

01190  
4



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA  
DE MÉXICO

POSGRADO EN CIENCIA E INGENIERIA DE MATERIALES  
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES EN MATERIALES

**SENSORES DE OXÍGENO BASADOS EN  
PELÍCULAS DELGADAS DE  
ÓXIDO DE TITANIO**

**T E S I S**  
QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:  
DOCTOR EN CIENCIA E  
INGENIERIA DE MATERIALES  
P R E S E N T A:  
LUIS CASTAÑEDA AVIÑA

DIRECTOR DE TESIS: DR. ARMANDO ORTIZ REBOLLO

MÉXICO D.F.,

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Diciembre 2003

A



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**A MIS PADRES:**

**LYDIA Y OTILIO**

**QUE COMPARTEN MI INTERÉS  
POR LA CIENCIA**

Presente a la Dirección General de Bibliotecas de la  
UNAM a través de formato electrónico o impreso el  
contenido de mi trabajo académico.  
Firma: CASTAÑEDA AVINA

Luis

Fecha: 13 de Octubre de 2003

B

**LA CIENCIA ES COMO LA TIERRA; SÓLO SE PUEDE POSEER UN POCO DE ELLA.**

**VOLTAIRE**

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## AGRADECIMIENTOS

Al Dr. Armando Ortiz Rebollo, por su amistad recibida a lo largo de estos últimos años en los que hemos compartido laborioso trabajo y discusiones marcadas siempre por un tinte profesional; por la dirección del trabajo de tesis, y su constante apoyo durante la realización de la misma.

Al Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón, por su amistad, valiosa asesoría, ayuda y comentarios durante la realización de mi estancia doctoral.

Agradezco al Dr. Eduardo Adalberto Muñoz Picone, al Dr. Eduardo Andrade Ibarra, al Dr. Juan Carlos Cheang Wong, al Dr. Aarón Sánchez Juárez, a la Dra. Alicia Oliver Gutiérrez y al Dr. José Manuel Saniger Blesa por aceptar revisar esta tesis y por las correcciones hechas en la misma.

A Guadalupe Hernández González, por su apoyo y los buenos momentos compartidos.

A Jesús Fandiño Armas, por su apoyo y los buenos ratos de convivencia.

Agradezco a mi buen amigo Celso Velásquez Ordoñez, por sus convenientes comentarios y sugerencias durante el trabajo de tesis.

A René Ortega Alvarado, por su asesoría técnica en la parte experimental del trabajo de tesis.

Agradezco a la DGEP-UNAM por el apoyo económico recibido a través de la beca que me otorgaron.

Agradezco tanto al IIM-UNAM como al Posgrado en Ciencia e Ingeniería de Materiales de la UNAM, por las facilidades otorgadas a lo largo de este proyecto doctoral.



## RESUMEN

---

Se han elaborado películas delgadas de óxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) usando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, a partir de acetil-acetonato de óxido de titanio (IV) (TAAc) como material fuente. La concentración de la solución de partida fue 0.05M. La temperatura de sustrato se varió desde los  $300^\circ\text{C}$  hasta los  $550^\circ\text{C}$ . Se ha determinado que, el material elaborado presenta las siguientes características físicas: la estructura cristalina de las películas depositadas fue tetragonal que corresponde a la fase anatasa; sin embargo, las muestras recocidas a  $850^\circ\text{C}$  exhibieron la estructura cristalina de rutilo. Mediciones de retrodispersión de Rutherford indican que las películas delgadas depositadas de óxido de titanio tienen la composición estequiométrica ( $\text{TiO}_2$ ). La raíz cuadrada promedio (rms por sus siglas en inglés) de la rugosidad superficial depende de la temperatura de sustrato. El índice de refracción adquiere un valor casi constante de 2.36 para las muestras preparadas en un intervalo de temperatura de sustrato desde  $375^\circ\text{C}$  hasta  $525^\circ\text{C}$  y de 2.69 para las muestras recocidas a  $850^\circ\text{C}$  durante una hora en aire. Los espectros de transmisión en el infrarrojo de las muestras preparadas en un intervalo de temperatura de sustrato desde  $375^\circ\text{C}$  hasta  $525^\circ\text{C}$ , mostraron bandas de absorción en  $433$  y  $638\text{cm}^{-1}$ . Para las muestras recocidas se tienen bandas de absorción bien localizadas en  $419$ ,  $466$ ,  $499$  y  $678\text{cm}^{-1}$ . Todas estas bandas de absorción corresponden a diferentes modos de vibración del enlace Ti-O. El ancho óptico de banda prohibida ( $E_g$ ) para muestras no recocidas fue de  $3.4\text{eV}$ . Películas de  $\text{TiO}_2$  incorporadas en estructuras metal-aislante-semiconductor muestran una conductividad eléctrica del orden de  $10^{-12}(\Omega\text{cm})^{-1}$ .

Para la preparación de dispositivos sensores de  $\text{O}_2$  se emplearon películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , depositadas a ciertas condiciones seleccionadas, mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

Como catalizadores se usaron los elementos: iridio (*Ir*), níquel (*Ni*), paladio (*Pd*), plata (*Ag*) y rodio (*Rh*); los cuales se incorporaron sobre la superficie de la película de  $\text{TiO}_2$  por tres métodos diferentes: i) se depositaron películas de *Pd* mediante evaporación térmica al vacío, a través de una mascarilla metálica, ii) soluciones de sales de *Ir*, *Ni* y *Rh* se depositaron mediante rocío pirolítico ultrasónico y iii) asimismo dichas soluciones se impregnaron sobre la película de  $\text{TiO}_2$ . Por otro lado, para la incorporación de plata se produjo una solución coloidal, con tamaño de partículas del orden 9nm, la cual se depositó mediante impregnación de la solución sobre la película de  $\text{TiO}_2$ . Se encontró que existe una fuerte dependencia de la sensibilidad del dispositivo sensor de gas con el método usado en la incorporación del catalizador, así como con la temperatura de medición. Dispositivos preparados con plata como catalizador permiten realizar mediciones a temperaturas inferiores a los  $100^\circ\text{C}$ , con una sensibilidad apreciable para una concentración de 10,000 partes por millón (ppm) de  $\text{O}_2$  diluido en aire grado cero. En estos dispositivos la temperatura de operación óptima fue de  $250^\circ\text{C}$ . El empleo de temperaturas superiores provoca una disminución en la sensibilidad. Para películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  sin la incorporación de algún catalizador se obtuvo una sensibilidad del orden de 0.02 y 0.18 para las concentraciones de 1,000ppm y 10,000ppm de  $\text{O}_2$  diluido en aire grado cero, respectivamente, a una temperatura de operación óptima de  $400^\circ\text{C}$ . Sensores con película activa de  $\text{TiO}_2$  con la incorporación de rodio mediante impregnación son los más sensibles al  $\text{O}_2$ , alcanzando un valor del orden de 2.52 para una concentración de 1,000ppm de  $\text{O}_2$  diluido en aire grado cero a una temperatura de operación óptima de  $250^\circ\text{C}$ .

En este trabajo se demuestra que mediante el proceso de rocío pirolítico es posible preparar películas de óxido de titanio con propiedades adecuadas para su incorporación en la elaboración de sensores de  $\text{O}_2$ . Asimismo se demuestra que el uso de catalizadores es determinante para obtener valores altos de sensibilidad. Cabe remarcar que, hasta donde se sabe, la sensibilidad obtenida en sensores con rodio como catalizador adquiere valores tan grandes como los más altos reportados.

# ÍNDICE

## CONTENIDO

## PÁGINA

<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	1
REFERENCIAS.....	6

## CAPÍTULO I

### **BASES TEÓRICAS DE LOS SENSORES QUÍMICOS DE GASES**.....

I.1 INTRODUCCIÓN.....	7
I.2 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS DIELECTRICOS.....	7
I.2.1 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....	8
I.2.2 ESTADOS LOCALIZADOS RELACIONADOS CON LA SUPERFICIE.....	12
I.3 ADSORCIÓN DE OXÍGENO EN UNA SUPERFICIE DE UN ÓXIDO METÁLICO.....	14
I.4 CATÁLISIS HETEROGÉNEA.....	22
I.4.1 LA CINÉTICA DE REACCIONES HETEROGÉNEAS CATALIZADAS.....	24
I.5 SENSORES DE GASES.....	25
I.5.1 SENSORES QUÍMICOS DE GASES.....	26
I.5.2 SENSITIVIDAD.....	27
REFERENCIAS.....	28



## **CAPÍTULO II**

<b>BASES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>31</b>
II.1 INTRODUCCIÓN.....	31
II.2 ELEMENTOS DE TRANSICIÓN.....	31
II.3 PROPIEDADES GENERALES DEL DIÓXIDO DE TITANIO (TiO <sub>2</sub> ).....	32
II.3.1 ESTRUCTURA CRISTALINA.....	33
II.3.2 BANDAS DE ENERGÍA.....	35
II.4 EFECTO DE LOS CATALIZADORES.....	36
II.4 PROCESOS DE PREPARACIÓN DE ÓXIDOS METÁLICOS EN PELÍCULA DELGADA.....	37
II.4.1 ROCÍO PIROLÍTICO.....	38
II.4.2 ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO.....	40
II.4.3 ATOMIZACIÓN ULTRASÓNICA.....	41
REFERENCIAS.....	45

## **CAPÍTULO III**

<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL.....</b>	<b>47</b>
III.1 INTRODUCCIÓN.....	47
III.2 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS CONTINUAS DE TiO <sub>2</sub> .....	47
III.2.1 SUBSTRATOS: ELECCIÓN Y LIMPIEZA.....	48
III.2.2 CONDICIONES DE DEPÓSITO.....	50
III.3 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS POROSAS DE TiO <sub>2</sub> .....	51
III.4 INCORPORACIÓN DE LOS CATALIZADORES EN LAS PELÍCULAS DELGADAS CONTINUAS Y POROSAS DE TiO <sub>2</sub> . ELABORACIÓN DE LOS SENSORES DE GASES.....	53
III.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS SENSORES DE GASES.....	58
REFERENCIAS.....	60

## **CAPÍTULO IV**

### **RESULTADOS.**

#### **ESTRUCTURA, PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DELGADAS CONTINUAS DE TiO<sub>2</sub>**

#### **Y DE PELÍCULAS POROSAS DE TiO<sub>2</sub>.....61**

##### **IV.1 INTRODUCCIÓN.....61**

##### **IV.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS CONTINUAS DE TiO<sub>2</sub>.....62**

###### **IV.2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA.....62**

###### **IV.2.2 ESPESORES E ÍNDICE DE REFRACCIÓN.....64**

###### **IV.2.3 ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA SUPERFICIAL.....66**

###### **IV.2.4 COMPOSICIÓN QUÍMICA RELATIVA.....69**

###### **IV.2.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO.....70**

###### **IV.2.6 PROPIEDADES ÓPTICAS.....73**

###### **IV.2.7 PROPIEDADES ELÉCTRICAS.....75**

##### **IV.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS POROSAS DE TiO<sub>2</sub>.....76**

###### **IV.3.1 ESTRUCTURA CRISTALINA.....77**

###### **IV.3.2 ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA SUPERFICIAL.....79**

##### **REFERENCIAS.....84**

## **CAPÍTULO V**

### **CARACTERIZACIÓN DE SENSORES DE OXIGENO EN UNA ATMÓSFERA AMBIENTAL DE AIRE.....87**

##### **V.1 INTRODUCCIÓN.....87**

##### **V.2 DISPOSITIVOS SENSORES DE O<sub>2</sub> BASADOS EN PELÍCULAS CONTINUAS DE TiO<sub>2</sub>.....87**

##### **V.3 DISPOSITIVOS SENSORES DE O<sub>2</sub> BASADOS EN PELÍCULAS POROSAS DE TiO<sub>2</sub>.....94**

V.4 DISPOSITIVOS SENSORES DE O <sub>2</sub> BASADO EN PELÍCULAS CONTINUAS DE TiO <sub>2</sub> CON LA INCORPORACIÓN DE CATALIZADORES.....	95
V.5 DISPOSITIVOS SENSORES DE O <sub>2</sub> BASADOS EN PELÍCULAS POROSAS DE TiO <sub>2</sub> CON LA INCORPORACIÓN DE CATALIZADORES.....	112
REFERENCIAS.....	116
<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>117</b>
CONCLUSIONES GENERALES.....	117
CARACTERÍSTICAS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS CONTINUAS DE TiO <sub>2</sub> .....	118
DISPOSITIVOS SENSORES DE O <sub>2</sub> .....	119
TRABAJOS FUTUROS.....	120
<b>PUBLICACIÓN INTERNACIONAL RELACIONADA CON EL TRABAJO DE INVESTIGACIÓN.....</b>	<b>121</b>
SPRAY PYROLYSIS DEPOSITION AND CHARACTERIZATION OF TITANIUM OXIDE THIN FILMS.....	121
<b>RESUMEN DEL POSTER PRESENTADO EN EL CONGRESO INTERNACIONAL "MATERIALS MEETING 2003".....</b>	<b>129</b>
GAS SENSING PROPERTIES OF TITANIUM DIOXIDE THIN FILMS WITH SURFACE CATALYSTS.....	129

# INTRODUCCIÓN

---

Los óxidos metálicos semiconductores ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , por mencionar algunos) tienen la característica de modificar su resistencia eléctrica superficial cuando la composición química de la atmósfera que los rodea es alterada. Este comportamiento es provocado por la interacción de la superficie del óxido metálico con los gases presentes en la atmósfera. Conforme a la teoría electrónica del estado sólido, dicho comportamiento se debe a que los niveles de energía discretos, introducidos por la adsorción de oxígeno, dentro de la banda de energía prohibida en la región cercana a la superficie, absorben electrones desde la banda de conducción, generándose una zona de deserción (agotamiento) y consecuentemente una barrera de potencial electrostático en la superficie del óxido semiconductor. La creación de esta región tiene una acción determinante sobre las propiedades eléctricas del material, principalmente si éste es delgado o poroso <sup>[1, 2]</sup>.

