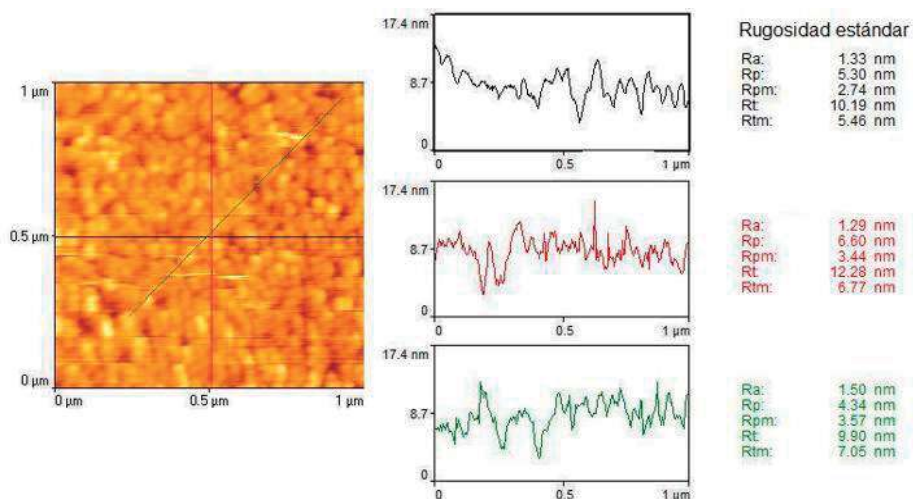
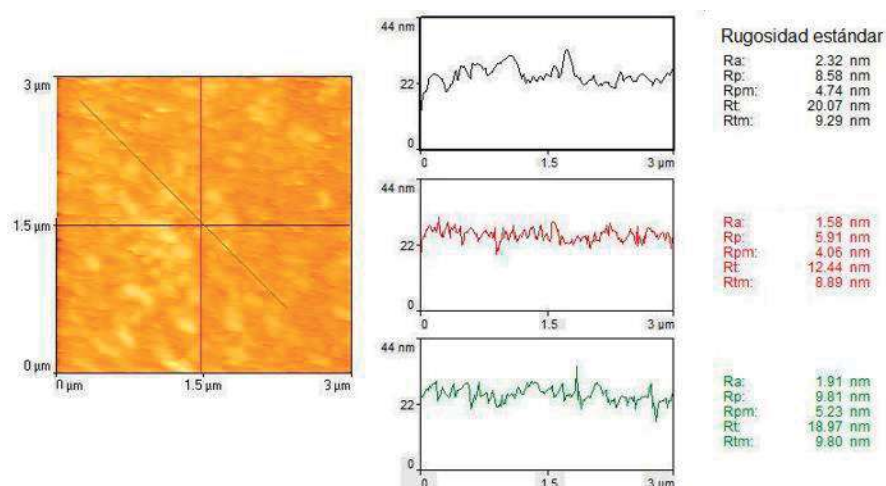
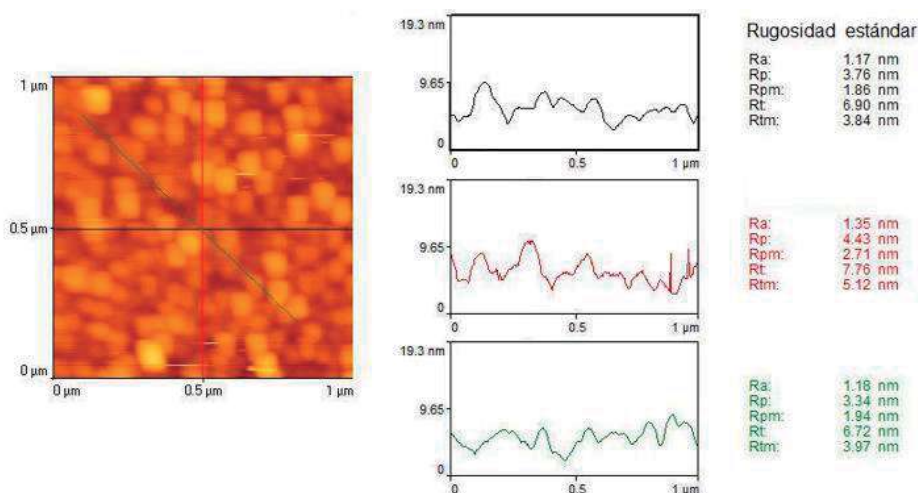
2

