

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA

**FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE FÍSICA**



**INFORME DE SUFICIENCIA PARA OPTAR EL
TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA**

**“INFLUENCIA DEL Co EN LAS PROPIEDADES COMO
SENSOR DE GAS DE PELÍCULAS DELGADAS DE NiO ”**

PRESENTADO POR:

AMÉRICO CRESCENCIO LEÓN MÁRQUEZ
LIMA. PERÚ 2006

RESUMEN

En el presente trabajo de investigación se evalúa la influencia de la incorporación de Cobalto en las películas delgadas de NiO obtenidas por rociado pirolítico. La solución precursora es una mezcla de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ en una razón en peso $w_{\text{Ni}}/w_{\text{Co}} = 9/1$. La película delgada presenta muy buena adherencia sobre sustratos de alumina. Las películas obtenidas fueron caracterizadas por difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido. Encontrándose una estructura cúbica para el NiO y una sub estructura de óxido de cobalto denotada como Co_3O_4 . Las películas fabricadas fueron sinterizadas a 360 °C y 600 °C con el objetivo de estabilizar las propiedades estructurales y eléctricas, así como ver la influencia de la temperatura de sinterización sobre las propiedades como sensor de gas. El análisis de microscopía electrónica de barrido reveló que las películas de NiO:Co poseen una superficie rugosa con aglomerados de partículas ideal para sensor de gas. Las características como sensor de gas muestran que la incorporación de Cobalto en las películas de NiO mejora la sensibilidad a propano, siendo capaz de detectar hasta 1 ppm de propano a una temperatura de operación de 320 °C. Sin embargo la adición de Cobalto trae como consecuencia que el sensor no responda a propano para una temperatura de operación menores de 280 °C.

AGRADECIMIENTOS

Al. Dr. Orlando Pereyra Jefe de la Escuela Profesional de Física, al Dr. Walter Estrada, al Dr. José Solís y al Lic. Luis Reyes, por el apoyo incondicional que me brindaron para culminar este trabajo.

A mis padres Crescencio y Teófila por inculcar en mí el deseo de superación

A mi esposa Elena por su apoyo incondicional en todo momento

A mis hijos Américo Alberto y Jefferson Augusto por ser el motor que impulsa mi camino

INDICE

RESUMEN.....	2
AGRADECIMIENTOS	3
INDICE	4
OBJETIVOS	5
INTRODUCCIÓN.....	6
1.1 Aspectos Generales de las películas basado en NiO y Co ₃ O ₄	11
1.1.1 Propiedades físicas del NiO y Co ₃ O ₄	11
1.1.2 Estructura cristalina del NiO y Co ₃ O ₄	12
1.1.3 Propiedades electrónicas del NiO/Co ₃ O ₄	13
1.2 Sensor de gas de estado sólido	14
1.2.1 Conductividad eléctrica del sólido.....	14
1.2.2 Adsorción física y Adsorción química.....	16
1.2.3 Interacción de un Óxido semiconductor con gases.....	16
1.2.3.1 Interacción de oxígeno (O ₂) con un óxido semiconductor.....	17
1.2.3.2 Optimización de las capas sensitivas en sensores de gas.....	21
1.2.3.3 Implantación de cluster metálicos sobre una capa sensitiva.....	22
1.2.3.4 Control del borde de grano.....	24
1.2.3.5 Películas compactas y películas porosas.....	26
1.3. Propano (C ₃ H ₈).....	27
2.1 Preparación del material	29
2.2 Fabricación del sensor.....	30
2.2.1 Rociado pirolítico.....	30
2.2.2 Substrato para sensores de gas.....	32
2.3 Difracción de Rayos x.....	33
2.4 Microscopia electrónica de barrido	34
2.5 Sistema de evaluación de sensores.....	36
2.5.1 Mezclador de gases.....	36
2.5.2 Medidas de conductancia.....	37
3.1 Difracción de rayos-X.....	40
3.2 Microscopia electrónica de barrido.....	41
3.4 Evaluación como sensor de gas.....	42
CONCLUSIONES.....	50
REFERENCIAS	51

OBJETIVOS

1. Fabricar películas de óxido de níquel (NiO):Cobalto a partir de una solución precursora de $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ por la técnica de rociado pirolítico
2. Caracterizar estructural y morfológicamente las películas delgadas de NiO:Co
3. Evaluar las películas de NiO:Co como sensor de gas.

INTRODUCCIÓN

Los sensores de gas consisten básicamente de un material sensible a ciertas moléculas o gases y un sistema para la transferencia de la señal eléctrica. La detección del gas está basada en la variación de una propiedad física (eléctrica, óptica, magnética, etc.) del material sensitivo debido a la presencia de un determinado gas en la atmósfera que lo rodea, la cual es transformada en una señal por el transductor [1]. En la Figura 1. 1 se observan los diferentes tipos de sensores de gas. Los sensores ópticos se basan en que las variaciones en la composición del medio ambiente cambian las propiedades ópticas del sensor, es decir cambios por ejemplo en el índice de refracción, coeficiente de absorción los cuales son medidos por interferómetros, guías de onda ópticas, fibras ópticas, etc.

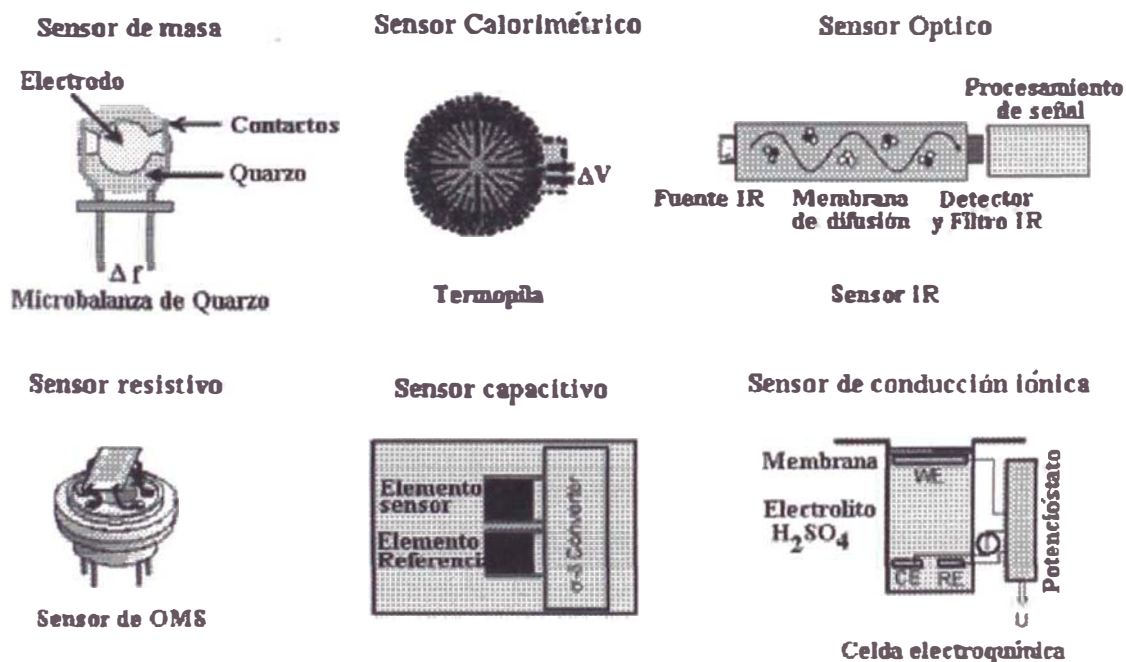


Figura 1. 1 Diferentes tipos de sensores de gas [1].

Los sensores capacitivos se basan en que las variaciones en la composición del medio ambiente modifican la capacitancia del material sensible, estos sensores son comúnmente operados con voltajes AC de bajas frecuencias y son ideales para monitorear compuestos con una constante dieléctrica como el agua [2]. En el caso de sensores sensitivos a cambios

de masa como las micro-balanzas de cuarzo o sensores de ondas acústicas superficiales, donde la composición de la atmósfera gaseosa afecta la masa y su frecuencias de oscilación. Los sensores calorimétricos se basan en los cambios de temperatura propios a una reacción química exotérmica o endotérmica, o donde hay una diferencia de temperatura entre el transductor y la atmósfera circundante. Los sensores electroquímicos basan su sensado en medida de la concentración y actividad de iones y especies neutras en soluciones líquidas, sólidas o gaseosas. Los sensores resistivos se basan en materiales como óxidos metálicos, polímeros conductores, y conductores iónicos. En estos sensores la variación en la composición del medio ambiente modifica la resistencia eléctrica del material, la cual se mide en un sistema de 2 o 4 puntas (los principios de sensado son ilustrados en la Figura 1. 2).

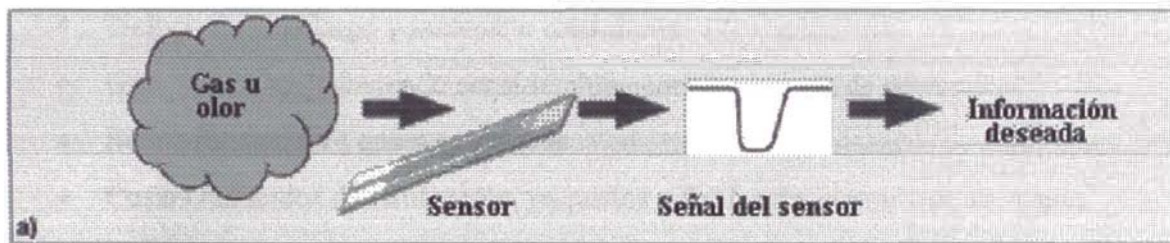


Figura 1. 2 Principio de Sensado: Un cambio en la atmósfera gaseosa produce cambios en las propiedades físicas características del sensor. La señal obtenida del sensor puede ser usada para obtener la información deseada. [3]

Los sensores de gas resistivos son usados para detectar gases tóxicos, explosivos y para la discriminación de olores o generalmente para monitorear cambios en la composición del medio ambiente. Debido al bajo costo y facilidad de uso, los sensores de gas cubren un amplio rango de aplicaciones que van desde el análisis de grandes volúmenes (control de ventilación de autos) a volúmenes pequeños (frecuentemente usados en narices electrónicas) [1,2].

Los sensores de gas de estado sólido no son la única manera de detección de gases o análisis general de mezcla de gases. La composición de una mezcla de gases puede ser medida meticulosamente por herramientas de análisis químico tales como cromatografía de gases, espectrómetro de masas, espectroscopia infrarroja o por una combinación de estas, todas estas herramientas son muy caras y algunos no son fáciles de operar. Ante estos inconvenientes los sensores de gases o dispositivos basados en sensores de gases proveen una buena alternativa en muchos casos.

Entre la gran variedad de los materiales usados en sensores de gas, los óxidos metálicos semiconductores (OMS) son de gran importancia (SnO_2 , ZnO , TiO_2 , WO_3 , etc). Un factor importante es que ellos operan a temperatura superior a la temperatura ambiente y por lo tanto no dependen de esta, así como también no son fáciles de contaminar. Sin embargo, la potencia consumida por estos sensores tiende a ser reducida al máximo, para que estos puedan operar con baterías estándares y así se pueden desarrollar aplicaciones que operan con baterías. Los cambios de resistencia de los materiales sensitivos son típicamente medidos con sistemas de 2, 3, o 4 electrodos. Un sensor típico de gas semiconductor consiste de un sustrato provisto de un calentador y un par de electrodos para registrar los cambios de conductancia de una capa sensitiva depositada sobre los electrodos de medida como se muestra en la Figura 1. 1. Algunas ventajas de estos sensores de gas son:

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

También tiene desventajas, tales como:

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

Existe una gran necesidad por vencer estas limitaciones y actualmente se realizan muchos trabajos de investigación que ayuden a mejorar estas limitaciones. Algunos tópicos son explorados en la presente monografía. La pobre selectividad puede ser solucionada en parte por [4]

- Arreglos de sensores,
- Por la incorporación de materiales apropiados
- Desarrollo en los métodos de fabricación
- y/o por una cuidadosa elección de la temperatura de trabajo.

Sin embargo, hay solamente un número reducido de compañías que venden sensores de gas semiconductores individuales. Estos dispositivos también pueden incluir unidades de toma de muestra, unidades de evaluación, etc. Algunos de los sensores comerciales son mencionados a continuación.

Los primeros sensores de gas semiconductores fueron desarrollados por Seiyama en 1962 [5,6], seguidamente N. Taguchi [7] patentó diferentes configuraciones de estos dispositivos sensores. Estos sensores pueden ser montados en sockets estándares y en la actualidad los sensores son empaquetados con filtros. La compañía Figaro distribuye estos sensores de películas gruesas pero ahora sobre sustratos planos, los cuales fueron descritos al comienzo. Basados en la tecnología de los sensores Figaro las compañías FIS (Japón) y Capteur ahora llamada City Technology (Inglaterra) producen sensores de películas gruesas con diseños planares. En la Tabla 1.1 se da una lista de las compañías que fabrican y comercializan estos sensores de gas.

Tabla 1.1: Compañías que venden sensores de gas semiconductor [8].

America Sensor Inc. SNIFF	America Sensor Inc. SNIFF, Toronto, Canada
Capteur	Capteur, Abington, United Kingdom
Figaro	Figaro Engineering Inc. Mino, Osaka, Japan
IL Metronic	IL Metronic Sensortechnik GmbH, Illmenau, Germany
Microsens SA	Microsens, Neuchâtel, Switzerland
MiCS	MicroChemical Systems SA, Corcelles, Switzerland
Remoto	Nemoto & CO., Ltd, Suginami-ku, Tokio, Japan
Pewatron	Pewatron, Wallisellen/ZH, Switzerland
Siemens Matsushita	Siemens AG, München, Germany
UST	Umwelt Sensor Technik, Geraberg, Germany

Compañías tales como Bosch y Siemens desarrollan sensores de gas principalmente para automóviles y usan como material sensitivo el TiO_2 . Motorola y Microsens fabrican sensores de gas micro maquinados usando la técnica de “sputtering” para la fabricación de la capa sensitiva. Hace dos años atrás ellos cerraron la compañía de sensores para asociarse con la empresa MicroChemical Systems. En la Fig 1. 3 muestra esquemáticamente un sensor micro maquinado fabricado por Motorola y los sensores de gas Figaro[9].

