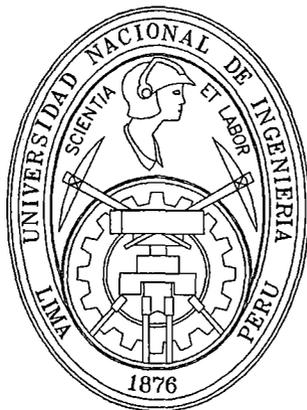


**UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA**

**FACULTAD DE CIENCIAS  
ESCUELA PROFESIONAL DE FISICA**



**TESIS PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE  
LICENCIADO EN FÍSICA**

**INFLUENCIA DE LA IRRADIACION CON NEUTRONES DE  
PELICULAS DE OXIDO DE TUNGSTENO DOPADAS CON  
BORO EN SUS PROPIEDADES ELECTRICAS**

**PRESENTADO POR:**

***JOSE SANTOS SERVAN VARGAS***

**ASESOR:**

***JOSE LUIS SOLIS VELIZ***

**LIMA. PERÚ**

**2012**

**Digitalizado por:**

**Consortio Digital del  
Conocimiento MebLatam,  
Hemisferio y Dalse**

**A mi hijita:  
Maricielo**

## RESUMEN

En el presente trabajo se ha investigado la influencia de la irradiación neutrónica sobre películas de óxido de tungsteno dopadas con boro, respecto a sus propiedades eléctricas.

Las películas delgadas de  $\text{WO}_3\text{:B}$ , con B en el rango del 1 al 14% (% atómico), fueron fabricadas por la técnica de rociado pirolítico sobre sustratos de vidrio con recubrimiento conductor ( $\text{SnO}_2\text{:F}$ ) y sobre sustratos de alúmina. La solución precursora utilizada es una solución acuosa de ácido tungstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ), al cual se añaden diferentes cantidades de boro ( $(\text{Et}_3\text{NH})_2^{10}\text{B}_{12}\text{H}_{12}$ ) y se calienta a  $80\text{ }^\circ\text{C}$  aproximadamente con agitación hasta la disolución total. La estructura cristalina fue analizada por difracción de rayos X y la morfología por microscopía electrónica de barrido. Las películas delgadas de  $\text{WO}_3\text{:B}$  con % B at. de hasta 9% poseen una estructura cristalina correspondiente al tritóxido de tungsteno hidratado ( $\text{WO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.33}$ ), en la fase ortorrómbica, y una estructura cristalina de  $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$  en la fase monoclinica. Mientras que para mayores concentraciones solo tienen la fase monoclinica  $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$ . Su morfología está constituida de agregados de partículas con una estructura porosa.

Para el estudio sistemático de la interacción de neutrones con películas delgadas de  $\text{WO}_3\text{:B}$ , estas fueron irradiadas con neutrones térmicos en el reactor nuclear RP-10 del Centro Nuclear de Huarangal, del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN). La irradiación con neutrones no induce cambios visibles en la estructura cristalina, mientras que las películas de  $\text{WO}_3\text{:B}$  irradiadas tienen una superficie con una mayor densidad de poros que las películas sin irradiar esto debido a que se emiten partículas alfa como consecuencia de la captura neutrónica del  $\text{B}^{10}$  al interactuar con los neutrones térmicos.

Debido al gran potencial de  $\text{WO}_3$  como material catódico utilizado en microbaterías, optamos por analizar las películas de  $\text{WO}_3\text{:B}$  como material catódico, para lo cual se realizó un estudio electroquímico. Un parámetro fundamental de este análisis es la cantidad de carga intercalada, que se obtiene de la voltametría cíclica de las películas  $\text{WO}_3\text{:B}$  depositadas sobre sustratos de vidrio con recubrimiento conductor, y este análisis se realizó para muestras sin irradiar e irradiadas con neutrones. La capacidad de carga intercalada del  $\text{WO}_3\text{:B}$  aumenta un poco hasta 10% B y luego disminuye para mayores concentraciones, y no se modifica luego de la interacción con neutrones.

También se estudiaron las películas de  $\text{WO}_3\text{:B}$  sin irradiar e irradiadas obtenidas sobre sustrato de alúmina que contienen electrodos de oro como sensor de gas propano. Las películas de  $\text{WO}_3$  puras manifiestan la mejor sensibilidad respecto de las películas de  $\text{WO}_3\text{:B}$ . La interacción con neutrones térmicos produce un incremento de la sensibilidad del  $\text{WO}_3$  de 80% respecto a la sensibilidad de las películas de  $\text{WO}_3$  sin irradiar, mientras que la sensibilidad del  $\text{WO}_3\text{:B}$  irradiada disminuye alrededor de 20 % en las películas de  $\text{WO}_3\text{:B}$ .

## **AGRADECIMIENTOS**

Deseo expresar mi sincero agradecimiento a todas las personas que de alguna manera ayudaron para que este trabajo se concluya.

Hago extensivo mi gratitud a mi asesor el Dr. José Luis Solís Véliz, por su ayuda invaluable en el desarrollo del presente trabajo. Al Dr. Juan Rodríguez por las facilidades logísticas que me dio en el IPEN durante la elaboración de la tesis.

Expreso mi gratitud al Dr. Walter Estrada, por permitirme utilizar las instalaciones del Centro Nuclear de Huarangal y del Laboratorio de Películas Delgadas de la UNI, que dignamente dirige.

Mis más sinceros agradecimientos a mis compañeros y profesores de los Laboratorios de Física y Química ubicada en las instalaciones de Promoción y Desarrollo Tecnológico del IPEN con sede en Huarangal, por su valioso apoyo. Quienes hicieron que resultara una experiencia placentera la realización de la tesis.

Agradezco también a mis amigos del Laboratorio de Películas Delgadas por permitirme trabajar de una manera cordial y amena durante la elaboración de la tesis.

Deseo expresar mi más profundo agradecimiento a mi amigo, el Dr. Luis Reyes por su constante apoyo, y sus sabios consejos que me brindo en la realización del presente trabajo.

Un agradecimiento especial se merece mi Sra. esposa, María, por su apoyo y aliento permanente e incondicional, que influyó finalmente en la culminación de la presente tesis.

## INDICE

INDICE.....	1
INTRODUCCION.....	6
OBJETIVOS.....	10
1. FUNDAMENTO TEÓRICO.....	11
1.1 Estructura cristalina de WO <sub>3</sub> hidratado.....	11
1.1.1 Características cristalográficas.....	14
1.1.2 Defectos atómicos puntuales.....	15
1.2 Interacción de las radiaciones nucleares con la materia.....	16
1.2.1 Partículas alfa ( $\alpha$ ).....	17
1.2.2 Rayos gamma ( $\gamma$ ).....	18
1.2.3 Neutrones.....	19
1.2.4 Captura Neutrónica del Boro 10.....	21
1.3 Baterías.....	22
1.3.1 Microbatería.....	23
1.3.2 Intercalación.....	24
1.3.2.1 Sitios para iones.....	25
1.3.2.2 Sitios para los electrones.....	26
1.4 Sensores de Gas.....	28
1.4.1 Conductividad intrínseca del WO <sub>3</sub> .....	28
1.4.2 Películas compactas y películas porosas.....	31
1.4.3 Control del borde de grano.....	32
1.4.4 Adsorción de gases sobre la superficie de trióxido de Tungsteno ..	33
1.4.5 Optimización de las capas sensitivas en sensores de gas.....	35
1.5. Propiedades físicas y químicas del Propano (C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> ).....	36
2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	38
2.1 Fabricación de las películas de WO <sub>3</sub> dopadas con cluster de boro 10..	38
2.1.1 Reactivos Utilizados.....	39
2.1.2 Preparación del Ácido Túngstico.....	39
2.1.3 Preparación de la solución pirolítica de WO <sub>3</sub> :B.....	40
2.2 Rociado pirolítico.....	40
2.3. Ciclado y registro de datos para los voltagramas de las películas.....	42
2.4. Irradiación de las películas.....	44
2.5 Difracción de rayos X (DRX).....	46
2.6 Microscopia electrónica de barrido (MEB).....	47
2.7 Sensores de gas.....	49
2.7.1 Substrato para sensores de gas.....	49
2.7.2 Sistema de evaluación de sensores de gas.....	50
2.7.3 Determinación de la conductancia.....	51
3. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	54
3.1 Difracción de rayos X (DRX).....	54

3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	56
3.3 Voltametría.....	62
3.4 Evaluación como sensor .....	65
CONCLUSIONES .....	70
BIBLIOGRAFÍA .....	72

Tabla de Figuras

FIGURA	DESCRIPCION	PAGINA
1.1	<i>Ventana inteligente de tres capas con WO<sub>3</sub>.</i>	07
1.2	<i>Sensor de gas semiconductor, de CO y LPG.</i>	08
1.3	<i>Modelo estructural del borde de grano superficial de WO<sub>3</sub>.</i>	12
1.4	<i>Configuraciones estables e inestables de la coordinación entre aniones y cationes.</i>	14
1.5	<i>a) Defecto Frenkel de una vacancia catódica y un catión intersticial, y b) Defecto Schottky</i>	16
1.6	<i>Esquema de las diferentes interacciones neutrón -núcleo.</i>	20
1.7	<i>Esquema representativo de la Captura Neutrónica del Boro 10.</i>	22
1.8	<i>Componentes de una batería de Litio (circuito de descarga).</i>	23
1.9	<i>Esquema de una sección transversal de una microbatería.</i>	25
1.10	<i>Representación esquemática de la intercalación de compuesto.</i>	25
1.11	<i>Clasificación de estructuras en la intercalación de compuestos.</i>	27
1.12	<i>Diagrama de banda de un óxido de metal de transición (M =metal y X = Oxígeno).</i>	28
1.13	<i>Esquema de una batería de ion Li.</i>	28
1.14	<i>Quimisorción de moléculas de O<sub>2</sub> sobre un semiconductor tipo-n.</i>	31
1.15	<i>Representación esquemática de capas compactas y porosas.</i>	32
1.16	<i>Modelos de conductividad de cuello cerrado y cuello abierto en sensores de gas.</i>	33
1.17	<i>Representación esquemática de una molécula de propano y su representación de la densidad de carga.</i>	37
2.1	<i>Diagrama de flujo para producir las películas de WO<sub>3</sub> :B.</i>	39
2.2	<i>Diagrama esquemático utilizado para el procesamiento del ácido tungstico.</i>	40
2.3	<i>Representación esquemática del equipo de rociado pirolítico.</i>	41
2.4	<i>Esquema del proceso de las gotas en el proceso de rociado pirolítico.</i>	42
2.5	<i>Sistema utilizado para la medida del voltaje y la corriente durante el ciclado voltamétrico.</i>	43
2.6	<i>Esquema eléctrico de un ensayo de polarización.</i>	44
2.7	<i>Voltagramas cíclicos para la intercalación/desintercalación de H<sup>+</sup> en una película de WO<sub>3</sub> : 8.1 %B.</i>	44

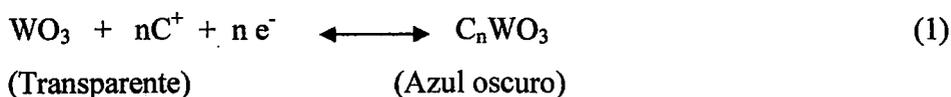
2.8	<i>Diagrama de la densidad de corriente Vs tiempo, para calcular la densidad de carga para cada una de las películas.</i>	45
2.9	<i>Esquema del Reactor Nuclear RP-10 de Huarangal, en la cual se irradiaron las películas de trióxido de tungsteno dopadas con <sup>10</sup> B.</i>	46
2.10	<i>Esquema del Núcleo del Reactor RP-10, del cual sale la Columna Térmica, donde fueron irradiados con neutrones las películas de trióxido de tungsteno dopadas con boro.</i>	47
2.11	<i>Difracción de rayos X que satisfacen la relación de Bragg.</i>	48
2.12	<i>Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido.</i>	49
2.13	<i>Sustrato utilizado para la deposición de la película de WO<sub>3</sub>.</i>	51
2.14	<i>Representación esquemática del sistema usado para evaluar las películas de WO<sub>3</sub> : B.</i>	52
2.15	<i>Circuito acoplado al sensor.</i>	53
3.1	<i>Difractograma del vidrio con recubrimiento conductor y de una película de WO<sub>3</sub>:6%B, sin irradiar. En esta imagen se muestran las fases monoclinica (W<sub>25</sub> O<sub>73</sub>) y ortorrómbica (W O<sub>3</sub> ( H<sub>2</sub> O ) 0.33 ), del trióxido de tungsteno.</i>	54
3.2	<i>Difractogramas del vidrio con recubrimiento conductor y de las películas de WO<sub>3</sub>:B dopadas con Boro en el rango de 4% a 14% sin irradiar.</i>	55
3.3	<i>Micrografías de películas WO<sub>3</sub> :B sin irradiar obtenidas en un microscopio electrónico de barrido(MEB): a) WO<sub>3</sub> , b) WO<sub>3</sub>: 3%B, c) WO<sub>3</sub>: 6%B, d) WO<sub>3</sub>: 9%B, e) WO<sub>3</sub>: 12%B f) WO<sub>3</sub> : 14%B; para una misma amplificación.</i>	57
3.4	<i>Micrografías de películas WO<sub>3</sub> :B irradiadas obtenidas en un microscopio electrónico de barrido(MEB): A) WO<sub>3</sub> , B) WO<sub>3</sub>: 3%B, C) WO<sub>3</sub>: 6%B, D) WO<sub>3</sub>: 9%B, E) WO<sub>3</sub>: 12%B F) WO<sub>3</sub> : 14%B; para una misma amplificación.</i>	58
3.5	<i>Micrografías de películas WO<sub>3</sub> :B sin irradiar(columna izquierda) e irradiadas(columna derecha) obtenidas en un microscopio electrónico de barrido(MEB): a<sub>i</sub> , A<sub>i</sub>) WO<sub>3</sub> ; b<sub>i</sub> B<sub>i</sub>) WO<sub>3</sub>: 3%B (i = 1 , 2); para dos amplificaciones.</i>	59
3.6	<i>Micrografías de películas WO<sub>3</sub> :B sin irradiar(columna izquierda) e irradiadas(columna derecha) obtenidas en un microscopio electrónico de barrido(MEB):C<sub>i</sub> , c<sub>i</sub>) WO<sub>3</sub>: 6%B ; d<sub>i</sub> D<sub>i</sub>) WO<sub>3</sub>: 9%B (i = 1 , 2); para dos amplificaciones.</i>	60
3.7	<i>Micrografías de películas WO<sub>3</sub> :B sin irradiar(columna izquierda) e irradiadas(columna derecha) obtenidas en un microscopio electrónico de barrido(MEB):E<sub>i</sub> , e<sub>i</sub>) WO<sub>3</sub>: 12%B ; f<sub>i</sub> F<sub>i</sub>) WO<sub>3</sub>: 14%B (i = 1 , 2); para dos amplificaciones.</i>	61
3.8	<i>Diagrama de la densidad de carga respecto de la concentración de B para películas no irradiadas.</i>	63
3.9	<i>Variación de la densidad de carga para películas irradiadas, (a) 15 minutos, (b) 50 minutos.</i>	64
3.10	<i>Variación de la densidad de carga de películas al aumentar el</i>	65

	<i>tiempo de irradiación.</i>	
3.11	<i>Diagrama de la conductancia normalizada vs tiempo para diferentes concentraciones de boro. a) Películas sin irradiar, b) Películas irradiadas.</i>	66
3.12	<i>Gráficos de sensibilidad vs concentración de propano para películas irradiadas y sin irradiar, a) WO<sub>3</sub> puro, b) WO<sub>3</sub> : 5%B.</i>	67
3.13	<i>Gráficos de sensibilidad vs temperatura de operación para diferentes concentraciones de boro, a) Películas sin irradiar, b) Películas irradiadas.</i>	68
3.14	<i>Gráficos de conductancia normalizada vs tiempo. a) Películas sin irradiar, b) películas irradiadas.</i>	69

## INTRODUCCION

El estudio de materiales en forma de película delgada es sin duda uno de los temas de mayor actualidad, tanto desde el punto de vista científico como tecnológico [1,2]. Dentro de las aplicaciones podemos señalar por ejemplo: microelectrónica, óptica, protección contra la corrosión y el desgaste, micro-mecánica, ventanas inteligentes, superficies anti reflectantes, superconductores de alta temperatura, conductores transparentes, etc. Para la obtención de las películas delgadas se utilizan diversas técnicas de fabricación como: evaporación térmica, "sputtering", electrodeposición galvánica, sol-gel, rociado pirolítico, etc.[3].

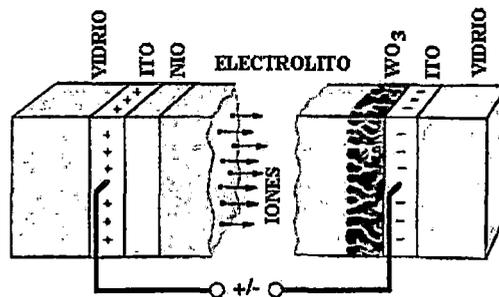
Un grupo importante de materiales que se usan para diversas aplicaciones tanto ópticas como eléctricas son los metales de transición. Una de las propiedades de mayor interés del óxido de tungsteno es la de ser un material electrocrómico, esto es que presenta un cambio reversible y persistente de sus propiedades ópticas cuando es sometido a un campo eléctrico externo. La propiedad electrocrómica del  $WO_3$  se puede describir por varios mecanismos, el modelo de la doble inyección donde se asume que la coloración proviene de la doble inserción de cationes y electrones según la reacción es un modelo ampliamente aceptado[3,4]:



donde:  $C^+$  es un ion monovalente ( $H^+$ ,  $Li^+$ ,  $Na^+$ ) y  $0 < n < 1$ .

Las propiedades electrocrómicas del  $WO_3$  son aplicables a las ventanas inteligentes, que permiten el control de la intensidad de la luz capaz de penetrar en un espacio cerrado: edificios, automóviles, aviones, etc. La más utilizada es una estructura de tres capas. La oxidación del polímero provoca un cambio del color (de amarillo claro a azul en polipirrol) e incrementa su reflectividad. La reducción simultánea del óxido provoca un cambio similar de incoloro a azul ( $WO_3$ ). La capa intermedia actúa como un electrolito sólido transparente. Por lo tanto durante la oxidación del polímero la intensidad de luz que

atraviesa la ventana descendiende y la reflectividad aumenta. Durante la reducción polimérica ocurre el proceso inverso.



*Fig 1. 1 Ventana inteligente de tres capas con WO<sub>3</sub>.*

Las microbaterías de estado sólido, son baterías compatibles con el tamaño de dispositivos microelectrónicos y utilizan para la fabricación de sus componentes principales (ánodo, cátodo y electrolito) la tecnología de películas delgadas.

Las microbaterías tienen numerosos usos como: fuentes de energía en dispositivos médicos implantados (tipo marcapasos, cardioversores desfibriladores), microsistemas integrados (MEMS), sensores de telecontrol, transmisores en miniatura, telefonía móvil, computadoras portátiles, etc.

Los óxidos de metales de transición tales como LiCoO<sub>2</sub> o LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> son algunos de los materiales usados para la intercalación del Litio; pues los iones de litio Li<sup>+</sup> son altamente móviles dentro de la estructura del sólido.

Los sensores de gas de estado sólido se basan en que una propiedad física (eléctrica, óptica, magnética, etc.) del material sensitivo se modifica por la interacción con el gas, la cual se transforma en una señal por medio de un transductor [3]. En el caso de los sensores de gas ópticos, la variación en la composición del medio ambiente cambia una propiedad óptica del sensor, por ejemplo: el índice de refracción, el coeficiente de absorción, el cual puede ser medido por un interferómetro, guía de onda óptica, fibra óptica, etc. En los sensores de gas capacitivos, los cambios de la capacitancia del material está relacionado con la interacción con el gas, los cuales son comúnmente operados con voltajes AC de bajas frecuencias[4]. En el caso de sensores de gas sensibles a cambios de masa como las micro-balanzas de cuarzo o sensores de ondas acústicas superficiales, la composición de la

atmósfera gaseosa afecta la masa adsorbida al sensor y por ende su frecuencia oscilante de resonancia que es usada como señal por el transductor. Mientras que en el sensor de gas resistivo- basado en óxidos metálicos semiconductores, polímeros conductores, o conductores iónicos, su resistencia eléctrica está relacionada con la composición de componentes menores de la atmósfera.

Estos sensores de gas de estado sólido son usados para detectar gases tóxicos y para la discriminación de olores o generalmente para monitorear cambios en la composición del medio ambiente. Los dispositivos basados en estos sensores de gas tienen un amplio rango de aplicaciones y analizan grandes volúmenes (control de ventilación de estacionamiento de carros) o pequeños volúmenes (narices electrónicas)[5,6].

Los sensores de gas resistivos basados en óxidos metálicos semiconductores son de gran importancia, debido a que son fáciles de usar, baratos y pueden ser usados *in situ*. Algunas ventajas de los sensores actuales son:

- Tiempo de vida largo y razonable estabilidad.
- Gran fiabilidad reduciendo considerablemente los errores de detección.
- Buena resistencia a gases corrosivos.
- Reducidos costos de fabricación, pequeños y fáciles de agarrar con las manos.
- Bajo costo de mantenimiento.

También hay desventajas tales como:

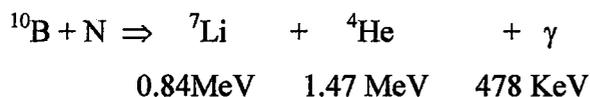
- Pobre selectividad de sensores individuales.
- Influencia de la humedad del medio ambiente.
- Gran consumo de energía (comparado con sensores de celdas electroquímicas).

Un sensor de gas semiconductor consiste de un substrato provisto de un calentador y un par de electrodos sobre los cuales se deposita el óxido semiconductor para registrar los cambios de la conductancia eléctrica.



**Fig 1. 2 Sensor de gas semiconductor, de CO y LPG.**

Materiales innovadores para sensores de gas y microbaterías, se pueden obtener estudiando nuevos materiales[1]. El Boro 10 tiene una propiedad interesante, que al ser irradiada con neutrones térmicos se produce la siguiente reacción de captura neutrónica:



Donde los productos obtenidos por la interacción neutrón - núcleo del  ${}^{10}\text{B}$ , son el  ${}^7\text{Li}$ , la partícula alfa y la radiación gamma; cada una con sus respectivas energías. Esta reacción es ampliamente utilizada en la terapia para combatir el cáncer en determinados órganos del cuerpo humano, debido principalmente a la energía ionizante que poseen las partículas alfa, las cuales destruyen las células malignas en la región afectada[5]. Sin embargo esta reacción también puede ser utilizada para producir  ${}^7\text{Li}$  insertada en el óxido de tungsteno y este material podría servir como cátodo para micro baterías, ya que el  $\text{WO}_3$  tiene propiedades potenciales de intercalación. Pues el Litio combinado con compuestos orgánicos o inorgánicos también ya es ampliamente usado como ánodo, cátodo o electrolito según sea el caso[7]. El óxido de tungsteno también es usado en sensores de gas y esta reacción nuclear puede inducir la producción de defectos en la superficie del mismo mejorando su interacción con los gases.