 $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ 

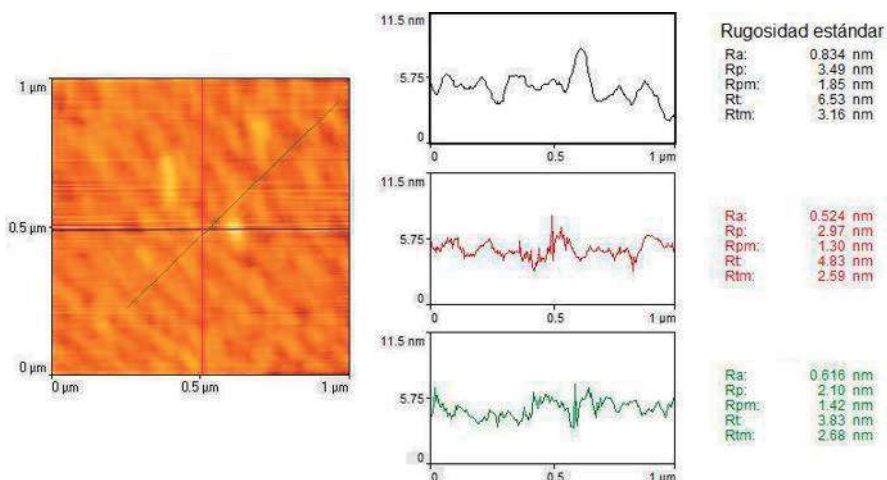
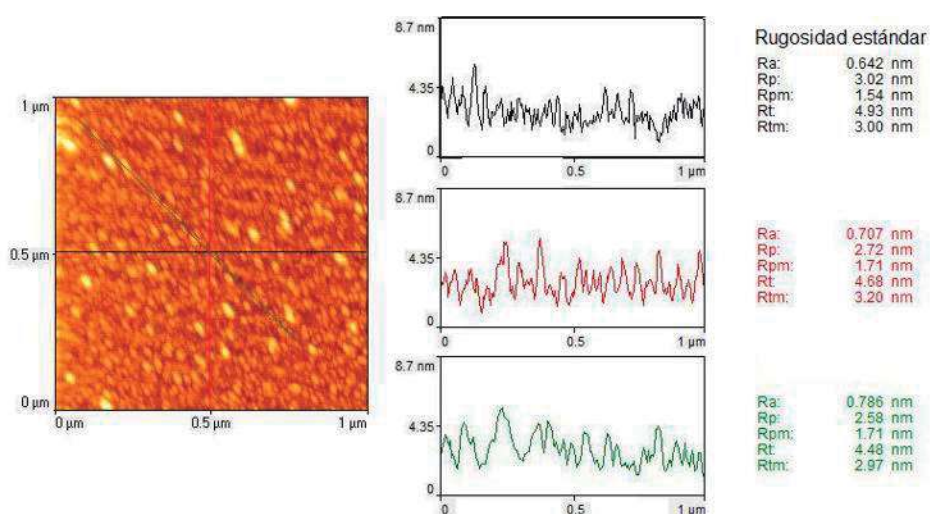
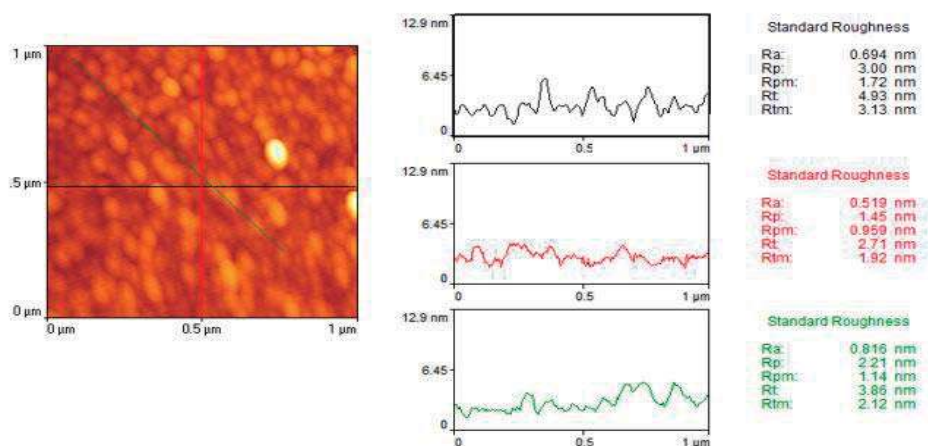
La Figura E.4 presenta las rugosidades promedio, para los tres sistemas, a las condiciones de 400°C y 15 min.