Cuando estos materiales se ponen en contacto con un gas reductor, éste reacciona con el oxígeno, fisisorbido o quimisorbido, presente en la superficie. La reacción que se produce de la interacción entre el adsorbato y la superficie del adsorbente provoca una disminución en la altura de la barrera de potencial y se reduce la resistencia superficial del material. Sustentados en este fenómeno se han desarrollado dispositivos detectores de gases y vapores <sup>[2]</sup>.

Los detectores de gases y vapores con sensibilidad y sensibilidad altas y selectividad apropiada, representan un área continua de investigación para aplicaciones de control de procesos y control ambiental <sup>[2]</sup>. Muchos dispositivos comunes usados para estos fines no poseen las especificaciones que cumplan con requerimientos legales y de estandarización actual; algunos sistemas son muy caros y/o voluminosos para aplicaciones en el campo. Debido a esto, las investigaciones sobre el desarrollo de prototipos de sensores de gases basados en óxidos metálicos semiconductores, para aplicaciones domésticas e industriales se encuentran en crecimiento acelerado. Sin embargo, los principales retos en el desarrollo de nuevos sensores de gases radican en la

# PAGINACIÓN DISCONTINUA

producción de dispositivos en forma reproducible y económica con sensibilidades y selectividades adecuadas. Por lo cual, es de interés analizar la aplicación de películas delgadas de óxidos metálicos como sensores que respondan a la presencia de gases específicos en el aire, alterando su resistencia eléctrica superficial. La mayoría de los sensores de gases en servicio actualmente, usan dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ )<sup>[3]</sup> como elemento activo; éstos son extremadamente sensitivos a gases reactivos en aire y son ampliamente usados, aunque muestran muy baja selectividad. También, se ha explorado el uso de otros óxidos metálicos como detectores de gases, tales como: dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ )<sup>[4]</sup>, trióxido de tungsteno ( $\text{WO}_3$ )<sup>[5]</sup>, óxido de zinc ( $\text{ZnO}$ )<sup>[6]</sup>, por mencionar algunos. Sin embargo hasta ahora existen muy pocos reportes sobre la elaboración de  $\text{TiO}_2$ , en película delgada, mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico para tales fines<sup>[7]</sup>.

De los materiales citados, el  $\text{TiO}_2$  ha sido, hasta la fecha, uno de los menos estudiados y empleados en la fabricación de sensores de gases. Las ventajas que presenta son: i) alta sensibilidad (relación que presenta el material en el gas testigo y la resistencia del mismo en una atmósfera de referencia), debido a que la variación de la resistencia en el  $\text{TiO}_2$  es apreciable para concentraciones bajas de gases, ii) alta reproducibilidad de resultados, porque su funcionamiento se basa en el cambio de la resistencia eléctrica superficial, debida a adsorción y desorción reversibles de gases desde la atmósfera que lo rodea, iii) alta resistencia a gases corrosivos es decir, es químicamente estable, iv) simplicidad en el proceso de fabricación de los dispositivos sensores de gases, así como en su operación, debido a que existe una relación directa de la concentración del gas testigo con la señal eléctrica. Entre las desventajas que presenta este material, están la selectividad y sensibilidad poco apreciables que se producen a temperaturas de operación bajas del sensor de gas (<150°C). Pero dicho problema se ha aminorado mediante la incorporación de catalizadores al óxido dependiendo de la

<sup>1</sup> La sensibilidad,  $S$ , como función de la diferencia relativa de resistencias respecto a la concentración del gas, tiene la

forma: 
$$S = \frac{(R_{gas} - R_0)}{R_0}$$

atmósfera que se desea monitorear, es decir, atmósfera de carácter oxidante o reductor<sup>[8, 9, 10]</sup>.

El presente trabajo tiene como objetivo principal la preparación en película delgada de  $\text{TiO}_2$  y la incorporación de los catalizadores: iridio (*Ir*); níquel (*Ni*); paladio (*Pd*); plata (*Ag*) y rodio (*Rh*) en la superficie de la película delgada de  $\text{TiO}_2$ , para su aplicación como sensor de oxígeno, conjuntamente, se ofrece una explicación detallada del fenómeno físico-químico que permite entender el funcionamiento del sensor de gas basado en  $\text{TiO}_2$ .

Se eligió al  $\text{O}_2$  como gas a detectar con el propósito de estudiar el comportamiento de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  como sensor de un gas oxidante, además de considerar relevante la detección de sobre-presiones de oxígeno en una atmósfera de aire, ya que estas condiciones pueden ser utilizadas como una medida de predicción de incendios en ambientes que contienen gases explosivos.

Las metas planteadas para este trabajo fueron:

- i) Elaboración, por rocío pirolítico, y la caracterización de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ .
- ii) Selección de los catalizadores a incorporar en las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , para aumentar su sensibilidad a la presencia de oxígeno molecular en aire grado cero.
- iii) Explicar los fenómenos de adsorción y de desorción de gases sobre la superficie de la película delgada de  $\text{TiO}_2$ .
- iv) Elaboración de dispositivos sensores de  $\text{O}_2$ .

Como resultado de la revisión bibliográfica realizada, en la mayoría de los informes se estudian sensores elaborados mediante el sinterizado de polvos, o bien, como películas delgadas obtenidas por técnicas costosas en equipo y operación, como son: evaporación reactiva, depósito en fase vapor (CVD por sus siglas en inglés) y pulverización catódica reactiva<sup>[4]</sup>; la contribución de este trabajo en el campo de la investigación de los sensores de

gases es la realización de un estudio sistemático sobre sensores basados en  $\text{TiO}_2$ , elaborados mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico.

El contenido de esta tesis doctoral está organizado de la siguiente manera:

En el capítulo I se presentan algunos aspectos teóricos generales relacionados con el funcionamiento de un dispositivo sensor de gas del tipo de los elaborados en el presente trabajo. Asimismo, se propone una explicación de los fenómenos de adsorción y de desorción de moléculas de oxígeno sobre la superficie de un óxido metálico.

En el capítulo II se realiza una descripción de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico y de cada uno de los parámetros de depósito, incluyendo una breve explicación del efecto que tienen éstos sobre las propiedades físicas de las películas depositadas. También se mencionan las características fisico-químicas del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ).

En el capítulo III se exponen las condiciones de depósito que fueron seleccionadas y utilizadas en este trabajo para: la preparación de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ ; la preparación de películas porosas de  $\text{TiO}_2$ ; la incorporación de los catalizadores en las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  y; la preparación de los sensores basados en  $\text{TiO}_2$ , además de la caracterización de los mismos.

En el capítulo IV se hace mención de la instrumentación empleada para la caracterización de dichas películas. Se presentan los resultados y la discusión de los mismos.

El capítulo V contiene la preparación de los sensores basados en  $\text{TiO}_2$ , y los resultados de su caracterización eléctrica cuando se emplean para detectar oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ), diluido en aire grado cero.



Finalmente, se exponen las conclusiones relacionadas tanto a las propiedades físicas de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  elaboradas, así como las conclusiones referentes a los sensores de  $\text{O}_2$ .

Las referencias del material bibliográfico consultado son expuestas en la parte final de cada capítulo.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## REFERENCIAS

---

1. Madou, J.J. and Morrison, S.R., **Chemical Sensing with Solid State Devices**, 1989, ACADEMIC PRESS, San Diego, U.S.A.
2. J. W. Gardner, **Microsensors-Principles and Applications**, 1994, JOHN WILEY & SONS, INC. New York, U.S.A.
3. Mandelis A. and Christofides C., **Physics, Chemistry and Techonology of Solid State Gas Sensors Devices**, 1993, JOHN WILEY & SONS, INC. New York, U.S.A.
4. H. Tang, K. Prasad, R. Sanjinés, F. Levy, **Sensors and Actuators B**, 26-27(1995)71.
5. M. Penza, C. Martucci, G. Cassano, **Sensors and Actuators B**, 52(1998)4.
6. R. Menner, B. Dimmler R. H. Mauch and H. W. Shock, **Journal Crystal Growth**, 86(1988)906.
7. L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Bañuelos **Materials Chemistry and Physics**, 77(2002)938.
8. D. Kohl **Sensors and Actuators, B**, 1(1990) 158.
9. M. Fleischer, H. Meixner, **Sensors and Actuators, B**, 52(1998)179.
10. M. Fleischer, S. Kornely, T. Weh, J. Frank, H. Meixner, **Sensors and Actuators, B** 69(2000)205.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

# CAPÍTULO I

---

## BASES TEÓRICAS DE LOS SENSORES QUÍMICOS DE GASES

### I.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo presentamos las bases teóricas relacionadas con las propiedades de los óxidos metálicos y con los sensores químicos de gases.

La superficie de ciertos óxidos metálicos semiconductores ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , por mencionar algunos) es altamente reactiva con los gases de la atmósfera que la rodean, produciéndose entre ambas, una interacción química y electrónica al instante del contacto. Estas interacciones se manifiestan a través de la oxidación o reducción de la superficie. En una reacción de oxidación se tiene la pérdida de electrones de la parte que se está oxidando, mientras que en una reacción de reducción existe una ganancia de electrones de la parte que se está reduciendo.

Asimismo en este capítulo se describe el fenómeno de adsorción-desorción que ocurre en la superficie de un óxido metálico cuando es expuesto a una atmósfera oxidante (debido a que se utilizó como gas testigo en este trabajo de investigación  $\text{O}_2$ ). En esta descripción se involucran las interacciones químicas y electrónicas, que dan lugar a la variación de las propiedades eléctricas.

### I.2 PROPIEDADES FÍSICAS DE LOS DIELECTRICOS

De toda la diversidad de propiedades físicas, las más importantes para caracterizar una sustancia como dieléctrico, son las eléctricas: polarización, conductividad, pérdidas dieléctricas, brecha prohibida y otras<sup>[1]</sup>. Durante muchos años los dieléctricos se han utilizado principalmente como aislantes. Por eso se concedía la mayor importancia a su conductividad y a las pérdidas

dieléctricas pequeñas. En la actualidad los dieléctricos se emplean no sólo como elementos pasivos en diversos circuitos eléctricos, sino como elementos mediante los cuales es posible realizar la transformación de energía mecánica en energía eléctrica. Algunos dieléctricos se utilizan para detectar, amplificar y modular señales eléctricas y ópticas<sup>[1, 2]</sup>.

## 1.2.1 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Los dieléctricos pertenecen a los sólidos en los cuales la anchura de la banda de energías prohibidas ( $E_g$ ) es mayor que  $3.5 \text{ eV}$ <sup>[1-3]</sup> (ver figura 1.1). Está claro que en estos materiales, a temperatura ambiente, la excitación de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción es poco probable; es decir, en el dieléctrico la concentración de portadores libres es muy pequeña. Por eso, en las condiciones indicadas, a diferencia de los semiconductores de banda estrecha, la conductividad intrínseca es (por citar un ejemplo: el silicio tiene una  $\sigma \approx 10^{-4}(\Omega\text{cm})^{-1}$  y en el caso del  $\text{TiO}_2$   $\sigma \approx 10^{-12}(\Omega\text{cm})^{-1}$ ), en este caso, insignificante<sup>[4, 5]</sup>.

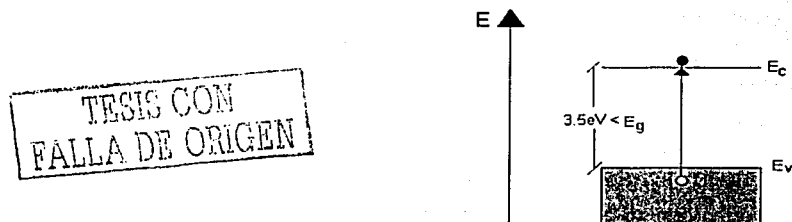


Figura 1.1. Diagrama energético simplificado de un dieléctrico intrínseco.

No obstante, si en el dieléctrico hay átomos de impureza y/o defectos, pueden generarse portadores de carga libre debido a la activación térmica de las impurezas<sup>[6]</sup>. A causa de esto, a temperatura ambiente, la conductividad será mayor<sup>[6, 7]</sup>, y los portadores de carga pueden ser tanto electrones como huecos<sup>[8]</sup> como en el caso de cualquier semiconductor. Si la impureza tiene carácter donador, los portadores de carga mayoritarios serán electrones, y los minoritarios, los huecos. Este dieléctrico (por analogía con el semiconductor) se llama *dieléctrico por exceso o del tipo-n*. Si en cambio, la impureza es de

carácter aceptor, los portadores de carga mayoritaria serán los huecos. En este caso se dice que el *dieléctrico es por defecto o del tipo-p*<sup>[1, 3, 9]</sup>.

Cuando al dieléctrico se le aplica un campo eléctrico, los portadores libres adquieren un movimiento preferencial y se produce la conductividad. De acuerdo con la naturaleza de los portadores de carga mayoritarios (electrones o huecos) el mecanismo de conducción que hemos examinado recibe, en el caso general, el nombre de *electrónico*<sup>[5, 7, 10]</sup>. Debido a que la concentración de electrones es muy pequeña, la conductividad de estos materiales es insignificante. Para distintos materiales ésta oscila entre  $10^{-10}$  y  $10^{-22} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ . Cabe señalar que el mecanismo de generación de portadores puede ser no sólo térmico<sup>[3, 10, 11]</sup>. Los electrones de conducción también pueden generarse mediante la absorción de luz de longitud de onda conveniente o de partículas aceleradas<sup>[1, 3, 11]</sup>.