En el presente trabajo hemos estudiado las películas de óxido de tungsteno dopadas con clusters de Boro-10, producidas por rociado pirolítico, para ser usadas como cátodo para micro baterías y como sensor de gas. Se ha estudiado la influencia de la irradiación de neutrones en las propiedades físicas del  $\text{WO}_3:\text{B}$ .

## OBJETIVOS

1. Fabricar películas delgadas de  $\text{WO}_3$  dopadas con un clusters de Boro-10 sobre vidrio recubierto con  $\text{SnO}_2\text{:F}$  y sobre sustrato de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , por la técnica de rociado pirolítico.
2. Caracterizar estructuralmente y morfológicamente las películas de  $\text{WO}_3\text{:B}$ , depositadas sobre vidrio con recubrimiento conductor, antes y después de la irradiación con neutrones térmicos.
3. Estudiar las películas de  $\text{WO}_3\text{:B}$  antes y después de irradiar con neutrones térmicos como cátodo para micro baterías.
4. Estudiar las películas de  $\text{WO}_3\text{:B}$  obtenidas sobre sustrato de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , antes y después de la irradiación con neutrones térmicos como sensor de gas propano.

# CAPITULO I

## 1. FUNDAMENTO TEÓRICO

### 1.1 Estructura cristalina de WO<sub>3</sub> hidratado

El trióxido de Tungsteno (WO<sub>3</sub>) tiene una estructura cúbica que está compuesta por octaedros regulares de WO<sub>6</sub> compartidas en las esquinas de los mismos, con los átomos de oxígeno en los bordes y el átomo de tungsteno en el centro del octaedro (ver *Fig 1. 3*). La red cristalina puede ser también vista como el resultado de posiciones alternantes de O y planos WO<sub>2</sub>, colocados normalmente en cada una de las direcciones cristalográficas principales. Esta estructura (cúbica) es similar a la encontrada en la estructura de trióxido de Renio (ReO<sub>3</sub>), razón por la cual toma este nombre común, estructura ReO<sub>3</sub>[8,9]. Debido a que estas forman la base de las estructuras perovskitas. Sin embargo, la simetría del trióxido de tungsteno es reducida de la estructura ideal del ReO<sub>3</sub> por dos distorsiones: inclinación de los octaedros WO<sub>6</sub> y el desplazamiento del átomo de tungsteno fuera del centro del octaedro, distorsiones que dan origen a varias fases del WO<sub>3</sub>. En efecto el trióxido de tungsteno adopta cuatro distintas modificaciones cristalográficas entre 230 K y 1170 K [10]. Cuando la temperatura es reducida, la simetría cristalográfica de WO<sub>3</sub> cambia en la secuencia siguiente: tetragonal- ortorrómbica – monoclínica – triclínica. Muchas de estas transiciones parecen ser de primer orden y estas frecuentemente muestran grandes histéresis con la temperatura de transición; un resumen de estas transiciones son dadas en la Tabla 1.

Tabla1. Fases conocidas de trióxido de tungsteno

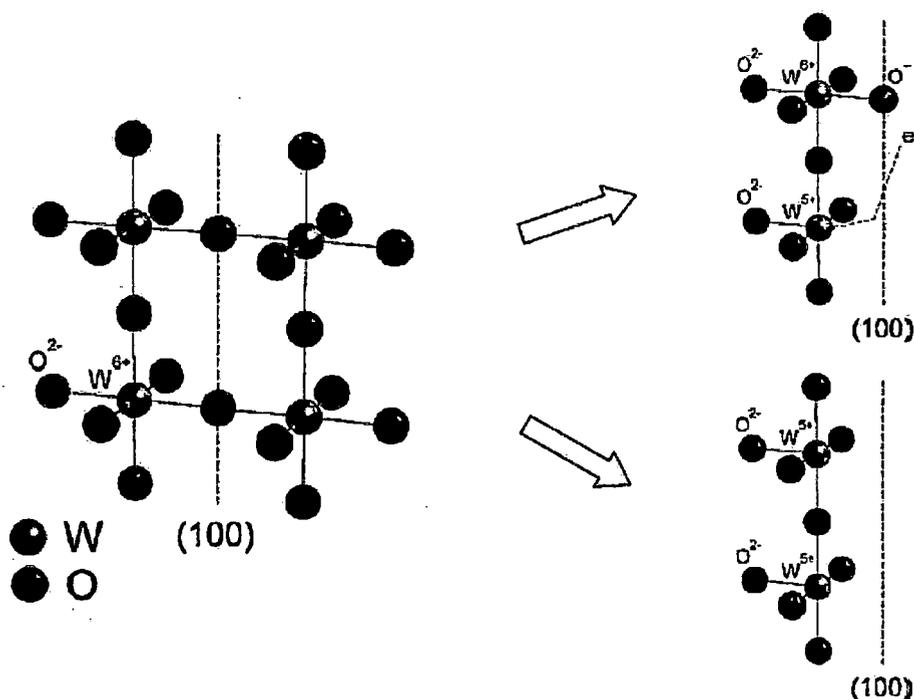
Fase	Simetría	Grupo espacial	Temperatura (K)
$\alpha$ - WO <sub>3</sub>	Tetragonal	P4/nmm	1010-1170
$\beta$ -WO <sub>3</sub>	Ortorrómbica	Pmnb	600-1010
$\gamma$ -WO <sub>3</sub>	Monoclínica	P2 <sub>1</sub> /n	290-600
$\delta$ -WO <sub>3</sub>	Triclínica	P1	230-290

Es interesante remarcar que, como sugiere la Tabla 1 estas fases son confirmadas experimentalmente en la referencia [8].

Las propiedades eléctricas y ópticas del trióxido de tungsteno son dependientes de la estructura cristalina que estas poseen. Así, Saljie y Viswanathan encuentran que la resistividad decrece de 2.0 a 0.2  $\Omega$ -cm cuando las muestras son calentadas de 293 K a 1123 K [8]. El ancho de la banda prohibida (2.58 eV a temperatura ambiente) decrece gradualmente y se pone cada vez más difuso cuando la temperatura aumenta a 773 K [8].

La identificación de estas fases se realiza principalmente por difracción de rayos X y espectroscopia Raman.

Otro punto de importancia es que la estructura del trióxido de tungsteno es comúnmente usado como estructura que alberga diferentes tipos de defectos. Uno de los más elementales defectos, como en la mayoría de los óxidos metálicos, son las vacancias de oxígeno de la red cristalina, donde un átomo de oxígeno es removido de un sitio normal de la red.



**Fig 1. 3 Modelo estructural del borde de grano superficial de  $WO_3$ . Mano izquierda: estructura idealizada de  $WO_3$  con planos cristalográficos (100). Mano derecha: dos posibles estados de la superficie de grano: en ambos casos la formación de iones de tungsteno reducidos,  $W^{5+}$  son requeridas para establecer la condición de neutralidad [9].**

En muchos óxidos de configuración  $d^0$  tales como Ti, V, Nb, Mo y W, este tipo de defectos puntuales son eliminados por la formación de fases de cizallamiento cristalográficas. En el caso de  $WO_3$ , la remoción de oxígeno causa la aparición de estos planos de cizallamiento cristalográficos a lo largo de las direcciones (100) [9]. Esto resulta en la formación de una familia de compuestos  $WO_{3-x}$ . Desde el punto de vista electrónico, una vacancia de oxígeno causa el incremento de la densidad electrónica en el catión adyacente metálico (W), comenzando la formación de estados donadores ligeramente debajo del borde de la banda de conducción del óxido por lo que adquiere propiedades semiconductoras [11].

Finalmente, las propiedades superficiales del trióxido de tungsteno (en particular vacancias) son de crucial importancia en sensores de gas porque es donde la interacción del gas ocurre. Si se produce una fractura a lo largo de la dirección cristalográfica (100), dos situaciones diferentes pueden estar presentes sobre la superficie del trióxido de tungsteno. En el primer caso, la mitad de los átomos de tungsteno se quedan con el estado de valencia +6 y son enlazados a iones de oxígeno terminales dando uno de sus electrones al ion de tungsteno próximo con lo cual se transforma en  $W^{+5}$  esta situación ocurre en la superficie libre del  $WO_3$ . De otro lado este planteamiento sugiere que se produzcan enlaces cortos entre  $W^{6+} - O^-$  y que tengan en promedio una distancia de 1.6 Å que es muy cercano a las distancias cortas existentes entre los enlaces dobles  $W = O$  en tungstenos hidratados. En el segundo caso, todos los átomos de tungsteno en la superficie cambian su estado de valencia a 5+ y la superficie es representada por una capa terminal  $W^{5+} - O_2$ . En ambos casos, los sitios superficiales  $W^{5+}$  reaccionan oxidando la atmósfera. Comenzando presumiblemente la formación de los enlaces  $W^{6+} - OH$  en un ambiente húmedo [10,11].

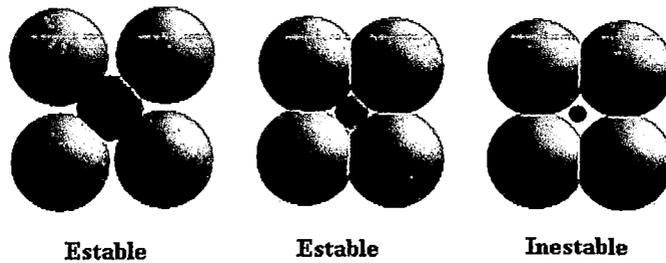
El  $WO_3$  es un semiconductor tipo-n debido a la presencia de las vacancias de oxígeno, el cual actúa eléctricamente con un par de electrones donadores. En efecto medidas de conductancia sobre superficies de  $WO_3$  muestran como las vacancias de oxígeno en la dirección cristalográfica (001) incrementa la conductividad eléctrica hasta en dos órdenes de magnitud con respecto a la conductividad del sólido [10]. En este mismo sentido, es aceptado que la conductancia cambia cuando la superficie es expuesta a gases, originada principalmente por fenómenos superficiales sobre los granos de  $WO_3$ .

### 1.1.1 Características cristalográficas

Existen dos características que determinan la estructura cristalina de los óxidos metálicos y estas son:

- El valor de la carga eléctrica de los iones componentes y
- El tamaño relativo de los cationes y aniones.

El cristal debe ser eléctricamente neutro, o sea todas las cargas positivas de los cationes deben ser equilibradas por un número igual de cargas negativas de los aniones.



Numero de coordinación	Disposición de iones alrededor del ion central	Radio iónico	
8	Esquina del cubo	1 - 0.732	
6	Esquina del octaedro	0.732 - 0.414	
4	Esquina del tetraedro	0.414 - 0.225	
3	Esquina del triangulo	0.225 - 0.155	
2	Lineal	0.155 - 0	

*Fig 1. 4 Configuraciones estables e inestables de la coordinación entre aniones y cationes.*

Puesto que los elementos metálicos proporcionan electrones al ser ionizados, los cationes tienen generalmente radios menores que los aniones, por tanto el cociente  $r_c / r_A$  es menor que la unidad, donde  $r_c$  y  $r_A$  son los radios iónicos de los cationes y aniones, respectivamente. Las estructuras estables de los óxidos metálicos se forman cuando los

aniones que rodean un catión están todos en contacto con el catión tal como se ilustra en la Fig 1. 4. Así en el caso de  $\text{WO}_3\text{:B}$  los radios iónicos del Tungsteno, Oxígeno y Boro son:

$$\text{W}^{+6} \quad r = 0,62 \text{ \AA}$$

$$\text{O}^{2-} \quad r = 1,32 \text{ \AA}$$

$$\text{B}^{1+} \quad r = 0,35 \text{ \AA}$$

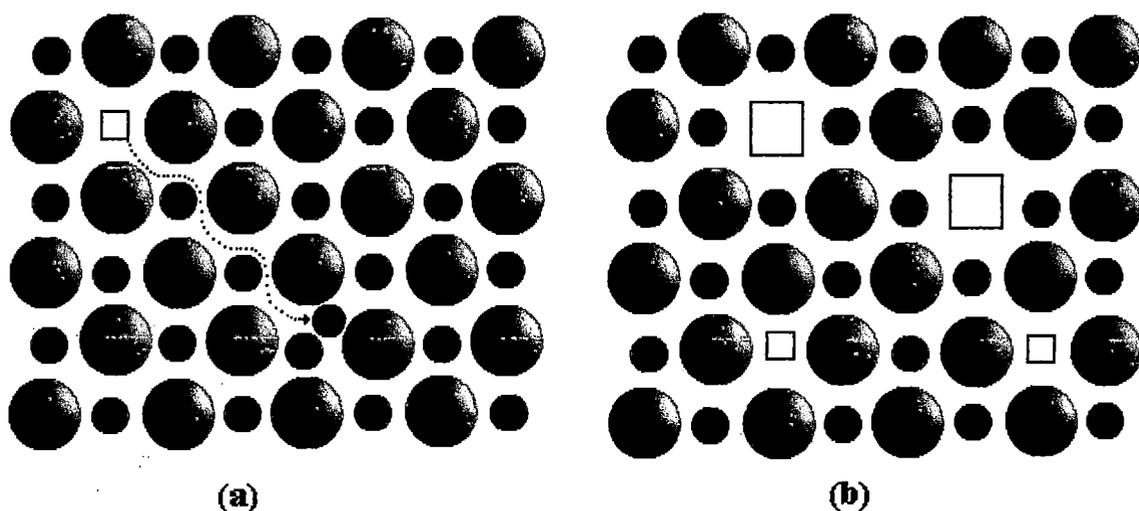
$$\text{B}^{3+} \quad r = 0,23 \text{ \AA}$$

Donde la relación de los radios iónicos del tungsteno al oxígeno es de 0,46 por lo que estos óxidos constituyen estructuras basadas en octaedros.

### 1.1.2 Defectos atómicos puntuales

En los óxidos pueden existir defectos atómicos que involucran a los cationes y aniones. Tal como ocurre en los metales, pueden existir tanto vacantes iónicas como iones intersticiales; sin embargo, puesto que los óxidos contienen iones de los dos tipos, pueden existir defectos con cada tipo de iones. Por ejemplo, en el  $\text{WO}_3$  pueden existir átomos intersticiales y vacancias de W y átomos intersticiales y vacancias de O.

Un tipo de defecto está formado por una vacancia catódica y un catión intersticial, o una vacancia aniónica y un anión intersticial esto se denomina *defecto de Frenkel* (ver Fig 1. 5. a). Otro tipo de defecto encontrado en óxidos es un par de vacancias catiónica-aniónica, conocido como *defecto de Schottky* (ver Fig 1. 5. b). Este efecto debe visualizarse como el creado por la eliminación de un catión y un anión desde el interior del cristal y colocando a ambos en una superficie externa [12,14].



*Fig 1. 5 a) Defecto Frenkel de una vacancia catódica y un catión intersticial, y b) Defecto Schottky [12]*

De esta forma un átomo de boro puede ingresar sustitucionalmente dentro de la estructura del  $\text{WO}_3$  ( $r_w = 0,62 \text{ \AA}$  y  $r_b = 0.32 \text{ \AA}$  ).

## 1.2 Interacción de las radiaciones nucleares con la materia

Sólidos sometidos a la irradiación por partículas energéticas tales como iones o neutrones, sufren el desplazamiento de átomos de sus posiciones de equilibrio en un cristal. Estos átomos desplazados aumentan drásticamente la concentración de los defectos puntuales en el cristal. El material entonces es conducido por la irradiación a un estado termodinámico metastable que puede ser muy diferente de su estado termodinámico de equilibrio [15]. La sobre concentración de los defectos inducidos por la irradiación es responsable de modificación estructural del sólido. Hay muchos casos de interés donde las aleaciones o las cerámicas son mantenidas en un estado termodinámico de desequilibrio por la irradiación. Un típico ejemplo es proporcionado por los sólidos expuestos a la irradiación neutrónica en reactores nucleares. La estabilidad estructural y las características físicas de tales materiales se modifican en gran parte. Es bien sabido ahora, que la evolución cinética de defectos, que son responsables de los cambios del material por la irradiación, son controladas por la temperatura de irradiación y la razón de producción de defecto [15,16]. Esta razón de producción de defecto se liga a los mecanismos físicos elementales asociados a los neutrones que afectan al sólido en reactores nucleares [16]. Durante las colisiones del

neutrón-átomo, una gran cantidad de energía cinética de los neutrones se transfiere a los átomos blancos.

Las radiaciones emitidas por los núcleos atómicos pueden atravesar un cierto espesor de materia antes de perder totalmente su energía inicial. Como orden de magnitud y para un cuerpo sólido, este espesor se mide, generalmente, en metros para los neutrones, en centímetros para los rayos gamma, en milímetros para los rayos beta y en centésimas de milímetro para los rayos alfa y protones.

Este limitado poder de penetración es motivado por interacciones de la radiación con la materia que atraviesa. El carácter de tales interacciones depende del tipo de radiación y de su energía, así como de las propiedades físicas y químicas de la materia atravesada.

### **1.2.1 Partículas alfa ( $\alpha$ )**

Las partículas alfa son emitidas principalmente por los núcleos radiactivos de elevado número atómico; las procedentes de un determinado isótopo poseen energías cinéticas discretas y determinadas, cuya medida puede servir para la identificación del isótopo en cuestión.

Cuando una partícula pesada y cargada como un protón, una partícula alfa o un producto de fisión atraviesa la materia, interacciona fundamentalmente con los electrones atómicos sin sufrir desviación apreciable, debido a su gran masa; su trayectoria viene a ser, por tanto, una línea recta. Si la sustancia atravesada es un gas monoatómico, prácticamente toda la energía de la partícula se emplea en ionizar dicho gas; en cambio, en moléculas más complejas una parte apreciable de la energía se invierte en excitación o disociación de tales moléculas. Cuando los procesos de ionización sean los utilizados para la detección de las partículas, se usaran preferentemente gases monoatómicos para obtener una sensibilidad de detección óptima.

Una partícula alfa es un núcleo compuesto de dos protones y dos neutrones todos en una capa  $S_{1/2}$  con un espín total igual a cero y polaridad par. Las partículas alfa tienen entonces una estabilidad extraordinaria, y, por lo tanto, se comportan en muchos casos como una unidad similar a los protones y neutrones. Así Rutherford usó partículas alfa como proyectiles para explorar el interior del átomo y establecer el modelo nuclear.

No debemos pensar, sin embargo, que las partículas alfa existen como tales en el interior del núcleo. Se supone que hay ciertas correlaciones en el movimiento de los nucleones que ocasionalmente hacen que algunos de ellos se agrupen en una configuración como la de la partícula alfa, la que por un corto tiempo actúa como una unidad dinámica. Cuando tal unidad está cerca de la superficie del núcleo, hay una cierta probabilidad de que el grupo de nucleones escape como partícula alfa.

### 1.2.2 Rayos gamma ( $\gamma$ )

Los rayos gamma, son radiaciones electromagnéticas, que provienen de transiciones de los núcleos atómicos entre dos estados energéticos.

Un haz de radiación gamma puede considerarse constituido por fotones que viajan a la velocidad de la luz, poseyendo cada uno una energía dada por la relación de Plank

$$E_{\gamma} = h\nu = hc/\lambda$$

Siendo  $h$  la constante de Plank,  $c$  la velocidad de la luz,  $\nu$  y  $\lambda$  la frecuencia y la longitud de onda respectivamente de la radiación.

La interacción de los rayos  $\gamma$  con la materia es más compleja que la de los rayos alfa y beta; en general, la interacción directa da lugar a la liberación de electrones secundarios. Esta primera interacción directa puede efectuarse por cualquiera de los tres procesos siguientes:

- a) En el efecto fotoeléctrico, el rayo  $\gamma$  es completamente absorbido y toda su energía es comunicada a un electrón, el cual escapa del átomo al que estaba ligado, con una energía cinética igual a la diferencia entre la del rayo  $\gamma$  y su energía de ligadura del átomo.

El efecto fotoeléctrico no es posible por interacción de un rayo  $\gamma$  con un electrón libre, ya que debe intervenir otra partícula para que se conserve la cantidad de movimiento.

- b) En el efecto Compton, el fotón  $\gamma$  incidente sólo cede al electrón libre con el que choca una parte de su energía, convirtiéndose en otro fotón  $\gamma$  de menor energía y, por tanto, de menor frecuencia, desviado además de su trayectoria inicial. La interacción viene regida por los principios de conservación de la energía y de la cantidad de movimiento.

- c) En la creación de pares, el fotón  $\gamma$  desaparece totalmente y en su lugar aparece un electrón y un positrón; se trata de una transformación de energía,  $E$  en materia, según la relación de Albert Einstein:

$$E = mc^2$$

En la que  $m$  es el defecto de masa o energía de ligadura (ya que equivale a la energía liberada en el momento en que el núcleo fue formado a partir de protones y Neutrones originalmente separados).

Por otro parte, los positrones son partículas inestables en presencia de la materia e Interaccionan rápidamente con un electrón para aniquilarse mutuamente.

Con ello dan lugar a la creación de un par de rayos  $\gamma$ , cada uno con una energía de 0.51 MeV, que parten en direcciones opuestas para cumplir con el principio de la Conservación de la cantidad de movimiento.

### 1.2.3 Neutrones

Por carecer de carga eléctrica, los neutrones no ionizan directamente las sustancias que atraviesan; por otra parte, al no ser desviados por los campos eléctricos de núcleos o electrones, son capaces en general de atravesar grandes espesores de materia. Un neutrón interacciona con la materia tan sólo cuando se acerca a muy pequeña distancia de un núcleo, hasta el punto de poder hablarse de colisión entre ambos. El número de neutrones  $n(x)$  procedente de un haz paralelo de  $n_0$  neutrones incidentes mono energéticos, que han sido capaces de atravesar por  $\text{cm}^2$  de superficie perpendicular al haz y sin cambiar de dirección un espesor  $x$  de sustancia, constituida por un elemento simple, viene dado por

$$n(x) = n_0 \exp(-N\sigma x)$$

Donde  $N$  es el número de núcleos por  $\text{cm}^3$  de la sustancia atravesada y  $\sigma$  es la llamada *sección eficaz* total por núcleo, que depende de dicha sustancia y de la energía de los neutrones, y viene a representar la superficie eficaz o efectiva que ofrece el núcleo para la absorción del neutrón o su desviación de la dirección incidente. Dicha sección eficaz, sin embargo, no coincide, ni siquiera aproximadamente, con la sección geométrica del núcleo en cuestión, salvo en contadas ocasiones.