CeO_2  $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$  $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ 

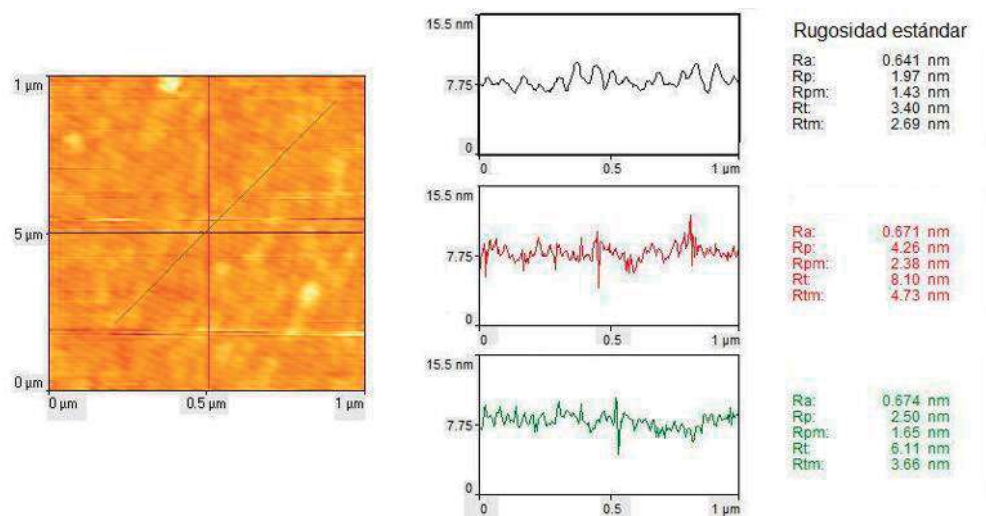
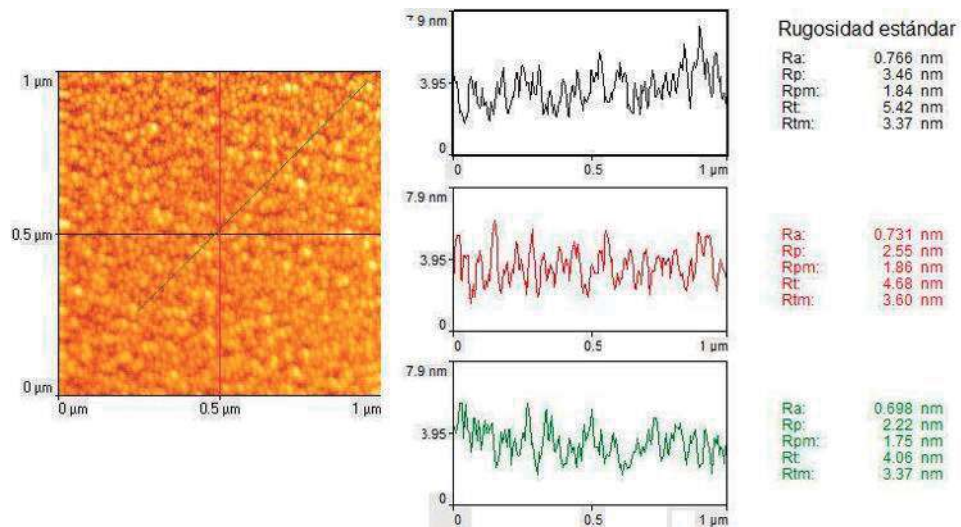
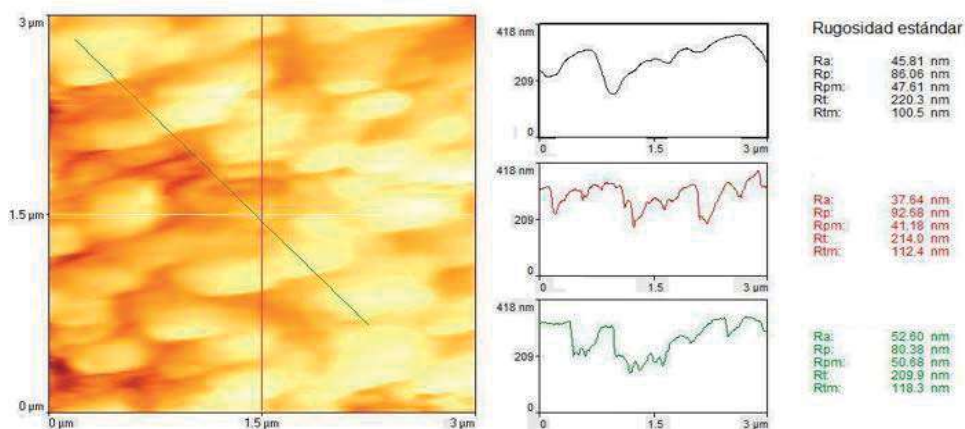
La Figura E.5 presenta las rugosidades promedio, para los tres sistemas, a las condiciones de 400°C y 30 min.