Si la conducción ( $\sigma$ ) en el dieléctrico tiene carácter intrínseco, lo que es posible a temperaturas elevadas, entonces lo mismo que en el caso de los semiconductores<sup>[12, 13]</sup>, se tiene que (considerando una dimensión):

$$\sigma = en\mu_n + ep\mu_p \quad (1.1)$$

Aquí,  $n$  y  $p$  son, respectivamente, las concentraciones de electrones y huecos libres, y  $\mu_n$  y  $\mu_p$ , las movilidades correspondientes, y  $e$  la carga elemental ( $1.6021 \times 10^{-19} \text{C}$ ). En el caso de conducción debida a impurezas, la aportación a la conductividad sólo la hace una clase de portadores<sup>[14, 15]</sup>.

La dependencia, de la conductividad eléctrica con la temperatura, en los dieléctricos se describe por la expresión<sup>[1, 5, 7, 8, 14, 15]</sup>:

$$\sigma = \sigma_0 e^{-\frac{\Delta E}{k_b T}} \quad (1.2)$$

La dependencia exponencial de  $\sigma(T)$ , se debe a que la concentración de portadores varía con la temperatura según la ley exponencial<sup>[15-17]</sup>:

$$n = 2(2\pi m^* h^{-2} k_b T)^{\frac{3}{2}} e^{-\frac{\Delta E}{k_b T}} \quad (1.3)$$

(en la que  $\Delta E$  es el ancho de la banda prohibida,  $k_b$  es la constante de Boltzmann,  $T$  es la temperatura,  $h$  es la constante de planck y  $m^*$  es la masa efectiva del electrón), mientras que la movilidad ( $\mu$ ) presenta una variación más lenta con la temperatura. Si predomina la dispersión de los portadores por las vibraciones acústicas de la red, entonces, lo mismo que en los semiconductores<sup>[18]</sup>, la dependencia en la movilidad con la temperatura se expresa como:

$$\mu = \mu_0 T^{-2} \quad (1.4)$$

No obstante, a diferencia de los semiconductores, mas comunes como el silicio, en muchos dieléctricos la movilidad de los electrones y de los huecos es extraordinariamente pequeña: centenares e incluso millares de veces menor que en los semiconductores<sup>[1, 3, 5, 7]</sup>. Estos valores tan bajos de la movilidad se deben a que en estos materiales los electrones o huecos se encuentran en estado combinado, formando las cuasipartículas denominadas *polarones*<sup>[11, 12]</sup>.

De este modo, además del mecanismo electrónico de conducción, en los dieléctricos puede existir también otro mecanismo de transporte de la carga que recibe el nombre de *polarónico*.

*La conducción por polarones*<sup>[1, 3, 5, 11]</sup> se produce cuando los electrones o huecos están fuertemente ligados con la red cristalina. Si la concentración de portadores de carga libres es baja, en el dieléctrico puede existir un campo eléctrico que haga que las cargas ligadas se desplacen (polarización)<sup>[5, 7]</sup>. En una serie de casos los electrones de conducción polarizan con su campo la región del dieléctrico que los rodea y se localiza en ella. Esta región de red deformada, junto con el electrón (o hueco) que en ella se encuentra, causante

de la deformación, es lo que se llama polarón<sup>[1, 3, 5, 19]</sup>. Bajo la acción de un campo eléctrico, el electrón se traslada junto con la región polarizada, es decir se mueve el polarón. La conducción por polarones es característica de los cristales iónicos, en los cuales la interacción coulombiana entre los electrones y los iones, que forman la estructura cristalina, es particularmente grande. Como en este caso los electrones de conducción se encuentran en un estado combinado, su masa efectiva es millares de veces mayor que los valores de  $m^*$  característicos de los metales y de los semiconductores. Consecuentemente, la movilidad de los portadores en los dieléctricos es millares de veces menor que su movilidad en los metales y en los semiconductores.

Cuando los campos eléctricos aplicados al dieléctrico son débiles<sup>1</sup> no pueden variar la concentración ni la movilidad de los portadores de carga. Los valores de las magnitudes de  $n$  y de  $\mu$  siguen siendo muy bajos y su aportación a la conducción es insignificante<sup>[1, 3, 5, 19]</sup>. En el caso de los campos eléctricos intensos la situación cambia de un modo brusco. La magnitud de la energía del campo eléctrico puede ser suficiente para que éste libere electrones (o huecos) del estado combinado, es decir se rompa el polarón. Como consecuencia de esto, la movilidad de los portadores de carga aumenta. También a causa de la ionización por choque, la concentración de electrones liberados hacia la banda de conducción (o de huecos en la banda de valencia) aumenta rápidamente. Todo esto hace que crezca la conducción por electrones<sup>[1, 3, 5, 7, 11, 19]</sup>.

En algunos dieléctricos a altas temperaturas predomina la *conducción por iones*<sup>[1, 3, 5, 15, 19]</sup>, en la cual la corriente es transportada por iones positivos (cationes) y/o negativos (aniones). En este caso, con un campo eléctrico continuo, se efectúa no sólo transporte de carga, sino también transporte de material. Los aniones se mueven hacia el ánodo y los cationes hacia el cátodo. Como la concentración de portadores de carga en el volumen del dieléctrico, en este caso, disminuye paulatinamente, la magnitud de la corriente iónica depende del tiempo. En los dieléctricos sólidos la corriente iónica es transportada por los iones débilmente ligados; es decir la traslación de un ión

---

<sup>1</sup> Es decir, se encuentran en la zona que se cumple con la ley de Ohm:  $\vec{J} = \sigma \vec{E}$ .

de una posición de equilibrio a otra se puede realizar solamente cuando superan las fuerzas que lo unen a las partículas vecinas<sup>[1, 3, 5, 19]</sup>. En otras palabras, el ión tiene que superar la barrera energética  $E_0$ .

## I.2.2 ESTADOS LOCALIZADOS RELACIONADOS CON LA SUPERFICIE

Además de las impurezas y defectos, todo cristal real contiene otra alteración de la periodicidad, relacionada con la superficie<sup>[8, 20, 21]</sup>. Consecuentemente, en la superficie libre de un dieléctrico suelen existir estados electrónicos asociados a la superficie cuyas energías se localizan en la banda prohibida, entre las bandas de valencia y de conducción del dieléctrico<sup>[22-24]</sup>. Se puede obtener un buen conocimiento de la naturaleza de los estados localizados relacionados con la superficie al considerar las funciones de onda en la aproximación de enlace fuerte, en una dimensión.

Para demostrar cómo la limitación de las dimensiones del dieléctrico (cristal) influye sobre el espectro energético de los electrones, considérese una cadena unidimensional de átomos, limitada en uno de sus extremos. En este caso la dependencia de la energía potencial  $U(x)$  de un electrón respecto de la distancia  $x$ , puede ser representada, geoméricamente, como se muestra en la figura 1.2.

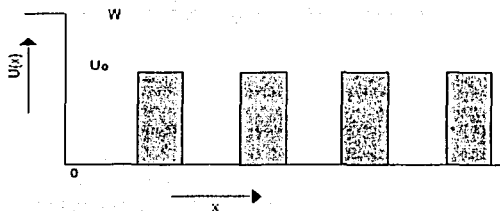


Figura 1.2. Energía potencial del electrón en una cadena de átomos unidimensional limitada.

Si el vacío está en la región  $x < 0$ , la energía potencial de un electrón en esta región puede hacerse igual a cero



$$U(x) = 0, \quad x < 0 \quad (1.5)$$

En el dieléctrico la energía potencial tiene forma periódica<sup>[22, 24]</sup>:

$$U(x) = \sum_G U_G e^{iGx}, \quad x > 0 \quad (1.6)$$

En una dimensión  $G = n\pi/a$  con  $n$  un entero cualquiera, incluyendo al cero. En el vacío la función de onda de un estado electrónico ligado a la superficie puede representarse por la siguiente ecuación<sup>[1, 3, 6, 22, 24]</sup>:

$$\Psi_{ev} = e^{-ikx}, \quad x > 0 \quad (1.7)$$

Según la solución de la ecuación de onda, la energía del estado referido al nivel del vacío es<sup>[24]</sup>:

$$\mathcal{E} = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \quad (1.8)$$

donde:

$\hbar$  es la constante de Planck ( $\hbar/2\pi$ ),  
 $m$  es la masa del electrón en reposo,  
 $k$  es  $n\pi/L = n\pi/Na$ ,  $n = 1, 2, 3, \dots, N$ , y  
 $a$  es la constante de una red lineal

Dentro del dieléctrico la función de onda de un estado electrónico asociado a la superficie tendrá la forma, para  $x > 0$ <sup>[23, 24]</sup>,

$$\Psi_{im} = e^{(q_1 + ikx)} [ C(k) + C(k-G) e^{-iGx} ] \quad (1.9)$$

Donde el factor  $e^{q_1 x}$  sirve para enlazar el electrón a la superficie.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Como se mencionó anteriormente, pueden existir estados electrónicos asociados a la superficie con energía localizada dentro de la banda prohibida entre las bandas de valencia y de conducción del dieléctrico<sup>[24]</sup>. Estos estados

pueden estar ocupados o vacíos, por lo que su existencia debe influir en la mecánica estadística del problema. Esto significa que estos estados modifican las concentraciones de equilibrio local de electrones y de huecos, manifestándose en forma de un desplazamiento del nivel de Fermi respecto a los bordes de la banda. Debido a que el nivel de Fermi es independiente de la posición en un sistema en equilibrio, se origina una curvatura de las bandas cerca de la superficie del dieléctrico<sup>[24]</sup>.

Algunos óxidos metálicos semiconductores ( $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{WO}_3$ , por mencionar algunos) pueden considerarse como dieléctricos, y su superficie como se mencionó anteriormente, es altamente reactiva con los gases de la atmósfera que lo rodean, produciéndose entre ambas, una interacción química y electrónica al instante del contacto.

### **I.3 ABSORCIÓN DE OXÍGENO EN UNA SUPERFICIE DE UN ÓXIDO METÁLICO**

Los sensores de gases basados en óxidos metálicos se utilizan frecuentemente en atmósferas de aire para detectar la presencia de pequeñas concentraciones de gases inflamables o tóxicos, consiguientemente la superficie siempre está expuesta a una presión parcial de oxígeno constante, con una magnitud del orden de  $0.2\text{atm}$ <sup>[25-29]</sup>. En la revisión bibliográfica realizada no se encontraron estudios interpretados, sobre los dispositivos de respuesta del  $\text{TiO}_2$ , que indiquen que los gases son detectados a través de la influencia que tienen éstos sobre la concentración del oxígeno superficial. Sin embargo sí se localizaron trabajos reportados, a base de dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ )<sup>[30, 31]</sup>. Teniendo en cuenta que el  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  y el  $\text{Sn}^{\text{IV}}$  tienen el mismo grado de oxidación y la similitud de sus radios covalentes, asimismo, el  $\text{TiO}_2$  (rutilo) es isomorfo con el  $\text{SnO}_2$  (casiterita)<sup>[32]</sup>, es decir el  $\text{SnO}_2$  en fase cristalina presenta una estructura tetragonal tipo rutilo. La celda unitaria tiene 6 átomos, 2 de Sn y 4 de O (ver figura 1.3). Consecuentemente podemos aplicar dichos mecanismos de respuesta del  $\text{SnO}_2$  al  $\text{TiO}_2$ .

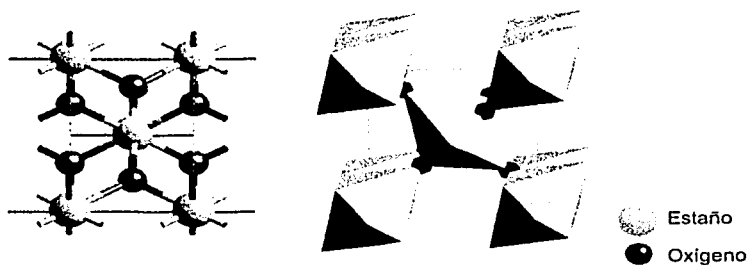


Figura 1.3 Estructura cristalina y poliedro de coordinación del  $\text{SnO}_2$  (casiterita)<sup>[32]</sup>.

El dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ) se comporta como un semiconductor tipo- $n$ , debido al exceso del metal, o bien, a vacancias de oxígeno contenidas en el volumen, las cuales introducen niveles de energía poco profundos cercanos al borde inferior de la banda de conducción<sup>[32, 33]</sup>.

Si una superficie ideal de  $\text{TiO}_2$  (ver fig. 1.4) se expone a una atmósfera conteniendo oxígeno, como es el aire, la superficie es químicamente y electrónicamente modificada al reaccionar con las diferentes especies de oxígeno contenidas en la atmósfera, ( $\text{O}^0$  y/o  $\text{O}_2$ )<sup>[28]</sup>. Los radicales son especies de oxígeno ionizados, ( $\text{O}_2^-$ ,  $\text{O}^-$  y  $\text{O}^{2-}$ ), y permanecen estables en procesos isotérmicos, y el tipo de especie dominante es función de la temperatura de exposición del  $\text{TiO}_2$  al oxígeno. El recubrimiento de la superficie por estas especies de oxígeno está limitado a  $10^{12}$ - $10^{13}$  átomos/ $\text{cm}^2$  (límite de Weisz)<sup>[34, 35]</sup>. En la figura 1.5 se muestran las diferentes reacciones.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

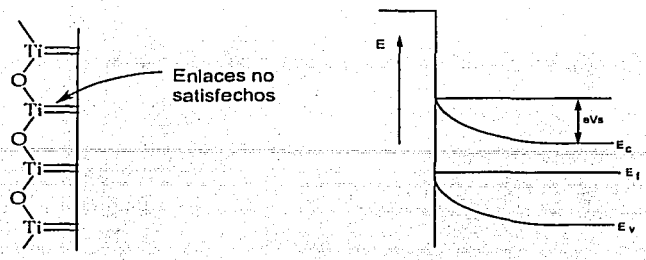


Figura 1.4. Arreglo estructural de una superficie ideal de  $TiO_2$  y su diagrama de bandas de energía.  $E_c$ ,  $E_f$ , y  $E_v$ , son las energías correspondientes a la banda de conducción, nivel de fermi y banda de valencia respectivamente.