De manera parecida a como sucedía con la radiación  $\gamma$ , la disminución de la intensidad de un haz de neutrones al atravesar la materia es consecuencia de diversos procesos muy distintos, cada uno de ellos con su particular sección eficaz o probabilidad de ocurrencia,

siendo la sección eficaz total la suma de las secciones eficaces de los distintos procesos posibles.

La interacción del neutrón con el núcleo se caracteriza por lo siguiente:

- El neutrón interactúa directamente con los núcleos.
- La interacción del neutrón con los núcleos, son de dos tipos: i) dispersión (s) y ii) absorción (a)
- La dispersión considera la dispersión elástica (e) y dispersión inelástica (i). La dispersión elástica (n,n) conserva la energía cinética del sistema, y deja al núcleo en su estado fundamental. Mientras que la inelástica (n,n'), deja al núcleo en un estado excitado, consiguientemente puede alcanzar su estado fundamental por emisión de rayos gamma.
- La absorción considera a las reacciones: Captura radiactiva (n, $\gamma$ ); fisión (n,f); producción de neutrones (n,xn); emisión de partículas cargadas (n,p), (n, $\alpha$ ), ...
- Describir cuantitativamente el número de reacciones de un determinado tipo en un lugar definido en un tiempo dado exige conocer la sección eficaz para los diversos materiales.

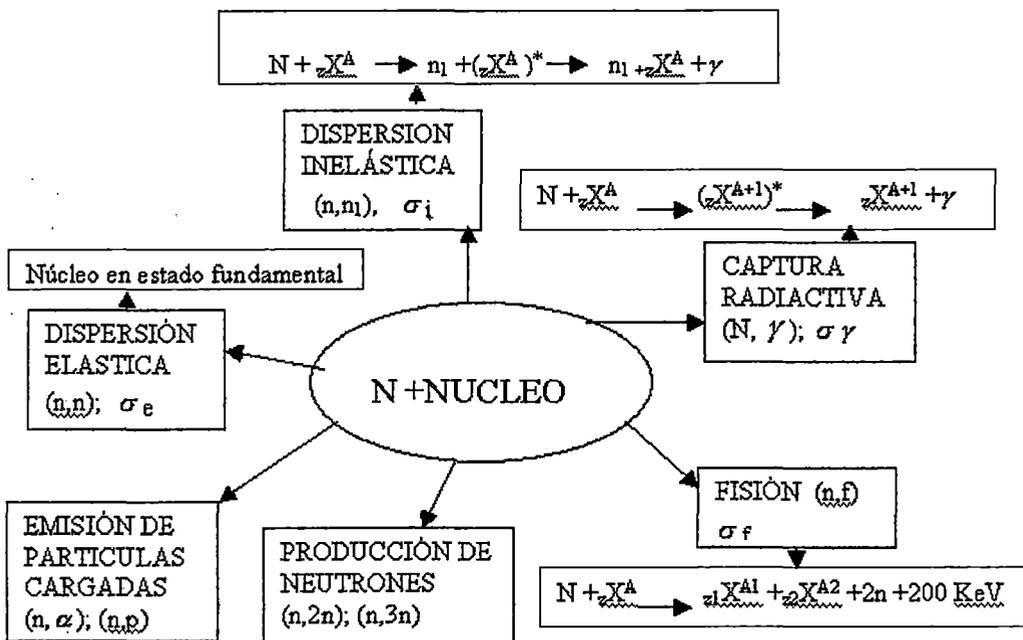
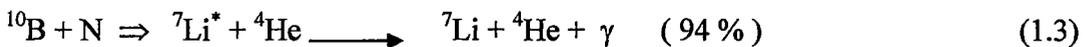
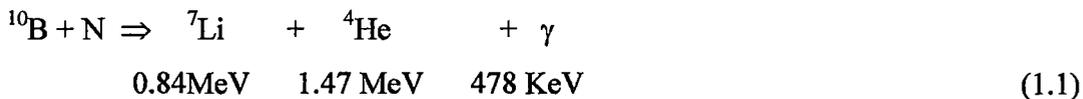


Fig 1. 6 Esquema de las diferentes interacciones neutrón -núcleo.

### 1.2.4 Captura Neutrónica del Boro 10

La captura neutrónica del boro 10, requiere la presencia simultánea de un flujo de neutrones térmicos ( $\approx 3 \cdot 10^9 \text{ Cm}^{-2}\text{s}^{-1}$ ) con energía entre 0 – 0.5 eV y boro 10 como capturador de neutrones según la Fig 1. 7.

Durante la captura neutrónica se produce la siguiente reacción [16]:



La desexcitación se produce en un tiempo medio del orden de  $7.3 \times 10^{-14} \text{ s}$ , mediante la emisión de un fotón gamma de 478 KeV. La sección eficaz de captura del boro 10 es 3838 barnios( $10^{-24} \text{ cm}^2$ ). De otro lado, el alcance de las partículas  ${}^7\text{Li}$  y  ${}^4\text{He}$  (partícula alfa) están en el orden de 4.1  $\mu\text{m}$  y 7.7  $\mu\text{m}$  respectivamente. Por lo tanto, la acción destructiva de la reacción de captura ocurre primariamente en aquellos puntos que han acumulado átomos de boro. Las zonas con bajas concentraciones de boro no sufren daño significativo.

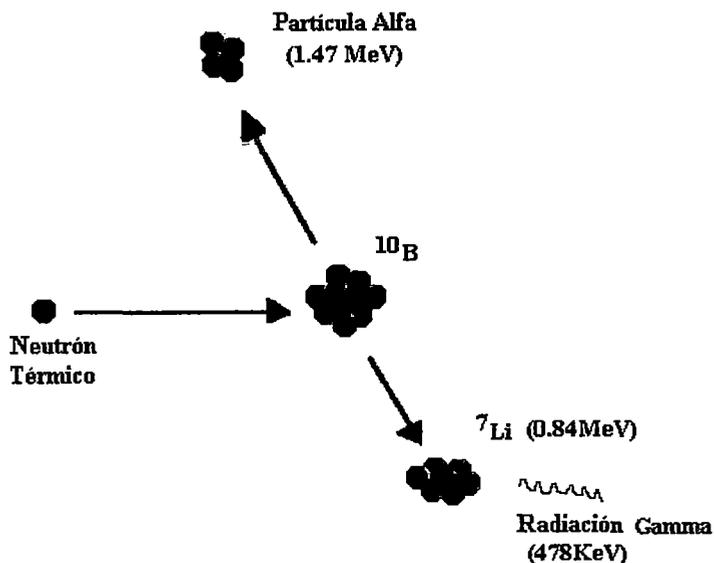
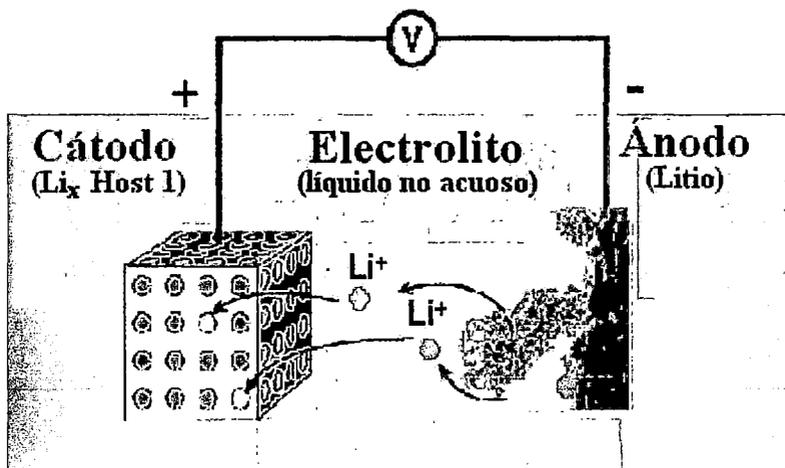


Fig 1. 7 Esquema representativo de la Captura Neutrónica del Boro 10.

La energía de la radiación gamma detectada, permite la identificación de los elementos constituyentes de la muestra. Mientras que la intensidad de las energías registradas que conforman un pico característico, nos revelará las concentraciones específicas de cada uno de ellos. Finalmente la cantidad del elemento en análisis, viene dada por la relación entre la tasa de conteo del pico característico del elemento (isótopo) en la muestra, y el de una muestra conocida como estándar, que ha sido irradiado bajo sus mismas condiciones experimentales.

### 1.3 Baterías

Una batería es un dispositivo que convierte la energía química contenida en estos materiales activos, directamente en energía eléctrica por medio de una reacción electroquímica de oxidación-reducción, llamada también reacción redox. Este tipo de reacción involucra la transferencia de electrones de un material a otro a través de un circuito interno [17].



*Fig 1. 8 Componentes de una batería de Litio (circuito de descarga).*

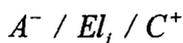
La celda consiste de tres partes principales como se muestra en la Fig 1.8:

- El ánodo o electrodo negativo, es el medio reducido porque dona electrones al circuito externo y es oxidado durante la reacción electroquímica.
- El electrolito, es un conductor iónico el cual provee el medio para transformar los electrones a iones, dentro de la celda entre el ánodo y el cátodo. El electrolito es típicamente líquido, tal como agua u otro solvente, con sal disuelta o ácidos para

darle una conductividad iónica a la temperatura de operación de la celda. También existen electrolitos sólidos llamados conductores iónicos rápidos.

- El cátodo o electrodo positivo, es el medio oxidado porque acepta electrones del circuito externo y es reducido durante la reacción electroquímica.

Las combinaciones de materiales más ventajosas usados como ánodo o cátodo son aquellas que poseen una configuración de película delgada y dan un voltaje de celda y capacidad de carga alta. Tales combinaciones pueden no siempre ser prácticos, debido a la reactividad con otros componentes de la celda [17-20]. Una celda electroquímica puede ser simbolizada como:



Donde el ánodo ( $A^-$ ), es seleccionado con las siguientes características: Agente reductor eficiente, buen conductor, estable, de fácil fabricación, y bajo costo. Los metales son generalmente usados como material anódico. El Litio, es el metal más usado, es un atractivo material anódico porque es adaptable y compatible con el electrolito en el diseño de la celda. Propio a satisfacer los problemas, nuevos electrodos negativos han sido desarrollados recientemente [20]. El reemplazo de litio por compuestos no metálicos es capaz de guardar e intercambiar grandes cantidades de iones litio. Estos sistemas electroquímicos son llamados Baterías recargables.

El electrolito ( $El_i$ ), es un conductor iónico y un aislante electrónico. La reducida conductividad electrónica previene la descarga de la celda. El electrolito es también un separador físico entre los electrodos

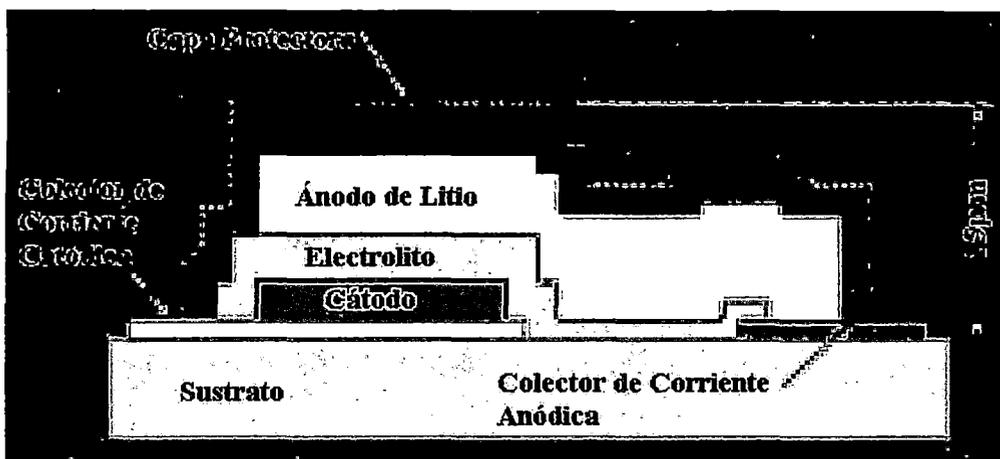
Materiales cátodos ( $C^+$ ), determina el factor de calidad de la batería. La total disponibilidad está directamente relacionada al tamaño y la característica del cátodo. Muchos factores de calidad deben ser considerados para estos materiales, los cuales tiene función catódica. Esto estaría específicamente analizado por la inserción de compuestos usados en la celda electroquímica de litio.

### **1.3.1 Microbatería**

Las baterías de estado sólido vienen siendo estudiadas por cerca de 40 años. Las ventajas con respecto a aquellas que utilizan electrolito líquido son conocidas: facilidad de uso, resistencia a choques y vibraciones, evita formación de gases  $H_2$  y  $O_2$  durante el uso de la

batería y es posible miniaturizar. Una desventaja es que el montaje de la batería es más complejo exigiendo una atmósfera seca. Las densidades de corriente obtenidas con estas baterías son generalmente bajas debido a la alta resistencia interna de la celda, resultando una baja conductividad iónica del electrolito. Un método para reducir esa resistencia interna es usar un electrolito en forma de película delgada. Esta fue la razón principal para el uso de técnicas de fabricación de películas delgadas en tecnología de baterías.

Baterías compatibles con el tamaño de dispositivos microelectrónicas y que utilizan para la fabricación de sus componentes principales (ánodo, cátodo y electrolito) la tecnología de películas delgadas se llaman micro baterías del estado sólido.



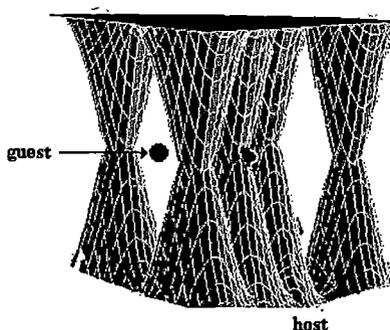
*Fig 1. 9 Esquema de una sección transversal de una microbatería.*

Éstos tienen numerosos usos como: fuentes de energía en dispositivos médicos implantados (tipo marcapasos, cardioversores desfibriladores), microsistemas integrados (MEMS), sensores de telecontrol, transmisores en miniatura, telefonía móvil, computadoras portátiles, etc. En la *Fig 1. 9* se presenta un esquema representativo de una microbatería.

### **1.3.2 Intercalación**

La intercalación o inserción de compuestos en sólidos consta de dos partes esenciales una que hace la función de átomos huésped (guest: ocupan un lugar dentro de la estructura de la red) y otros átomos que hacen la función de anfitriones (host: Es la red o estructura). Los átomos anfitriones proporcionan los espacios en una estructura cristalina de tal forma que el átomo huésped pueda ocupar estos sitios. Dos propiedades distinguen la intercalación de compuestos de otros sólidos: los átomos huésped se mueven libremente entre los intersticios de la estructura cristalina, y el átomo huésped puede entrar o salir de esta

estructura cambiando así la concentración de los átomos huésped como se muestra en la *Fig 1. 10*.



*Fig 1. 10 Representación esquemática de la intercalación de compuesto.*

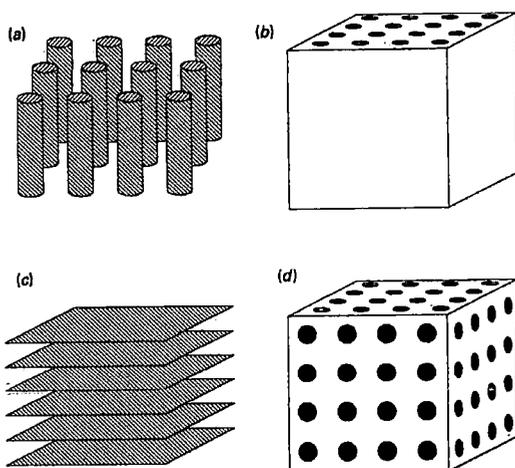
Estas dos propiedades son usadas en la intercalación de compuestos en los electrodos dentro de las celdas electroquímicas [12,14].

### 1.3.2.1 Sitios para iones

Los sitios habilitados para iones dependen de la estructura, una estructura dada puede contener diferentes tipos de sitios cristalográficos. Los sitios para los átomos huésped pueden ser de una, dos o tres dimensiones dependiendo de cómo estén conectados los sitios. Las estructuras anfitrionas pueden ser clasificadas de acuerdo a la dimensionalidad de los enlaces. La *Fig 1. 11* muestra cuatro posibles estructuras geométricas. Si la estructura anfitriona consiste de cadenas débilmente enlazadas *Fig 1. 11 (a)*, el átomo huésped puede moverse en las direcciones entre las cadenas. Esto es una estructura anfitriona unidimensional con una tridimensional red cristalina de sitios guest.

En el caso opuesto, la estructura anfitriona puede estar fuertemente enlazada en todas las direcciones y contar con sitios túneles como se indica en la *Fig 1. 11 (b)*. La estructura anfitriona puede estar formada por capas de planos cristalinos como se muestra en la *Fig 1. 11 (c)*. Finalmente tenemos una tridimensional estructura anfitriona que posee intersticios en las tres dimensiones *Fig 1. 11 (d)*. La dimensionalidad de la estructura anfitriona influencia las propiedades de acumulación de carga. Estructuras formadas por capas de planos cristalinos acomodan gran cantidad de pequeños átomos guest. Iones de Li pueden llevar moléculas de disolvente grandes con ellos cuando entran en las capas de la solución en una celda electroquímica. Tal intercalación no es problema en las estructuras anfitrionas

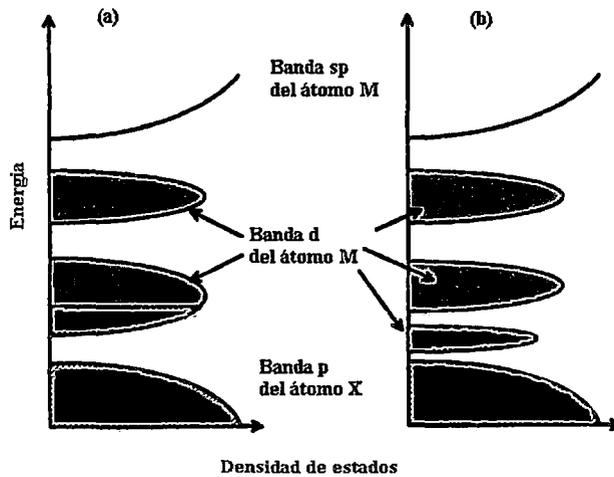
tridimensionales donde los sitios son usualmente pequeños como para acomodar moléculas orgánicas.



*Fig 1. 11 Clasificación de estructuras en la intercalación de compuestos.*

### 1.3.2.2 Sitios para los electrones

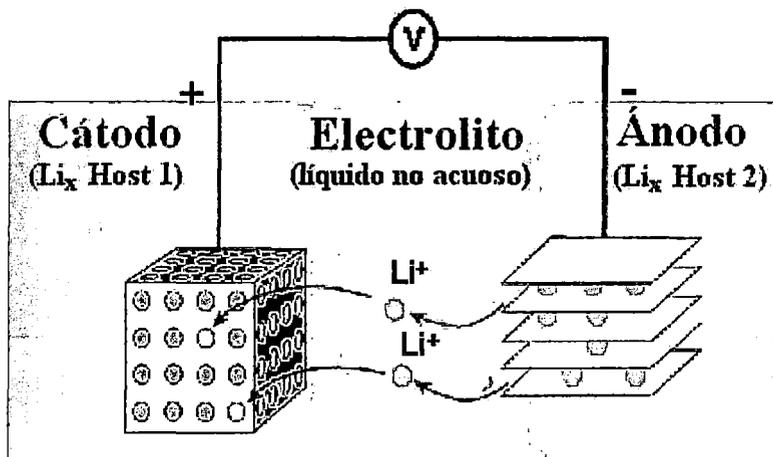
Para entender que ocurre con los electrones donados a la estructura huésped, nosotros debemos tener en consideración la estructura electrónica del material anfitrión. En óxidos de metales de transición, electrones de los orbitales  $p$  del oxígeno se superponen con los orbitales  $s$ ,  $p$  y  $d$  del metal de transición, formando niveles enlazantes y antienlazantes. La periodicidad del sólido espacera estos niveles dentro de una banda de energía. Aunque cada enlace contiene contribuciones de ambos tipos de átomos, es conveniente marcar átomo por átomo y los orbitales que contribuyen en forma decisiva en la naturaleza de las bandas. La *Fig 1. 12* muestra esquemáticamente la banda de energía  $p$  completamente llena del átomo de oxígeno y la banda  $d$  del metal de transición que se encuentran parcialmente ocupadas. Los otros orbitales  $s$  provenientes del átomo huésped producen otra banda (no mostrada) alrededor de los estados del metal de transición. Los electrones del átomo huésped son agregados a la banda  $d$  como un proceso de intercalación, así la energía de Fermi se mueve hacia arriba respecto al borde inferior de la banda  $d$ .



**Fig 1. 12 Diagrama de banda de un óxido de metal de transición ( $M$  =metal y  $X$  = Oxígeno).**

La intercalación es un proceso de inserción de átomos huésped dentro de una estructura anfitriona. Los clásicos ejemplos es la inserción de litio entre las capas de grafito, tal como se muestra en la *Fig 1. 13*.

Diferentes técnicas son corrientemente usadas para la inserción electroquímica de metales alcalinos como son: potenciométrica, galvanométrica, voltamétrica, etc. Dentro de las cuales las medidas de corriente como una función del voltaje o vice versa, son usadas para la determinación de la termodinámica y cinética de los electrodos sólidos en soluciones.



**Fig 1. 13 Esquema de una batería de ion Li.**

Intercalación de Litio dentro de los óxidos de metales de transición tales como  $LiCoO_2$  o  $LiMn_2O_4$ . Los iones de litio  $Li^+$  son altamente móviles dentro de la estructura del sólido.

Los electrones  $d$  en el ion de metal de transición son también móviles, saltando entre los centros de los metales de transición. Esta intercalación de compuesto son por lo tanto simultáneamente conductores iónico y electrónico. Recientemente se a sintetizado una nueva clase de intercalación de compuestos basados en capas cristalográficas del  $\text{LiMnO}_2$  [21]. La síntesis implica el uso de plantillas de soluciones para forzar la formación de estructuras por capas. Los  $\text{LiMnO}_2$  convencionales no son estructuras por capas. Ahora se investiga las estructuras, propiedades y aplicaciones de esta extensa familia de compuestos basados en reemplazar parcialmente Mn por otros iones. Estos materiales muestran excelentes propiedades como electrodos en baterías recargables de Litio y están siendo comercializadas en la nueva generación de teléfonos móviles, dispositivos médicos como en marca pasos, etc.

## **1.4 Sensores de Gas**

El mecanismo de sensado de gas consta de dos partes: i) la función receptora y ii) la función transductora.

La función receptora reconoce o identifica a una sustancia y la función transductora la cual traduce la señal química en una señal de salida (voltaje, corriente, etc.). Mientras que esta última es normalmente realizada por la superficie de cada partícula semiconductor. La micro estructura entera del elemento de sensado está envuelta en este último. En la estructura de nuestro interés, está más dedicado a los diferentes factores que afectan la estructura electrónica de la superficie de las partículas. Las siguientes secciones están dedicadas a describir estos factores y su influencia en la micro-estructura sobre el mecanismo de sensado [22].