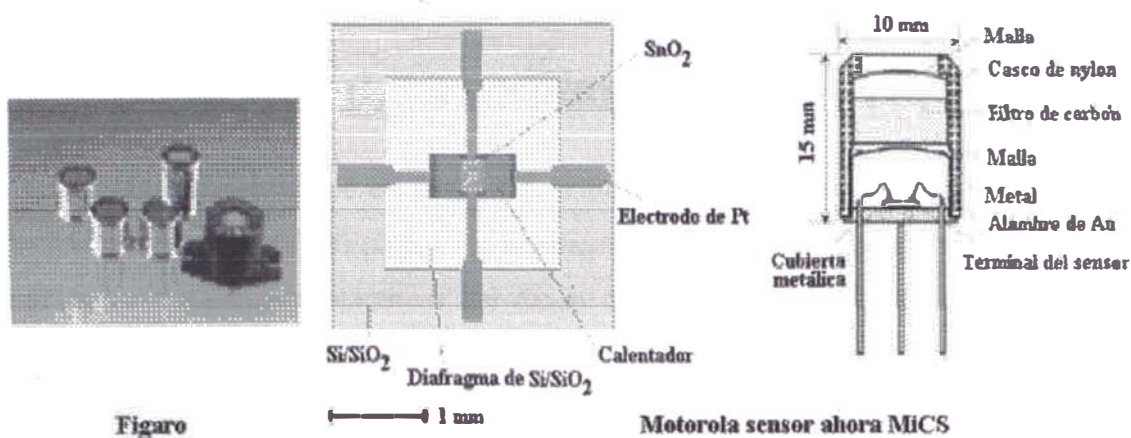


Fig 1. 3 La imagen de la izquierda muestra sensores Figaro encapsulados. La imagen central muestra un sensor micromaquinado distribuido por Motorola. La imagen de la derecha muestra el empaquetamiento de sensor micro maquinado [9, 10].

Sobre la mano derecha de la Fig 1. 3, se muestra al sensor micro maquinado encapsulado con sus respectivos filtros. Los sensores son pegados al socket y los contactos eléctricos son enlazados con los pines. Una malla es montada debajo del filtro de carbón para prevenir la contaminación de la capa sensitiva. Sobre la mano izquierda de la Fig 1. 3 se observa una fotografía de los sensores Figaro [10].

Los sensores mencionados en los párrafos anteriores están basados en una capa sensitiva de óxido semiconductor tipo-n. Existen muy pocos trabajos relacionados con óxidos semiconductores tipo-p usados como sensor de gas, en particular el óxido de Níquel, óxido de Cobalto o la mezcla de ellos. Esto alienta el desarrollo del presente trabajo de investigación en estudiar nuevos materiales para sensores de gas basados en películas delgadas de óxido de Níquel-Cobalto (NiO:Co) para la detección de propano.

Capítulo I

1. Conceptos teóricos

1.1 Aspectos Generales de las películas delgadas basadas en NiO y Co₃O₄

Este capítulo consiste de tres partes. En la primera parte, un corto párrafo es dedicado a las propiedades cristalinas y eléctricas del óxido de Níquel (NiO) y del óxido de Cobalto (Co₃O₄), que apuntan a entender estos materiales para ser usados como material sensible en los sensores de gas semiconductor. La segunda parte contiene la interacción de gases con la superficie de un óxido semiconductor tal como el NiO. La adsorción de oxígeno sobre la superficie del óxido son discutidas. Así como algunas razones de cómo mejorar las características de sensado. Finalmente se mencionan las principales características del gas propano como gas a evaluar.

1.1.1 Propiedades físicas del NiO y Co₃O₄

El NiO y el Co₃O₄ tienen propiedades únicas y específicas propias a su estabilidad química, las cuales hacen que estos materiales sean utilizados en muchas aplicaciones, por ejemplo: Películas delgadas policristalinas de NiO son bien conocidas como electrodos y usadas en dispositivos opto electrónicos [11]. También son usadas como recubrimiento transparente anti-estático y en otras aplicaciones donde la transparencia es requerida. Además NiO es un material electrocrómico con coloración anódica [12] y son bien estudiadas para aplicaciones en ventanas inteligentes, supercapacitores electroquímicos [13] y sensores químicos funcionales [14].

Co₃O₄ es un material anódico usado en baterías recargables de Li [5] y es un efectivo material catalítico en la reducción de SO₂ por CO [16]. Co₃O₄ también es útil en la reducción de NO por metano [17] y en la oxidación de amonio [18]. Estas propiedades hacen que este material sea muy usado en protección del medio ambiente y en ingeniería química.

1.1.2 Estructura cristalina del NiO y Co₃O₄

El NiO es un cristal polar anisotrópico, y posee una estructura cristalina cúbica tipo NaCl con una red de Bravais FCC y con un grupo espacial $O_h^5 [Fm3m]$. La celda unidad contiene 8 átomos, 4 átomo de Ni y cuatro átomos de oxígeno [19]. Cada átomo de Ni esta localizado en el centro de dos átomos de oxígeno y estos últimos en las esquinas de la celda como se muestra en la Figura 1. 4.

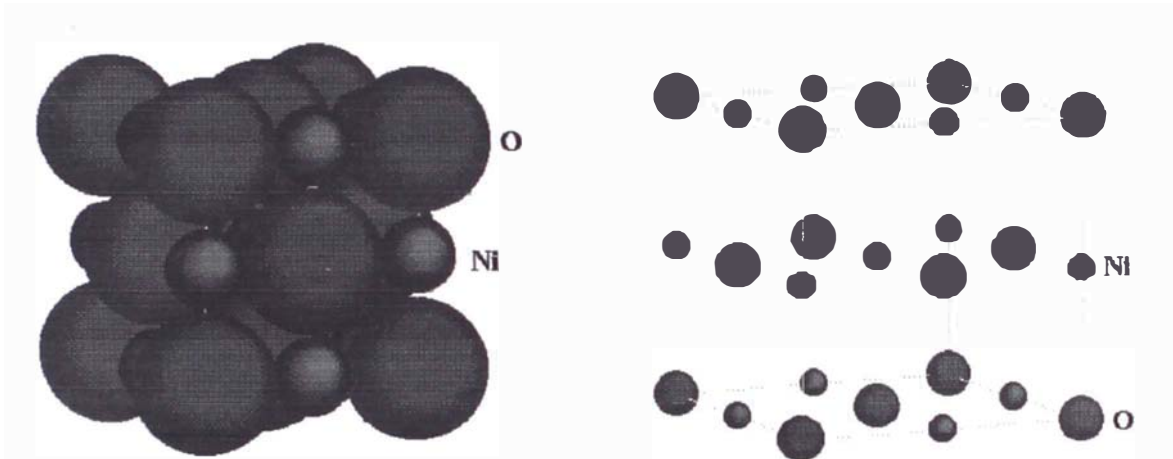


Figura 1. 4 Celda unitaria de NiO con cuatro átomos de Oxígeno y cuatro átomos Ni. La estructura cristalina cúbica con red de Bravais FCC [20].

donde las posiciones de los átomos de Ni y O son:

Ni : 0, 0, 0,

O : 0.5, 0.5, 0.5,

Y el parámetro de la red es $a = 4.1769 \text{ \AA}$.

El Co₃O₄ posee también una estructura cristalina cúbica con una red de Bravais FCC y con un grupo espacial $Fd3m$ donde las posiciones de los átomos de Co y O son:

(ver Figura 1. 5):

Co : 1/2 1/2 1/2

Co : 1/8 1/8 1/8

O : 0.26 0.26 0.26

Y el parámetro de la red es $a = 8.0769 \text{ \AA}$.

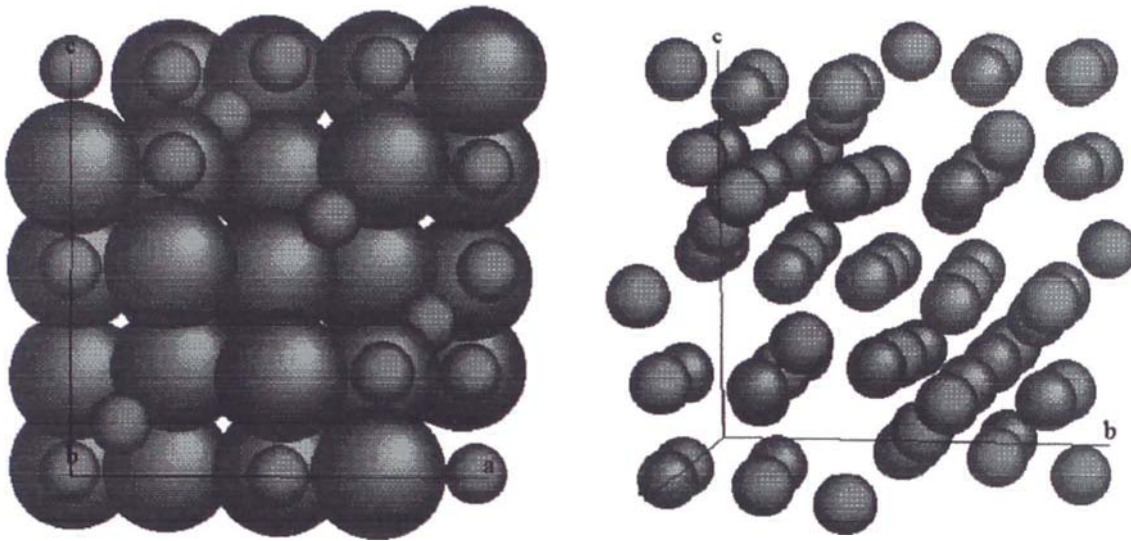


Figura 1.5 Estructura cristalina de Co_3O_4 . La estructura cristalina cúbica con simetría $Fd3m$ [20].

La celda típica unitaria de Co_3O_4 tiene un parámetro de red de 8.08 \AA y contiene 8 iones de Co^{2+} en los sitios tetraedrales y 16 iones Co^{3+} en los sitios octahedrales. Los sitios tetraedrales tiene cuatro enlaces con oxígeno y los sitios octahedrales tiene seis [20].

1.1.3 Propiedades electrónicas del $\text{NiO}/\text{Co}_3\text{O}_4$

Los óxido de metales de transición tienen orbitales $3d$ como el óxido de Níquel y el óxido de cobalto estos pueden tener un carácter semiconductor tipo- p con un banda prohibida de 3.6 eV para el óxido de Níquel [24]. Los óxidos de níquel y cobalto estequiométricos son aislantes con una resistividad del orden de $10^{13} \Omega \text{ cm}$ a temperatura ambiente [25]. Esta resistencia puede ser reducida (como el caso de NiO) por el incremento de iones Ni^{3+} que provienen de la aparición de vacancias de Ni y/o oxígenos intersticiales en el cristal. Sin embargo hay una gran controversia sobre el mecanismo de conducción eléctrica en el NiO , unos establecen que es propia a la excitación térmica de los huecos de niveles aceptores superficiales y otros a la excitación térmica de la movilidad electrónica [24].

El NiO y el Co_3O_4 son generalmente considerados como conductores hopping (Conductividad realizada por saltos entre los estados creados en la banda prohibida como consecuencia de la generación de vacancias). Estos óxidos son aislantes cuando son puros y

estequiométricos a pesar de tener la capa $3d$ parcialmente llena. Según Mott y Hubbard [26,27], los electrones localizados $3d$ y el carácter aislante son una consecuencia de la correlación electrónica. Otras teorías vienen enfatizando la importancia de las interacciones antiferroeléctricas y muestran que la semiconducción ocurre cuando los estados de valencias mixtas son introducidos, por ejemplo si algunos de los Ni^{2+} son reemplazados por iones Ni^{3+} donde la conducción tipo- p ocurre.

1.2 Sensor de gas de estado sólido

1.2.1 Conductividad eléctrica del sólido

La conductividad total, σ_t , de un sólido semiconductor puede ser descrita por la suma de conductividad debido a los electrones (σ_e), los huecos (σ_h) y los iones (σ_{ion}). Los sensores de gas basados en recubrimientos de NiO son operados típicamente a temperaturas que oscilan entre 200 °C y 400 °C. En este rango la contribución de la conductividad iónica es despreciable y la conductividad total del NiO es básicamente debido a electrones y huecos por lo que la conductividad total esta dada por [28]:

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_h + \sum \sigma_{ion,i} \approx \sigma_e + \sigma_h \quad (1.1)$$

La resistencia de los materiales homogéneos con una conductividad del sólido σ_t , movilidad μ , longitud l , y sección transversal A esta dada por:

$$R_h = \frac{l}{\sigma_t A} \quad (1.2)$$

con

$$\sigma_t = \sigma_e + \sigma_h = n\mu_e e + p\mu_h e \quad (1.3)$$

donde n , p , μ_e y μ_h son densidad de electrones, densidad de huecos, movilidad electrónica y movilidad de huecos, respectivamente. Además la concentración de electrones y huecos esta dada por [29]:

$$n = \int_{E_c}^{\infty} D(E) f(E) dE; \quad p = \int_{-\infty}^{E_v} D(E) (1 - f(E)) dE; \quad (1.4)$$

donde $f(E)$ es la distribución de Fermi-Dirac y $D(E)$ es la densidad de estados:

$$f(E) = \frac{1}{1 - e^{\frac{E - E_F}{k_B T}}}; \quad D(E) = \frac{1}{2\pi^2} \left(\frac{em_e}{\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (E - E_c)^{\frac{1}{2}} \quad (1.5)$$

Para $E_c - E_F \geq 4k_B T$, las concentraciones de electrones y huecos pueden aproximarse por medio de una distribución tipo Boltzmann como:

$$n = N_c e^{\frac{E_F - E_c}{k_B T}}; \quad N_c = 2 \left(\frac{2\pi m_e k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.6)$$

$$p = N_v e^{\frac{E_F - E_v}{k_B T}}; \quad N_v = 2 \left(\frac{2\pi m_p k_B T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.7)$$

El óxido de níquel es un óxido semiconductor tipo-p debido a la deficiencia de átomos de Ni en el sólido (ver Fig 1. 6).