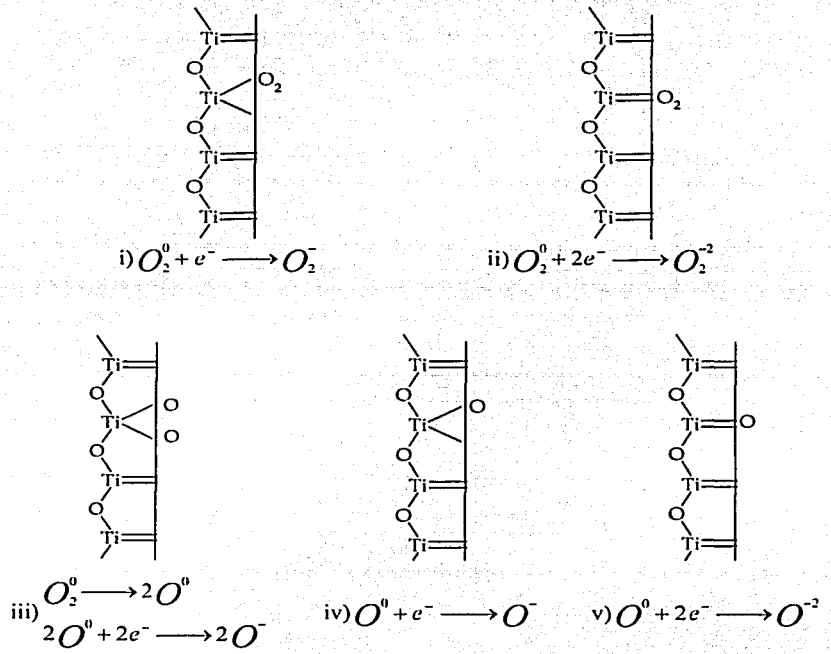


Figura 1.5. Reacciones desarrolladas en la interfase de una superficie de  $TiO_2$  y una atmósfera conteniendo oxígeno.

TESIS CON FALLA DE ORIGEN

En la figura 1.6 se muestran de manera cualitativa las diferentes especies de oxígeno relevantes en las reacciones superficiales y su energía de adsorción. No existe un acuerdo en la literatura respecto a los valores de las energías, pero se estima que la diferencia entre la energía de las especies  $O^{2-}$  adsorbida ( $O^{2-}_{ads}$ ) y la  $O^{2-}$  reticular ( $O^{2-}_{ret}$ ) es del orden de 20eV y entre  $\frac{1}{2}(O_2)_{gas}$  y  $\frac{1}{2}(O^{2-})_{ads}$  de 1.5eV<sup>[28, 35]</sup>.

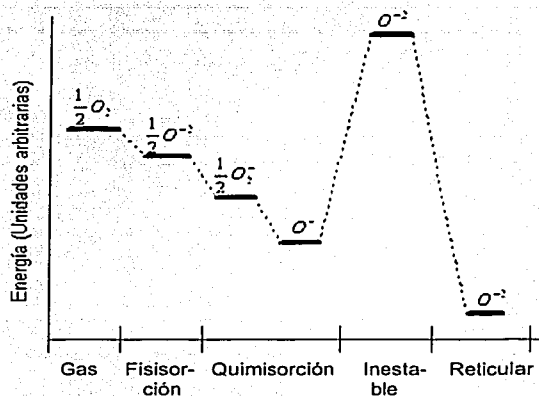


Figura 1.6. Diagrama de energía de las diferentes especies de oxígeno en fase gaseosa, adsorbidas en la superficie y en la red<sup>[28, 35]</sup>.

Los electrones usados para la ionización del oxígeno provienen del  $TiO_2$  y como resultado, en la región próxima a la superficie, se crea una región desértica de portadores libres (electrones), llamada región de carga espacial o de deserción. En ésta se genera una barrera de potencial, lo mismo ocurre en las regiones de contacto intergranulares<sup>[27-29]</sup>. La figura 1.7 muestra el contacto intergranular y barrera de potencial consecuente a la formación de iones en esa región.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

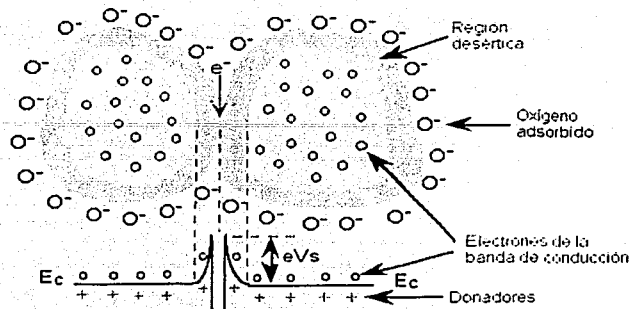


Figura 1.7. Contacto intergranular y modelo de bandas correspondiente<sup>[29]</sup>.

La altura de la barrera de potencial,  $eV_s$ , está dada por la ecuación de Schottky,

$$eV_s = \frac{e^2 N_t^2}{2\epsilon\epsilon_0 N_d} \quad (1.10)$$

donde:

$N_t = [O_2] + [O] + [O^{2-}]$ , es la densidad superficial de especies de oxígeno adsorbidas,

$\epsilon\epsilon_0$  es la permitividad del  $TiO_2$  y

$N_d$  es la densidad volumétrica que proveen los electrones de conducción.

Una primera aproximación para la conductancia a una temperatura  $T$ , está dada por la siguiente ecuación<sup>[36]</sup>,

$$G = G_0 e^{\frac{-eV_s}{kT}} \quad (1.11)$$

donde:

$G_0$  es un factor que contiene la conductancia en el volumen de granos y efectos geométricos.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En condiciones reales la magnitud de  $eV_s$  es función de la temperatura, de la concentración de otras especies oxidantes y reductoras en la atmósfera,  $P_O$  y  $P_R$ , respectivamente, y del tiempo de exposición a esa atmósfera,  $t$ , esto es:

$$eV_s = eV_s(T, P_o, P_R, t) \quad (1.12)$$

No obstante, en un proceso isotérmico y en atmósfera controlada se usa la ec. (1.11). Cabe resaltar que la altura de la barrera aumenta con la temperatura debido a que la concentración de especies de oxígeno adsorbidos también se incrementa con ésta<sup>[27-29]</sup>.

En el caso de las películas delgadas, el espesor y diámetro de sus granos no permite la colocación de una región de carga espacial, por lo que ésta se extiende a través de toda la profundidad de la película.

Por otro lado, si el oxígeno adsorbido se difunde hacia el volumen, ocupando sitios intersticiales y/o vacantes, el material tenderá a ser electrónicamente compensado, disminuyendo así su conductividad. Para que la difusión ocurra se requiere de una energía que active el proceso, y ésta puede ser una energía térmica. Si no se suministra energía, las propiedades eléctricas resultan invariables con la concentración de oxígeno, aún cuando la superficie se encuentre reducida.

El proceso de adsorción será irreversible mientras no se tenga la manera de conseguir la exodifusión total del oxígeno. En el presente caso, se logró una reversibilidad parcial del proceso mediante un tratamiento térmico en vacío o en nitrógeno ( $N_2$ ), a temperaturas superiores a las que se realiza el proceso de adsorción-difusión.

Es posible evaluar experimentalmente la concentración de gas desorbido de dos maneras: i) mediante el monitoreo de la conductividad como función de

la temperatura<sup>[37]</sup>, ii) mediante la espectroscopia de masas<sup>[38,39]</sup> y iii) desorción a temperatura programada (TPD por sus siglas en inglés).

En ambos experimentos se determina que el oxígeno es desorbido en tres distintos intervalos de temperatura. A temperaturas bajas (20-300°C) la especie desorbida preferentemente es el oxígeno fisisorbido (es cuando la interacción entre el oxígeno y la superficie sólida se debe sólo a las fuerzas del tipo Van der Waals<sup>[40]</sup>). En un intervalo intermedio de temperaturas (300-600°C), las especies quimisorbidas (es cuando reacciona químicamente el oxígeno y la superficie sólida<sup>[40]</sup>), y en un rango de temperaturas altas ( $T > 600^\circ\text{C}$ ) el oxígeno es exofundido desde el volumen. (ver fig. 1.8)

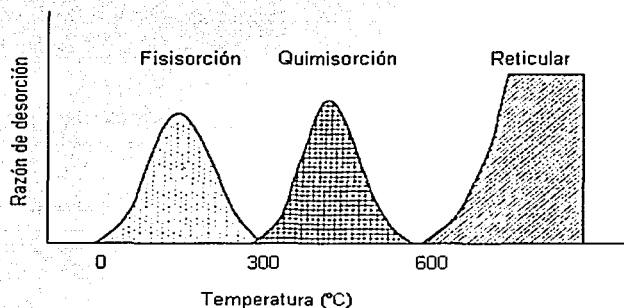


Figura 1.8. Estabilidad del oxígeno adsorbido en un óxido metálico<sup>[41]</sup>.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



En la figura 1.9 se muestra el comportamiento de la región de carga espacial en un óxido metálico, como es el caso del  $\text{TiO}_2$ , cuando es expuesto al oxígeno.

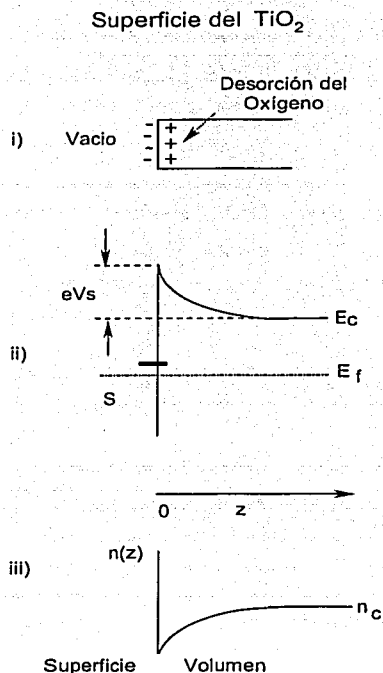


Figura 1.9. Comportamiento de la región de carga espacial en un óxido metálico. i) Distribución de carga. ii) Banda de conducción cerca de la superficie. iii) Concentración de electrones en la banda de conducción. Donde: S son los estados localizados relacionados con la superficie generados por la adsorción del oxígeno y  $n_c$  es la concentración de electrones dentro del volumen.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 1.4 CATÁLISIS HETEROGÉNEA

El término *catálisis* agrupa al conjunto de procedimientos y conocimientos que permiten que la velocidad con la que transcurre una reacción se incremente *in-situ*. La catálisis es esencialmente un fenómeno químico superficial. La habilidad de una substancia para actuar como catalizador en un sistema específico depende de su naturaleza química<sup>[42]</sup>. En catálisis heterogénea el fenómeno catalítico está relacionado con las propiedades químicas de la superficie del sólido que se ha elegido como catalizador<sup>[42]</sup>, estas propiedades superficiales son un reflejo de la química del sólido.

Para que el fenómeno catalítico ocurra, es necesaria una interacción química entre el catalizador y el sistema reactivos-productos<sup>[43]</sup>. Esta interacción no debe modificar la naturaleza química del catalizador a excepción de su superficie. Esto significa que la interacción entre el catalizador y el sistema reaccionante se observa en la superficie del catalizador y no involucra el interior. Este requerimiento nos lleva al concepto de adsorción (fijación en la superficie de un sólido)<sup>[40, 42-44]</sup>.

La adsorción de moléculas de un fluido en la superficie de un sólido está estrechamente relacionada a la catálisis heterogénea<sup>[42, 43]</sup>. Todos los sólidos tienen la propiedad de fijar (adsorber) en su superficie las moléculas, átomos, o iones que se encuentran a su alrededor<sup>[44]</sup>. Una superficie puede formarse por la ruptura de un cristal perteneciente a un sólido como por ejemplo el  $\text{TiO}_2$ . En el proceso de ruptura del cristal, algunos enlaces se rompen, lo que origina que cada átomo en la superficie posea uno o más enlaces no satisfechos<sup>[44]</sup>. El número y tipo de estos enlaces depende de la estructura del sólido. Cualquier átomo que se localice en la superficie creada se encuentra en una posición tal que, el número de vecinos que poseía antes de la formación de la superficie ha disminuido y experimenta un conjunto de fuerzas no balanceadas<sup>[45]</sup>. En la figura 1.10, se muestra la representación de una superficie y balance de fuerzas en la superficie y el interior del sólido como por ejemplo el  $\text{TiO}_2$ .

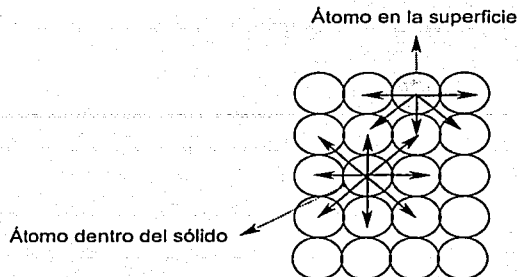


Figura 1.10. Representación de una superficie y balance de fuerzas en la superficie y el interior del sólido.

Si una molécula con afinidad hacia estos enlaces no satisfechos se acerca lo suficiente, se producirá un rearrreglo electrónico con el sistema, tal como se observa en una reacción química. El resultado es la fijación de la molécula en la superficie a través de una *adsorción química* o quimisorción<sup>[46]</sup>.