### **1.4.1 Conductividad intrínseca del $\text{WO}_3$**

Como fue comentado en el párrafo anterior el  $\text{WO}_3$  es un óxido semiconductor tipo-n propio a la existencia de niveles donadores. Estos niveles tienen energías en el rango de 0,03 a 0,15 eV por debajo del borde de la banda de conducción y son generalmente atribuidos a vacancias de oxígeno simple o doblemente ionizada [10]. La posición del nivel de Fermi se encuentra entre el borde de la banda de conducción y la posición del nivel de Fermi intrínseco (que se encuentra a la mitad de la banda prohibida). No obstante lo discutido arriba no es válido para materiales policristalinos, principalmente debido a dos

efectos: la presencia del borde de grano y el propio tamaño cristalino. Las áreas de interfase en los bordes de granos son formados por varias capas de átomos desplazadas de su posición original, por esta razón permite el acople entre las redes cristalinas de dos partículas adyacentes [2]. El desorden natural de los bordes de grano tiene como resultado la modificación de la estructura de banda local del material propio a la aparición de niveles de energía interfaciales dentro de la banda prohibida. El origen de estos niveles condiciona la conducta como niveles aceptores o donadores. Con respecto a la influencia del tamaño del cristal, esto es principalmente propio al factor que cuando el tamaño de grano es reducido, el número ideal de superficies es también reducido. La existencia de superficie o trampas de interfase actuando como aceptores o donadores, cada uno de ellos tiene una cierta densidad de estados y un cierto parámetro de emisión y captura, haciendo que en el equilibrio térmico en cada temperatura, la posición del nivel de Fermi es determinada por esta región. La carga atrapada en el borde de grano o superficie es compensada por la carga opuesta en la región de agotamiento alrededor de ellos [23]. Sin embargo una directa asociación entre los estados creados, su actividad, su localización dentro de la banda prohibida y el tipo de defecto de donde ellos son formados puede no ser predicho a priori. No obstante, para un semiconductor tipo-n, en el caso de bordes de grano en la posición del nivel de Fermi en el borde de grano tiende a ser menor que la correspondiente posición en el material sólido justo para generar una curvatura de la banda cerca de la superficie. Rigurosos tratamientos de esta situación empiezan con el análisis de la ecuación de Poisson bajo condiciones de agotamiento electrónico[22]

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{dE}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad (1.4)$$

Donde  $\varphi(x)$  es el potencial eléctrico a la distancia  $x$  medido desde la superficie,  $\rho(x)$  es la densidad de carga en la misma posición y  $\epsilon$  es la constante dieléctrica del óxido semiconductor. Entonces considerando el tamaño de grano grande donde existe una región no afectada por la zona de agotamiento, las siguientes condiciones de contorno son usadas:

$$\begin{aligned} \varphi|_{x=0} &= V_s \\ \frac{d\varphi}{dx}|_{x=x_0} &= 0 \end{aligned} \quad (1.5)$$

Siendo  $V_s$  el alto de barrera y  $x_0$  la longitud de la región de carga espacial. Considerando que en la región de agotamiento electrónico ( $0 < x < x_0$ ) la densidad de carga

es  $\rho(x) = eN_D$ , donde  $N_D$  es la densidad de estados donadores en el sólido del semiconductor, se determina que la longitud de la región de agotamiento está dado por:

$$x_o = \sqrt{\frac{2\epsilon V_s}{eN_D}} \quad (1.6)$$

y la carga por unidad de área que aparece en la región de agotamiento está dada por:

$$Q_{SCR} = eN_D x_o = \sqrt{2\epsilon e N_D V_s} \quad (1.7)$$

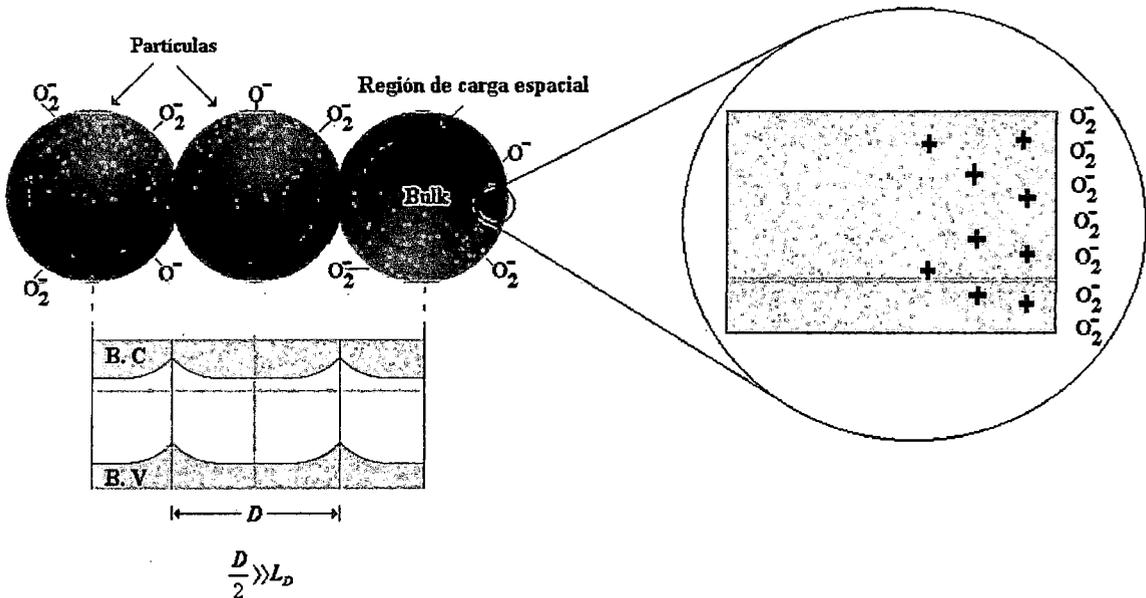
Considerando solamente los estados superficiales y aplicando la condición de neutralidad de la carga,

$$\sqrt{2\epsilon e N_D V_s} = Q_{ss} = e \int N_{ss}(E) f_{ss}(E, E_f) dE \quad (1.8)$$

Se encuentra que el alto de barrera es :

$$eV_s = \frac{Q_{ss}^2}{2\epsilon N_D} = \frac{e^2}{2\epsilon N_D} \left[ \int N_{ss}(E) f_{ss}(E, E_f) dE \right]^2 \quad (1.9)$$

Donde  $N_{ss}$  es la densidad superficial de carga por unidad de energía y  $f_{ss}$  es la probabilidad de ocupación de los niveles de frontera dado por la distribución estadística de Fermi-Dirac.

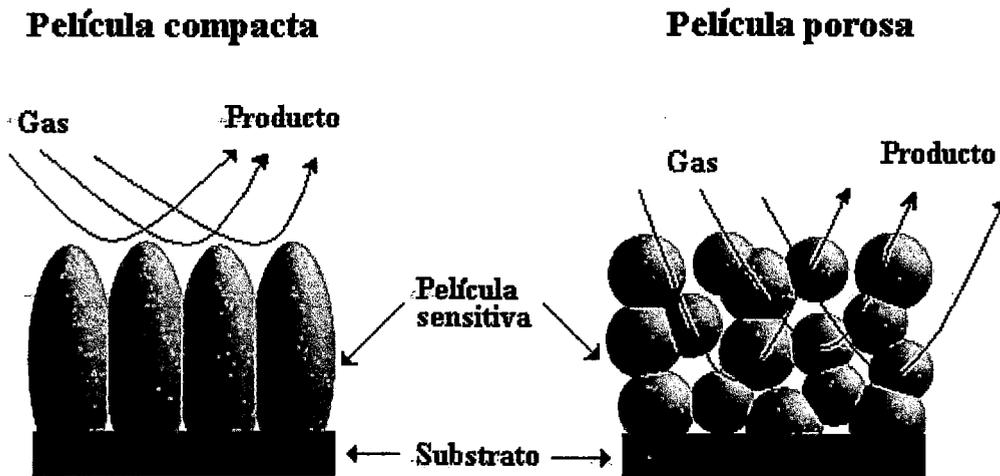


**Fig 1. 14** Quimisorción de moléculas de  $O_2$  sobre un semiconductor tipo-n induce la formación de una región de carga espacial, generando barreras de potencial entre los cuellos de granos, que controlan la resistencia de la capa sensitiva.

El esquema explicado en la Fig 1.14 puede ser el punto de partida para el análisis del mecanismo de sensado en los sensores basados en partículas de  $WO_3$ .

### 1.4.2 Películas compactas y películas porosas.

La diferencia entre una capa compacta y una porosa esta esquematizada en la Fig 1. 15. En las capas compactas, la interacción con los gases se realiza solamente en la superficie geométrica. Sin embargo en las capas porosas, el volumen de la capa es también accesible al gas y en este caso, la superficie activa es mucho mayor que una superficie geométrica. Los recubrimientos porosos son característicos de las películas gruesas preparadas por rociado pirolítico.



**Fig 1. 15 Representación esquemática de capas compactas y porosas. En el caso de capas compactas, el gas no puede ingresar al interior de la capa sensible tomando lugar en la superficie geométrica. En el caso de capas porosas, el gas penetra al interior de la capa sensible y esto toma lugar en las superficies de los granos individuales, en bordes de grano a grano y entre los granos y los electrodos.**

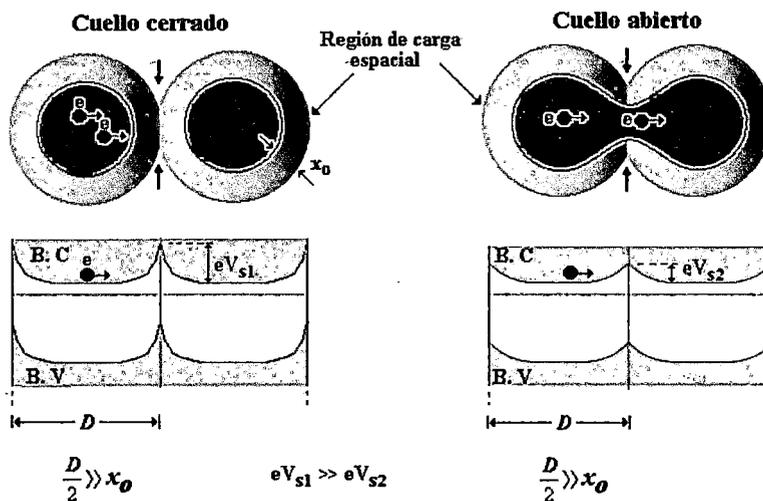
El tipo de capa sensible (compacta o porosa) determina el mecanismo de conducción en los sensores de gas. A continuación se presenta un resumen de los principales mecanismos.

Para capas compactas, hay dos posibilidades: capas completamente o parcialmente dominadas por la región de agotamiento electrónico, dependiendo de la relación entre el espesor de la capa y la longitud de la región de carga espacial  $x_0$ . Para capas con agotamiento electrónico parcial, donde la reacción superficial no influye la conducción eléctrica en la capa entera, los procesos de conducción toman lugar en la región interna del sólido. Formalmente es como si dos resistencias estuvieran en paralelo, una influenciada por reacciones superficiales y la otra no; la conducción es paralela a la superficie, y esto explica la limitada sensibilidad en capas compactas. Para capas porosas la situación puede ser complicada por la presencia de cuellos de granos. Estos pueden generar hasta tres tipos

de contribuciones en las capas porosas: Relación superficie/volumen (para cuellos de granos grandes, donde el espesor de la capa porosa es mayor que el espesor de capa de agotamiento electrónico), borde de grano (para granos grandes no sinterizados), y bandas planas (para granos pequeños y cuellos de granos pequeños). Para granos pequeños con angostos cuellos de grano, donde el camino libre medio de los electrones es comparable con las dimensiones del grano, la superficie es influenciada fuertemente por la movilidad de los electrones. Esto ocurre porque el número de colisiones experimentadas por electrones en el interior del sólido son comparables con el número de colisiones en la superficie. Donde las colisiones pueden ser también influenciadas por la adsorción de especies gaseosas actuando como adicionales centros de dispersión.

### 1.4.3 Control del borde de grano

Sensores de gas son generalmente de una estructura porosa y consisten de numerosas interconexiones entre granos. La alta porosidad permite que el gas tenga acceso a estas conexiones ínter granulares. Por esta razón, una región de carga espacial es creada alrededor de cada grano, la longitud de la región de carga espacial está determinada por la concentración del gas y la constante dieléctrica característica del material. Por lo tanto, bordes de grano, y los cuellos de enlace que se forman entre granos juegan un rol importante en la conductividad eléctrica entre grano-grano y el mecanismo de sentido como se muestra en la Fig 1. 16.



**Fig 1. 16 Modelos de conductividad de cuello cerrado y cuello abierto en sensores de gas, en el primero la región de carga espacial abarca todo el cuello de enlace impidiendo la movilidad de los electrones entre los granos, aquí la resistencia de la capa sensitiva es controlada por las barreras de potencial. En el segundo caso la región de carga espacial no abarca todo el cuello de**

*enlace por lo tanto los electrones pueden moverse libremente por la parte no afectada y la resistencia no solo es dominada por la barrera sino también por la conductividad del sólido.*

- Si los granos están puntualmente conectados (cuello cerrado ver *Fig 1. 16*) y la capa de agotamiento electrónico tiene una longitud  $x_0$  mucho menor que el radio del grano  $r$ , entonces los electrones del interior del grano no se ven afectados por el gas. Sin embargo, los electrones provenientes del interior deben cruzar esta región de carga espacial al pasar de un grano a otro, existiendo una barrera de potencial de  $V_s$  en los contactos inter granulares. Esto da origen a un significativo aumento en la resistencia  $R$  de la capa sensitiva [24,25]. Como discutimos antes, la resistencia  $R$  es enteramente controlada por la adsorción de gases y de la superficie de los granos que constituyen el material, de los electrodos de contacto y de los contactos inter granulares.

Por las razones mencionadas anteriormente la conductancia electrónica en los sensores de gas puede ser aproximada usando el modelo de Schottky por [22,23]:

$$G = G_o e^{\frac{eV_s}{k_B T}} \quad (1.10)$$

Donde  $G_o$  es el prefactor que depende de la temperatura y propiedades geométricas de la capa sensitiva. Sin embargo cuando el contacto entre dos granos viene acompañado con la difusión de masa de una partícula a otra (cuello abierto ver *Fig 1. 16*) la conductividad eléctrica de la película es controlada por dos factores, la conductancia eléctrica del sólido y la conductancia eléctrica de la superficie (directamente influenciada por la adsorción de gases). Siendo muchas veces predominante la conductividad del sólido en estos casos la señal de sensado no es enteramente debido a la adsorción de gases y se hace difícil la identificación y cuantificación de la concentración de los gases a sensar.

#### **1.4.4 Adsorción de gases sobre la superficie de trióxido de Tungsteno**

Si uno no tiene en consideración la cinética de reacción que toma lugar sobre la superficie de las partículas, el cuadro general cuando  $WO_3$  está inmerso en una atmósfera de un gas determinado, es el mismo que el descrito en el párrafo anterior.

Así, cuando el  $WO_3$  es expuesto a una atmósfera bajo una temperatura moderada, pueden ocurrir dos cosas, principalmente, la adsorción del gas propia a la alta reactividad de la

superficie de  $\text{WO}_3$  o reacción de interacción de las moléculas gaseosas con las moléculas de oxígeno quimiadsorbidas previamente en la superficie de  $\text{WO}_3$ . La adsorción de gases, es entendida como una interacción química directa entre las moléculas del gas y la superficie del óxido acompañada por una transferencia de carga. Tal intercambio es entendido desde el punto de vista electrónico como la creación de niveles en la banda prohibida cuya probabilidad de ocupación está dada por la función de distribución de Fermi-Dirac cuando alcanzan el equilibrio. La conducta como aceptor o donador dependería del tipo de molécula adsorbida. Mientras los gases que dan electrones al  $\text{WO}_3$  a través de la creación de una vacancia de oxígeno introduce niveles donadores. Por otro lado, la reacción de las moléculas gaseosas con los estados ya existentes sobre la superficie del óxido es interpretado como la eliminación de los estados previamente creados en la banda prohibida. No obstante, en muchos casos no hay una estrecha relación entre la presencia de ciertos gases en la atmósfera y el tipo de niveles creados o aniquilados porque puede ocurrir alguna reacción intermedia [22,23]. Además, para una molécula gaseosa individual chocando a una superficie modificada de un óxido, si la molécula es detectada o no depende de si esta interacción con el elemento sensor activo es suficientemente fuerte y de duración significativa, y esta es a través de una estadística de una gran número de tales eventos locales, en la escala atómica o molecular, que produce una respuesta colectiva (señal microscópica).

Aquí hay dos tipos de adsorción: fisisorción y quimisorción dependiendo de la fuerza de los enlaces. La fisisorción es considerada cuando la energía de los enlaces es del orden de 0.01-0.1 eV, mientras que la adsorción química es considerada cuando la molécula adsorbida esta enlazada al óxido semiconductor con energía de enlace mayores de 1 eV [24]. Tal diferencia es propia a la fuerza fundamental de adsorción, así la fisisorción es causada por interacción dipolar (fuerzas de Vander Walls) o por fuerzas eléctricas imágenes, mientras que la quimisorción está basada en la fuerza de covalencia (solapamiento de las funciones de onda entre el adsorbato y adsorbente) y, por lo tanto está conectada con una transferencia parcial de electrones entre el adsorbato y el adsorbente.

Así, solamente después de producida la quimisorción es que el desplazamiento de carga ocurre entre el gas y la superficie, este intercambio de carga da origen al encurvamiento de las bandas cerca de la superficie (ecu. 1.11) por un cambio de la conductividad superficial

y por un cambio de afinidad electrónica  $\chi$ , propia a la creación de dipolos en la superficie, es decir por un cambio total en la función trabajo dado por:

$$\Delta\Phi = -\Delta(eV_s) + \Delta\chi + \Delta(E_c - E_f)_{sol} \quad (1.11)$$

La quimisorción puede también producir cambios en la movilidad de la superficie, como moléculas ionadsorbida juegan un importante rol en la conductividad eléctrica así como los centros de dispersión de cargas sobre la superficie. En cuanto a la superficie del óxido semiconductor es ocupada por moléculas adsorbidas. Nuevas moléculas intentan adsorberse en un nuevo ambiente en este sentido la cantidad total de iones adsorbidos es limitado por la fracción de recubrimiento de  $10^{-2}$  a  $10^{-3}$  monocapas por razones electrostáticas (limitación de Weisz) [25]. Por ejemplo en el caso de oxígeno quimisorbido, la carga positiva aparece en la superficie del óxido semiconductor como una consecuencia de la adsorción causada por enlaces de una energía de alrededor 1 eV y una longitud de la capa de agotamiento de  $1\mu\text{m}$  [22]. Con un aumento en la densidad superficial de oxígenos quimisorbidos, el encurvamiento de la banda y capa de agotamiento aumentan, desplazándose los niveles aceptores por arriba del nivel de Fermi, limitando así la adsorción de nuevas moléculas de oxígeno.

#### **1.4.5 Optimización de las capas sensitivas en sensores de gas.**

Para mejorar la sensibilidad de los sensores de gas hay varios procedimientos, entre los más resaltantes tenemos:

- Implantación de cluster metálicos sobre la capa sensitiva.
- Control del borde de grano influenciado por la sinterización.
- Temperatura de operación.
- Filtros utilizados en el encapsulamiento de la capa sensitiva.

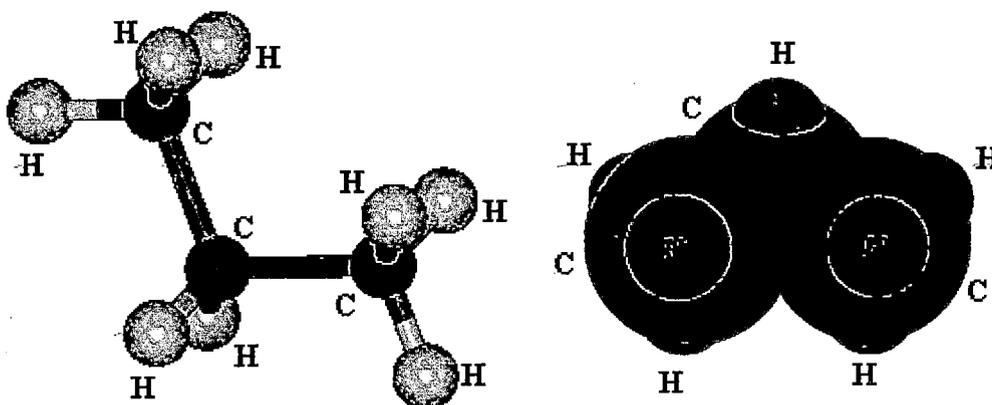
Una de los métodos más importante es la implantación de cluster metálicos sobre la capa sensitiva, la cual será explicado a continuación. Los sensores de gas más usados son los basados en  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  y  $\text{WO}_3$  donde la implantación de cluster metálicos tiene efectos significativos en las características como sensor de gas (aumento en la sensibilidad

y selectividad). Sin embargo en los últimos años, mezclas de óxidos (dispersión de cluster de óxidos sobre la superficie de un material soporte) han dado buenos resultados en harás de mejorar la sensibilidad y selectividad.

### 1.5. Propiedades físicas y químicas del Propano (C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)

El propano es un gas incoloro e inodoro. Pertenece a los hidrocarburos alifáticos (los alcanos). Su fórmula química es C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>:

CH<sub>3</sub> - CH<sub>2</sub> - CH<sub>3</sub> como se muestra en la Fig 1. 17



**Fig 1. 17** Representación esquemática de una molécula de propano y su representación de la densidad de carga.

Propiedades fisicoquímicas del propano:

- Punto de fusión: -187,7 °C
- Punto de ebullición: -42,1 °C
- Temperatura crítica: 94 °C
- Masa molecular: 44 g/mol
- Concentración máxima en los lugares de trabajo: 1000 ppm
- Solubilidad en agua: 80 mg/l a 20 °C
- Presión de vapor: 7.700 hPa (20 °C)
- Densidad: 0,585 g/ml (en líquido cerca del punto de ebullición)

Las mezclas de propano con el aire pueden ser explosivas con concentraciones del 1,7 - 9,3 % Vol de propano. El propano quema con una llama amarillenta que libera ciertas cantidades de hollín. A temperatura ambiente es inerte frente a la mayor parte de los

reactivos aunque reacciona por reacción radicalaria por ejemplo con el bromo en presencia de luz. En elevadas concentraciones el propano tienen propiedades narcotizantes. El propano se suele obtener del gas natural o de los gases de los procesos de "cracking" producidos en las instalaciones petroquímicas. El principal uso del propano es el aprovechamiento energético como combustible. Debido al punto de ebullición más bajo que el butano y el mayor valor energético por gramo, a veces se mezcla con este o se utiliza propano en vez de butano. En la industria química es uno de los productos de partida en la síntesis del propeno. Además se utiliza como gas refrigerante (R290) o como gas propulsor en sprays. No existen muchas publicaciones con referencia al mecanismo de sensado del gas propano ( $C_3H_8$ ) sobre superficies de óxidos semiconductores. Medidas de sensado realizadas con  $C_3H_8$  y otros hidrocarburos muestran que la sensibilidad dependen fuertemente de la humedad en la atmósfera de sensado. Se sospecha que en el mecanismo de sensado el hidrógeno proveniente de los hidrocarburos juega un rol crucial, al igual que para el caso de  $CH_4$  donde en el proceso de adsorción un átomo de H es separado del  $CH_4$  y quedando adsorbido la molécula de  $CH_{3ads}$ , [26].