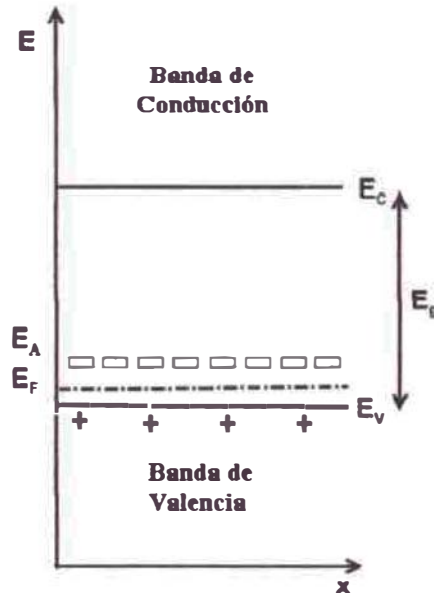


Fig 1. 6 Esquemático diagrama de bandas rígidas del NiO. Niveles aceptores localizados a 0.15 eV por encima de la banda de valencia y con un banda prohibida (E_g) de 3.6 eV [24]

Los aceptores son vacancias de níquel que pueden estar simplemente o doblemente ionizadas (E_A) y localizados aproximadamente a 0.15 eV por encima de la banda de valencia [24]. Donde la concentración de niveles aceptores y la temperatura de operación a la cual funciona el sensor determinan la conductividad del NiO. Medidas experimentales realizados en muestras de NiO determinan que la densidad de huecos están en el rango de 10^{17} a 10^{19} cm^{-3} a una temperatura de 200 °C [25].

1.2.2 Adsorción física y Adsorción química

Hasta ahora el efecto de una atmósfera gaseosa sobre la superficie de una capa sensitiva de un sensor de gas no ha sido considerada. Propio al aumento de la reactividad de los átomos superficiales, donde partículas en fase gaseosa pueden ser adsorbidos sobre la superficie sensitiva. Por lo tanto una distinción tiene que ser hecha entre los dos procesos de adsorción como: adsorción física (Fisorción) y adsorción química (quimisorción/ionosorción).

Fisorción, es la adsorción con la interacción mínima posible sin transferencia de carga eléctrica. Todas las especies muestran una débil fisorción causada por la interacción dipolo/dipolo denominada interacción de Van der Waals. La energía de enlace para una fisorción está en el rango de 0,01-0,1 eV [2]. La especie físicamente adsorbida no intercambia carga con el absorbente [31, 2]. El equilibrio en la adsorción física se alcanza rápidamente y es reversible, y la energía de este tipo de adsorción es relativamente baja. Es por ello, el primero en ser observado en las pruebas de desorción térmica

Quimisorción, Esta relacionada con la transferencia de electrones entre el adsorbente y el adsorbato. La energía del enlace puede llegar a valores de 1 eV [2]. La quimisorción puede ocurrir debajo o sobre la temperatura crítica del adsorbato. Esto lo diferencia cualitativamente de la adsorción física; el gas que es quimisorbido es difícilmente removido y la desorción puede estar acompañado por cambios químicos en la superficie del adsorbente. Como la energía de enlace es mayor que para el caso de adsorción física se producen en intervalos de temperaturas mayores (entre 500-600°K), dependiendo del tipo de gas y de la superficie del adsorbente [31].

Ionosorción, es una quimisorción deslocalizada causada por la transferencia de carga del átomo/molécula hacia la banda de conducción o viceversa.

1.2.3 Interacción de un Óxido semiconductor con gases

Los sensores de gas normalmente son usados en atmósferas que contienen 20 % oxígeno y cierto porcentaje de humedad los cuales influyen la respuesta de estos sensores [4]. Por lo tanto, estos factores son importantes para el entendimiento del funcionamiento de los mismos, como se describen a continuación.

1.2.3.1 Interacción de oxígeno (O₂) con un óxido semiconductor

Las especies de oxígeno adsorbidas sobre la superficie de los óxidos semiconductores típicamente son múltiples y dependen de la temperatura de operación de los sensores. Las temperaturas típicas de operación de los sensores de gas está en el rango de 100 °C y 500 °C. La interacción con una atmósfera de oxígeno (O₂) induce la ionosorción molecular en la forma de O₂⁻ y la ionosorción atómica en forma de O⁻ y O²⁻. Estas especies de oxígenos ionosorbidos sobre un óxido semiconductor se ha estudiado por medidas de desorción de temperaturas programadas, espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier y espectroscopia de resonancia de espín electrónico, donde los resultados revelan que por debajo de 150 °C la especie dominante de oxígeno adsorbida es de la forma molecular O₂⁻ y por encima de esta temperatura la especie dominante es la forma atómica O⁻ [30]. Los resultados experimentales obtenidos en la literatura son resumidos en la Fig 1. 7.

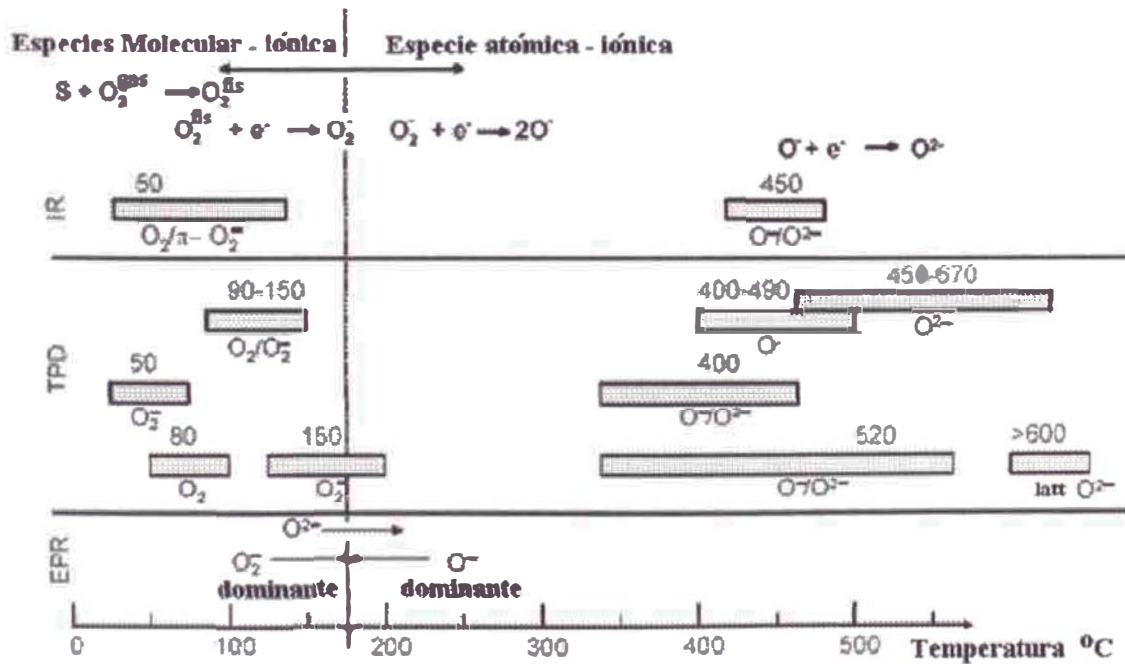


Fig 1. 7 Oxígeno detectadas en diferentes temperaturas en las superficies de los sensores con análisis infrarrojo, desorción de temperatura programada y resonancia de espín electrónico. Para mayores detalle vea las referencias [1].

La adsorción de estas especies genera la formación de una región de carga espacial y por ende la formación de una capa de agotamiento electrónico en la superficie de la capa sensitiva de los sensores de gas [31,32].

La ecuación que describe la quimisorción de oxígeno sobre un óxido semiconductor tipo-p tal como NiO está descrita por:



donde O_2^{gas} es una especie de oxígeno molecular en la atmósfera y h^+ es un hueco con carga positiva igual al electrón, S es un sitio desocupado para que se produzca la quimisorción del oxígeno y $O_{\beta S}^{+\alpha}$ es un oxígeno quimisorbido. Además denotaremos las especies de oxígenos con $\beta = 1$ para formas atómicas y $\beta = 2$ para formas moleculares, y con $\alpha = 1$ para oxígenos simplemente ionizados y $\alpha = 2$ para oxígenos doblemente ionizados.

La quimisorción de oxígeno es un proceso que se realiza en dos partes: una electrónica y otra química. El primero es producido por la captura de un electrón de los niveles superficiales, esto indica que al comienzo la adsorción es limitada por factores químicos. Después de producida la transferencia de carga otra fuerte limitación proviene de la barrera de potencial formado como consecuencia de la transferencia de carga; la que tienen que remontar los electrones a fin de alcanzar la superficie. La energía de activación no se modifica durante el proceso si la fracción de recubrimiento no es muy alta, para que no se produzca una interacción entre las especies quimisorbidas. La máxima fracción de recubrimiento de una monocapa de oxígeno adsorbido esta entre 10^{-5} y 10^{-3} esto debido a razones electrostáticas y se denomina la limitación de Weiz [33].

Si analizamos electrostáticamente la interfase, tenemos una zona de carga positiva que podemos considerarla como un plano cargado y por el otro lado tenemos una región donde existe una densidad de carga negativa ρ usando la hipótesis Schottky se puede considerar que $\rho = cte$ [31]. La Fig 1. 8 representa en forma esquemática la situación descrita anteriormente.

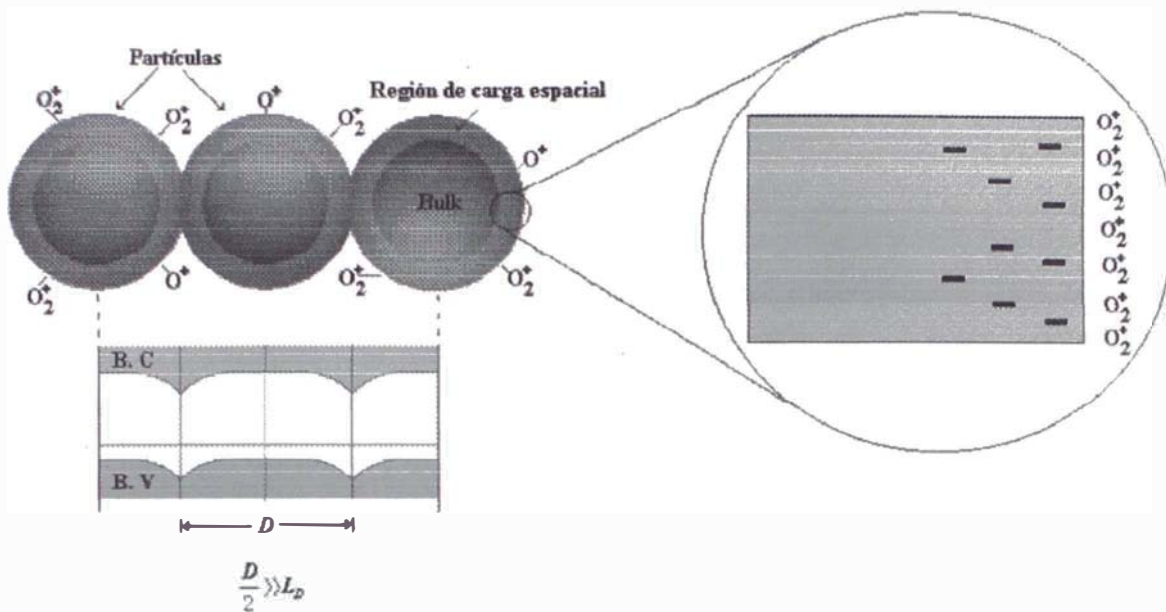


Fig 1. 8 Quimisorción de moléculas de O_2 sobre un semiconductor tipo-p induce la formación de una región de carga espacial, generando barreras de potencial entre los cuellos de granos, que controlan la resistencia de la capa sensitiva [35].

Si consideramos que la densidad de carga espacial en el óxido semiconductor es constante y considerando un óxido semiconductor que tiene N_a átomos aceptores por unidad de volumen completamente ionizados, con p huecos por unidad de volumen. Donde, de la condición de neutralidad de la carga tenemos:

$$N_a + p = N_a + n. \quad (1.9)$$

Dado que el óxido semiconductor es tipo-p, entonces en el cristal la concentración de átomos donadores (N_d) es despreciable frente de la concentración de átomos aceptores, por lo que la ecuación de neutralidad toma la forma:

$$p = N_a. \quad (1.10)$$

Cerca de la superficie estos huecos son capturados por los estados superficiales, entonces la densidad de carga ρ , en la región de carga espacial y en el volumen tienen las siguientes condiciones de frontera:

$$\begin{aligned} \rho &= e N_a & x < x_0 \\ \rho &= 0 & x > x_0, \end{aligned} \quad (1.11)$$

donde ρ es la densidad de carga en la región, y e es la carga del electrón x_0 es la longitud de la región de carga espacial. Reemplazando la densidad de carga en la región de carga espacial, la ecuación de Poisson toma la forma de:

$$\frac{\partial^2 \phi}{\partial x^2} = - \frac{eN_a}{\epsilon\epsilon_0} \quad (1.12)$$

donde ϕ es la función potencial en la región de carga espacial $\epsilon\epsilon_0$ y considerando que el potencial toma un valor tal como ϕ y un campo eléctrico diferente de cero en la región de carga espacial ($0 \leq x \leq x_0$) y un potencial constante ϕ_b con un campo eléctrico nulo fuera de la región de carga espacial ($x > x_0$). Integrando dos veces la ecuación (1.12), y teniendo en consideración las condiciones de contorno, se obtiene el potencial, que es de la forma:

$$\phi = \phi_b - \frac{eN_a}{2\epsilon\epsilon_0} (x-x_0)^2. \quad (1.13)$$

Definamos $V = \phi_b - \phi$, como el potencial que tiene como referencia el potencial en el interior del sólido, entonces el potencial en la superficie será:

$$V_s = \frac{eN_a}{2\epsilon\epsilon_0} x_0^2, \quad (1.14)$$

donde V_s es la altura de la barrera generada en la superficie. La longitud de la región de carga espacial está dada por,

$$x_0 = \sqrt{\frac{2V_s\epsilon\epsilon_0}{eN_a}}. \quad (1.15)$$

Entonces si un hueco quiere llegar a la superficie tiene que tener la energía suficiente para vencer la barrera de potencial eV_s .