La otra forma de adsorción reconocida es la que ocurre por fuerzas del tipo Van der Waals, entre un átomo o una molécula y la superficie. En este caso no existe re-arreglo electrónico en el sistema y sólo las fuerzas de atracción dipolar son las responsables de la adsorción. A este tipo de interacción, que ocurre sin modificación alguna de la molécula se le ha llamado *adsorción física* o fisorción<sup>[46]</sup>.

En la quimisorción los enlaces nuevos formados en la superficie son en alguna medida polares debido a la diferencia de electronegatividad entre los átomos. Esto produce un cambio en el número de electrones de conducción en la superficie, lo cual se puede poner en evidencia a través de medidas de conductividad eléctrica<sup>[45-49]</sup>.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## I.4.1 LA CINÉTICA DE REACCIONES HETEROGENEAS CATALIZADAS

Cualquier reacción que tome lugar en una superficie comprende cinco pasos consecutivos (Figura I.11)<sup>[46]</sup>:

- i) Difusión de reactivos a la superficie
- ii) Adsorción de los reactivos
- iii) Reacción en superficie
- iv) Desorción de los productos
- v) Difusión de los productos hacia la fase fluida.

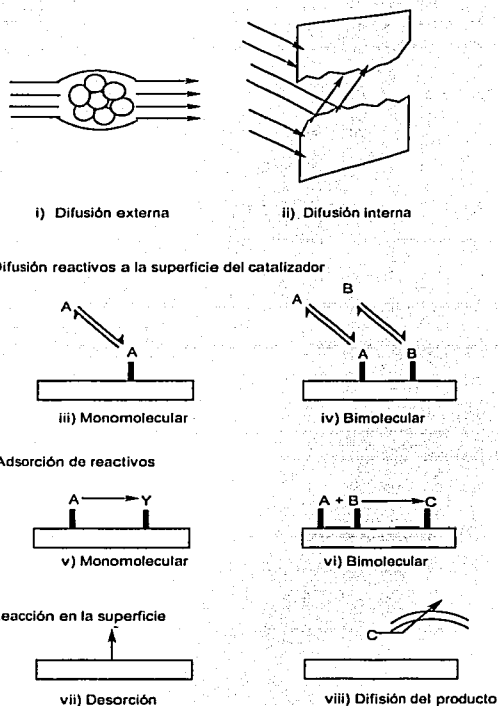


Figura I.11. Pasos involucrados en una reacción de superficie.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## 1.5 SENSORES DE GASES

Los métodos para la medición y control de gases que emanan o se utilizan en muchas actividades industriales y domésticas se pueden mejorar significativamente. Esto conlleva a una calidad superior de vida incluyendo la salubridad y seguridad en la industria, así como en el ámbito doméstico y en general, un mayor cuidado por el medio ambiente. Existen diferentes técnicas de detección de gases, entre las que se encuentran:

- i) Aquellas que utilizan instrumentación química donde la muestra del gas se lleva a través de un tubo hacia el equipo de análisis. La detección está basada en alguna de las siguientes técnicas: cromatografía de gases, espectroscopias de emisión de flama, infrarroja o ultravioleta, espectrometría de masas, etc.. En general, en estos casos el equipo utilizado es costoso y de manejo complejo. Además, los operadores de dichos sistemas deben de estar capacitados para realizar e interpretar los análisis.
- ii) En otra técnica se utilizan sensores de gases de estado sólido. Existen dos tipos de sensores: los que se basan en el transistor de efecto campo (FET por sus siglas en inglés) y los sensores basados en óxidos metálicos. En el caso de los transistores de efecto de campo<sup>[14-20, 29, 50]</sup>, la acción química del gas a detectar ocurre donde normalmente debería estar la compuerta de un transistor de efecto de campo de metal-óxido-semiconductor (MOSFET por sus siglas en inglés) (ver figura 1.12), y la actividad química cambia el potencial en la compuerta. Debido a que el sensor es un MOSFET modificado, se da una amplificación intrínseca que resulta en una sensibilidad alta. En el otro caso, los sensores constan de un óxido metálico entre dos electrodos metálicos<sup>[27-29]</sup> (figura 1.13), por medio de los cuales se mide su conductancia eléctrica a determinadas temperaturas y humedad constante. Como ya se ha mencionado anteriormente la conductancia del óxido metálico varía si la composición química del medio ambiente que lo rodea cambia<sup>[27-29]</sup>.

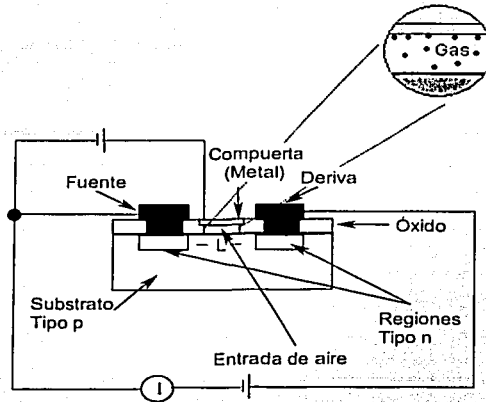


Figura 1.12 Estructura de un sensor de gas basado en un transistor MOSFET<sup>[50]</sup>.

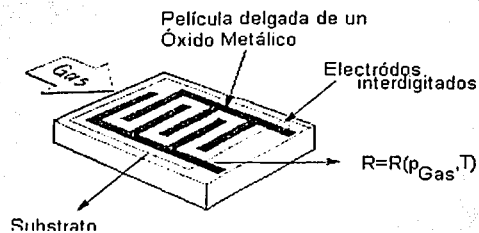


Figura 1.13 Estructura de un sensor de gas basado en un óxido metálico fabricado mediante tecnología de películas delgadas.

El uso de sensores de estado sólido se está incrementando rápidamente. Se espera que la importancia y uso de estos sensores de gas se incremente en el futuro inmediato debido a su funcionamiento sencillo, tamaño reducido y costo de producción relativamente bajo.

### 1.5.1 SENSORES QUÍMICOS DE GASES

Un sensor químico de gases es un dispositivo que presenta una respuesta medible de naturaleza eléctrica, magnética, óptica, térmica, etc., cuando la composición química de la atmósfera que lo rodea es alterada<sup>[25-29]</sup>.

TESIS CON  
FOLIA DE ORIGEN

Los sensores químicos de gases se pueden clasificar con base en alguna de sus características como por ejemplo<sup>[25-29]</sup>:

- i) A partir de la región donde la actividad química se presenta (superficialmente y volumétricamente)
- ii) Por el tipo de material sensible para su elaboración (óxidos metálicos y semiconductores), y
- iii) A partir del parámetro de medición del sensor (resistencia eléctrica y corriente eléctrica).

En este trabajo se estudian los sensores químicos de gases cuyo parámetro de medición es la resistencia eléctrica superficial.

### 1.5.2 SENSITIVIDAD

La sensibilidad ( $s$ ), se define como la diferencia de la resistencia eléctrica superficial medida en presencia del gas a detectar ( $R_{gas}$ ), en este caso aire con un exceso de oxígeno, menos la de referencia ( $R_0$ ), medida en aire, y esta diferencia normalizada respecto al valor de la referencia, esto es<sup>[25-29]</sup>,

$$s = \frac{R_{gas} - R_0}{R_0} \quad (1.13)$$

El cambio de la resistencia superficial de un óxido metálico cuando se alteran las condiciones en la atmósfera, se debe principalmente al cambio en la concentración de electrones libres debido al intercambio de carga con las especies gaseosas adsorbidas. Como ya se mencionó anteriormente estos cambios ocurren en la región próxima a la interfase gas-sólido. Por lo tanto, para tener una sensibilidad alta en la detección de un gas, es necesario que el óxido metálico tenga un área sensible (razón área superficial/volumen) máxima. Esto es posible empleando materiales porosos o películas delgadas.

## REFERENCIAS

1. Richard Williams, **Física de Aislantes**, 1974, Editorial Trillas, S.A. México D.F.
2. J. Watson, **Optoelectrónica**, 1993, Editorial Limusa, S.A. de C.V. México, D.F.
3. P. V. Pávlov, A.F. Jójlov, **Física del Estado Sólido**, 1987, Editorial Mir Moscú, URSS.
4. Hemenway, Henry y Caulton, **Física Electrónica**, 1992, Editorial Limusa, S.A. de C.V. México, D.F.
5. H. E. Hall, **Física del Estado Sólido**, 1978, Editorial Limusa, S.A. de C.V. México, D.F.
6. Wert y Thomson, **Física de los Sólidos**, 1967, McGraw-Hill BOOK COMPANY, España.
7. H. M. Rosenberg, **El Estado Sólido**, 1991, Alianza Editores, España.
8. Charles Kittel, **Introducción a la Física del Estado Sólido**, 3ª Edición, 1995, EDITORIAL REVERTÉ, S.A., España.
9. Frederick C. Brown, **Física de los Sólidos**, 1970, EDITORIAL REVERTÉ, S.A., España.
10. J. Richard Christman, **Fundamentals of Solid State Physics**, 1988, JOHN WILEY & SONS U.S.A.
11. Charles Kittel, **Quantum Theory of Solids**, Second Revised Printing, 1987, JOHN WILEY & SONS U.S.A.
12. James D. Livingston, **Electronic Properties of Engineering Material**, 1999, JOHN WILEY & SONS U.S.A.
13. Tom Wenckebach, **Essentials of Semiconductor Physics**, 1999, JOHN WILEY & SONS U.S.A.
14. S.M. Sze, **Semiconductor Devices Physics and Technology**, 1985, JOHN WILEY & SONS U.S.A.
15. J. C. Mckelvey, **Física del Estado Sólido y de Semiconductores**, 1996, Editorial Limusa, S.A. de C.V. México, D.F.
16. Jean-Daniel Chatelain, **Dispositivos Semiconductores**, 1987, Editorial Limusa, S.A. de C.V. México, D.F.
17. Jasprit Singh, **Dispositivos Semiconductores**, 1997, MCGRAW-HILL/INTERAMERICANA EDITORES, S.A. de C.V. México, D.F.
18. Donald A. Reamen, **Semiconductor Physics and Devices**, Second Edition, 1997, Irwin Book Team, U.S.A.
19. Robert F. Pierret, **Semiconductor Fundamentals**, Second Edition, 1989, ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, U.S.A.
20. Y. Yu and Cardona **Fundamentals of Semiconductors**, Second Edition, 1999, Springer-verlag, Germany.
21. W. A. Harrison, **Electronic Structure and Properties of Solids**, 1989, Dover edition, U.S.A.
22. W. A. Harrison, **Solid State Theory**, 1979, Dover edition, U.S.A.
23. Jones and March, **Theoretical Solid State Physics, Volume 1 and 2**, 1973, Dover edition, U.S.A.
24. A. Many, Y. Goldstein, and N. B. Grover, **Semiconductor Surfaces**, 2<sup>nd</sup> printing, 1971, NORTH-HOLLAND PUBLISHING COMPANY, Netherlands



25. Madou, J.J. and Morrison, S.R., **Chemical Sensing with Solid State Devices**, 1989, ACADEMIC PRESS, San Diego, U.S.A.
26. J. W. Gardner, **Microsensors-Principles and Applications**, 1994, JOHN WILEY & SONS, INC. New York, U.S.A.
27. Mandelis A. and Christofides C., **Physics, Chemistry and Technology of Solid State Gas Sensors Devices**, 1993, JOHN WILEY & SONS, INC. New York, U.S.A.
28. Kousuke Ihoka and Joseph Watson, **Stannic Oxide Gas Sensor**, 1994, CRC Press, U.S.A.
29. S.M. Sze, **Semiconductor Sensors**, 1994, JOHN WILEY & SONS U.S.A.
30. W. H. Brattain and J. Bardeen, *Bell Syst. Tech. J.*, 32(1953)1-9.
31. G. Heiland, Z. *Phys.*, 138(1954)343.
32. Cotton y Wilkinson, **Química Inorgánica Básica**, 1998, Editorial Limusa, S.A. de C.V. México, D.F.
33. Cotton y Wilkinson, **Química Inorgánica Avanzada**, 1999, Editorial Limusa, S.A. de C.V. México, D.F.
34. P. B. Weisz, *J. Chem. Phys.* 21(1953)1531.
35. A. Bielánski and J. Haber, *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 19(1979)1.
36. Clifford P. K. and Tuma D. T., *Sensors and Actuators*, 3(1982/83)255.
37. N. Yamazoe, J. Fuchigami J., M. Kishikawa and T. Seiyama, *Surface Sci.*, 86(1979)335.
38. W. Gopel, *Surface Sci.*, 62(1977)165.
39. F. W. McLafferty, **Interpretación de los Espectros de Masas**, 1969, EDITORIAL REVERTÉ, S.A., España.
40. Gilbert W. Castellan, **Fisicoquímica**, Segunda Edición, 1998, Addison Wesley Longman de México S.A. de C.V.
41. P. T. Moseley, J. Norris, D. E. Williams, **Technics and Mechanisms in Gas Sensing**, 1991, Adam Hilger, England.
42. Thomas, J., Thomas, N. J. **Introduction to the Principles of Heterogeneous Catalysis**, 1967, Academic Press, England.
43. Linarte, R., y Blanco, J. **Catálisis**, 1976, Editorial Trillas, S.A. México D.F.
44. Clark, A., **The Theory of Adsorption and Catálisis**, 1970, Academic Press, England.
45. Thomson, S. J. and Webb G., **Heterogeneous Catalysis**, 1963, JOHN WILEY & SONS, INC. New York, U.S.A.
46. Edward L. King, **Cómo ocurren las Reacciones Químicas**, 1969, EDITORIAL REVERTÉ, S.A., España.
47. Gordon M. Harris, **Cinética Química**, 1973, EDITORIAL REVERTÉ, S.A., España.
48. Myron L. Bender y Lewis J. Brubacher, **Catálisis y Acción Enzimática**, 1977, EDITORIAL REVERTÉ, S.A., España.
49. J. M. Smith, **Ingeniería de la Cinética Química**, Sexta Impresión, 1991, COMPAÑIA EDITORIAL CONTINENTAL, S.A. DE C.V., México, D.F.
50. Dieter Kohl, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 34(2001)R125.