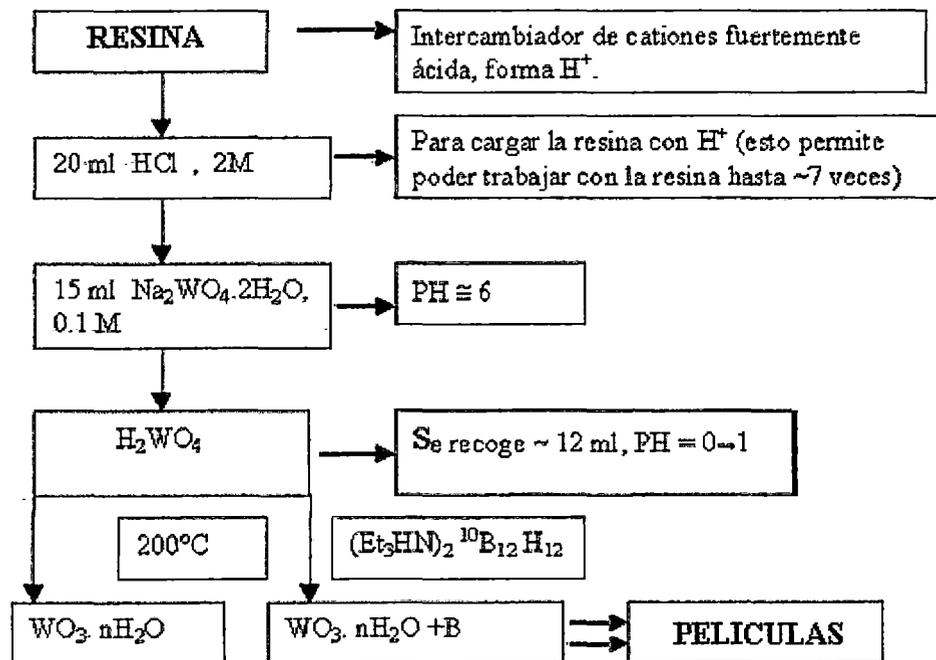
# Capítulo II

## 2. TÉCNICAS EXPERIMENTALES

### 2.1 Fabricación de las películas de $WO_3$ dopadas con cluster de boro 10.

Las películas fueron fabricadas por la técnica de rociado pirolítico. La técnica de rociado pirolítico es una técnica para la fabricación de materiales en forma de película delgada de bajo costo y simple de implementar.

El proceso de fabricación consiste de una solución llamada “solución precursora” la cual se nebuliza, luego la solución nebulizada es transportada hacia el sustrato caliente con ayuda de un gas (por ejemplo aire); de tal manera que llega al sustrato caliente en forma de pequeñas gotas. El soluto reacciona, de manera que forma un compuesto químico en la superficie del sustrato. Los componentes químicos de la solución precursora se seleccionan tal que los productos no deseados en la reacción química sean volátiles a la temperatura de deposición. En la *Fig 2. 1* se muestra la secuencia que se sigue para la fabricación de las películas de  $WO_3$ : B.



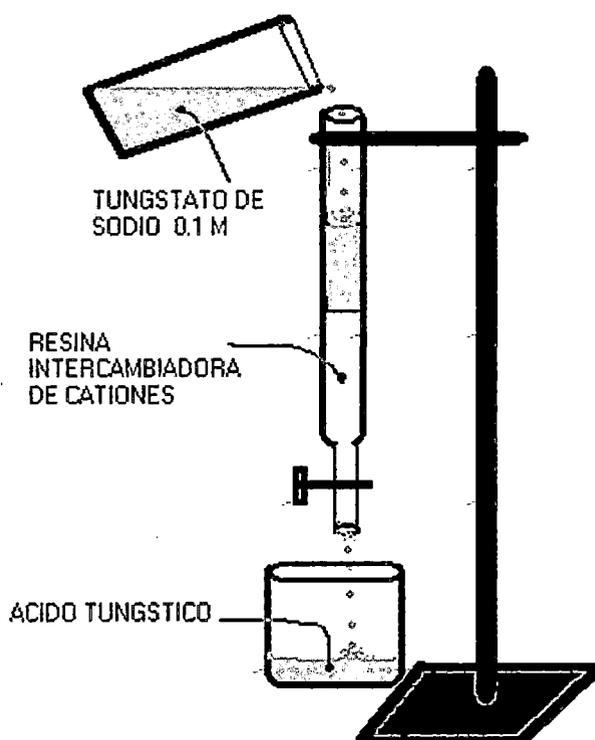
*Fig 2. 1* Diagrama de flujo para producir las películas de  $WO_3$ :B.

### 2.1.1 Reactivos Utilizados

$\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	: Tungstato de Sodio dihidratado, 0,1 M (sólido).
HCl	: Ácido Clorhídrico, 2 M (líquido).
$(\text{Et}_3\text{NH})_2^{10}\text{B}_{12}\text{H}_{12}$	: Cluster de Boro 10 (polvo).
Resina	: Intercambiador de cationes fuertemente ácida, forma $\text{H}^+$ .
Papel universal	: Indicador de PH.
Agua destilada.	: Solvente.

### 2.1.2 Preparación del Ácido Túngstico

En una columna cromatográfica que contiene resina (intercambiador de iones) ver *Fig 2. 2* se adiciona 15 ml de ácido clorhídrico (HCl) 2 M, para cargar la resina con  $\text{H}^+$ ; se adiciona por la columna 15 ml del Tungstato de Sodio ( $\text{Na}_2\text{W O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) 0.1 M; se recolecta 12 ml de la fracción que tiene un pH entre 0 y 1. Se obtiene una solución de ácido túngstico ( $\text{H}_2\text{WO}_4$ ).



*Fig 2. 2 Diagrama esquemático utilizado para el procesamiento del ácido túngstico.*

### 2.1.3 Preparación de la solución pirolítica de WO<sub>3</sub>:B

Al ácido túngstico (H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>) se añaden las cantidades deseadas correspondientes del cluster de boro enriquecido, se calienta a 80 °C aproximadamente con agitación hasta la disolución total.

Luego se depositó soluciones de H<sub>2</sub>WO<sub>4</sub> dopados con boro por rociado pirolítico sobre sustratos de vidrio con recubrimiento conductor (SnO<sub>2</sub>:F); a una temperatura de 200°C y con una presión de 30 PSI (Fig.2.3); entonces obtenemos películas de WO<sub>3</sub>:B. Incrementando las concentraciones del número de átomos de boro respecto del número átomos de tungsteno, conseguimos películas con diferentes dopajes.

### 2.2 Rociado pirolítico

Las películas de WO<sub>3</sub>:B fueron depositadas por rociado pirolítico de una solución precursora, el equipo utilizado para el rociado de la solución precursora se muestra en la Fig 2. 3.

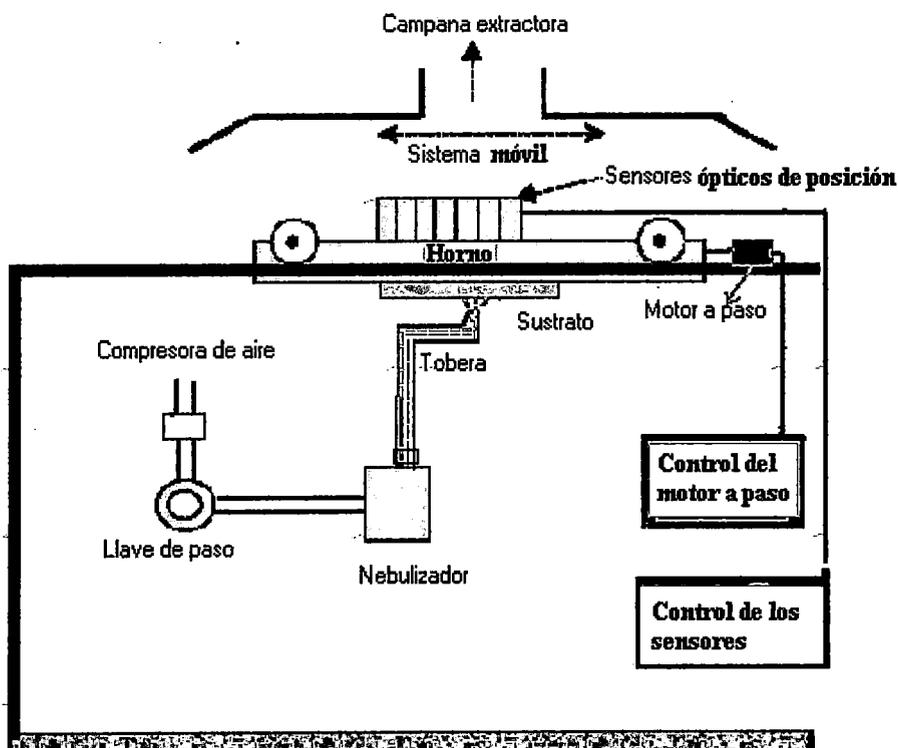


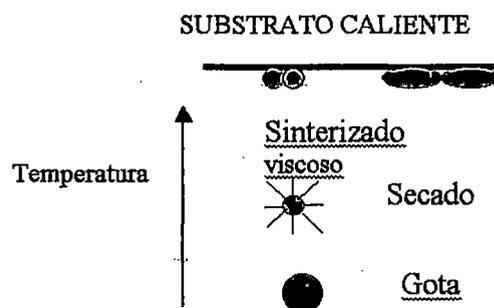
Fig 2. 3 Representación esquemática del equipo de rociado pirolítico.

El sistema de rociado pirolítico, está basado en la pulverización de una solución pirolítica sobre un sustrato de vidrio conductor caliente (ver Fig. 2.3). La solución a pulverizar debe cumplir las siguientes condiciones:

- La descomposición química de la solución debe proveer especies que sufran una reacción química activada térmicamente para producir una película del material deseado.
- Los constituyentes remanentes incluyendo el líquido portador debe ser volátil a la temperatura de operación del sustrato [27]

En el equipo de rociado pirolítico mostrado en la Fig. 2.3 el sustrato se encuentra acoplado a un calentador (plancha metálica) cuya temperatura es controlada por una termocupla, además, ambos se encuentran sobre un sistema móvil con movimiento oscilatorio para formar una película uniforme y de área determinada. Las gotas de la solución una vez pulverizadas pasan a través de la tobera de vidrio por donde ascienden hasta llegar al sustrato donde se llevan a cabo la reacción pirolítica. La distancia entre la boquilla superior de la tobera y el sustrato, se mantiene constante durante el proceso de fabricación de las películas, y es de 1.5 cm. Todo el sistema se encuentra dentro de una campana extractora para evacuar los gases producidos durante la reacción pirolítica.

Las gotas una vez que salen de la tobera hacia el sustrato siguen el siguiente proceso como se muestra en la Fig. 2.4



*Fig 2. 4 Esquema del proceso de las gotas en el proceso de rociado pirolítico.*

Los parámetros controlados en el proceso de fabricación de las películas son mostrados en la tabla 2.1

Tabla 2.1 Parámetros característicos usados en la fabricación de las películas.

Presión del aire portador	30PSI
Flujo de aire	40 l/min
Temperatura del calentador y del sustrato	(200 ±10) °C.

### 2.3. Ciclado y registro de datos para los voltagramas de las películas

Para esta etapa experimental se utilizó una celda electroquímica de electrodo combinado (código 6.0401.100 (ID) ): Este electrodo combinado tiene como electrodo de referencia Ag/AgCl saturado con KCl y como contra electrodo alambre de platino. Además se utilizó como electrodo de trabajo una película de WO<sub>3</sub>:B.

Se obtuvieron curvas cíclicas de polarización potenciodinámicas de las películas estudiadas, mediante el sistema de medida esquematizado en la Fig. 2.5; cuyo circuito eléctrico representativo se ilustra en la Fig. 2.6. Este ensayo se realizó mediante la imposición de un potencial eléctrico variable entre la película estudiada (electrodo de trabajo) y el electrodo de referencia, lo que genera el paso de una corriente entre la muestra y el contra electrodo. La imposición del potencial eléctrico, así como la medida de la corriente circulante, se realizaron mediante un potencióstato, controlado por una PC.

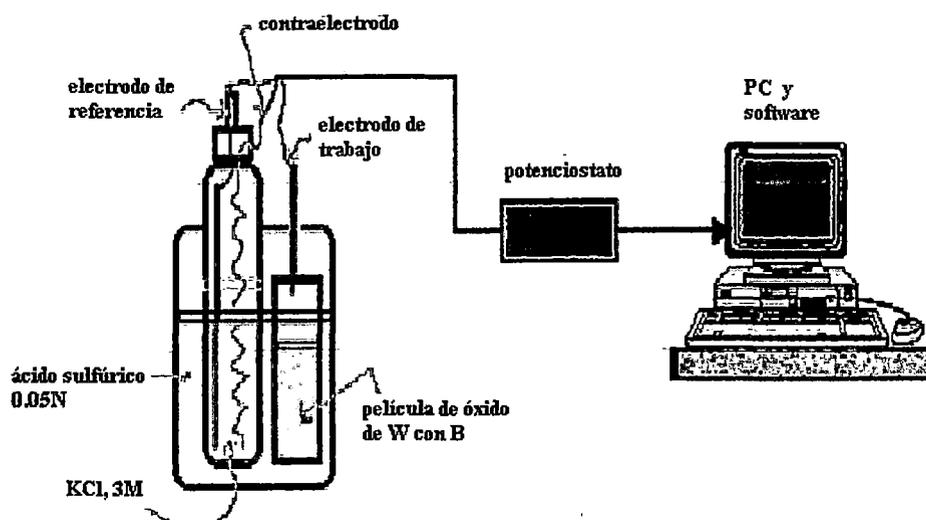
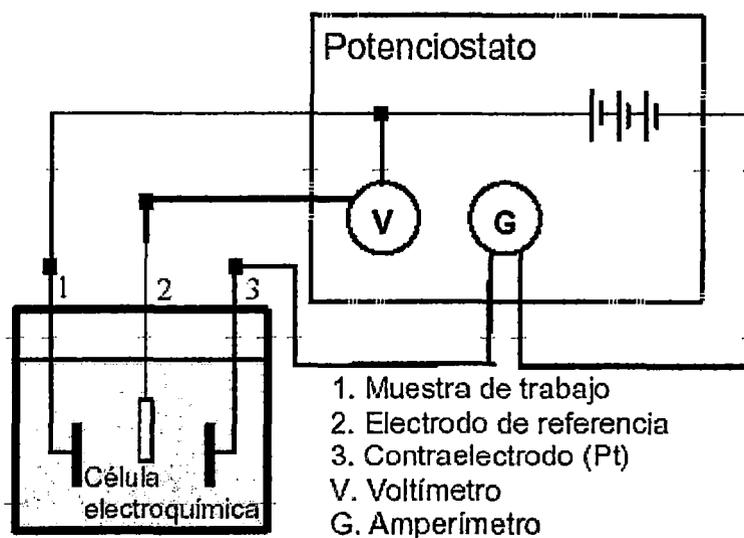
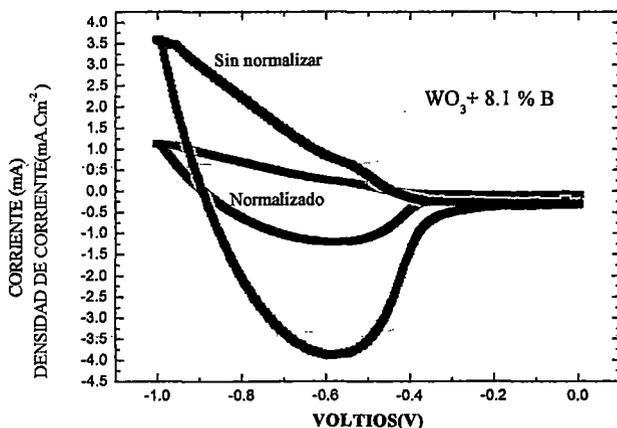


Fig 2. 5 Sistema utilizado para la medida del voltaje y la corriente durante el ciclado voltamétrico.



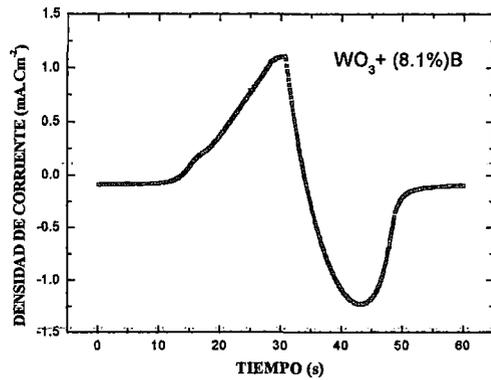
**Fig 2. 6 Esquema eléctrico de un ensayo de polarización.**

La Fig. 2.7, ilustra dos voltagramas cíclicos de una misma película de  $WO_3:B$  al 8.1%. El voltagrama de color negro es para corriente versus voltaje y el de color rojo es para densidad de corriente (corriente por unidad de área) versus voltaje; pues se tuvo que normalizar la corriente respecto del área para cada película, esto debido a que las películas se cortaron por medios mecánicos y por ende sus áreas fueron diferentes.



**Fig 2. 7 Voltagramas cíclicos para la intercalación/desintercalación de  $H^+$  en una película de  $WO_3$  : 8.1-%B. El voltaje de barrido fue de  $30^{-1} V s^{-1}$ .**

La densidad de carga se obtuvo calculando el área bajo la curva densidad de corriente ( $mA cm^{-2}$ ) versus tiempo (s), para películas cicladas durante un minuto (ver Fig 2.8).

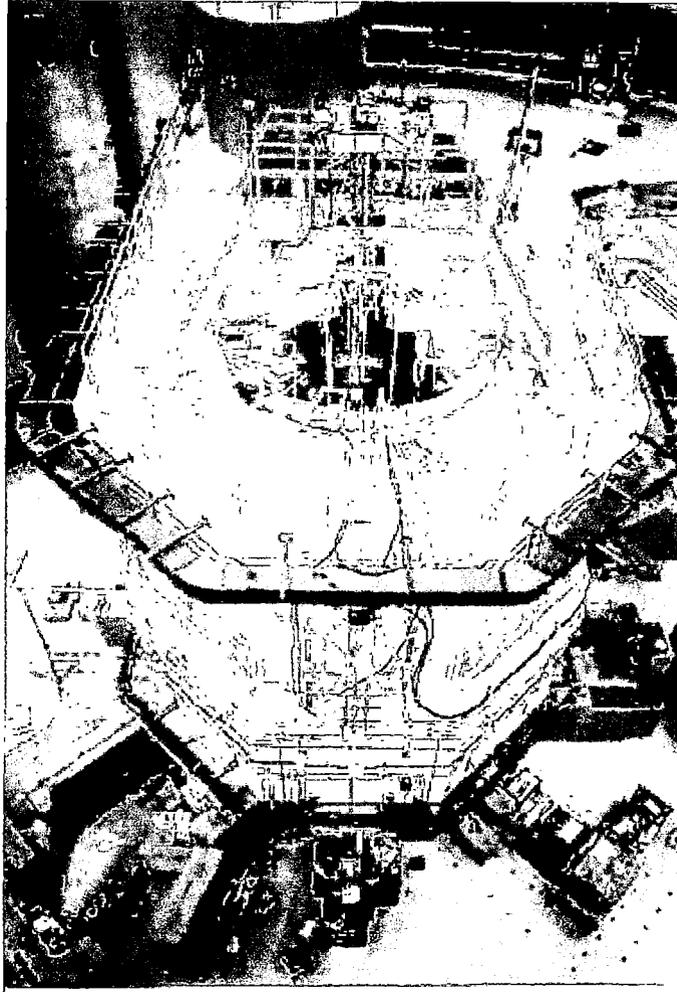


**Fig 2. 8** Diagrama de la densidad de corriente Vs tiempo, para calcular la densidad de carga para cada una de las películas.

#### 2.4. Irradiación de las películas

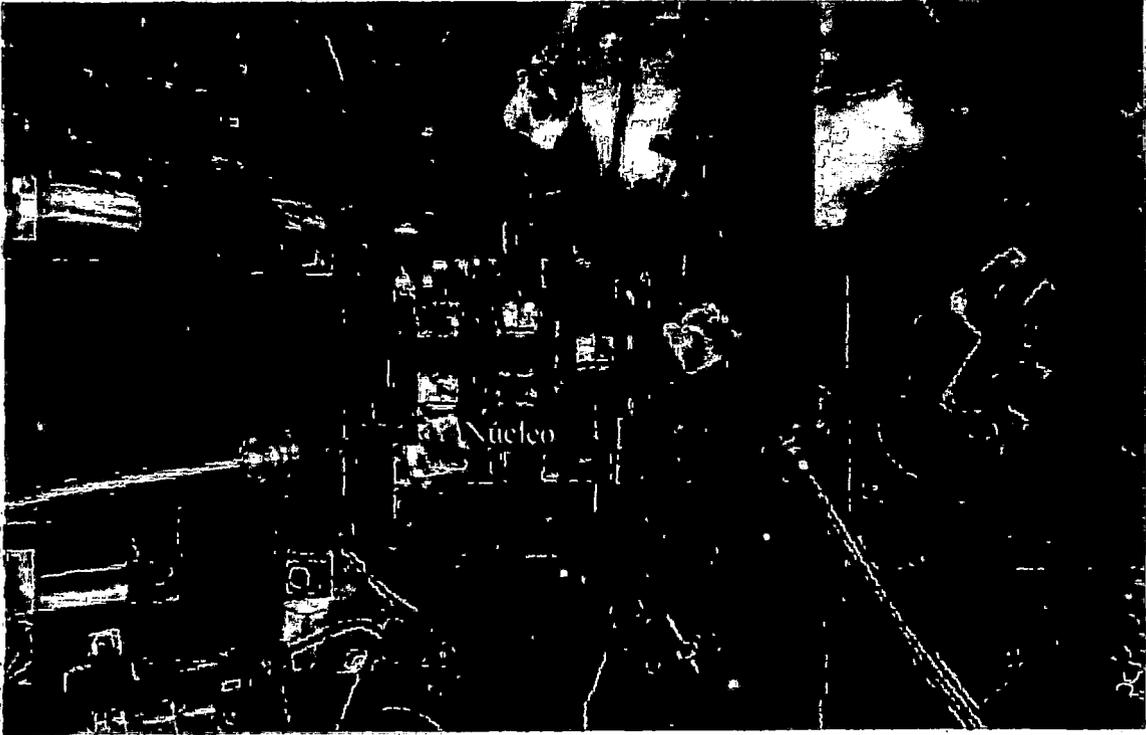
Las películas fueron colocadas previamente en una espada de aluminio que tiene 5 niveles, para nuestro caso las muestras se ubicaron en los niveles 2 y 3. Luego se introduce dicha espada conjuntamente con las muestras en un tubo metálico grueso y se tapa herméticamente; entonces se lleva a la columna térmica del Reactor Nuclear RP-10 para ser irradiada por un intervalo de tiempo determinado.