Desde el punto de vista de bandas de energías rígidas la absorción de moléculas gaseosas produce la flexión de las bandas de energía hasta alcanzar una altura eV_s entre los cuellos de enlace entre partículas, esto motiva un cambio en la resistencia superficial del material de sensado como se muestra en la Fig 1. 8.

Resumiendo, la adsorción de oxígeno remueve electrones de los niveles aceptores de un semiconductor tipo-*p*, lo que resultan en un incremento de huecos y la resistencia del sensor de gas. La conductancia de un sensor es inversamente proporcional a la raíz cuadrada de la presión parcial de oxígeno [2].

$$G = \left(\frac{1}{R}\right) \propto P_{O_2}^{-1/2} e^{-\frac{eV_0}{kT}} \quad (1.16)$$

1.2.3.2 Optimización de la capa sensitiva en sensores de gas.

Para mejorar la sensibilidad de los sensores de gas hay varios procedimientos, entre los mas 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.
- Nuevos materiales.

Uno de los métodos mas importante es la implantación de cluster metálicos sobre la capa sensitiva, la cual será explicado a continuación. Los sensores de gas mas usados son los basados en SnO₂, TiO₂, ZnO y WO₃ 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 para mejorar la sensibilidad y selectividad. En este sentido, el presente trabajo explora el efecto del óxido de cobalto sobre el óxido de Níquel (NiO:Co₃O₄).

1.2.3.3 Implantación de cluster metálicos sobre una capa sensitiva

Cluster metálicos sobre una capa sensitiva son agregados para cambiar la concentración de electrones al interior del sólido, como es el caso clásico de dopantes en la tecnología del Si. Típicamente pequeñas cantidades de metales tales como Au, Ag, Pt y Pd son agregados para aumentar las propiedades catalíticas de sensado [2]. Estos aditivos afectan significativamente la conducta de sensado, reduciendo los tiempos de respuestas y recuperación, además, aumentando así la sensibilidad, selectividad y reproducibilidad. Para explicar la influencia de los dopantes sobre la capa sensitiva, dos modelos son comúnmente usados. Ambos modelos asumen que, pequeños cristales son localizados en la superficie de los granos de los óxido semiconductor, donde la distribución de estos cluster metálicos sobre la superficie se asume homogénea.

El primer modelo es el denominado *deslizamiento catalítico*. En este caso las facilidades catalíticas de activación de cierta partícula gaseosa promueven reacciones químicas espontáneas que se llevan a cabo en la superficie. Debido al deslizamiento de moléculas gaseosas las reacciones químicas pueden ser aceleradas, reduciendo los tiempos de respuestas y aumentando la sensibilidad. Si un catalizador dado facilita la activación para determinados gases, la selectividad del material se ve mejorada. El ejemplo más conocido es el deslizamiento de hidrógeno y oxígeno sobre catalizadores metálicos como Pt o Pd depositados en la superficie de algunos óxidos semiconductores [1]. En el caso del deslizamiento de oxígeno o hidrógeno debido a la presencia de Pt, una explicación es la energía de activación reducida encontrada para el enlace de átomos de Pt a átomos de hidrógeno, siendo esta no muy diferente de la energía de enlace de un átomo de hidrógeno a otro átomo de hidrógeno. Por lo tanto comparablemente poca energía se necesita para disociar una molécula de hidrógeno. Similares argumentos son utilizados para la disociación del O₂ sobre Pt. Por consiguiente, el catalizador normalmente reduce en gran parte la energía necesitada para la disociación. El deslizamiento subsiguiente hacia el óxido es posible después de romper los enlaces bastante débiles entre el Hidrógeno-Platino u Oxígeno-Platino. Por lo tanto, la presencia del catalizador cambia los procesos de disociación inicial.

El segundo modelo es denominado *control del nivel de Fermi*. En este caso el contacto electrónico íntimo entre el óxido semiconductor y el cluster metálico (catalizador) domina la señal de respuesta del sensor. Inicialmente en el equilibrio, el nivel de Fermi del catalizador y el óxido semiconductor están a la misma altura. Luego, especies de oxígeno sobre la superficie del catalizador atrapan electrones del catalizador modificando el nivel de Fermi, del otro lado del contacto óxido semiconductor-metal se ve afectado por el corrimiento en el nivel de Fermi del catalizador, por lo que electrones del semiconductor suplen la deficiencia de electrones en el catalizador [36].

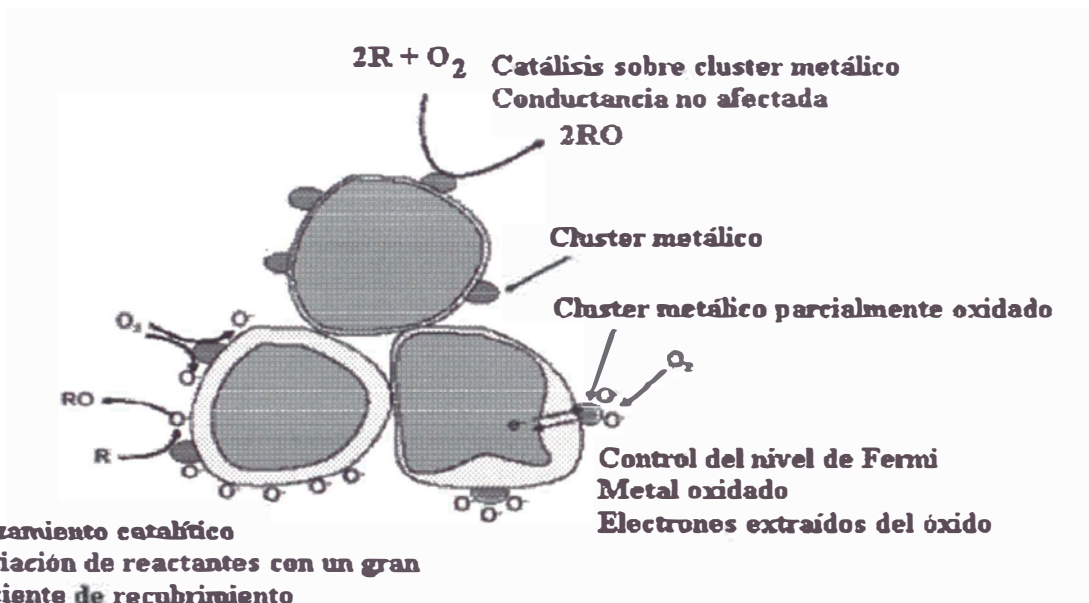


Fig 1. 9 Efecto del dopante: arriba, Catálisis debido a cluster metálicos sobre la superficie. La reacción del gas toma lugar enteramente sobre el cluster. A la mano izquierda deslizamiento catalítico donde el cluster metálico promueve la disociación de ciertos gases del medio ambiente. Sobre la mano derecha: control del nivel de Fermi: donde los cluster metálicos son parcialmente oxidados en la atmósfera gaseosa, cambiando la estequiometría y en consecuencia el nivel de Fermi.

Resultando una capa de agotamiento electrónico dentro del óxido semiconductor y una bandas de energía curvadas. Bajo la influencia de una atmósfera gaseosa las partículas catalíticas tienden a oxidarse. La elección del catalizador dependen de la composición del gas a evaluar y de la posición del nivel de Fermi. De esta forma el catalizador escogido puede cambiar fuertemente la sensibilidad y selectividad del óxido. La

Fig 1. 9 ilustra las posibles influencias de los catalizadores.

1.2.3.4 Control del borde de grano

Los 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 esta determinada por la concentración del gas y la constante dieléctrica del material. Por lo tanto, los bordes de grano, y los cuellos de enlace que se forman entre granos juegan un rol importante en la conductividad eléctrica entre grano-grano. El modelo del mecanismo de sensado como se muestra en la Fig 1. 10.

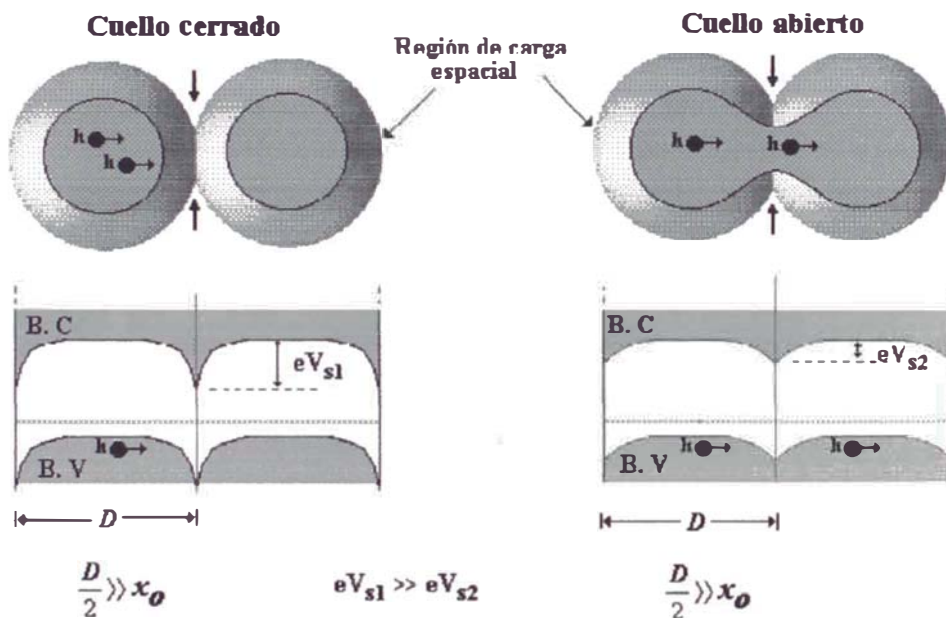


Fig 1. 10 Modelos de conductividad de cuello cerrado y cuello abierto en sensores de gas, en el primero la región de carga espacial abarca todo el cuello de enlace impidiendo la movilidad de los huecos entre los granos aquí, la resistencia de la capa sensitiva es controlada por las barreras de potencial. En el segundo caso la región de carga espacial no abarca todo el cuello de enlace por lo tanto los huecos 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. 10) y la capa de agotamiento electrónico tiene una longitud x_0 mucho menor que el radio del grano r , entonces los huecos del interior del grano no se ven afectados por el gas. Sin embargo, los huecos provenientes del interior deben cruzar una región de carga espacial al pasar a otro grano, en el cual existe una barrera de potencial de altura eV_s en el contacto intergranular.

Esto produce un significativo aumento en la resistencia R de la capa sensitiva [30]. Como discutimos anteriormente, la resistencia R es enteramente controlada por la adsorción de gases y es una función de las contribuciones de los electrones del interior del sólido y de la superficie de los granos que constituyen el material, de los electrodos de contacto y de los contactos inter granulares, En conclusión tenemos:

- Las propiedades eléctricas de la parte interna de los granos que constituyen el material, no es afectada por fenómenos superficiales.
- La contribución de los electrodos de contacto a la resistencia esta relacionada con la barrera Schottky entre la capa sensitiva y los electrodos de contacto, y dependen del material de contacto. Los electrodos pueden también mostrar un efecto catalítico dependiente del gas a evaluar.
- La contribución de los contactos intergranulares a la resistencia esta relacionada con la barrera de potencial , eV_b , dependiente del gas, y los huecos tienen que vencer la gran cantidad de contactos intergranulares que existen entre los electrodos. En muchos casos, esta contribución de los contactos intergranulares domina en la resistencia del material.

Por las razones mencionadas anteriormente la conducción electrónica en los sensores de películas gruesas puede ser aproximada con la ayuda del modelo de Schottky por [2]:

$$G = G_0 e^{\frac{eV_b}{k_B T}} \quad (1.17)$$

donde G_0 dependen 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. 10), la conductividad eléctrica de la película es controlada por la conductividad eléctrica del sólido y la conductividad 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.

1.2.3.5 Películas compactas y películas porosas.

La diferencia entre una capa compacta y una porosa esta esquematizada en la Fig 1. 11. 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 la superficie geométrica. Los recubrimientos porosos son característicos de las películas gruesas preparadas por rociado pirolítico.

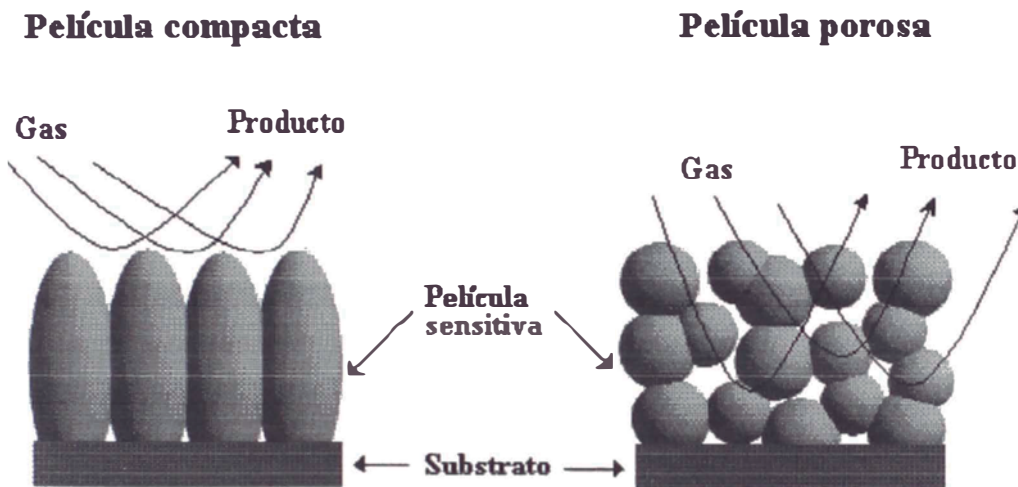


Fig 1. 11 Representación esquemática de capas compactas y porosas. En el caso de capas compactas , el gas no puede ingresar al interior de la capa sensible tomando lugar en la superficie geométrica. En el caso de capas porosas, el gas penetra al interior de la capa sensible y esto toma lugar en la superficies 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 influencia 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.