CeO₂Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂Ce_{0.95}In_{0.05}O₂

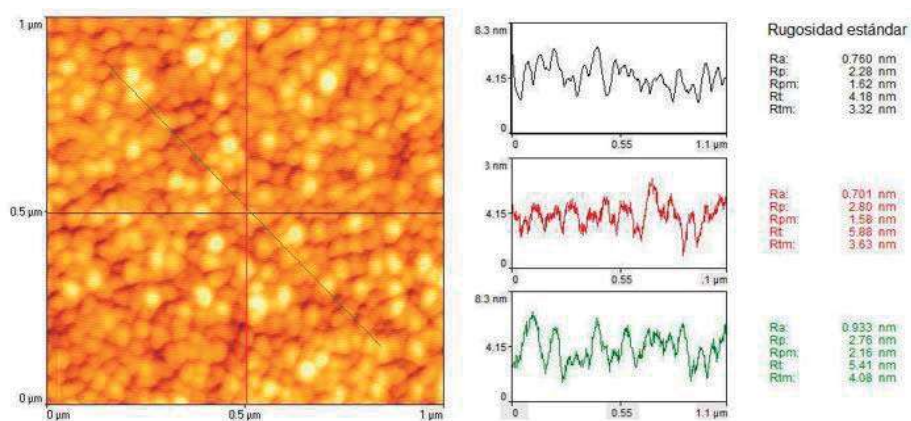
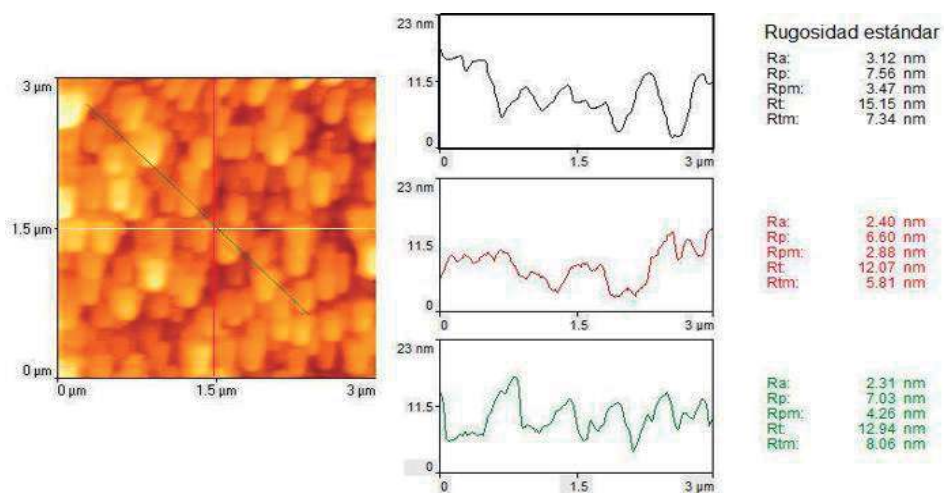
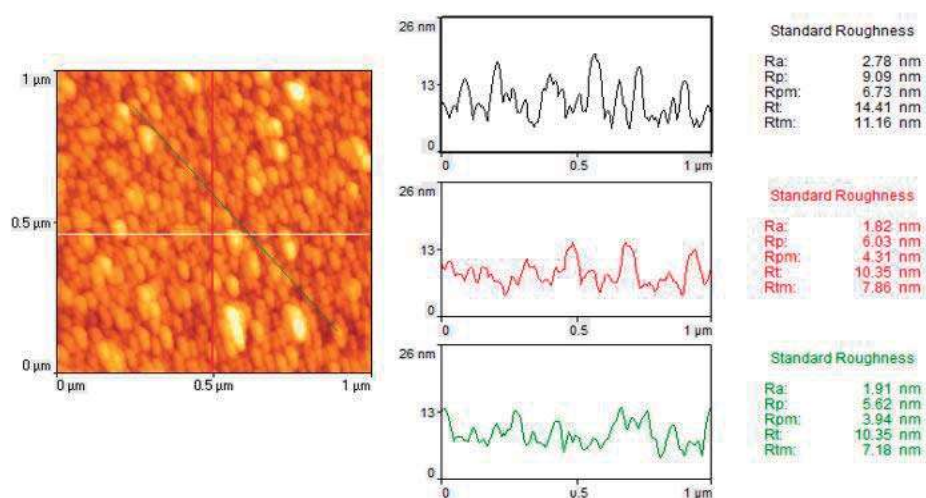
La Figura E.6 presenta las rugosidades promedio, para los tres sistemas, a las condiciones de 400°C y 45 min.