En la Fig 2.9 se muestra la parte externa de las instalaciones del Reactor Nuclear RP-10 del Centro Nuclear de Huarangal. En la parte interna, en el fondo de la piscina se encuentra el Núcleo del Reactor.



***Fig 2.9 Esquema del Reactor Nuclear RP-10 del Centro Nuclear de Huarangal, en la cual se irradiaron las películas de trióxido de tungsteno dopadas con  $^{10}\text{B}$ .***

En la Fig. 2.10 se ilustra el diagrama del núcleo del reactor, que está contenida en la caja rectangular concéntrica, en este espacio están colocados las barras que poseen el elemento combustible del Reactor Nuclear, los cuales al ser activados producen la fisión nuclear en cadena del uranio; generándose de esta manera los neutrones en un amplio rango de energías y flujos. Para efectos del presente trabajo se utilizó la columna térmica del reactor nuclear, en el cual el flujo de neutrones es aproximadamente de  $2 \cdot 10^9 \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}$ .



*Fig 2.10 Esquema del Núcleo del Reactor RP-10, del cual sale la Columna Térmica, donde fueron irradiados con neutrones las películas de trióxido de tungsteno dopadas con boro.*

## 2.5 Difracción de rayos X (DRX)

Nuestro actual conocimiento de las estructuras cristalinas y parámetros de red se han obtenido principalmente a partir de la técnica de difracción de rayos X.

Los rayos X utilizados para difracción son ondas electromagnéticas con longitudes de onda comprendidas en el rango de 0.05 a 0.25 nm (0.5 a 2.5 Å). Para obtener rayos X para su uso en difracción, es necesario suministrar un voltaje en torno a los 35kV entre un cátodo, emisor de electrones, y un ánodo metálico o blanco, ambos contenidos en vacío.

Cuando se calienta el filamento de tungsteno del cátodo se liberan electrones por emisión termoiónica y son acelerados a través del vacío por la diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo, con lo que aumenta su energía cinética. Cuando los electrones golpean el metal o blanco (por ejemplo molibdeno o cobre) se emiten rayos X. Sin embargo, la mayor parte de la energía cinética (en torno al 98%) se libera en forma de calor, por lo que el metal o blanco tiene que enfriarse externamente.

Cuando un haz de rayos x incide sobre un átomo éste dispersa la radiación de forma coherente de tal manera que la radiación dispersada puede interferir de forma destructiva o

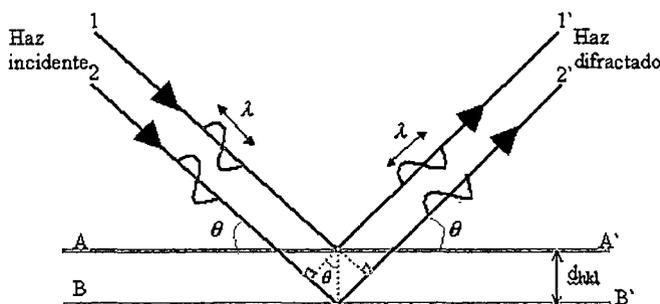
constructiva con la radiación proveniente de los átomos circundantes. Este método implica el estudio espacial de la onda. Si consideramos un cristal perfecto y un haz incidente perfectamente monocromático, bajo ciertas condiciones se originará una dispersión de línea intensa. La condición de máxima difracción está descrita por la ley de Bragg [28]

$$2 d_{hkl} \text{sen}\theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Esta ecuación, establece la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados, la longitud de onda  $\lambda$  de la radiación de rayos X incidente y las distancias interplanares de los planos cristalinos. En la mayor parte de los casos se utiliza el primer orden de difracción donde  $n=1$ , y en este caso la ley de Bragg toma la forma:

$$\lambda = 2 d_{hkl} \text{sen}\theta \quad (2.2)$$

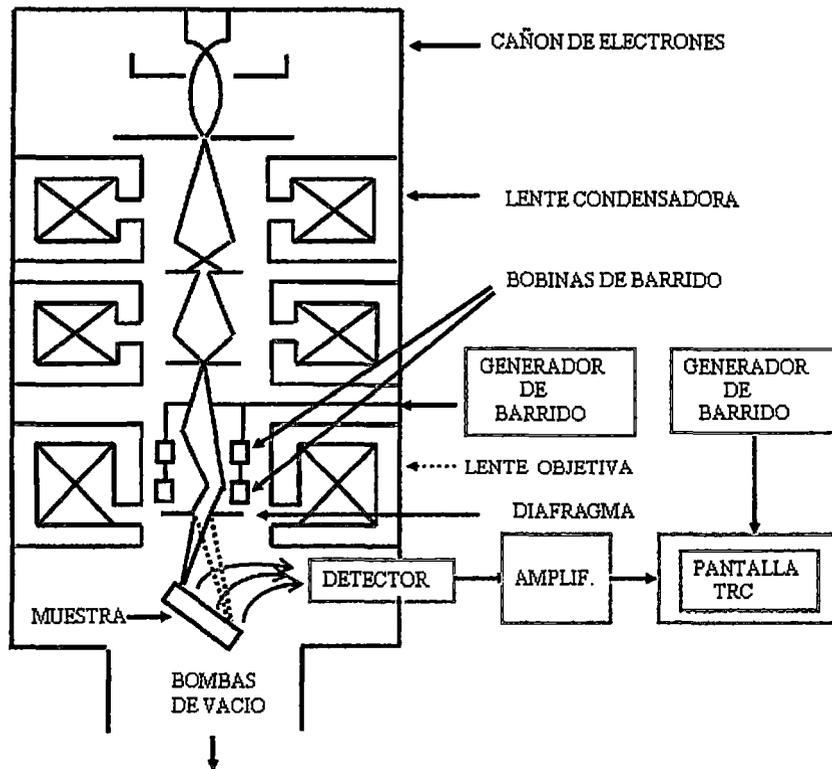
En la Fig 2.11 se muestra un esquema de la difracción de rayos x.



**Fig 2. 11 Difracción de rayos X que satisfacen la relación de Bragg,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar,  $\lambda$  es la longitud de onda del fotón de rayos X incidente y  $n$  es un entero: 1,2,3.. . AA', BB' son planos atómicos.**

## 2.6 Microscopia electrónica de barrido (MEB)

El Microscopio Electrónico de Barrido (MEB) es usado comúnmente para obtener imágenes morfológicas de la superficie de una muestra. Una de las principales ventajas del uso del MEB sobre un microscopio óptico (MO) es que el MEB tiene una gran profundidad de campo sobre los MO, además nos da una apariencia de tener la imagen en tres dimensiones e intuitivamente son fáciles de interpretar. Otra ventaja del MEB es que tiene una mejor resolución 10nm en comparación con un MO del orden de  $0,5\mu\text{m}$ . El esquema de un microscopio electrónico de barrido se muestra en la Fig 2.12 [29].



*Fig 2. 12 Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido.*

La parte principal de un MEB es la denominada columna de electrones la cual tiene en su interior los siguientes elementos:

- Un cañón de electrones con un filamento de Tungsteno que actúa como emisor o fuente de iluminación. El filamento es calentado por una corriente eléctrica (efecto Joule) y emite un haz de electrones por emisión termoiónica.
- Un sistema de lentes (condensadores y objetiva), las cuales son encargadas de reducir a un diámetro muy pequeño el haz de electrones y de focalizar este haz de electrones sobre la muestra.
- Diafragmas, los cuales tiene tres efectos sobre el haz de electrones:  
 Controla la corriente.  
 Controla la profundidad de campo.  
 Optimiza el ángulo de apertura para hacer mínimas las aberraciones.
- Un sistema de bobinas deflectoras del haz de electrones, las cuales van a permitir al haz el barrido de la muestra a analizar.

Uno o varios sistemas de detección que permite captar las señales que se producen durante la interacción del haz de electrones con la muestra. Los electrones secundarios (E.S) y

retrodispersados (E.R) productos de la interacción del haz de electrones con la muestra son los que nos van a dar información sobre la morfología de la muestra. El detector usado para captar a los ES, también ER, es el convencional detector centellador-fotomultiplicador, el cual consta de:

**El Colector:** Colocado a un potencial de +300 Voltios, atrae a los electrones secundarios de baja energía hacia el centellador.

**El Centellador:** Colocado a un potencial de 12 Kv, eleva la energía de los electrones y los atrae hacia él; al incidir los electrones sobre el centellador este emite fotones en la misma cantidad.

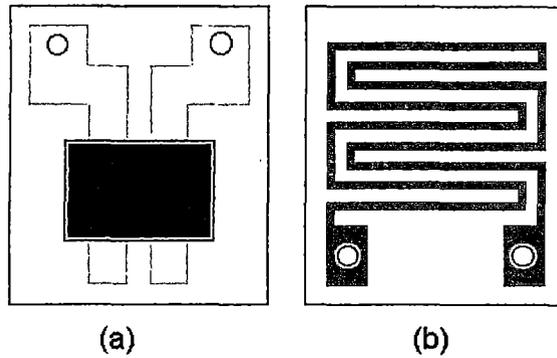
**La guía de luz:** Es la encargada de conducir a los fotones hacia el fotomultiplicador.

**El fotomultiplicador:** Es esencialmente un mecanismo capaz de transformar la energía luminosa en energía eléctrica. Los impulsos eléctricos que salen del fotomultiplicador son amplificados y llevadas al control de emisión del tubo de rayos catódicos. Además el MEB tiene un generador de barrido el cual emite señales al mismo tiempo a las bobinas de barrido y al TRC para hacer corresponder cada punto de la muestra con cada punto del TRC obteniéndose de esta manera la imagen topográfica de la muestra.

## 2.7 Sensores de gas

### 2.7.1 Substrato para sensores de gas

Las películas de trióxido de tungsteno son depositadas sobre substratos de alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), los cuales tienen dimensiones de  $6 \times 8 \text{ mm}^2$  con un espesor de aproximadamente de 0.5 mm tal como se muestra en la *Fig 2.13*. Estos sensores están equipados por el lado frontal con 2 electrodos de Au los cuales se encuentran separados  $3 \mu\text{m}$  aproximadamente que son utilizados para la medida de la conductancia de la película sensitiva, y por la espalda tienen integrado un resistor de Pt que es utilizado para mantener a la capa sensitiva en la temperatura de operación tal como se muestra en la *Fig 2.13*



*Fig 2.13 Sustrato utilizado para la deposición de la película de  $WO_3$ : B a) Cara anterior, los electrodos de Oro se encuentran recubiertos por la película de  $WO_3$  : B. b) Cara posterior, se muestra la pista resistiva de Pt que va calentar el sustrato.*

## 2.7.2 Sistema de evaluación de sensores de gas

Las evaluaciones como sensor de gas fueron realizadas usando un mezclador de gas, una cámara de prueba y un sistema automatizado de adquisición de datos, que detallamos a continuación.

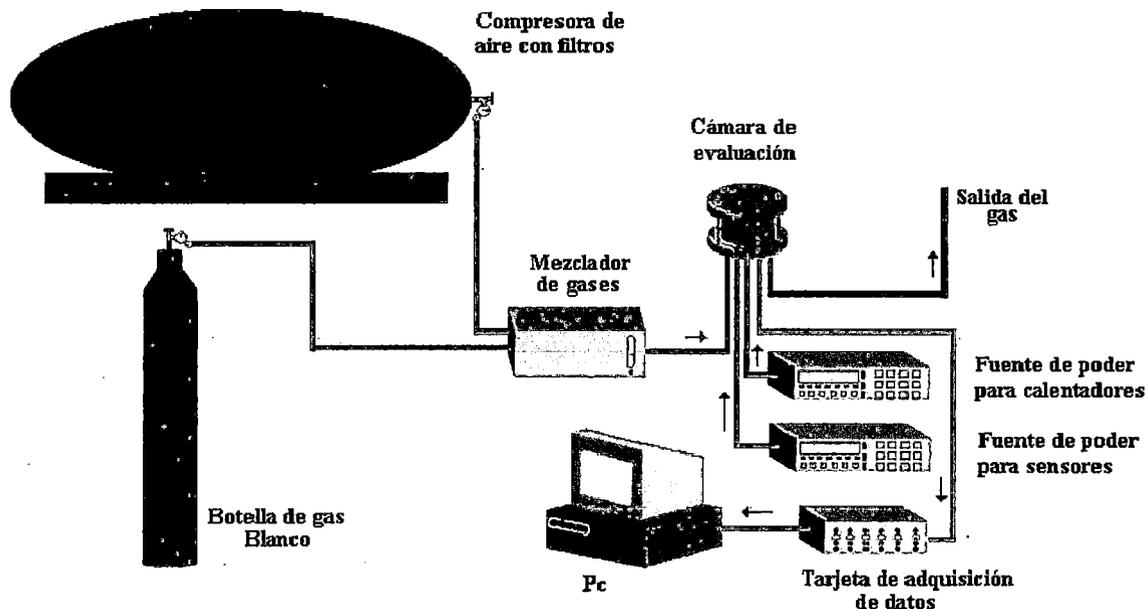
Con la finalidad de evaluar los sensores de gas, ellos se exponen a mezclas controladas de gases que imitan una situación de riesgo en atmósferas de gas real que corresponden a las aplicaciones específicas. Un mezclador de gases marca Signal, serie 850 de dos canales de entrada fue usado, donde un canal es usado para el gas transportador y otro canal para el gas a evaluar. Esta mezcla está basada en una combinación controlada por una presión diferencial controlada por un dial que regula la apertura de la válvula de ingreso del gas a evaluar, donde el gas a evaluar puede combinarse con aire seco y aire húmedo (usando aire y vapores de agua para simular una atmósfera húmeda).

Algunos parámetros características usados en el mezclador de gases son dados a continuación.

Presión de entrada	30 – 70 PSI
Presión de salida	0 – 7 PSI
Voltaje de operación	240 V/ 220 V / 50 Hz
Flujo de aire	0 – 5 L/min

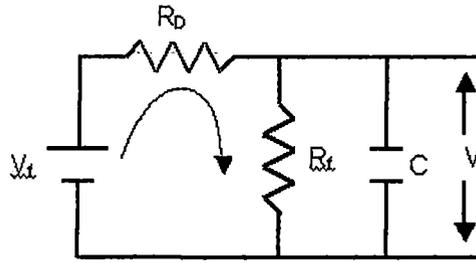
### 2.7.3 Determinación de la conductancia

La técnica de caracterización típica para los sensores de gas de óxido de semiconductor es mediante la medida de la resistencia. Para medir las respuestas de los sensores de gas a un determinado gas fueron necesarias las siguientes componentes, una tarjeta de adquisición de datos, una campana de evaluación de acero inoxidable de un volumen aproximado de 1,5 L, dos fuentes de poder, una para los calentadores incorporados en los sustratos y otra para el circuito interno de los sensores, como se muestra en la *Fig 2. 14*



*Fig 2. 14 Representación esquemática del sistema usado para evaluar las películas de  $WO_3 : B$ .*

El circuito acoplado al sensor se muestra en la Fig. 2.15.



**Fig 2. 15 Circuito acoplado al sensor.**

Donde:

$V_f$  = Voltaje fijo aplicado al circuito

$R_D$  = Resistencia del sensor (variable)

$R_f$  = Resistencia fija (década)

$C$  = Condensador para filtrar la señal de ruido.

$I_a$  = Corriente del circuito.

$V$  = Diferencia de potencial de la resistencia fija.

Del circuito antes mencionado se obtiene en forma indirecta las medidas de la conductancia que a continuación se detalla.

Del circuito tenemos:

$$V_f = I_a(R_D + R_f) \quad (2.3)$$

El voltaje  $V_f$  de la fuente es constante,  $R_D$  cambia por la presencia de gas propano de uso comercial entonces la corriente  $I_a$  cambia.

$$V = I_a R_f \quad (2.4)$$

Reemplazando  $I_a$  de la ecuación (2.4) en la ecuación (2.3) tenemos:

$$V_f = \frac{V}{R_f}(R_D + R_f) \quad (2.5)$$

Entonces:

$$R_D = R_f \left( \frac{V_f}{V} - 1 \right) \quad (2.6)$$

$$G = \frac{1}{R_D} \quad (2.7)$$

Por lo tanto la conductancia está dada por la expresión:

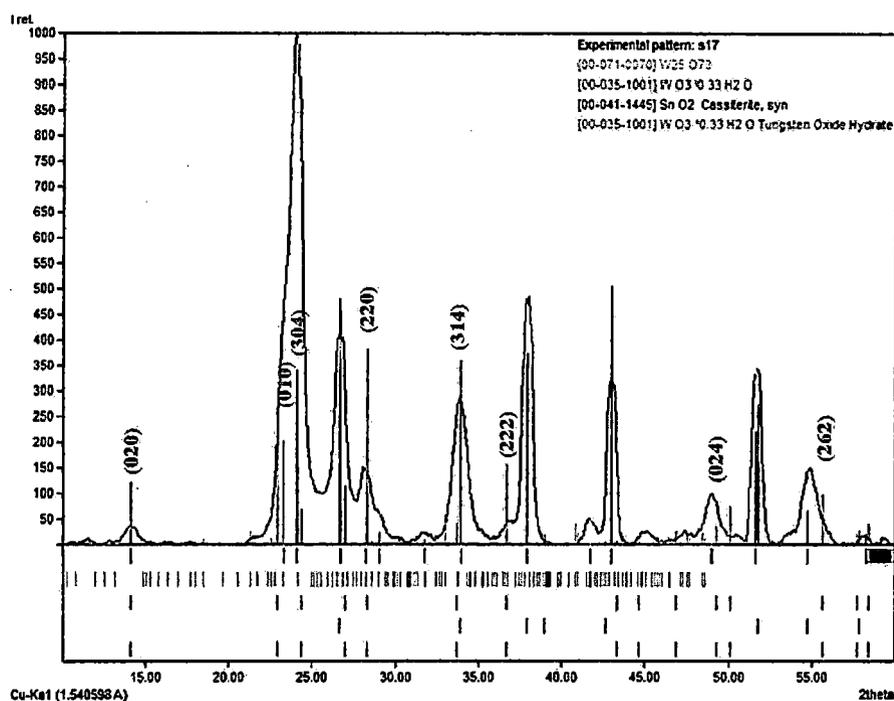
$$G = \frac{1}{R_f} \left( \frac{V}{V_f - V} \right) \quad (2.8)$$

# CAPITULO III

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIONES

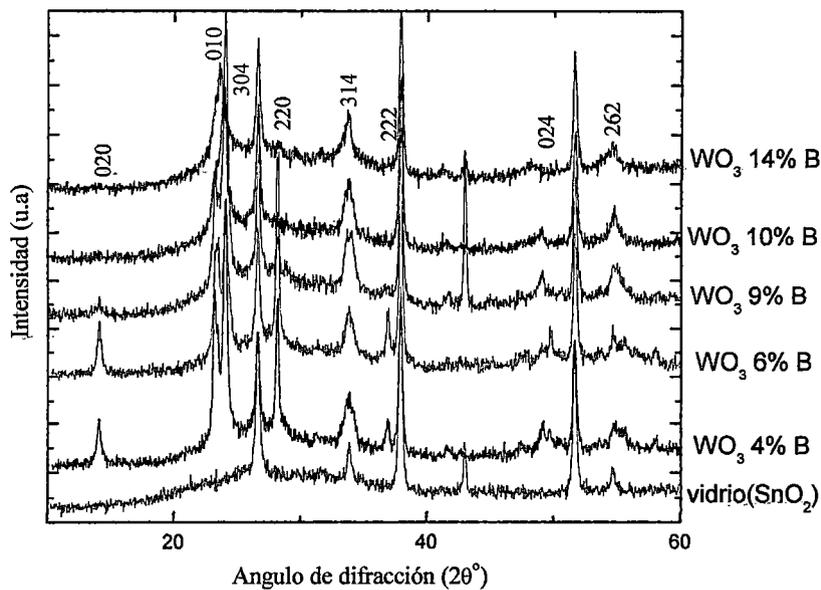
### 3.1 Difracción de rayos X (DRX)

En la Fig 3.1, Se muestra el difractograma de una película de  $WO_3:6\%B$ , fabricadas por la técnica de rociado pirolítico, depositada sobre vidrio con recubrimiento conductor ( $SnO_2:F$ ), tratadas a  $400^\circ C$  durante una hora, sin irradiar.



**Fig 3. 1** Difractograma del vidrio con recubrimiento conductor y de una película de  $WO_3:6\%B$ , sin irradiar. En esta imagen se muestran las fases monoclinica ( $W_{25}O_{73}$ ) y ortorrómbica ( $W O_3 (H_2 O) 0.33$ ), del trióxido de tungsteno y la fase  $SnO_2$  correspondiente al sustrato.

En la Fig 3.1, se ilustra la representación de las dos fases encontradas en la película de  $WO_3:6\%B$ . Los picos cuyos índices de Miller están de color negro, representan la fase ortorrómbica ( $W O_3 (H_2 O) 0.33$ ), los picos con índices de Miller de color rojo representan la fase monoclinica ( $W_{25}O_{73}$ ).



**Fig 3. 2** Difractogramas del vidrio con recubrimiento conductor y de las películas de  $WO_3:B$  dopadas con Boro en el rango de 4% a 14%, sin irradiar. En estas imágenes se muestran las fases monoclinica ( $W_{25}O_{73}$ ) y ortorrómbica ( $WO_3(H_2O)0.33$ ), del trióxido de tungsteno.

En la Fig 3. 2 se muestran los picos de difracción de rayos X del sustrato de vidrio con recubrimiento conductor, y los picos característicos de las películas de  $WO_3$  dopadas con cluster de Boro en el rango de 4% a 14% (porcentaje atómico del boro respecto del tungsteno).