1.3. Propano (C₃H₈)

El propano es un gas incoloro e inodoro. Pertenece a los hidrocarburos alifáticos (los alcanos). Su fórmula química C₃H₈:

CH₃ - CH₂ - CH₃ como se muestra en la Fig 1. 12

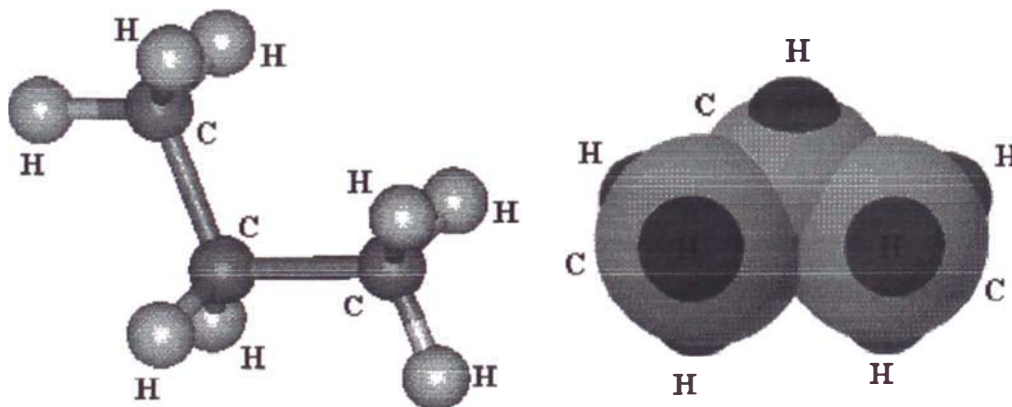


Fig 1. 12 Representación esquemática de una molécula de propano y su representación de la densidad de carga

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: 1 000 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 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} [1, 4].

Capítulo II

2. Técnicas experimentales

En este capítulo describiremos el método de preparación de las películas de óxido de níquel dopadas con cobalto, así como también se analizarán las diferentes técnicas empleadas en la caracterización estructural, morfológica y eléctrica de las películas fabricadas.

2.1 Preparación del material

La preparación de la capa sensitiva de óxido de níquel dopado con cobalto se resume en los diagramas de flujo que a continuación se muestran. Para la preparación de películas de NiO se procedió como se muestra en la Fig 2. 1

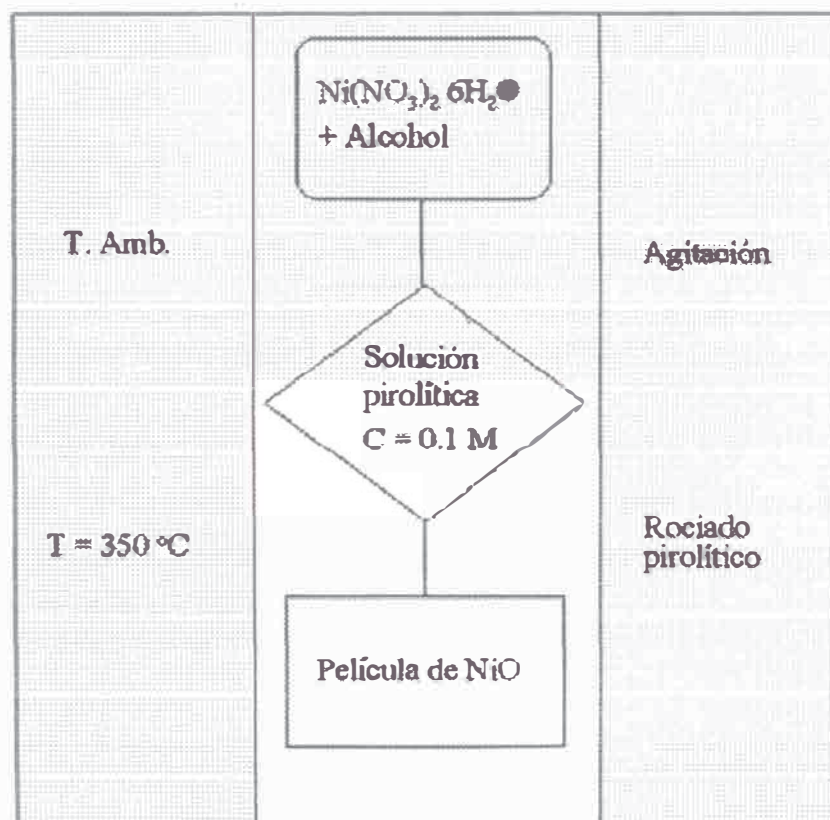


Fig 2. 1 Diagrama de flujo resume la preparación de la solución precursora de NiO y la influencia de varios parámetros tales como temperatura del sustrato, sinterización etc.

Para películas de NiO:Co se fabricaron usando la proporción en peso de $W_{Ni}/W_{Co} = 9/1$ como se indica en la Fig 2. 2

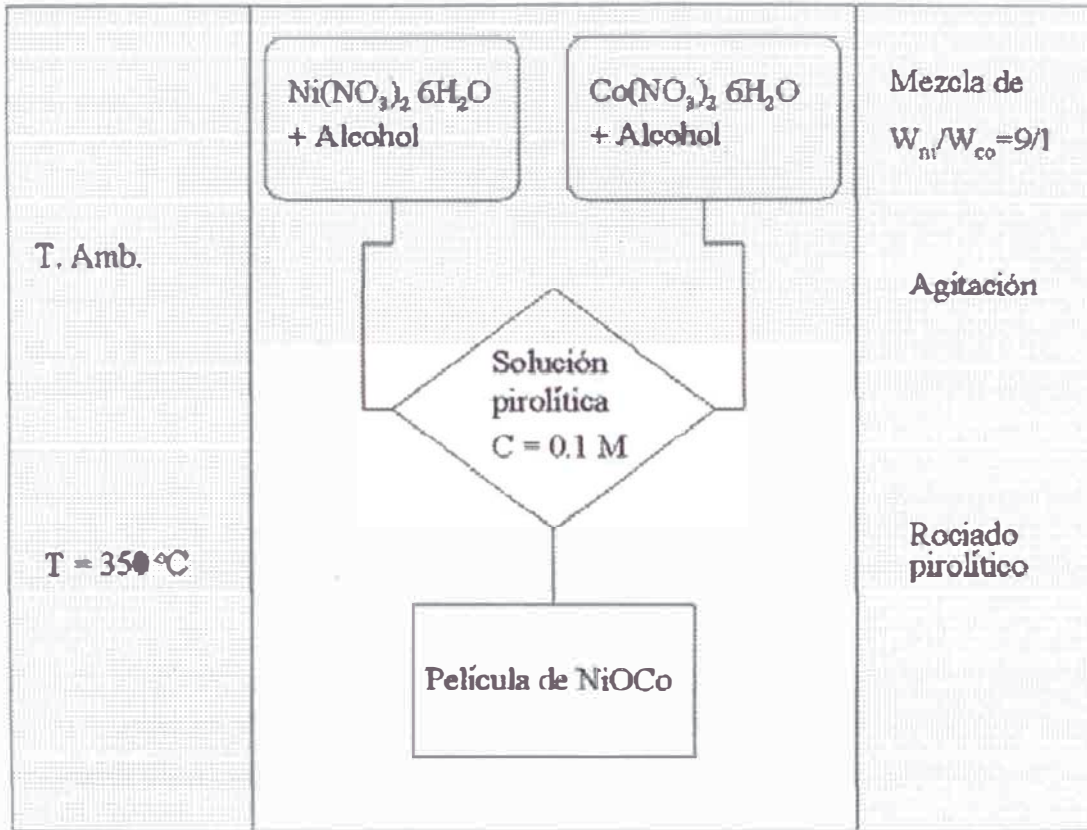


Fig 2. 2 Diagrama de flujo resume la preparación de la solución precursora de NiO:Co y la influencia de varios parámetros tales como temperatura del sustrato, sinterización etc.

2.2 Fabricación del sensor

La fabricación de los sensores consiste en obtener una capa sensitiva de NiO:Co sobre sustratos diseñados para sensores de gas, por medio de la técnica conocida como rociado pirolítico que a continuación se detalla.

2.2.1 Rociado pirolítico

Las películas de NiO:Co fueron depositadas por rociado pirolítico de una solución alcohólica precursora, el equipo utilizado para el rociado de la solución precursora se muestra en la Fig 2.3.

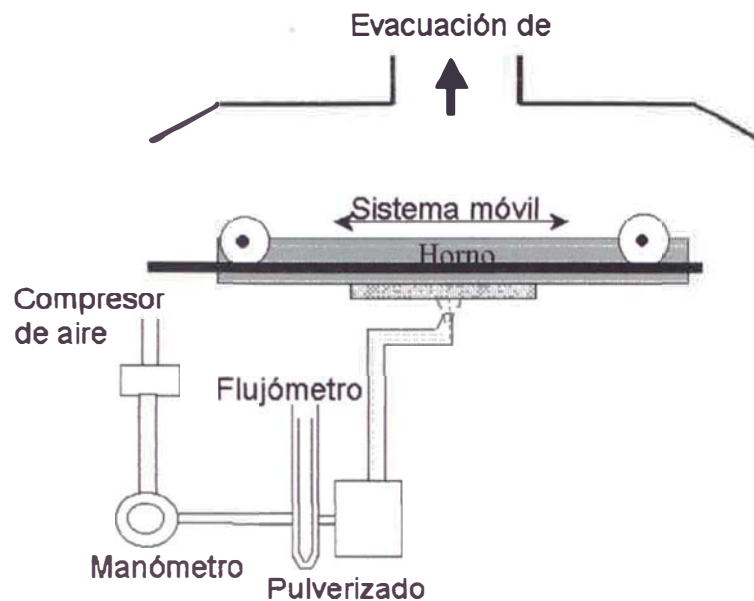


Fig 2. 3 Esquemática representación del equipo de rociado pirolítico

El sistema de rociado pirolítico, esta basado en la pulverización de una solución pirolítica sobre un sustrato de alumina 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 del sustrato [34].

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

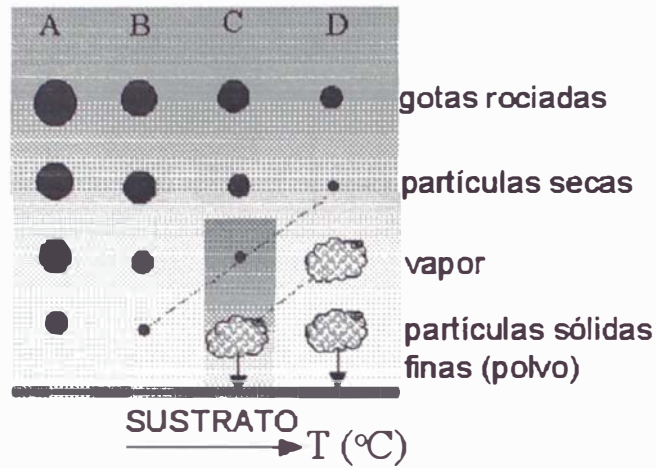


Fig 2. 4 Esquema del proceso de las gotas en el proceso de rociado pirolítico

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	1.5 bar
Flujo de aire	40 l/min
Temperatura del sustrato	$(350 \pm 10) ^\circ\text{C}$.
Tiempo de fabricación	135 min.

2.2.2 Sustrato para sensores de gas

Las películas de óxido de Níquel son depositadas sobre sustratos de alumina (Al_2O_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. 5. Estos sensores tienen el lado frontal 2 electrodos de Au los cuales se encuentran separados $3 \mu\text{m}$ aproximadamente, que son utilizados para la medida de la conductancia. En la parte posterior se tiene 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. 5.

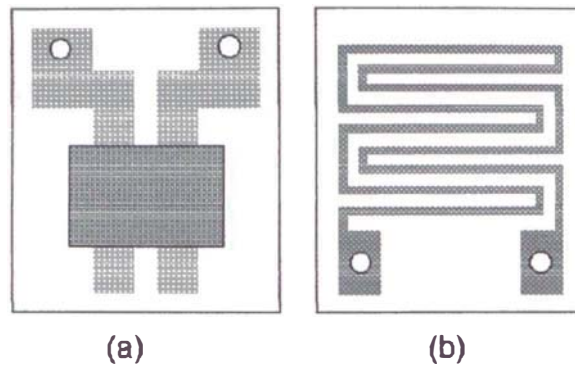


Fig 2. 5 Sustrato utilizado para el sensor basado en una película de NiO a) Cara anterior, los electrodos de Oro se encuentran recubiertos por la película de NiO. b) Cara posterior, se muestra la pista resistiva de Pt que va calentar el sustrato.

2.3 Difracción de Rayos x

El estudio de la estructura cristalina y el parámetro de red de las películas delgadas se han realizado por 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 los rayos X para su uso en difracción, es necesario suministrar un voltaje de aproximadamente 35kV entre un cátodo, emisor de electrones, y un ánodo metálico o blanco, ambos se encuentran 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 provenientes de los átomos circundantes. 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

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

Esta ecuación, establece la relación entre las posiciones angulares de los haces difractados, la longitud de onda λ de la radiación de rayos X incidente y las distancias interplanares de los planos cristalinos d_{hkl} . 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. 6 se muestra un esquema de la difracción de rayos x.