CeO₂Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂Ce_{0.95}In_{0.05}O₂

La Figura E.7 presenta las rugosidades promedio, para los tres sistemas, a las condiciones de 500°C y 15 min.

CeO₂Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂Ce_{0.95}In_{0.05}O₂

La Figura E.8 presenta las rugosidades promedio, para los tres sistemas, a las condiciones de 500°C y 30 min.

CeO₂Ce_{0.95}Ru_{0.05}O₂Ce_{0.95}In_{0.05}O₂

La Figura E.9 presenta las rugosidades promedio, para los tres sistemas, a las condiciones de 500°C y 45 min.

Apéndice F. Contribuciones de la tesis.

Los resultados obtenidos en el presente trabajo de tesis se presentaron en congresos nacionales e internacionales. Además de tener un artículo en revisión.

Artículos.

- 1 **R. Rangel, L. Chávez Chávez, M. Melendrez.** “Developing novel gas sensors for NO₂ detection, based on Ce_(1-x)M_xO₂, {M=Ru, In}”. Enviado a: Materials Research Bulletin, No. de referencia: MRB-10-584, 31 de mayo de 2010.

Congresos Nacionales

- 1 **L. Chávez Chávez, M. Melendrez, R. Rangel,** 2009, “Estudio de Materiales Sensores de gases Ce_(1-x)M_xO₂, M= Ru, Zr, In, Bi₂Mo_(1-x)W_xO₆” Memorias de XXX Encuentro Nacional AMIDIQ, 19-22 de mayo 2009, Mazatlán Sinaloa , México.
- 2 **L. Chávez Chávez, R. Rangel, E. Pérez-Tijerina, M. García, E. Martínez,** 2010, “SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS SENSORAS DE GASES DE Ce_(1-x)M_xO₂, M= In y Ru” Memorias de XXXI Encuentro Nacional AMIDIQ, 04-07 de mayo 2010, Huatulco, Oaxaca., México.
- 3 **L. Chávez Chávez, R. Rangel, E. Pérez-Tijerina, M. García, E. Martínez, P. Bartolo-Pérez,** 2010, “Crecimiento de películas nanocristalinas de Ce_(1-x)M_xO₂, M= In y Ru, caracterizadas por SEM y AFM” Libros de resúmenes de X Congreso Nacional de Microscopia, 23-27 de mayo 2010, Morelia Michoacán, México.

Congresos Internacionales.

- 1 **L. Chávez Chávez**, R. Rangel, M. Melendrez, E. Pérez-Tijerina, M. García, 2009, “Soluciones sólidas $Ce_{(1-x)}M_xO_2$, $\{M=Ru, In, Bi-MoW\}$ como sensores de gases” Book of Abstracts. International Conference on Surfaces, Materials and Vacuum, XXIX September 21-25 2009, San Luis Potosi, SLP, Mexico. MYM-PO2 p 179.
- 2 **L. Chávez Chávez**, R. Rangel, E. Pérez-Tijerina, M. García, E. Martínez, P. Bartolo-Pérez, 2010, “Estudio de movilidad electrónica en películas delgadas del CeO_2 impurificadas y sus aplicaciones como sensores de gases” Abst. International Symposium on Advanced Materials and Nanostructures (ISAMN), International Topical Meeting on Nanostructures Materials and Nanotechnology (NANOTECH 2010) and Nanoscience and Nanotechnology Division (DINANO) of SMF annual meeting. May 16th-19th 2010, Leon Gto., Mexico. p65.