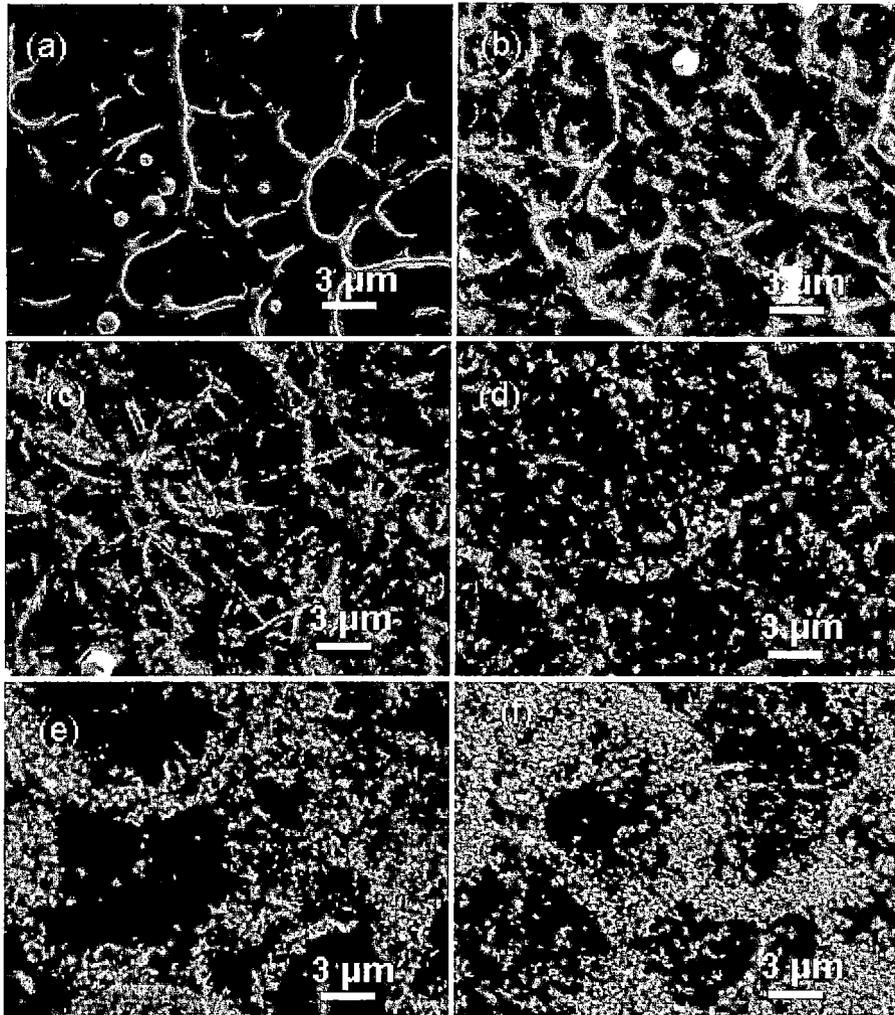
Los difractogramas muestran que las películas poseen una estructura cristalina de trióxido de tungsteno hidratado ( $\text{WO}_3 \cdot (\text{H}_2\text{O})_{0.33}$ , según el archivo con serie número 00-072-0199), en la fase ortorrómbica, y una estructura cristalina de  $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$  en la fase monoclinica (según el archivo con serie número 00-071-0070); mostrando los picos característicos del  $\text{WO}_3$  en el rango de 20 a 55°. Sin embargo para concentraciones de % at de B mayores a 9% solo presenta una fase, correspondiente a  $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$ . Por otro lado la incorporación de cluster de boro en el rango arriba indicado afecta significativamente la estructura cristalina de las películas de  $\text{WO}_3$ . Además por el uso de la ecuación de Scherer para los picos en el rango de 20° a 30° se encontró que el tamaño promedio cristalino de las partículas es de 20 nm. Las películas de  $\text{WO}_3\text{:B}$  en los porcentajes de boro antes mencionados que fueron irradiados, no manifiestan cambios significativos en la estructura cristalina.

### **3.2 Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

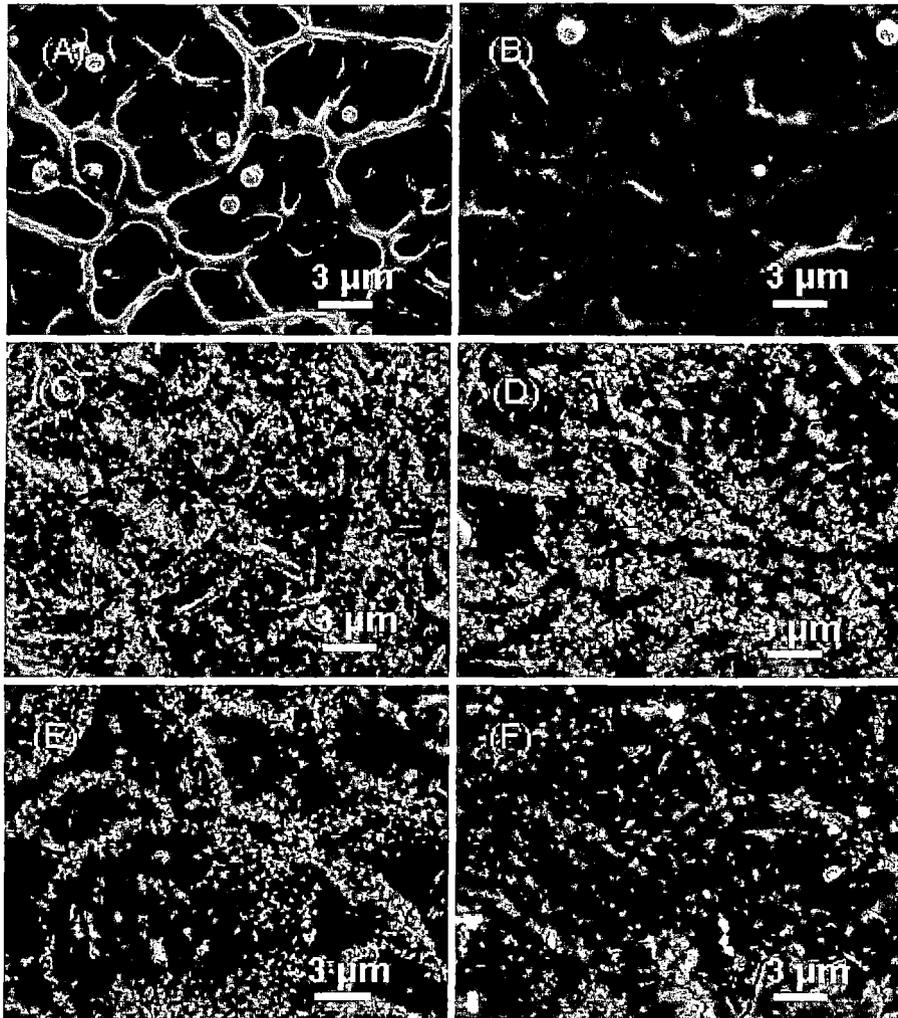
Las micrografías de películas de óxido de tungsteno dopadas al 0; 3; 6; 9; 12 y 14 % B, sin irradiar se muestran en la Fig 3.3 (a), (b), (c), (d), (e) y (f) respectivamente. Las micrografías de películas irradiadas a las mismas concentraciones de boro se muestran en la Fig 3.4 (A), (B), (C), (D), (E) y (F) respectivamente. Las muestras corresponden a películas irradiadas por un periodo de una hora en la columna térmica del reactor a una potencia de 350 kW.

Las películas fabricadas por rociado pirolítico muestran buena adherencia. El estudio morfológico de las películas de  $\text{WO}_3\text{:B}$  se realizó usando un microscopio electrónico de barrido.

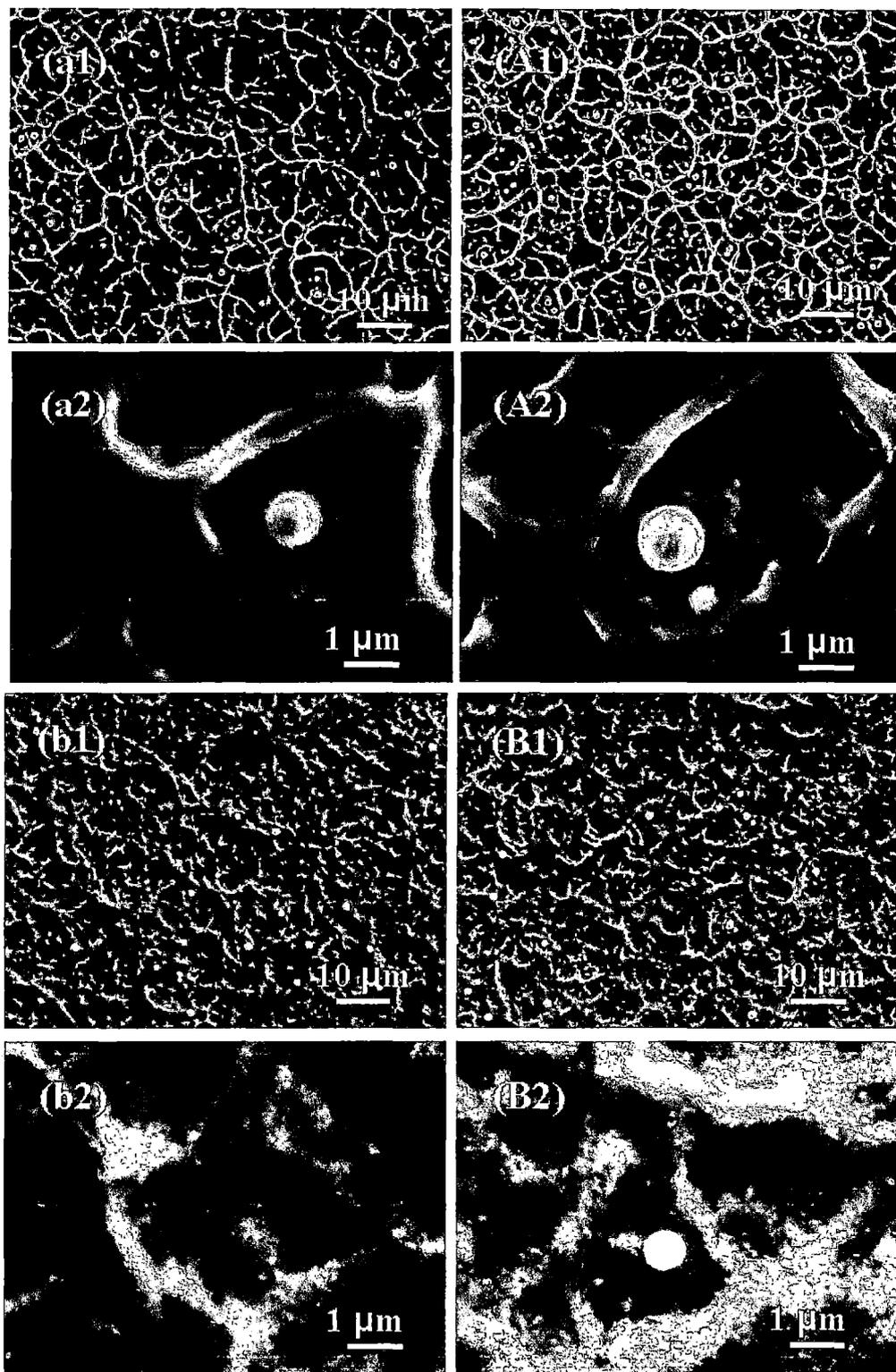
En las micrografías mostradas en la Fig 3.3 y Fig 3.4 se observan la morfología de las películas de  $\text{WO}_3\text{:B}$  sinterizada a 400 °C vistas a una misma amplificación las cuales están compuestas de aglomerados de partículas con un alto grado de coalescencia entre ellas y estas son de una estructura porosa, con tamaños promedio de poros de 0,25  $\mu\text{m}$ , similares al diámetro de partícula.



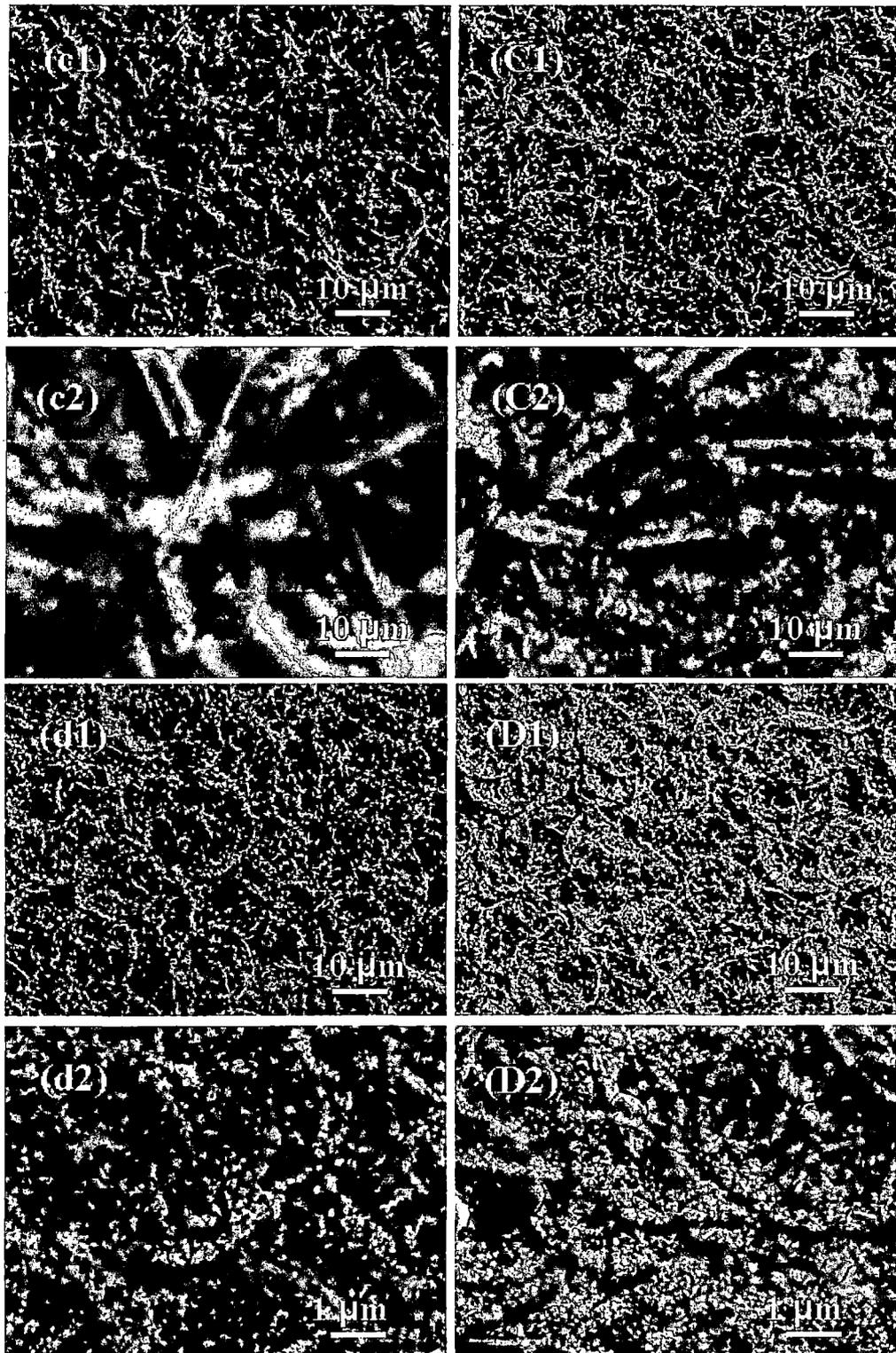
**Fig 3. 3 Micrografías de películas  $WO_3 :B$  sin irradiar obtenidas en un microscopio electrónico de barrido(MEB): a)  $WO_3$ , b)  $WO_3: 3\%B$ , c)  $WO_3: 6\%B$ , d)  $WO_3: 9\%B$ , e)  $WO_3: 12\%B$  f)  $WO_3: 14\%B$ ; para una misma amplificación.**



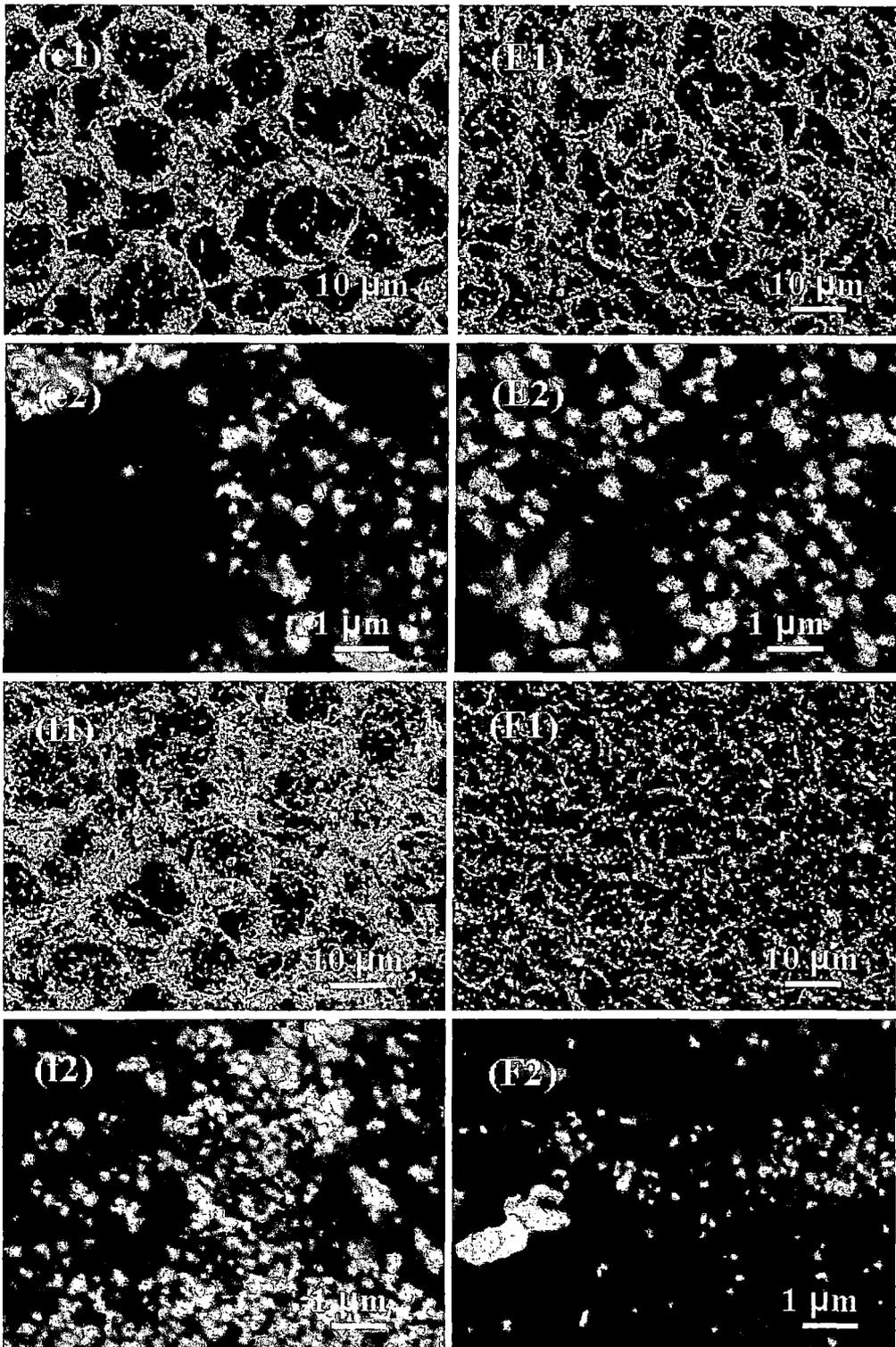
**Fig 3. 4** Micrografías de películas  $WO_3 :B$  irradiadas obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (MEB): A)  $WO_3$ , B)  $WO_3 : 3\%B$ , C)  $WO_3 : 6\%B$ , D)  $WO_3 : 9\%B$ , E)  $WO_3 : 12\%B$  F)  $WO_3 : 14\%B$ ; para una misma ampliación.



**Fig 3. 5** Micrografías de películas  $WO_3 :B$  sin irradiar (columna izquierda) e irradiadas (columna derecha) obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (MEB):  $a_i, A_i$   $WO_3$ ;  $b_i, B_i$   $WO_3 : 3\%B$  ( $i = 1, 2$ ); para dos ampliificaciones.



**Fig 3.6** Micrografías de películas  $WO_3 :B$  sin irradiar (columna izquierda) e irradiadas (columna derecha) obtenidas en un microscopio electrónico de barrido (MEB):  $C_i$ ,  $c_j$   $WO_3 : 6\%B$ ;  $d_i$ ,  $D_j$   $WO_3 : 9\%B$  ( $i = 1, 2$ ); para dos ampliificaciones.



**Fig 3.7** Micrografías de películas  $WO_3$  :B sin irradiar(columna izquierda) e irradiadas(columna derecha) obtenidas en un microscopio electrónico de barrido(MEB):E<sub>i</sub> , e<sub>i</sub>)  $WO_3$ : 12%B ; f<sub>i</sub> F<sub>i</sub>)  $WO_3$ : 14%B (i = 1 , 2); para dos ampliaciones.

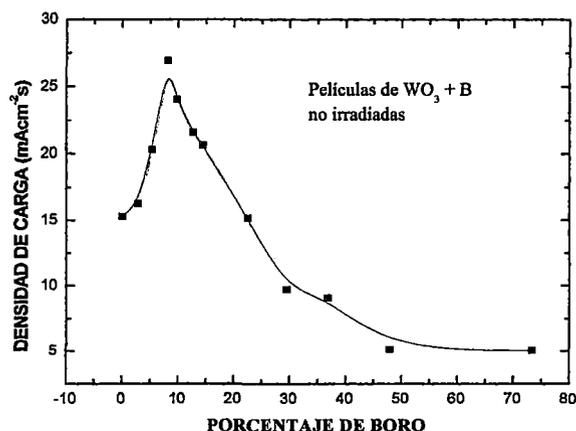
Como consecuencia de la captura neutrónica, las partículas alfa generadas y expulsadas de los centros de captura, modifican la topografía de la película. Las películas muestran una superficie rugosa y porosa con una distribución aleatoria de poros con aglomerados de partículas, como se muestra en la Fig 3.5, Fig 3.6 y Fig 3.7 respectivamente.

El análisis MEB sobre las películas de  $\text{WO}_3$  y  $\text{WO}_3\text{:B}$  sin irradiar e irradiadas, muestran que están formadas por anillos de partículas con una alta densidad de poros para bajas concentraciones de boro (de 0 a 7%B). Estas características morfológicas son ideales para materiales con aplicaciones en microbaterías y materiales usados como sensores de gas. Las películas sin irradiadas e irradiadas para altas concentraciones de boro (de 7 a 14%B) no pierden las características morfológicas de anillos, formándose películas más compactas. En las micrografías también se puede observar los bordes de las gotas, con un diámetro promedio aproximado de 12  $\mu\text{m}$ , ya que el solvente al evaporarse deja la huella del borde de la gota.