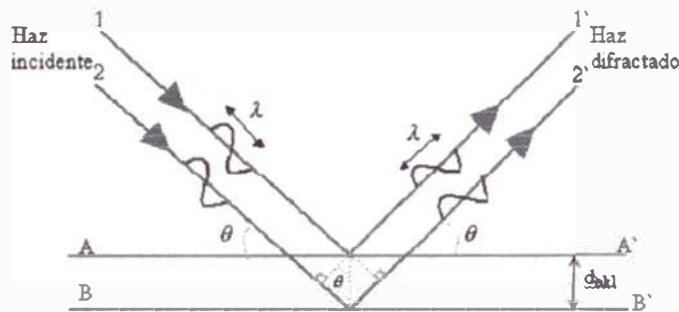


Fig 2. 6 Difracción de rayos X que satisfacen la relación de Bragg, d_{hkl} es la distancia interplanar, λ es la longitud de onda del fotón de rayos X incidente y n es un entero: 1,2,3.. AA , BB son planos atómicos

En este trabajo las medidas de difracción de rayos X fueron realizadas usando un equipo Rigaku, Miniflex, con un ánodo de Cu, y $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$. Este equipo se encuentra en la Facultad de Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos.

2.4 Microscopio electrónica de barrido

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. Además nos da una apariencia de tener la imagen en tres dimensiones e intuitivamente son fáciles de interpretar. Otra ventaja del MEB es que se puede lograr una resolución de 10 nm en comparación con un MO que es del orden de $0,5 \mu\text{m}$. El esquema de un microscopio electrónico de barrido se muestra en la Fig 2.7.

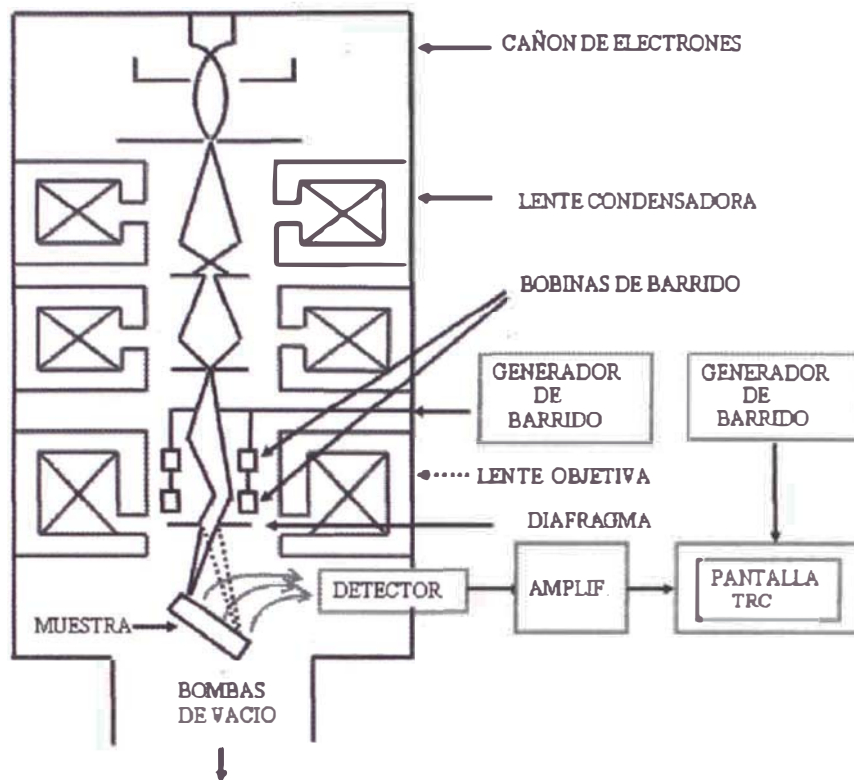


Fig 2. 7 Esquema del Microscopio Electrónico de Barrido [34]

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 (condensadoras 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.
- Los diafragmas, los cuales tienen 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 y ER, es el detector convencional 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 el; 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 amplificadas 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 tubo de rayos catódicos (TRC) para hacer corresponder cada punto de la muestra con cada punto del TRC obteniéndose de esta manera la magnificación de la imagen topográfica de la muestra.

2.5 Sistema de evaluación de sensores

El sistema de evaluación consiste de un mezclador de gas, de una cámara herméticamente sellada donde se encuentran 4 sensores y de la electrónica para manejar la adquisición de datos de los sensores. El sistema e instrumentos usados para supervisar los cambios de conductancia de los sensores son detallados a continuación.

2.5.1 Mezclador de gases

Con la finalidad de probar los sensores de gas, ellos se exponen a mezclas de gases controladas similares a una situación en la atmósfera donde trabajará el sensor. Un mezclador de gases marca Signal, serie 850 de dos canales de entrada, donde un canal es

usado para el gas transportador y otro canal para el gas a evaluar esta mezcla consiste típicamente en una combinación controlada por un dial que regula la apertura de la válvula de ingreso del gas a evaluar como se muestra en la Fig 2. 8. Donde los gases a evaluar pueden mezclarse con aire seco y vapores de agua para simular una atmósfera húmeda.

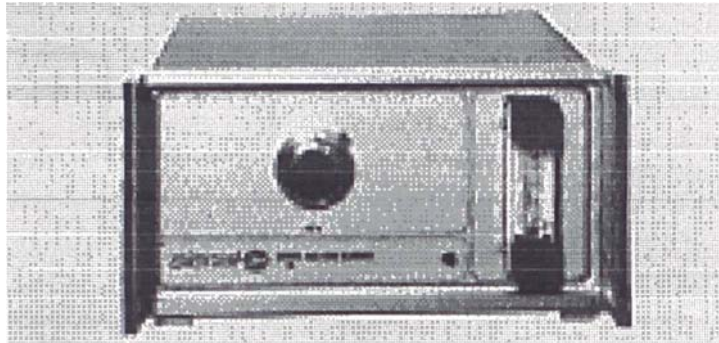


Fig 2. 8 mezclador de gases Signal, serie 850 de dos canales de entrada

Algunos parámetros características usados en el mezclador de gases son dados a continuación en la tabla 2.2

Tabla 2.2

Presión de entrada gas transportador	25 psi
Presión de entrada gas a evaluar	25 psi
Presión de salida gas mezclado	5 psi
Temperatura de operación °C	40

2.5.2 Medidas de conductancia

La técnica de caracterización típica para los sensores de óxido semiconductor es la medida de conductancia. Donde para medir las respuestas de los sensores a un determinado gas fueron necesarias las siguientes componentes, una tarjeta de adquisición de datos de marca National Instruments modelo PC I-6023E, una campana de evaluación de acero inoxidable de un volumen aproximado de 1.5 L, dos fuentes de poder una para los calentadores y otra para el circuito interno de los sensores, como se muestra en la Fig 2. 9.

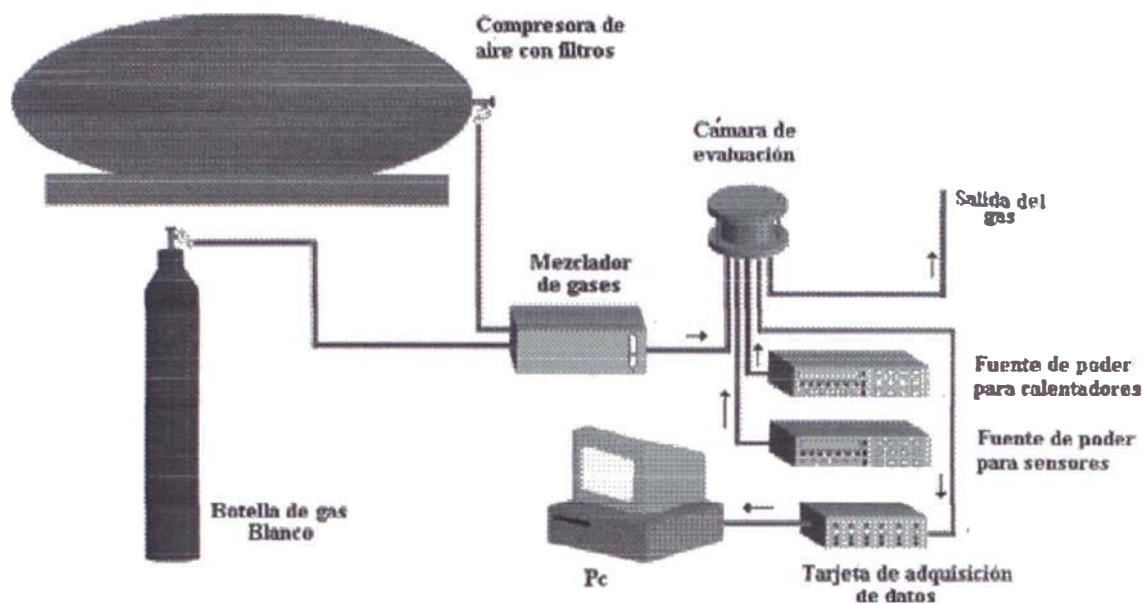


Fig 2. 9 Representación esquemática del sistema usado para evaluar las películas de NiO:Co

El circuito acoplado al sensor de gas se muestra en la siguiente Fig 2. 10

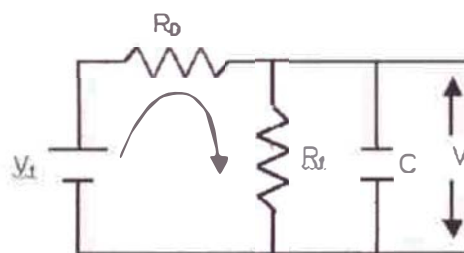


Fig 2. 10 Circuito acoplado al detector

Donde:

V_f = Voltaje fijo aplicado al circuito

R_D = Resistencia del detector (variable)

R_f = Resistencia fija (decada)

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 conductancia como 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 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:

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

Capítulo III

3. Resultados y Discusiones

3.1 Difracción de rayos-X

Los difractogramas fueron obtenidos usando un equipo Rigaku, Miniflex, con un ánodo de Cu, con una longitud de onda de 1,5406 Å. La Fig 3. 1 muestra los difractogramas de las películas de NiO y NiO:Co obtenidos sobre alumina a 350 °C y sinterizadas a presión atmosférica durante una hora a temperaturas de 360 °C y 600 °C.

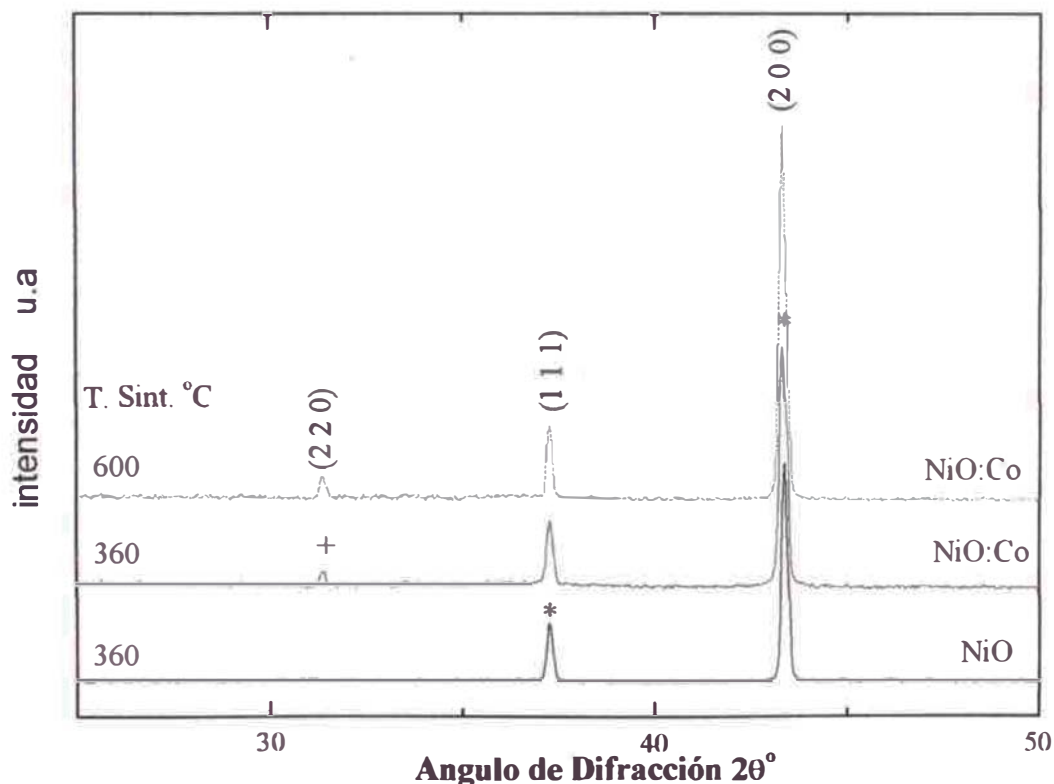


Fig 3. 1 Difractogramas de películas de NiO y NiO:Co sinterizadas a 360 °C y 600 °C. Donde los picos correspondientes al NiO y Co_3O_4 son marcados con los símbolos (*) y (+), respectivamente.

De acuerdo con los resultados obtenidos los picos están asociados con las estructuras cúbicas de NiO y Co_3O_4 con los números de cartillas 78-0429 y 78-1970, respectivamente. De otro lado las películas después de fabricadas a 350°C. tienen una buena cristalinidad.

Dos picos característicos que corresponden a los planos (1 1 1) y (2 0 0) de la estructura cúbica de NiO son encontrados. Así mismo un pico característico correspondiente al plano cristalográfico (2 2 0) en la estructura cúbica para el Co_3O_4 es identificado como se muestra en la Fig 3. 1.

3.2 Microscopia electrónica de barrido

Las películas fabricadas por rociado pirolítico muestran buena adherencia como fabricadas. El estudio morfológico de las películas de NiO:Co se realizó usando un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi S-500. La Fig 3. 2 muestra micrografías MEB obtenidos con diferentes ampliaciones de una película de NiO:Co sinterizada a 360 °C.