**TESIS CON  
FALLA DE CALIEN**

## CAPÍTULO II

---

### BASES EXPERIMENTALES

#### II.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se exponen las propiedades generales del dióxido de titanio ( $\text{TiO}_2$ ).

De la misma manera se describen los aspectos experimentales, relacionados con el depósito de las películas delgadas. Se realiza una descripción en general de la técnica de rocío pirolítico y se menciona la importancia e influencia que tiene cada uno de los parámetros de depósito sobre las propiedades físicas de las películas.

#### II.2 ELEMENTOS DE TRANSICIÓN

Los elementos de transición se caracterizan porque en los enlaces que forman intervienen sus orbitales *d*. Por lo tanto, es posible definir los elementos de transición como aquellos cuyos átomos poseen orbitales *d* incompletos. Estos orbitales son responsables de sus propiedades. Forman iones complejos. Muchos de ellos son buenos catalizadores de numerosas reacciones<sup>[1]</sup>.

En estos elementos sus *electrones de valencia*, se encuentran en más de una capa, la última y la penúltima<sup>[1]</sup>. Esta es la razón por la que muestran varios estados de oxidación, los cuales son variables<sup>[1-3]</sup>.

En los elementos de transición estos orbitales *d* se proyectan hasta la periferia de los átomos y iones de manera que los electrones que los ocupan están fuertemente influidos por el medio ambiente que rodea al ion y a su vez son capaces de influir sobre los alrededores de una manera muy significativa. En consecuencia, muchas de las propiedades de un ion con una capa *d*

parcialmente llena, son muy sensibles al número y distribución de estos electrones *d*.

La banda prohibida entre la banda de valencia debida a orbitales *2p* del oxígeno y la banda de conducción debida a orbitales *4s* del elemento de transición es lo bastante ancha por lo que los óxidos puros se consideran como aislantes. Sin embargo, casi siempre resulta que no son estequiométricos, y esto da lugar a las propiedades semiconductoras<sup>[1-3]</sup>.

### II.3 PROPIEDADES GENERALES DEL DIÓXIDO DE TITANIO (TiO<sub>2</sub>)

Las diversas técnicas de preparación del TiO<sub>2</sub> en película delgada, permiten controlar su microestructura, es decir, se pueden obtener en películas amorfas, cristalinas o policristalinas. Entre las técnicas de depósito de películas delgadas se encuentran: anodización<sup>[4]</sup>, evaporación reactiva activada<sup>[5]</sup>, pulverización catódica reactiva con campo magnético de corriente directa<sup>[6]</sup>, evaporación reactiva pulsada con laser<sup>[7]</sup>, pulverización catódica con haz de iones<sup>[8]</sup>, depósito por vapor químico asistido por plasma<sup>[9]</sup>, y rocío pirolítico<sup>[10]</sup>.

Probablemente, la técnica de rocío pirolítico sea la de costo más bajo y sencilla para la fabricación de estas películas. Entre las principales aplicaciones del TiO<sub>2</sub> se tienen: aislantes eléctricos, capas protectoras en dispositivos electrónicos, capas antirreflejantes y capas protectoras para revestimientos ópticos, revestimientos resistentes al desgaste, etc.<sup>[11-14]</sup>.

### II.3.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

El dióxido de titanio tiene tres fases cristalinas, *brookita*, *anatasa* y *rutilo*, las cuales se encuentran en la naturaleza. En el rutilo, que es la más común, la celda unitaria (ver figura II.1) es tetragonal, y la estructura presenta una coordinación 6:3, pero no está basada en un empaquetamiento compacto: cada átomo de titanio está coordinado por seis átomos de oxígeno en los vértices de un octaedro (ligeramente distorsionado) y cada átomo de oxígeno está rodeado por tres titanios dispuestos en forma planar, situados en los vértices de un triángulo (casi) equilátero. Geométricamente no es posible que la coordinación alrededor del titanio sea un octaedro perfecto y que la coordinación del oxígeno forme un triángulo equilátero perfecto<sup>[2, 3, 15]</sup>. Los parámetros de red de la celda unitaria son:  $a = 4.5933\text{Å}$  y  $c = 2.9592\text{Å}$ <sup>[16]</sup>. El rutilo tiene una densidad<sup>[16]</sup> de  $4.26\text{g/cm}^3$ . En la anatasa de fase cristalina tetragonal, se encuentran octaedros muy distorsionados de átomos de oxígeno alrededor de cada átomo de titanio, dos de ellos están relativamente cercanos (ver figura II.2). Por último la brookita presenta fase cristalina ortorrómbica (ver figura II.3). Los parámetros de red de la celda unitaria para la anatasa son:  $a = 3.7852\text{Å}$  y  $c = 9.5139\text{Å}$ , para la brookita son:  $a = 5.4558\text{Å}$ ,  $b = 9.1819\text{Å}$  y  $c = 5.1429\text{Å}$ <sup>[16]</sup>. La anatasa y la brookita presentan una densidad de  $3.84$  y  $4.12\text{g/cm}^3$  respectivamente<sup>[16]</sup>. El rutilo es la forma estable a temperaturas mayores a  $850^\circ\text{C}$ . Por otro lado datos termodinámicos indican que la anatasa es de  $8$  a  $12\text{kJmol}^{-1}$  más estable que el rutilo en el intervalo de temperaturas desde la ambiente hasta  $850^\circ\text{C}$  <sup>[2, 3, 15]</sup>.

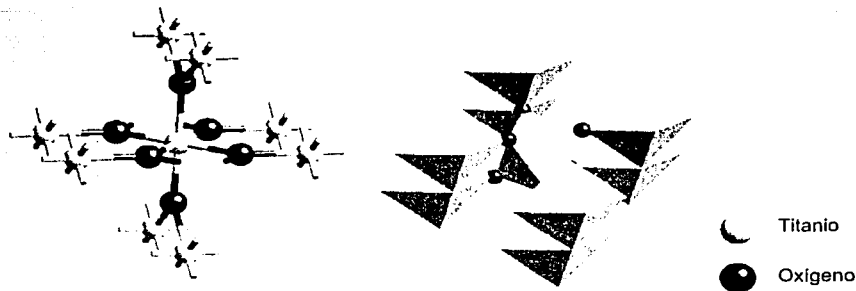


Figura II.1. Estructura cristalina y poliedro de coordinación del rutilo ( $\text{TiO}_2$ ).

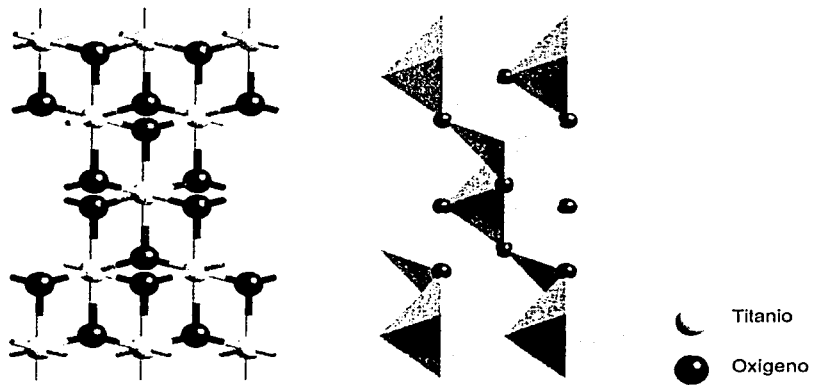


Figura 11.2. Estructura cristalina y poliedro de coordinación de la anatasa ( $\text{TiO}_2$ ).



Figura 11.3. Estructura cristalina y poliedro de coordinación de la brookita ( $\text{TiO}_2$ ).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## II.3.2 BANDAS DE ENERGÍA

El  $\text{TiO}_2$  es un aislante con un ancho de energías prohibidas del orden de 3.5eV. La estructura y el diagrama de bandas para el  $\text{TiO}_2$  se muestran en la figuras II.4.a. y II.4.b respectivamente. La banda 2p del O está llena y la 3d( $t_{2g}$ ) vacía. Los niveles de energía 3d son deslocalizados, así que la banda inferior 3d( $t_{2g}$ ) forma la banda de conducción<sup>[15]</sup>.

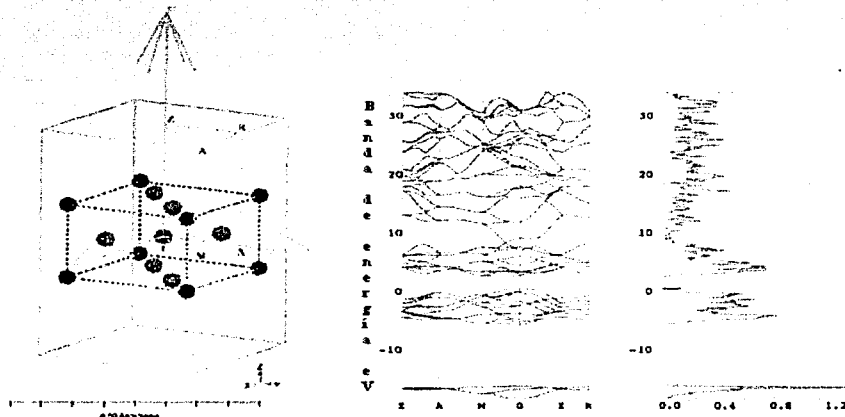
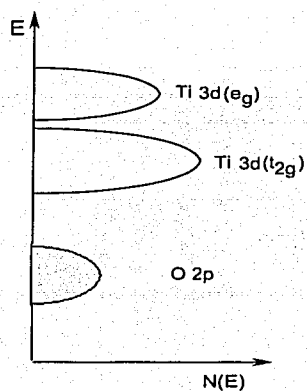


Figura II.4.a. Primera zona de Brillouin, estructura de bandas y densidad de estados del  $\text{TiO}_2$ .



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura II.4.b Bandas de energía del  $\text{TiO}_2$ <sup>[15]</sup>.

## II.4 EFECTO DE LOS CATALIZADORES

La sensibilidad y selectividad de los sensores químicos de gases son propiedades que se desea sean óptimas. Para este fin, se han investigado diferentes posibilidades, entre las que se encuentran: i) clase de material, ii) procedimientos y condiciones de preparación de dicho material, iii) microestructura de la capa activa, iv) temperatura de operación y v) adición de catalizadores de los procesos de adsorción-desorción, por mencionar algunos.

La adición de catalizadores se puede realizar mediante diferentes métodos: i) en un proceso posterior al crecimiento de óxido metálico<sup>[17, 18]</sup>, ii) introducidos paralelamente mientras se da el crecimiento de la película<sup>[19, 20]</sup> y iii) elaboración de estructuras, en las que el catalizador se deposita sobre la superficie del óxido metálico en forma de película ultra delgada<sup>[21]</sup>.

Cuando algún metal de transición, como puede ser: iridio (*Ir*), níquel (*Ni*), paladio (*Pd*), plata (*Ag*), rodio (*Rh*), por mencionar los que se utilizaron en este trabajo, se agrega como catalizador en el  $\text{TiO}_2$ <sup>[22]</sup>, y a continuación se expone a una atmósfera oxidante, se crean óxidos del elemento de transición (catalizador), aumentando asimismo la deflexión inicial de las bandas de energía en la superficie y en las fronteras de grano<sup>[23]</sup>. La figura 11.5 esquematiza la adsorción del oxígeno cuando se tiene una distribución uniforme del catalizador.

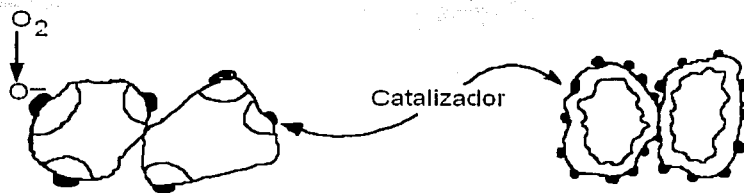


Figura 11.5. Adsorción del oxígeno en una superficie con catalizador<sup>[23]</sup>.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



Este incremento en la deflexión de las bandas se manifiesta mediante un cambio en la resistividad eléctrica superficial del óxido metálico.

## II.5 PROCESOS DE PREPARACIÓN DE ÓXIDOS METÁLICOS EN PELÍCULA DELGADA

Algunos de los procesos para obtener materiales en forma de película delgada se pueden clasificar en dos tipos:

- i) Físicos (Depósito Físico de Vapores)
- ii) Químicos (Depósito Químico de Vapores)

Los procesos físicos se basan en la evaporación de un material fuente en una cámara al vacío. El material evaporado se transporta desde la fuente hasta el sustrato, donde se condensa formando una película sólida sobre la superficie de éste. En los procesos químicos se activa un vapor para que ocurran reacciones químicas específicas que producen un depósito sólido sobre la superficie del sustrato. Las reacciones deben ocurrir sobre o cerca de la superficie del sustrato (heterogéneas) y no en la fase gaseosa (homogéneas).

Los óxidos metálicos se pueden elaborar mediante diferentes procesos, como son:

- i) *Físicos*: Evaporación Térmica, Pulverización Catódica (Sputtering), Pulverización Por Haz De Iones (Ion Beam Sputtering), etc..
- ii) *Químicos*: Depósito Por Vapor Químico (CVD por sus siglas en inglés), Sol-Gel, Rocio Pirolítico (Neumático y Ultrasonico), etc..