### **3.3 Voltametría**

Con la finalidad de determinar la carga almacenada, análisis voltamétrico fueron requeridos.

La Fig 3. 8 muestra la variación de la densidad de carga de las películas de  $\text{WO}_3$  dopadas con boro en el rango de 2.8 % a 73 % sin irradiar. La densidad de carga superficial se obtuvo calculando el área bajo la curva densidad de corriente ( $\text{mA Cm}^{-2}$ ) versus tiempo (s), ciclada durante un minuto.

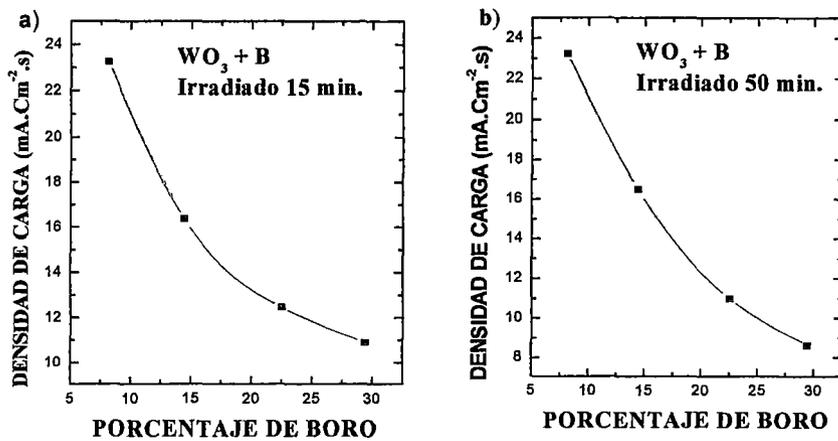


**Fig 3. 8** Diagrama de la densidad de carga respecto de la concentración de B para películas no irradiadas.

Se puede observar que para porcentajes de B en el rango de 0 a 9% se produce un aumento significativo en la densidad de carga, alrededor de 8.1 % la densidad de carga alcanza un máximo de aproximadamente 27 mA/cm<sup>2</sup>s y para concentraciones superiores a 8.1 % la densidad de corriente decrece hasta en un 75 % con el aumento de la concertación de B, alcanzando la densidad de carga valores de saturación de 5 mA/cm<sup>2</sup>s para concentraciones de boro superiores a 50 % como lo muestra la Fig 3. 8.

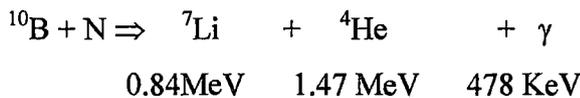
Consecuentemente bajas concentraciones de B fortalece la intercalación y de intercalación de los iones H<sup>+</sup> ó Li<sup>+</sup> en las películas. Sin embargo para valores aproximadamente mayores al 18% B, se debilita el intercambio de carga en la interfase Electrodo de Trabajo (película: WO<sub>3</sub>:B)- Electrolito (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,05N).

Después de irradiar las películas la densidad de carga tienden a disminuir con el aumento de la concentración de B, con un comportamiento similar a la encontrada en las películas sin irradiar para altas concentraciones de B, tal como se puede apreciar en la Fig 3. 9 a y b.



**Fig 3. 9 Variación de la densidad de carga para películas irradiadas, (a) 15 minutos, (b) 50 minutos.**

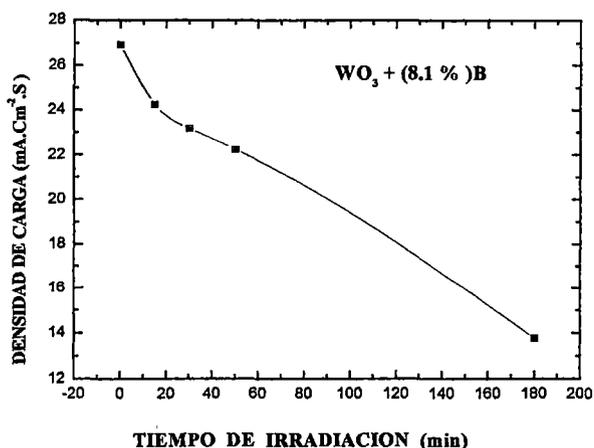
Al irradiar con neutrones térmicos una película de WO<sub>3</sub>:B se produce la reacción nuclear de captura neutrónica siguiente,



Con alcances de 4.1 μm y 7.7 μm para las partículas de <sup>7</sup>Li y <sup>4</sup>He respectivamente. Por lo tanto, la acción destructiva de la reacción de captura ocurre principalmente en aquellos puntos de la película que han acumulado boro. Las zonas con bajas concentraciones de boro no deben sufrir daño significativo. Evidentemente a mayor concentración de boro se estima un incremento en las reacciones de captura neutrónica en la película, dañando en mayor proporción a las redes estructurales de la misma.

Un parámetro importante a tomar en cuenta es el tiempo de irradiación de las películas. Si irradiamos una película por algunos minutos la probabilidad que no exista captura neutrónica del boro es grande, o dicho de otra manera ocurrirá captura neutrónica en proporciones pequeñas que no se notarán mayores cambios en la película. Sin embargo, si la irradiación se realiza por tiempos prolongados (de uno a tres horas) existe la

probabilidad de aumentar las reacciones de captura neutrónica, llegando inclusive a reaccionar con la cantidad total de boro disponible en la película.



**Fig 3. 10** Variación de la densidad de carga de películas al aumentar el tiempo de irradiación.

La Fig 3. 10 nos da una idea del comportamiento voltamétrico de las películas al aumenar el tiempo de irradiación de las mismas, se puede apreciar que al aumentar el tiempo de irradiación se produce una disminución en la densidad de carga de las películas.

### 3.4 Evaluación como sensor

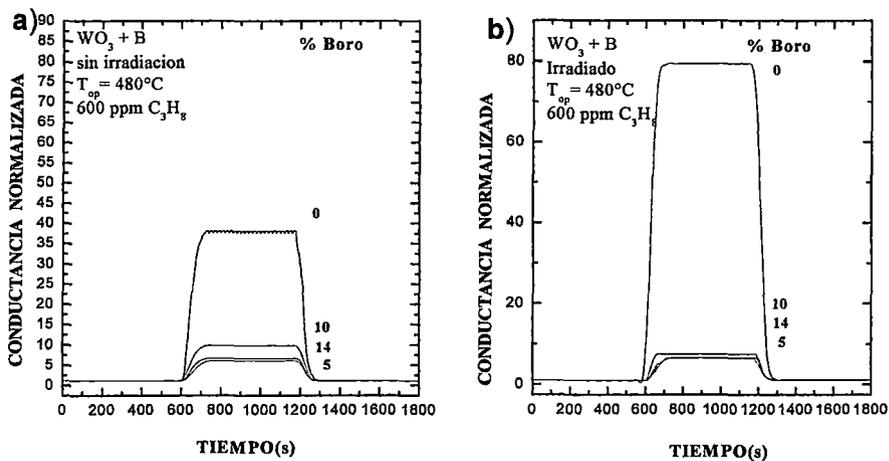
Las películas de WO<sub>3</sub>:B fueron evaluadas como sensores de gas bajo atmósferas controladas de gas propano, para ello las películas sensitivas fueron fabricados sobre substratos de alúmina tal como se ha descrito en el capítulo II.

La conductancia normalizada para películas de WO<sub>3</sub>:B se define de la siguiente manera  $G_{\text{aire}}/G(t)$  donde  $G_{\text{aire}}$  es la conductancia en aire y  $G(t)$  es la conductancia en el tiempo  $t$ .

La Fig 3.11 (a) muestra la conductancia normalizada en función del tiempo, de películas de WO<sub>3</sub>: B dopadas en el rango de concentración de boro de 0% a 14% sin irradiar, con un tratamiento térmico a 400 °C y con una temperatura de operación de 480 °C bajo una concentración de 600 ppm de gas propano. Se observa que la conductancia disminuye cuando se aumenta sistemáticamente la concentración de boro. Sin embargo las películas de WO<sub>3</sub> puro alcanzan valores máximos de conductancia de hasta 37

aproximadamente, que es cuatro veces más grande que la conductancia para las películas dopadas con boro al 10 %. La reducida conductancia normalizada puede ser explicada por la posible ocupación de los centros de adsorción de la película debido al dopaje con boro.

La Fig. 3.11 (b) muestra la conductancia normalizada en función del tiempo para películas irradiadas con neutrones térmicos por un periodo de una hora. El proceso de sensado se realizó en las mismas condiciones que para el caso de la Fig. 3. 11 (a). En este caso se puede observar que el  $WO_3$  puro es ocho veces mayor que el de las películas dopadas con boro.

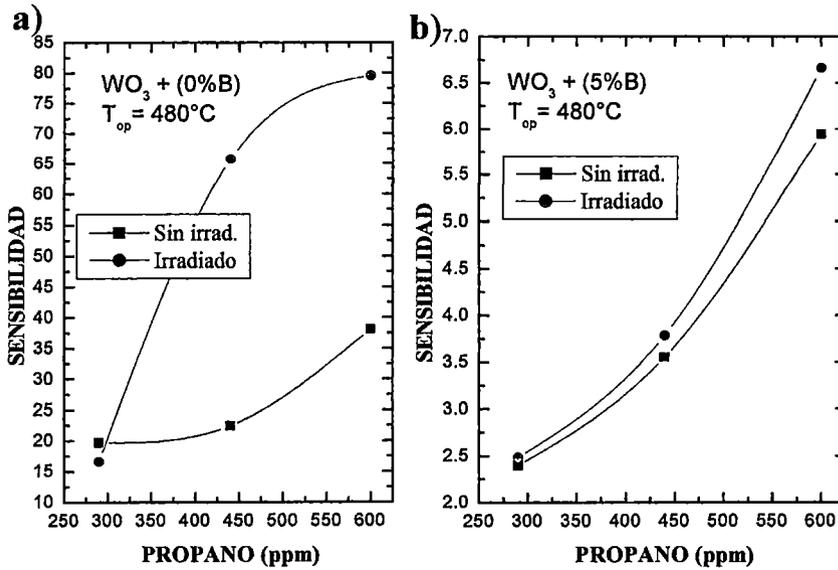


**Fig 3. 11 Diagrama de la conductancia normalizada vs tiempo para diferentes concentraciones de boro. a) Películas sin irradiar, b) Películas irradiadas.**

Además se puede notar que la película  $WO_3$  irradiado tiene el doble de conductancia que la película  $WO_3$  sin irradiar. Aparentemente los neutrones al impactar sobre la superficie de la película liberan los centros de absorción de estas, por lo que esto produciría un aumento en la conductancia.

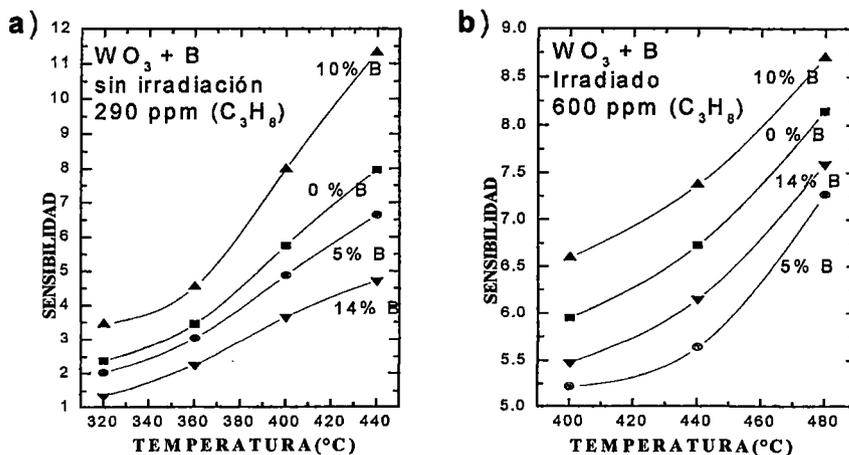
La Fig 3.12 Muestra la sensibilidad definida como el cociente  $G_{aire}/G_{propano}$ , donde  $G_{propano}$  es la conductancia después de 10 min de ingresado el gas propano a la cámara, en función de la concentración del gas propano en el rango de 270 ppm y 600 ppm de una película de  $WO_3$  con un tratamiento térmico a 400 °C para una temperatura de operación de 480°C. Las películas de  $WO_3$  puras sin irradiar e irradiadas alcanzan valores de sensibilidad de 35 y 78 respectivamente a una concentración de 600 ppm de propano, aumentando su sensibilidad conforme se aumenta la concentración de propano. Como se muestra en la Fig 3.12(a):

Películas de  $WO_3$  sin irradiar e irradiadas. Fig 3.12 (b): Películas de  $WO_3:5\%B$ , en este caso la sensibilidad de las películas dopadas disminuye drásticamente en casi un 80 % y 90% respectivamente comparado con la sensibilidad de las películas de  $WO_3$  puras, a una concentración de 600 ppm de propano. De manera similar a las películas de  $WO_3$  puras la sensibilidad aumenta conforme se aumenta la concentración de propano.



**Fig 3.12 Gráficos de sensibilidad vs concentración de propano para películas irradiadas y sin irradiar, a)  $WO_3$  puro, b)  $WO_3 : 5\%B$ .**

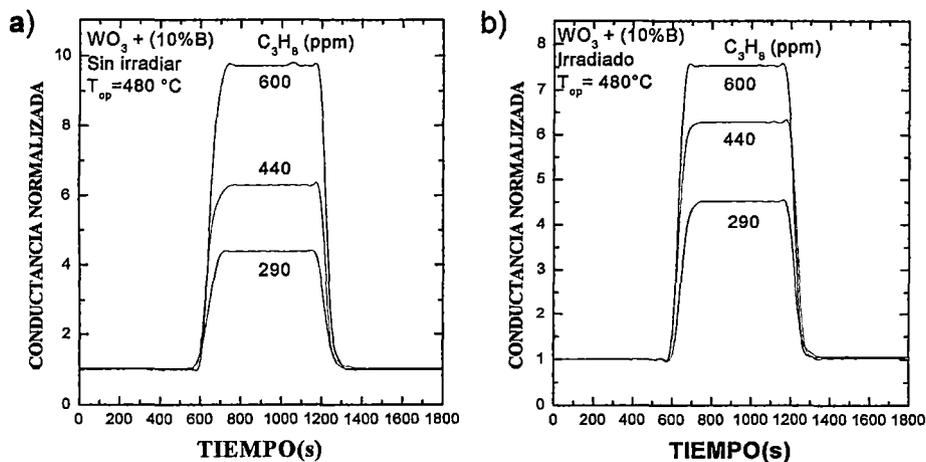
Por lo tanto el boro no mejora la característica de sensibilidad de las películas de  $WO_3:B$  sino por el contrario reduce su potencial de sentido al gas propano.



**Fig 3. 13 Gráficos de sensibilidad vs temperatura de operación para diferentes concentraciones de boro, a) Películas sin irradiar, b) Películas irradiadas.**

La Fig 3. 13 (a) muestra la sensibilidad en función de la temperatura de operación de películas de WO<sub>3</sub>:B sin irradiar en el rango de dopantes de 0 a 14%, observándose que las películas no manifiestan sensibilidad al gas propano para temperaturas de operación menores a 300 °C. A partir de 320 °C las películas comienzan a manifestar características sensoras, con reducidos valores de sensibilidad de alrededor de 2 a 4 conforme se incrementa la concentración de boro. El incremento de la temperatura de operación se manifiesta en un aumento pequeño de la sensibilidad, donde similares características de sensibilidad son encontradas en las películas de WO<sub>3</sub>:B irradiadas (Fig 3. 13 (b)). Además las películas de WO<sub>3</sub>:B dopadas al 10% manifiesta la mejor sensibilidad al gas propano para el rango de concentración de boro antes mencionado.

Para evaluar la película dopada de mejor sensibilidad, películas de WO<sub>3</sub>:B al 10% en boro sin irradiar e irradiadas fueron usadas. Gráficos de conductancia normalizada en función del tiempo con ciclos de 10 min de exposición de gas propano para concentraciones de 290, 440 y 600 ppm de propano a una temperatura de operación de 480 °C son mostradas en la Fig 3. 14.



**Fig 3. 14 Gráficos de conductancia normalizada vs tiempo. a) Películas sin irradiar, b) películas irradiadas.**

Los resultados revelan que valores de máxima conductancia normalizada son similares bajo la misma concentración en las películas sin irradiar e irradiadas con valores de tiempo de respuesta y tiempos de recuperación de 40 s y 30 s respectivamente.

## CONCLUSIONES

En el presente trabajo de tesis se estudió la estructura cristalina, morfología, propiedades como material catódico potencial para microbaterías a través de la actividad voltamétrica y las propiedades como material sensor de gas de películas basadas en  $\text{WO}_3$  y  $\text{WO}_3\text{:B}$  sin irradiar e irradiadas. Películas basadas en  $\text{WO}_3$  y  $\text{WO}_3\text{:B}$  fueron obtenidas a través de una solución precursora de ácido tungstíco por el método de spray pirólisis sobre sustratos de vidrio con recubrimiento conductor y sobre alúmina. Este estudio tiene las siguientes conclusiones:

Las películas fabricadas de  $\text{WO}_3$  y  $\text{WO}_3\text{:B}$  (tratamiento térmico a una temperatura de 400 °C) tienen una estructura cristalina de trióxido de tungsteno hidratado ( $\text{WO}_3(\text{H}_2\text{O})_{0.33}$ ), en la fase ortorrómbica y una estructura cristalina de  $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$  en la fase monoclinica para concentraciones de % at. de B menores que 9%. Para mayores concentraciones solo tienen la fase  $\text{W}_{25}\text{O}_{73}$ . La cantidad de B adicionada a la solución precursora influye en la estructura de la película obtenida. Cuando las películas están dopadas en el rango de 4% a 9% at. B tienen dos fases y para mayores concentraciones solamente una fase.

El análisis MEB sobre las películas de  $\text{WO}_3$  y  $\text{WO}_3\text{:B}$  sin irradiar e irradiadas, muestran que están formadas por anillos de partículas con una alta densidad de poros para bajas concentraciones de boro (de 0 a 7%B). Estas características morfológicas son ideales para materiales con aplicaciones en microbaterías y materiales usados como sensores de gas. Las películas sin irradiadas e irradiadas para altas concentraciones de boro (de 7 a 14%B) no pierden las características morfológicas de anillos, formándose películas más compactas.

El análisis voltamétrico sobre las películas de  $\text{WO}_3\text{:B}$  sin irradiar dopadas en el rango de 0 a 73 %B, muestran que para un dopaje entre 8 %B al 10 %B, se obtiene un incremento en la densidad de carga superficial de las películas entre 50% al 70% respecto de las películas de  $\text{WO}_3$  puras. Estas características de mayor densidad de carga son ideales para materiales con aplicaciones en microbaterías.

Las películas de  $\text{WO}_3$  y  $\text{WO}_3\text{:B}$  muestran una insipiente sensibilidad para la detección de gas propano a  $320\text{ }^\circ\text{C}$  de temperatura de trabajo.

Las películas de  $\text{WO}_3$  sin irradiar exhiben una sensibilidad de hasta 38, sin embargo las irradiadas duplican su sensibilidad respecto de las películas sin irradiar. Además las películas de  $\text{WO}_3\text{:B}$  irradiadas ven afectada fuertemente su sensibilidad decayendo hasta en un 20% respecto de las películas sin irradiadas.

Las películas de  $\text{WO}_3\text{:B}$  dopadas en el rango de 0% a 14% que mejor sensibilidad mostraron al gas propano fueron las dopadas al 10%, fueron capaces de sensar hasta 600 ppm de propano a una temperatura de operación de  $480\text{ }^\circ\text{C}$ . Los tiempos de respuestas y tiempos de recuperación son muy cortos de algunos segundos. Esto debido a las altas temperaturas de operación.

## BIBLIOGRAFÍA

1. Cox P. A., *Transition Metal Oxide*, Oxford University Press, New York, 1992
2. Di Ventra, M., and Evoy, S., *Introduction Nanoscale Science and Technology*, Kluwer academic publisher, New York, (2004).
3. Göpel, W., Hesse, J., and Zemel, J., *Sensors*, volume 2, VCH, Weinheim, Germany, (1991).
4. Granqvist, C. G., *Handbook of Inorganic Electrochromic Materials*, Elsevier, Amsterdam, (1995).
5. Sweet, W., *J. Neuro-Oncology* 33 (1997) 19.
6. Madou, M. J., and Morrison, S.R., *Chemical Sensing with Solid State Device*, Academic Press, San Diego, (1989)
7. [www.cnea.gov.ar](http://www.cnea.gov.ar)
8. Saljie, E., *Acta Crystallogr. B* 33 (1977) 574.
9. Woodward, P., Sleight, A., and Vogt, T., *J. Phys. Chem. Solids* 56 (1995) 1305-1315
10. Bullet ,D. W., *J. Phys C* 16 (1983) 2197.
11. Hirose, T, Kawano, I., and Niino, M., *J. Phys. Soc. Japan.* 33 (1972) 272.
12. Ashcroft, N., and Mermin, N., *Solid State Physics*, Saunders College, Philadelphia, (1976)
13. Smith D., Vetelino J., Falconer R. and Wittman E., *Sensors and Actuators B* 13 (1993) 264-268.
14. Martín, G., and Bellon, P., *Solid State Phys.*, 50 (1997) 189.
15. Garner F., Packen N., Kumar A., *J. Nucl. Mater.* (1979) 85.
16. Odette G., Doiron D., *Nucl. Technol.* 29 (1976) 346.
17. Herstedt M., Ph.D. Thesis Uppsala 2003.
18. Birke, P., and Weppner, W. *Electrochimica Acta* 42 (1997) 3375.
19. Hart, R., White, H., Dunn, B., and Rolisson, D., *Electrochemistry communications* 5 (2003) 120.
20. Tarascon, J., and Armand, M., *Nature*, 414 (2001) 359.

21. Kofstad P., *Non-stoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides*, Wiley-Interscience, New York (1972).
22. Morrison S. R., *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum, New York, U.S.A., (1978).
23. Lantto, V., in *Gas sensor*, Sberveglieri, G. (ed.), Kluwer, Dordrecht, The Netherlands, (1992).
24. M.Sze, S., *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-Interscience, New York (1969)
25. Weisz, P., J. Chem. Phys. 21 (1953) 1531.
26. [www.propano.com](http://www.propano.com)
27. Comina ,G. Tesis de Lic., Universidad Nacional de Ingeniería (2003).
28. Cullity, B. D., *Elements of X-ray Diffraction*, Addison Wesley, Reading, (1959).
29. Luyo, C., Monografía Lic., Universidad Nacional de Ingeniería (2003)