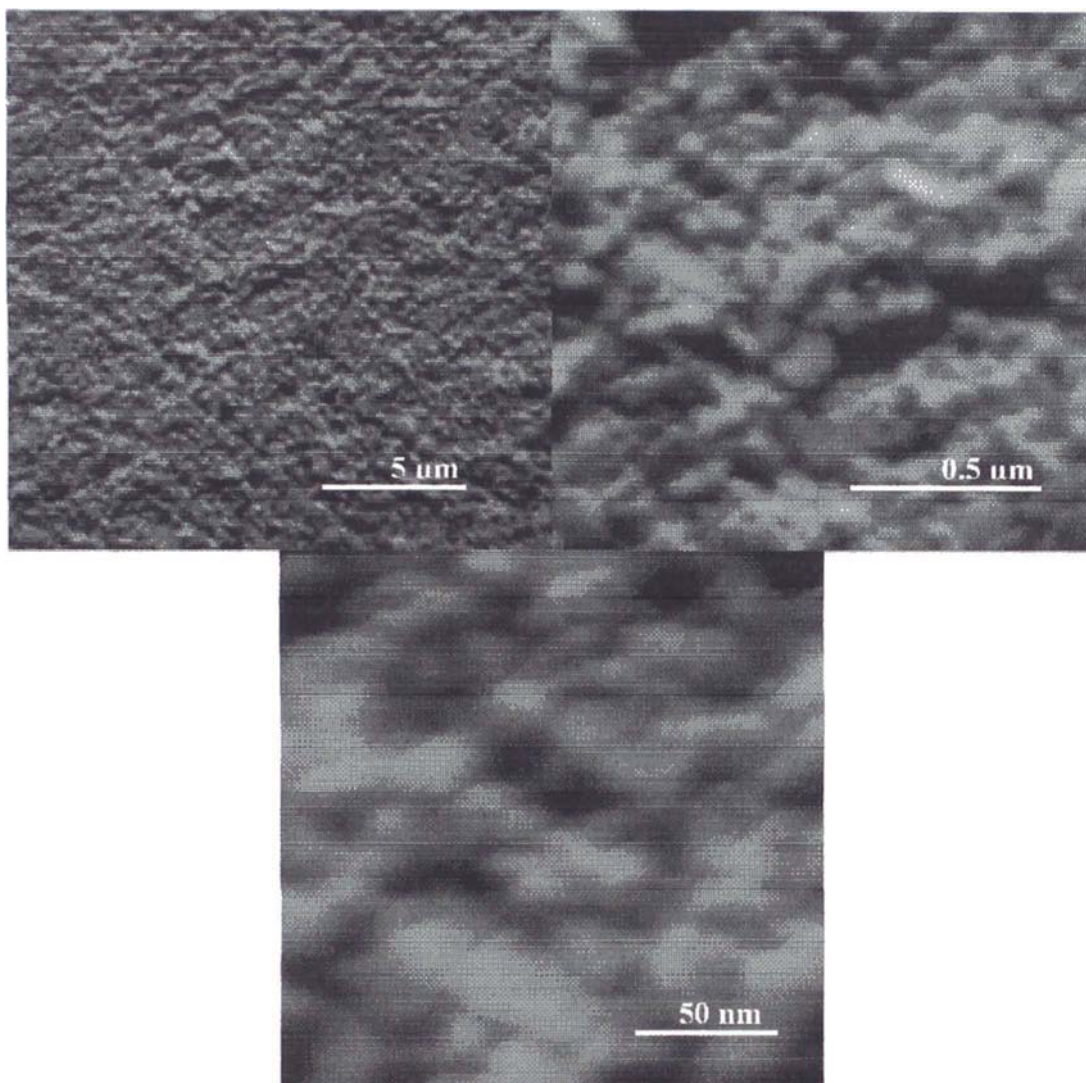


Fig 3. 2 Micrografías MEB a diferentes ampliaciones de una película de NiO:Co sinterizada a 360°C tomadas en una escala de 5 μm, 0.5 μm y 50 nm obtenidos a un voltaje de operación de 15 kV.

En las micrografías (a), (b) y (c) se observan la morfología de las películas de NiO:Co sinterizada a 360 °C vistas a diferentes magnificaciones cuales están compuestas de aglomerados de partículas con un alto grado de coalescencia entre ellas y estas son de una estructura porosa, con tamaños de poros similares al diámetro de partícula.

3.4 Evaluación como sensor de gas

Luego de realizada la caracterización estructural y morfológica, las películas de NiO:Co fueron evaluadas como sensor de gas usando como gas a evaluar el gas propano, para ello los sensores fueron fabricados sobre sustratos especiales como se describen en el capítulo

anterior. Aquí las películas sinterizadas a 360 °C y 600 °C fueron investigadas. Pruebas de conductancia normalizada definida como $G_n / G_{(t)}$ donde $G_{(t)}$ es la conductancia a un determinado tiempo y G_0 es la conductancia inicial en aire.

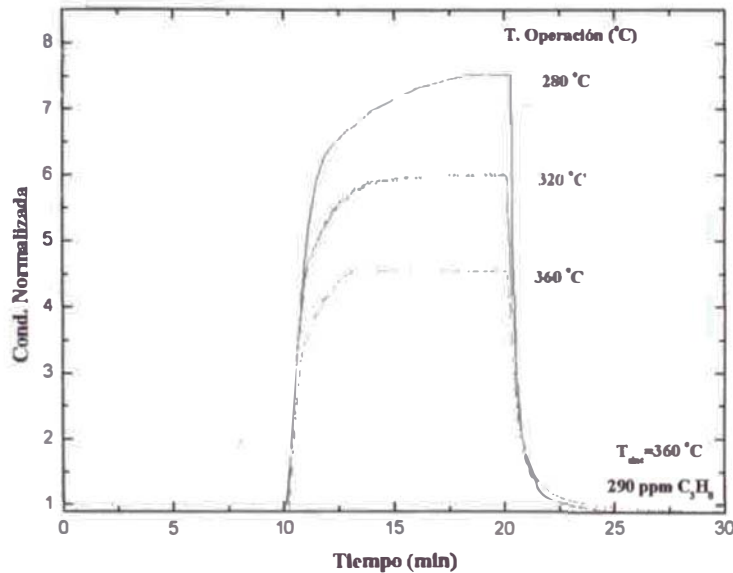


Fig 3. 3 Conductancia normalizada en función del tiempo para una película de NiO:Co depositada a 350 °C y sinterizada por una hora a 360 °C, y evaluada bajo diferentes temperaturas de operación que oscilan entre 280 °C y 360 °C bajo una atmósfera de 290 ppm de propano.

La Fig 3. 3 muestra la conductancia normalizada en función del tiempo para una película de NiO:Co sinterizada por una hora a 360 °C, y evaluada bajo diferentes temperaturas de operación en el rango de 280 °C y 360 °C y una atmósfera de 290 ppm de propano. La conductancia de las películas de NiO:Co no cambia para temperaturas de operación inferiores a 280 °C.

La sensibilidad se define como G_0/G_{propano} . Un máximo de sensibilidad encontrada es aproximadamente 7 a una temperatura de operación de 280 °C. El cambio de la conductancia normalizada disminuye conforme se aumenta la temperatura de operación en el rango de 280 °C a 360 °C. La conductancia normalizada alcanza la saturación más rápidamente a la temperatura de operación. La Fig 3. 4 muestra una película de NiO:Co de iguales características de fabricación pero sinterizadas a 600 °C

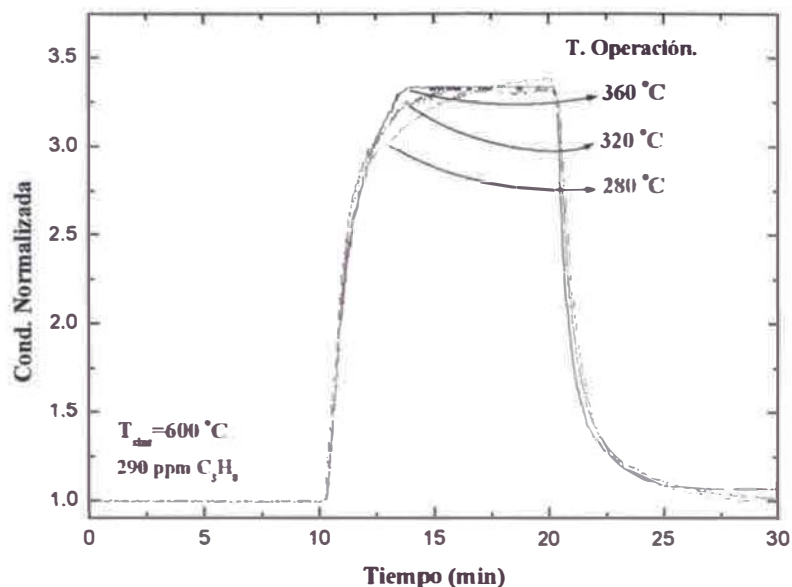


Fig 3. 4 Conductancia normalizada en función del tiempo para una película de NiO:Co sinterizada por una hora a 600 °C, y evaluadas bajo diferentes temperaturas de operación entre 280 °C y 360 °C bajo una atmósfera de 290 ppm de propano.

Con el aumento de la temperatura de sinterización la conductancia normalizada no experimenta cambios sustanciales y poseen en promedio, una sensibilidad de 3.3, esto puede ser explicado por el trabajo de Xu [37] quien establece que el aumento de la temperatura de sinterización, aumenta el tamaño de grano y como consecuencia de ello la sensibilidad disminuye.

De otro lado los tiempos de respuesta son analizados para las temperaturas de sinterización antes mencionada (360 °C y 600 °C), donde el tiempo de respuesta se define como el tiempo que transcurre para alcanzar el 90 % de la conductancia máxima. La Fig 3. 5 muestra los resultados del tiempo de respuesta en función de la temperatura de operación para las dos películas de NiO:Co sinterizadas a 360°C y 600°C

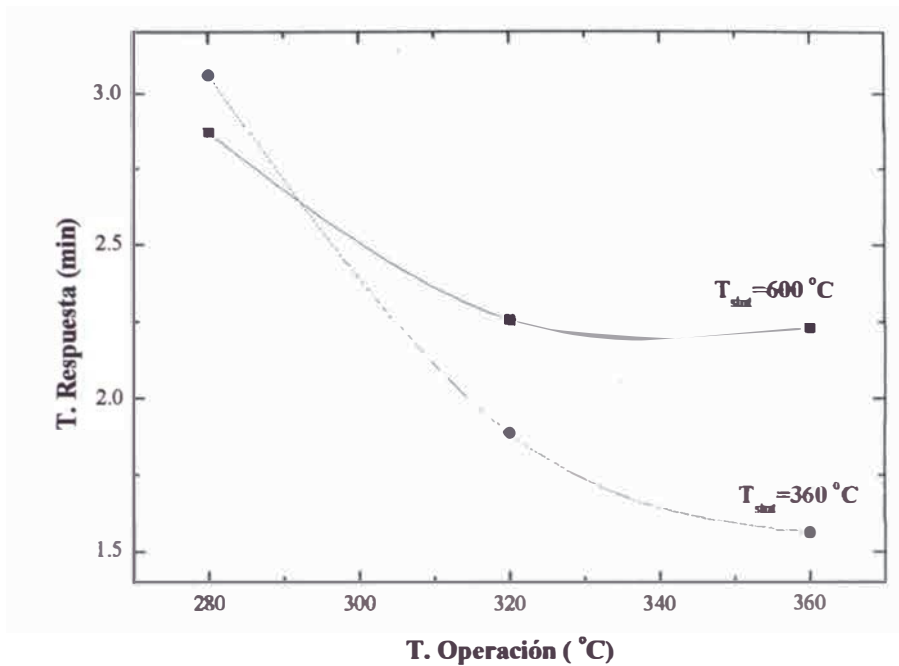


Fig 3. 5 Tiempos de respuesta como función de la temperatura de operación para películas de NiO:Co sinterizadas en 360 °C y 600 °C.

A la luz de los resultados, las películas con menor temperatura de sinterización tienen menores tiempos de respuesta a una temperatura de operación de 360 °C. Los tiempos de respuestas aumentan cuando la temperatura de operación disminuye a 280 °C como se muestra en la Fig 3. 5.

De otro lado la sensibilidad en función de la temperatura de operación se muestra en la Fig 3. 6, donde tienen una relación lineal. La sensibilidad de la película de NiC:Co sinterizada a 360° C disminuye cuando la temperatura de operación aumenta.

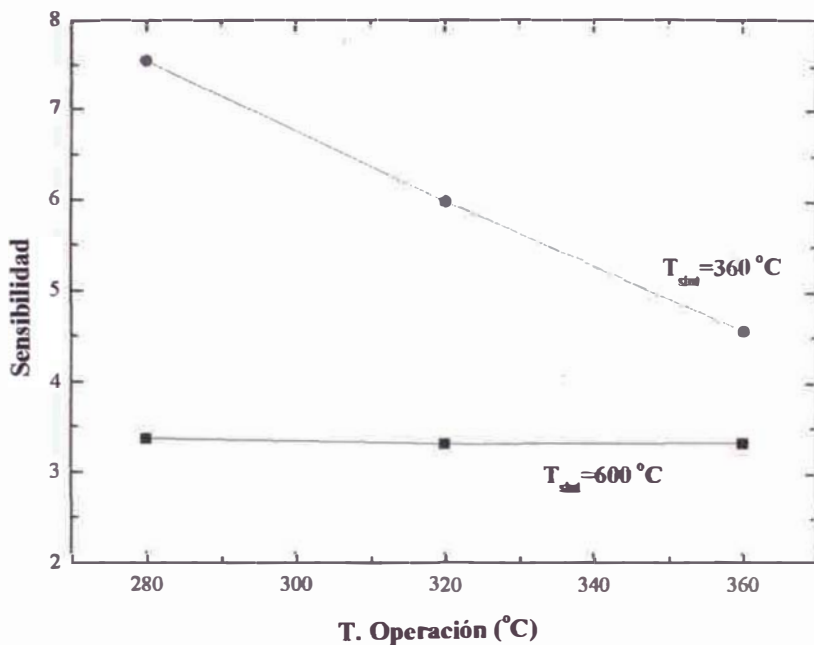


Fig 3. 6 Sensibilidad en función de la temperatura de operación para películas de NiO:Co sinterizadas en 360 °C y 600 °C.