En general, las propiedades del material depositado dependen fuertemente del proceso involucrado, así como de sus parámetros de elaboración. Dado que, dentro de los objetivos de este trabajo está la

preparación de películas de  $\text{TiO}_2$  mediante el proceso de rocío pirolítico, se dará una breve descripción del mismo.

### II.5.1 ROCÍO PIROLÍTICO

El principio básico de esta técnica consiste en<sup>[24]</sup>:

- i) Producir un rocío de gotas microscópicas de una solución que contenga sales de los elementos que formarán el depósito sólido.
- ii) Transporte de esas gotas hacia la superficie caliente de un sustrato.
- iii) En su tránsito hacia la superficie del sustrato las gotas pierden el solvente y el precipitado es evaporado, los vapores generados experimentan una descomposición pirolítica, y crean un producto sólido sobre la superficie del sustrato.

En esta técnica el sustrato provee la energía térmica requerida para la descomposición de los materiales fuente, y la subsecuente reacción química entre los elementos que formarán el compuesto deseado. Además, proporciona la energía para que se lleven a cabo procesos de recristalización y sinterización del material depositado.

Los parámetros principales en la técnica de rocío pirolítico son<sup>[24]</sup>:

- i) *Composición de la solución (solvente, reactante y concentración molar).* La técnica de rocío pirolítico requiere que la solución contenga las sales metálicas de interés. En relación a los solventes, es adecuado que éstos muestren temperaturas de evaporación bajas, a propósito de que volatilicen, antes de llegar al sustrato. En cuanto a las fuentes de iones metálicos, es conveniente utilizar compuestos con alta solubilidad en el solvente seleccionado a fin de tener soluciones homogéneas y asegurar una distribución uniforme de la composición de las películas. En lo que respecta a la concentración de iones en la solución de partida, su principal efecto se observa sobre la tasa de crecimiento de la película, ya que a

- concentraciones altas se dispone de mayor cantidad de material para la formación del compuesto, lo cual favorece al crecimiento.
- ii) *Tasas de flujo de gases y de solución.* Estos dos parámetros de crecimiento están correlacionados, debido a que no se puede conseguir flujos de solución de partida altos con flujos de gas portador bajos, no obstante, a flujos de gas portador altos se puede controlar cualquier flujo de solución. Sin embargo, los valores de éstos deben ser intermedios, a fin de no tener flujos muy bajos, y con ésto, una película con superficie irregular. Mientras que a flujos altos, el sustrato es enfriado bruscamente ocasionando una película con poca adherencia al mismo.
  - iii) *El tiempo de depósito.* Es una variable que forma parte de la dinámica del rociado, ya que nos permite controlar la tasa de crecimiento de la película.
  - iv) *Temperatura del sustrato.* La temperatura de sustrato es probablemente la que tiene el efecto más importante en la manera en que crece la película, ya que limita las moviidades de los átomos y moléculas adsorbidos. Dependiendo de la dinámica del depósito se pueden producir cambios en la estructura y propiedades del compuesto. La temperatura mínima a la cual una película delgada se puede fabricar, está determinada por la temperatura de la reacción química de la descomposición de las sales precursoras.
  - v) *Naturaleza del sustrato.* Para lograr el crecimiento de una película delgada el sustrato debe de satisfacer las siguientes condiciones: i) la estructura cristalina del sustrato puede ser de naturaleza amorfa o cristalina dependiendo del material que se vaya a depositar, ii) el sustrato debe de ser químicamente inerte al material depositado y iii) el coeficiente de expansión térmica del sustrato tiene que ser semejante al de la película, ésto con el objeto de evitar el desprendimiento de la misma.

El proceso de rocío pirolítico tiene dos versiones: neumático y ultrasónico. Dado que en este trabajo se prepararon películas de  $\text{TiO}_2$  mediante el proceso de rocío pirolítico ultrasónico, se explicará el mismo.

## II.5.2 ROCÍO PIROLÍTICO ULTRASÓNICO

En el sistema de rocío pirolítico ultrasónico<sup>[25]</sup>, por la acción de un haz de vibraciones ultrasónicas que se dirige a una interfaz líquido-gas, se forma un géiser en la superficie del líquido, que es acompañado por la generación de un rocío formado por gotas microscópicas. Este rocío es transportado y dirigido, por algún gas portador, hacia la superficie de un substrato caliente, donde se tiene la formación de la película (ver figura II.6)

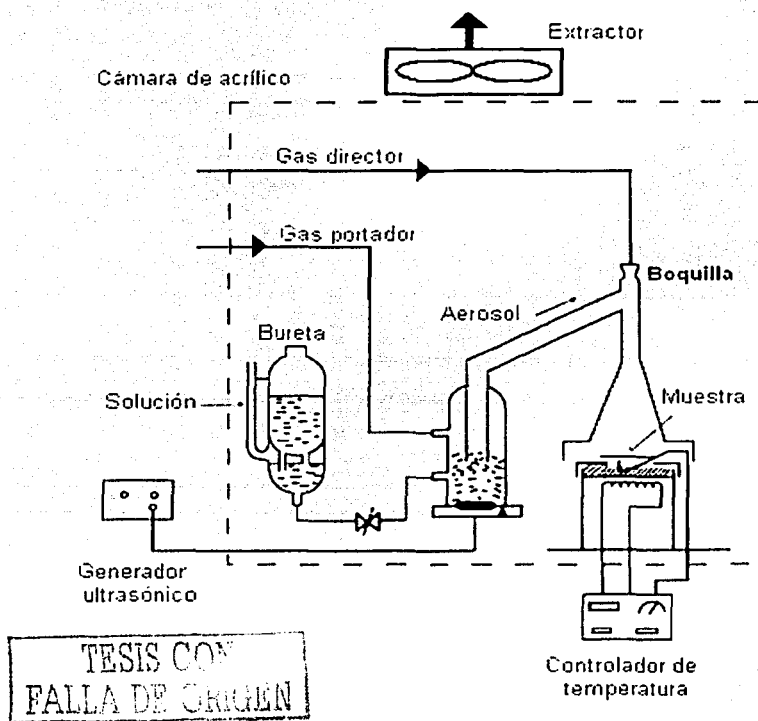


Figura II.6. Diagrama esquemático del método de rocío pirolítico ultrasónico.

### II.5.3 ATOMIZACIÓN ULTRASÓNICA

La irradiación ultrasónica de un líquido, a potencias de excitación por encima de un valor umbral, resulta en la atomización del líquido en gotas microscópicas que forman un rocío. El diámetro promedio de las gotas generadas por el haz ultrasónico ( $D$ ) depende directamente con la longitud de onda ( $\lambda_c$ ) de la señal ultrasónica en la solución<sup>[25]</sup>:

$$D = \alpha \lambda_c \quad (11.1)$$

donde:

$\alpha$  es una constante.

Utilizando la ecuación de Kelvin<sup>[26]</sup>, la longitud de la señal ultrasónica en la solución se puede escribir:

$$\lambda_c = \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (11.2)$$

donde:

$\sigma$  representa la tensión superficial del líquido,

$\rho$  la densidad del líquido,

$f$  la frecuencia de excitación ultrasónica.

Una determinación experimental del valor de la constante  $\alpha$ <sup>[27]</sup> es 0.34 lo que permite expresar el diámetro promedio de las gotas como:

$$D = 0.34 \left( \frac{8\pi\sigma}{\rho f^2} \right)^{1/3} \approx \left( \frac{\pi\sigma}{4\rho f^2} \right)^{1/3} \quad (11.3)$$

La ecuación anterior muestra claramente que el diámetro promedio de las gotas generadas ( $D$ ) depende de la frecuencia de excitación ultrasónica, y de las características del líquido irradiado (tensión superficial y densidad de la solución).

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Los parámetros principales en la atomización ultrasónica son<sup>[25]</sup>:

- i) *Potencia ultrasónica.* Una vez generada sobre un valor umbral, la cantidad de rocío atomizado se incrementa continuamente como función de la potencia aplicada en el cerámico. Con este parámetro se puede controlar la cantidad de rocío generado<sup>[25]</sup>. La figura II.7 muestra el efecto de la potencia de la fuente ultrasónica en la atomización ultrasónica de una solución de butanol.
- ii) *Frecuencia de excitación.* La frecuencia de excitación del cerámico debe de ser cercana a la frecuencia de resonancia de las moléculas que forman la solución de partida, esto con el fin de optimizar la atomización<sup>[25]</sup>.
- iii) *Gases portador y director.* El gas director es el que dirige el rocío atomizado al sustrato, en el cual se depositará la película. La tasa de flujo de rocío es función de la tasa de flujo del gas portador. También estos parámetros permiten controlar la tasa de flujo de rocío<sup>[25]</sup>. La figura II.8 muestra el efecto del flujo del gas portador en la atomización ultrasónica de una solución de butanol.
- iv) *Nivel del líquido en la cámara de atomización.* Para cada líquido que se atomice y dada la geometría de la cámara de atomización (dispuesta en función de la geometría de la boquilla y su distancia de separación con el sustrato (ver fig. II.6)), se calculará un nivel del líquido  $h_0$ , el cual corresponde a la cantidad de rocío generado máximo<sup>[25]</sup>. La figura II.9 muestra el efecto del nivel del líquido  $h_0$ , en la cámara de atomización en la atomización ultrasónica de una solución de butanol.
- v) *Solución de partida.* Como se mencionó anteriormente las propiedades físicas de la solución (tensión superficial y densidad de la solución) juegan un papel importante en el modelo de atomización ultrasónica<sup>[25]</sup>.

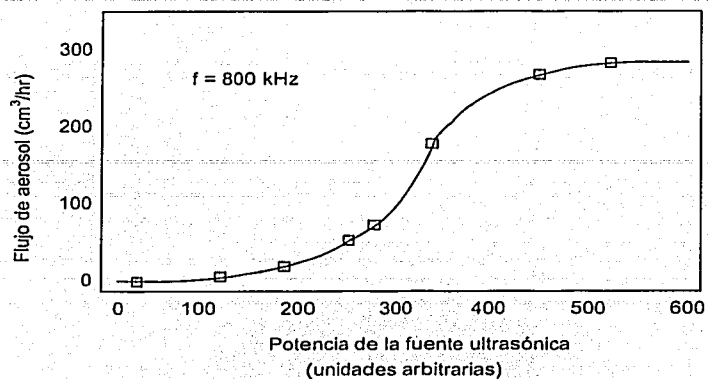


Figura 11.7. Efecto de la potencia de la fuente ultrasónica en la atomización ultrasónica de una solución de butanol.

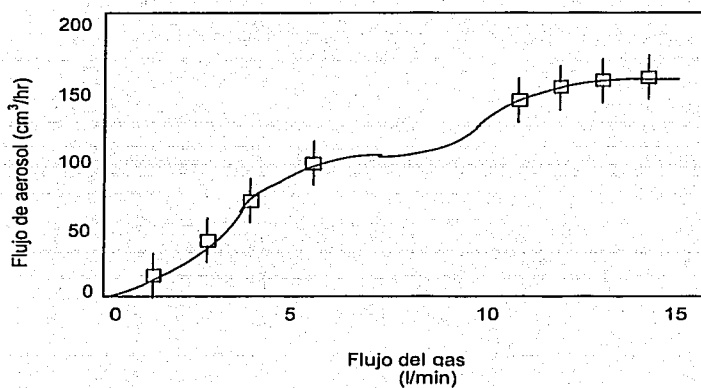
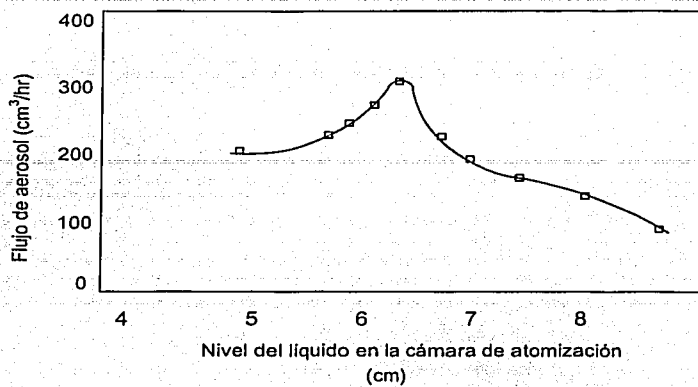


Figura 11.8. Efecto del flujo del gas portador en la atomización ultrasónica de una solución de butanol.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



*Figura 11.9. Efecto del nivel del líquido en la cámara de atomización en la atomización ultrasónica de una solución de butanol.*

TESIS COT  
FALLA DE ORIGEN



## REFERENCIAS

1. Edwin M. Larsen, **Elementos de Transición**, 1972, EDITORIAL REVERTÉ, S.A., España.
2. Cotton y Wilkinson, **Química Inorgánica Básica**, 1998, Editorial Limusa, S.A. de C.V. México, D.F.
3. Cotton y Wilkinson, **Química Inorgánica Avanzada**, 1999, Editorial Limusa, S.A. de C.V. México, D.F.
4. J. Pouilleau, D. Devillers, F. Garrido, S. Duran-Vidal, E. Mahé, **Mater. Sci. Eng.**, B47(1997)235.
5. T. Fujii, N. Sakata, T. Takaka, Y. Miura, Y. Daitoch, M. Takano, **J. Mater. Res.**, 9(1994)1468.
6. P. Alexandro, J. Koprinarova, D. Todorov, **Vacuum**, 47(1996)1333.
7. L. Shi, H. J. Frankena, H. Mulder, **Vacuum**, 40(1990)399.
8. F. Zhang, X. Lin, S. Jin, H. Bender, N. Z. Lou, Z. H. Wilson, **Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res.**, B142(1998)61.
9. C. Martinet, V. Paillord, A. Gagnaire, J. Joseph, **J. Non-Cryst. Sol.**, 216(1997)77.
10. N. Golego, S. A. Studenikin, M. Cocivera, **J. Mater. Res.**, 14(1999)698.
11. H. K. Hu, M. Yoshimoto, H. Koinuma, B. K. Moon, H. Ishiwara, **Appl. Phys. Lett.**, 68(1996)2965.
12. T. Houzouji, N. Saito, A. Kudo, S. Takata, **Chem. Phys. Lett.**, 254(1996)109.
13. Z. Chen, P. Sana, J. Salami, A. Rohatgi, **IEEE Trans. Electron. Dev.**, 40(1993)1161.
14. H. Kuster, J. Erbert, **Thin Solid Films**, 70(1980)43.
15. Lesley Smart y Elaine Moore, **Química del estado sólido**, 1995, Addison-Wesley Iberoamericana, S.A., Estados Unidos.
16. R. C. Weast (Ed.), **Hand Book of Chemistry and Physics**, 67th Edition, 1987, CRC Press, Boca Raton, FL, U.S.A.
17. H. Löw, G. Sulz, M. Lacher, G. Küher, **Sensors and Actuators B**, 9(1992)215.
18. J. Mizesei, J. Harsanyi, **Sensors and Actuators B**, 4(1983)397.
19. M. Nita, S. Ohtani, M. Haradome, **Journal of Electronic Materials**, 9(1980)727.
20. N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama, **Sensors and Actuators**, 4(1983)283.
21. N. Yamamoto, S. Tonoruma, T. Matsuoaka, H. Tsubomura, **Surface Sci.**, 92(1980)329.
22. Mandelis A. and Christofides C., **Physics, Chemistry and Techonology of Solid State Gas Sensors Devices**, 1993, JOHN WILEY & SONS, INC. New York, U.S.A.
23. S. Roy Morrison, **Sensors and Actuators**, 12(1987)425.
24. Castañeda Aviña Luis, "Influencia de la acidez en la solución de partida en las propiedades físicas de películas delgadas de óxido de zinc impurificadas con indio, obtenidas por el método de rocío pirolítico", Tesis para obtener el título de Físico, Mayo de 1998, Facultad de Ciencias, U.N.A.M.