Las películas sinterizadas a mayor temperatura muestran una sensibilidad constante a 290 ppm de propano a diferentes temperatura de operación manteniéndose constante en un valor promedio de 3.4.

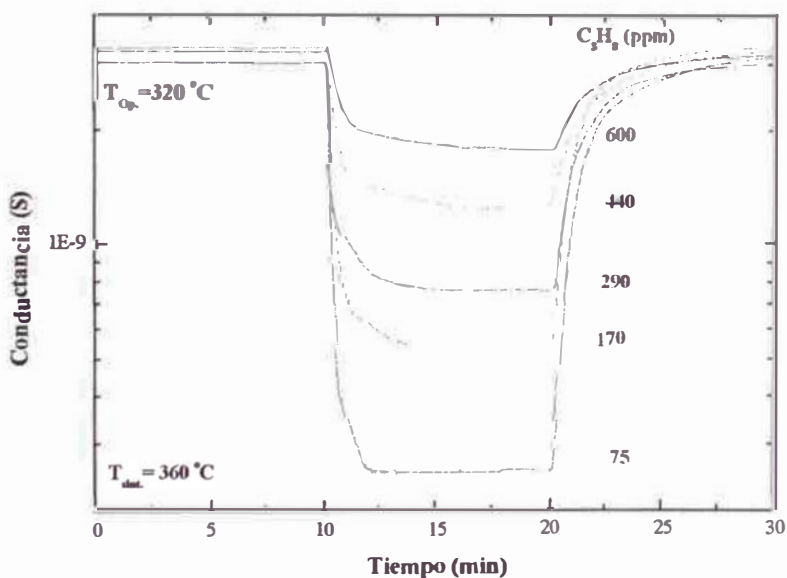


Fig 3. 7 Conductancia vs tiempo a una temperatura de operación de 320 °C de una película de NiO:Co sinterizada a 360 °C bajo diferentes concentraciones de gas propano

La conductancia y conductancia normalizada en una función del tiempo para una película sinterizada a 360 °C y evaluada como sensor de gas a una temperatura de operación de 320 °C son mostradas en las Fig 3. 7 y Fig 3. 8, respectivamente.

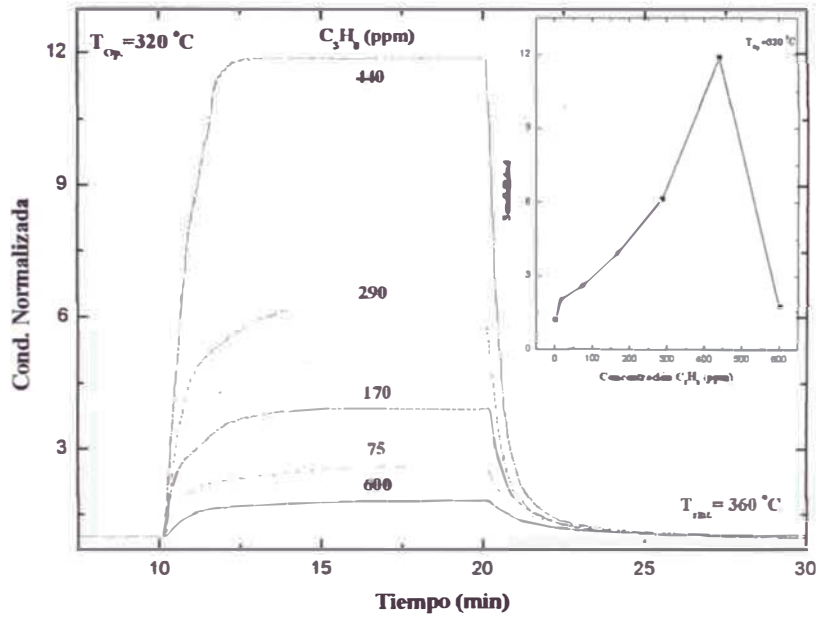


Fig 3. 8 Conductancia normalizada vs tiempo a una temperatura de operación de 320 °C de una película de NiO:Co sinterizada a 360 °C bajo diferentes concentraciones de gas propano

Las películas de NiO:Co muestran una variación de la conductancia típica de un semiconductor tipo-p como se mencionó en el Capítulo 1. Con una conductancia inicial (conductancia en aire) aproximadamente constante lo que muestra su estabilidad ante ciclos repetidos de evaluación. Sin embargo la gráfica de conductancia normalizada como función de la concentración de propano muestra una conducta sub-lineal para los cambios de conductancia normalizada como función de la concentración de propano como se muestra en la inserción de la Fig 3. 8. además viene mostrando un máximo de conductancia normalizada aproximadamente a 440 ppm de propano, esto podría deberse a una sobre saturación de las películas de NiO:Co. Sin embargo las películas sinterizadas a 600 °C no muestran un máximo de conductancia normalizada con la concentración, pero sí un

aumento sistemático de la conductancia normalizada con el aumento de la concentración de propano como se muestra en la inserción de la Fig 3. 9.

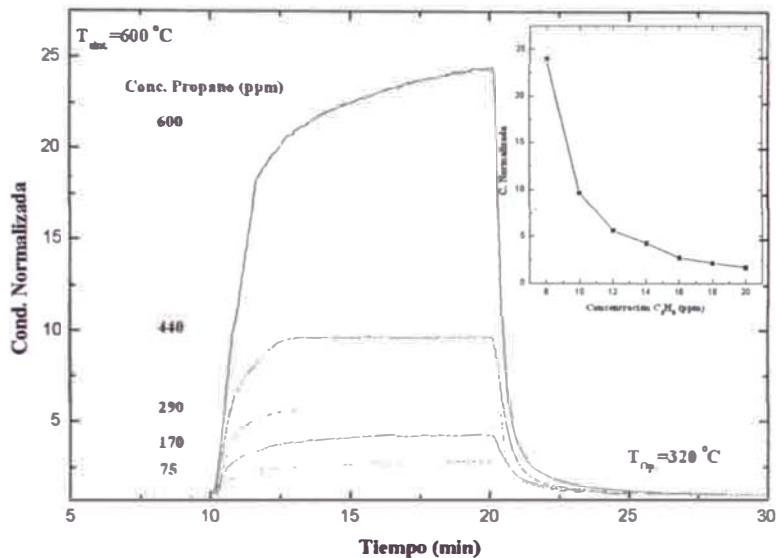


Fig 3. 9 Conductancia normalizada vs tiempo a una temperatura de operación de 320 °C de una película de NiO:Co sinterizada a 600 °C bajo diferentes concentraciones de gas propano

La Fig 3. 10 muestra un gráfico comparativo de la sensibilidad como función de la concentración de propano para las dos películas sinterizadas a 360 °C y 600 °C

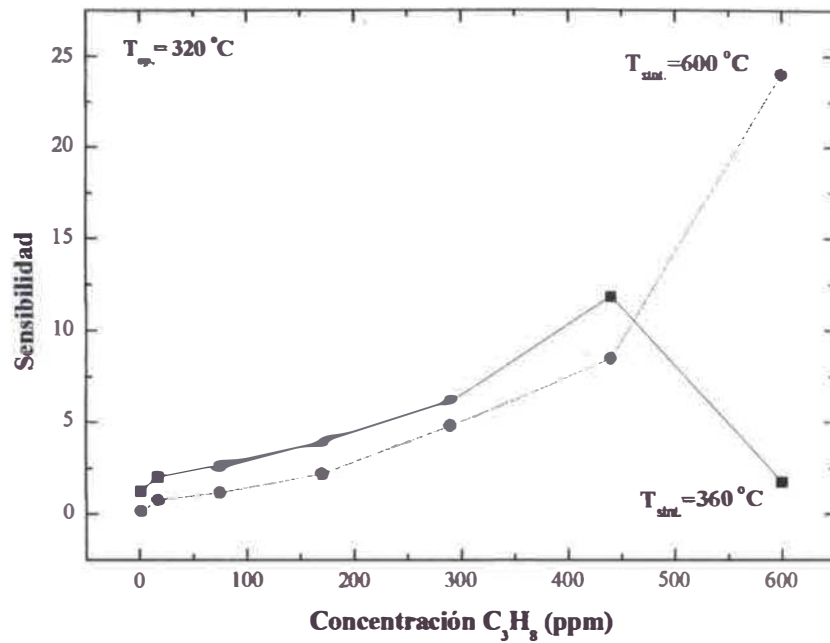


Fig 3. 10 Sensibilidad vs concentración de C₃H₈ para películas de NiO:Co sinterizadas en 360 y 600 °C. Las películas sinterizadas a mayor temperatura muestran siempre una sensibilidad inferior salvo para mayor concentración de 440 ppm de propano.

CONCLUSIONES

En la presente monografía se estudio la estructura cristalina, morfología, actividad y las propiedades como sensor de gas de películas gruesas de NiO:Co. Este estudio tiene las siguientes conclusiones:

- Las películas de NiO:Co fabricadas a partir de una solución precursora con una relación en peso de Ni/Co de 9/1 y depositadas a 350 °C , muestran buena adherencia y un rápido crecimiento de la película.
- La caracterización estructural revela que las películas de NiO:Co están constituidas de NiO en fase cúbica, donde la incorporación de Cobalto favorece la formación de una sub estructura de óxido de Cobalto (Co₃O₄)
- La caracterización microestructural muestra que las películas de NiO:Co están constituidas de aglomerados de partículas con una estructura porosa.
- Las evaluaciones de las películas de NiO:Co como sensor de gas bajo diferentes concentraciones de propano revelan, buena estabilidad y sensibilidad. Siendo capaces de sensar hasta 1 ppm de propano a 280 °C de temperatura de operación.
- La influencia de la temperatura de sinterización en la respuesta de sensado se refleja en la sensibilidad cuando se aumenta la temperatura de sinterización la sensibilidad disminuye.

REFERENCIAS

1. W. Göpel, J. Hesse, J. Zemel, *Sensors*, volume 2, VCH New York (1991)
2. M.J. Madou and S.R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Device*, Academic Press, San Diego (1989).
3. W. Göpel, and Schierbaum K., *Sensors and Actuators B* **26** (1995) 1
4. J. Garden, and P. Bartlett, *Sensors and Sensory Systems for an Electronic Nose*, Kluwer Academic Publishers Dordrecht, The Netherlands (1992).
5. T. Seiyama, A. Kato, K. Fujishi and M. Negatani, *Anal. Chem.* **34** (1962) 1502.
6. T. Seiyama and S. Kagawa, *Anal. Chem.* **38** (1966) 1069
7. N. Taguchi, US Patent 3,625,756 (Dec. 1971).
8. www.directindustry.com
9. www.motorola.com
10. www.figaro.com
11. Y. Tawada, H. Okamoto and Y. Hamakawa, *Appl. Phys. Lett.*, **39** (1981) 237.
12. L. Dawar and J. C. Joshi, *J. Mater. Sci.*, **19** (1984) 1.
13. T. Minami, H. Nanto and S. Takata, *Jpn. J. Appl. Phys.*, **23**(1984) L280.
14. M. Matsumiya, F. Qiu, W. Shin, N. Izu, N. Murayama, S. Kanzaki, *Thin Solid Films*, **419** (2002) 213.
15. E. Antolini, *Materials Research Bulletin* **32**, (1997) 9.
16. J. E. Bailie, C. H. Rochester, and G. J. Hutchings, *Journal of the Chemical Society-Faraday Transactions* **93**, (1997) 2331.
17. I. I. Novochinsky, P. A. Chemavsky, P. V. Ryabchenko, et al., *Catalysis Letters* **51**, (1998) 191.
18. J. Petry k, E. Kolakowska, K. Krawczyk, et al., *Preparation of Catalysts* **118**, 341 (1998).
19. W. Borchardt –Ott, *Crystallography*, Springer-Verlag, Berlin (1995).
20. W. L. Roth, *Journal of physics and chemistry of solids* **24**, (1964) 1.
21. M. Kitao, K. Izawa, K. Urabe, T. Komatsu, S. Kuwano and S. Yamada, *Jpn. J. Appl Phys*, **33** (1994) 6656.

22. H. Kumagai M. Matsumoto, K. Toyoda and M. Obara, *Journal of Materials Science Letters*, **15** (1996) 1081
23. C.N.R Rao, and B. Raveau, *Transición Metal Oxides*, Wiley-VCH, New York (1995).
24. A. Barry Kunz, *Solid State Com.* **25** (1978) 9.
25. G.G. Wepfer, G.T. Surratt, R.S. Weidman, and A. Kunz, *Phys. Rev. E* **21** (1980) 2596
26. N. F. Mott, *Phil. Mag.* **6** (1961) 287.
27. J. Hubbard, *Proc. Roy Soc. (London) A* **276** (1963) 238.
28. N. Ashcroft, N. Mermin, *Solid State Physics*, Saunders College New York (1976)
29. S.M.Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, Wiley-Interscience, New York, (1969).
30. V. Lantto., in *Gas sensor*, Sberveglieri, G. (ed.), Kluwer, Dordrecht, The Netherlands (1992).
31. S. R. Morrison, *The Chemical Physics of Surfaces*, Plenum, New York, U.S.A. (1978).
32. W.H.Brattain and J.Bardeen, *Bell Syst.Tech. J.*, **32** (1953) 1.
33. P. Weisz, *J. Chem. Phys.* **21** (1953) 1531.
34. C. Luyo, *Monografía Lic.*, Universidad Nacional de Ingeniería (2003).
35. L. Reyes *Tesis de Lic.* , Universidad Nacional de Ingeniería (2000).
36. N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B* **5** (1991) 7.
37. C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, and N. Yamazoe, *Sensors and Actuators B*, **3** (1991) 147.