25. M. Langlet and J. C. Joubert, "The Pyrosol Process or the Pyrolysis of an Ultrasonically Generated Aerosol" **Chemistry of Advanced Materials**, 1973, Edited by C. N. R. RAO FRS.
26. J. W. S. Rayleigh, **The Theory of Sound, Volume Two**, Second Edition Revised and Enlarged, 1945, Dover Publications, New York, U.S.A.
27. R. J. Lang. **J. Acoust. Soc. Am.**, 34(1962)6.

## **CAPÍTULO III**

---

### **DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### **III.1 INTRODUCCIÓN**

Los dispositivos sensores de gases objeto del presente trabajo tienen  $\text{TiO}_2$  como capa activa. Por lo que como un primer paso para la preparación de los sensores se determinaron condiciones de preparación de películas delgadas de óxido de titanio.

En este capítulo se presentan las condiciones de depósito que fueron seleccionadas y utilizadas, para la preparación de películas delgadas continuas de  $\text{TiO}_2$ , de películas porosas de  $\text{TiO}_2$ , la incorporación de los catalizadores en las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , y la preparación de los sensores basados en  $\text{TiO}_2$ , así como sus respectivas caracterizaciones.

#### **III.2 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS CONTINUAS DE $\text{TiO}_2$**

Para el depósito de películas delgadas continuas de  $\text{TiO}_2$  se tomaron en consideración los siguientes puntos:

- i) Elección y limpieza de los sustratos
- ii) Condiciones de depósito
- iii) Técnicas de caracterización que se deben emplear como herramienta para mejorar la calidad de las películas al realizar nuevos depósitos.

Todas las películas obtenidas se depositaron utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, de acuerdo al siguiente desarrollo.

### III.2.1 SUBSTRATOS: ELECCIÓN Y LIMPIEZA

Para la determinación de las condiciones de preparación de películas de óxido de titanio se realizaron depósitos sobre diferentes sustratos, como son: placas de vidrio pyrex, cuarzo fundido, silicio monocristalino de resistividades eléctricas alta ( $200\Omega\text{cm}$ ) y baja ( $0.2\Omega\text{cm}$ ). Las películas depositadas sobre los diferentes sustratos permiten la caracterización de diversas propiedades del material. Así, los sustratos utilizados para efectuar mediciones de elipsometría y espectroscopía en infrarrojo fueron placas de  $2.0\text{cm} \times 2.0\text{cm}$  de silicio monocristalino de  $0.3\text{mm}$  de espesor con orientación (1 0 0). Las obleas utilizadas fueron de tipo "n" con una resistividad de  $200\Omega\text{cm}$ , pulidas a espejo por una cara.

Para las mediciones de corriente-voltaje se prepararon estructuras MOS (metal-óxido-semiconductor) sobre placas de  $2.0\text{cm} \times 2.0\text{cm}$  de silicio monocristalino con orientación (1 0 0), también pulidas a espejo por una cara. Las obleas utilizadas fueron tipo "n" con una resistividad de  $0.2\Omega\text{cm}$ . Inmediatamente después de depositar las películas  $\text{TiO}_2$  mediante técnica de rocío pirolítico ultrasónico se introdujeron a un sistema de evaporación térmica al vacío para depositarles contactos metálicos. Los contactos se fabricaron al evaporar sobre las películas círculos de aluminio (Al), de alta pureza libre de sodio, de aproximadamente  $1.38\text{mm}$  de diámetro a través de una mascarilla metálica. Para evitar contaminación, la cámara de evaporación se limpió de manera exhaustiva y el crisol utilizado para evaporar el aluminio fue de Tungsteno de alta pureza y libre de sodio.

De manera general, la limpieza de los sustratos de silicio monocristalino se realizó de la siguiente manera:

Los sustratos se sumergen durante diez minutos en solución "P" (15 partes de HF, 10 partes de  $\text{HNO}_3$  y 300 partes de agua desionizada), para posteriormente enjuagarse con agua desionizada y secarse sopleteándolos con nitrógeno gas ( $\text{N}_2$ ) puro y seco. La función de la solución "P" es eliminar de la superficie del sustrato de silicio la capa de óxido que se forma cuando éste

está expuesto al aire. El espesor de esta capa de óxido puede ser del orden de 3nm en un mes a presión atmosférica. Este óxido, llamado óxido nativo, se debe eliminar ya que es de mala calidad dado que es un óxido rico en silicio, lo cual puede alterar los resultados de la caracterización de la película de  $\text{TiO}_2$ .

Las películas depositadas sobre vidrio pyrex se utilizaron para mediciones del espesor de las películas mediante perfilometría. Los substratos fueron cortados de manera que quedaran rectángulos de aproximadamente 2.0cm X 1.0cm. Sobre un extremo del substrato se pegó un pedazo de un vidrio cubre-objetos mediante pintura de plata, esto con el fin de obtener un escalón durante el depósito.

La limpieza de los substratos de vidrio pyrex consta de los siguientes pasos:

- i) Cinco minutos en baño ultrasónico en tricloroetileno para desengrasar.
- ii) Cinco minutos en baño ultrasónico en metanol.
- iii) Cinco minutos en baño ultrasónico en acetona.
- iv) Cinco minutos en baño ultrasónico en metanol.
- v) Posteriormente se secan sopleteándolos con nitrógeno gas ( $\text{N}_2$ ) puro y seco.

Las películas depositadas sobre substratos de cuarzo se utilizaron para realizar: mediciones de difracción de rayos-x, espectroscopía dispersiva de energía, microscopía óptica, microscopía electrónica de barrido, microscopía de fuerza atómica y transmisión óptica en el rango UV-visible. Los substratos de cuarzo fueron de diferentes tamaños.

La limpieza de los substratos de cuarzo se efectuó de manera similar a la de los substratos de vidrio pyrex.

Finalmente se utilizaron sustratos de alumina ( $Al_2O_3$ ) para elaborar los dispositivos sensores de gases y realizar una caracterización eléctrica a temperaturas de medición que iban desde los 100°C hasta los 450°C. El tamaño de los sustratos empleados fue de 1.25cm X 1.25cm.

La limpieza de los sustratos de alumina, se realizó con el mismo procedimiento que se empleó para los sustratos de vidrio pyrex.

### III.2.2 CONDICIONES DE DEPÓSITO

Las condiciones de depósito son de suma importancia para obtener las películas con las propiedades deseadas. Los parámetros que influyen sobre las propiedades de las películas delgadas de  $TiO_2$  son<sup>[1]</sup>:

- i) *Temperatura de sustrato ( $T_s$ ):* Las temperaturas de sustrato utilizadas dependen del compuesto que se deposite. En el presente caso,  $T_s$  se varió desde 200°C hasta 550°C en pasos de 25°C. Posteriormente a su depósito, algunas películas fueron recocidas a 650, 750, 850 y 950°C en aire durante una hora, con el fin de obtener la fase rutilo del  $TiO_2$ . Cabe señalar que dichas películas fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo.
- ii) *Solución de partida:* Como material fuente de titanio ( $Ti$ ) se usó acetil-acetonato de óxido titanio (IV) (TAAc). La solución de partida fue con concentración de 0.05 M.
- iii) *Tasas de flujo de solución, de gas director y de gas portador:* La tasa de flujo de la solución fue de: 4.34 ml/min. Se utilizó aire atmosférico filtrado como gas director y como gas portador, las tasas de flujo fueron 0.5 l/min y 3.5 l/min, respectivamente.
- iv) *Tiempo de depósito:* En todos los casos fue de 7.5min.
- v) *Potencia Ultrasónica:* La potencia que se utilizó fue máxima (120 W) en todos los casos.
- vi) *Frecuencia de excitación:* La frecuencia de excitación utilizada fue de 1.2MHz en todos los casos.

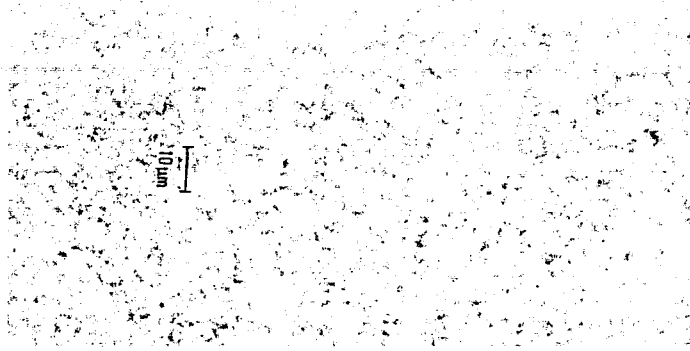
- vii) *Volumen de solución en la cámara de atomización:* En todos los casos fue de 25ml.

Una vez que se depositaron las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  se caracterizaron sus propiedades estructurales, ópticas y eléctricas. Los resultados obtenidos se correlacionaron con las condiciones de preparación de las películas (los resultados y la discusión de los mismos se presentarán en el capítulo IV). Esto permitió escoger las condiciones de preparación para las películas porosas de  $\text{TiO}_2$ .

### **III.3 PREPARACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS POROSAS DE $\text{TiO}_2$**

Los parámetros de depósito se fijaron en los mismos valores que en el caso antes descrito para la preparación de películas delgadas continuas de  $\text{TiO}_2$ , excepto que se mantuvo fija la temperatura del sustrato en  $550^\circ\text{C}$ . En esta temperatura se consiguió obtener el depósito de polvos de  $\text{TiO}_2$  con forma esférica<sup>[2-5]</sup>, lo cual permite crear una estructura porosa. La microestructura de las películas se examinó primeramente mediante fotografías de campo oscuro con un factor de amplificación de 100. Se tomaron con un microscopio óptico OLYMPUS-VANOX AHMT3 (ver figura III.1). En la técnica de campo oscuro las imágenes se forman utilizando un haz difractado y no con el haz transmitido principal, como en el caso de las imágenes en campo claro. De esta forma las imágenes revelan las regiones de la muestra que contribuyen a ese haz difractado<sup>[6]</sup>.

Posteriormente a su depósito, las películas formadas por polvo, fueron sometidas a un tratamiento térmico a  $950^\circ\text{C}$  en aire durante: 1, 2, 3, 4, 5 y 6 hrs, para la sinterización del depósito, además de obtener la fase rutilo del  $\text{TiO}_2$ . La variación en el tiempo de recocido fue con el objeto de lograr una optimización en la sinterización de los polvos de  $\text{TiO}_2$  con forma esférica<sup>[2-5]</sup> (ver figura III.2). Cabe señalar que dichas películas fueron depositadas sobre sustratos de cuarzo.



**Figura III.1.** Fotografía de microscopía óptica en campo oscuro de 100 magnificaciones de una película delgada de  $\text{TiO}_2$  depositada a  $550^\circ\text{C}$ .



**Figura III.2.** Fotografía de microscopía óptica en campo oscuro de 100 magnificaciones de una película delgada de  $\text{TiO}_2$  depositada a  $550^\circ\text{C}$ ; y posteriormente recocida durante 6 hrs. a  $950^\circ\text{C}$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



### III.4 INCORPORACIÓN DE LOS CATALIZADORES EN LAS PELÍCULAS DELGADAS CONTINUAS Y POROSAS DE $\text{TiO}_2$ . ELABORACIÓN DE LOS SENSORES DE GASES.

El objetivo de incorporar catalizadores en el óxido metálico es el de aumentar la rapidez de la reacción química durante la detección del gas a detectar, lo cual se refleja en las propiedades eléctricas, aumentando la sensibilidad a los gases de trabajo. Los elementos utilizados como catalizadores fueron: iridio (*Ir*), níquel (*Ni*), paladio (*Pd*), plata (*Ag*) y rodio (*Rh*). Estos fueron incorporados sobre la superficie de la película de  $\text{TiO}_2$  de la siguiente manera:

- i) Una vez seleccionadas las condiciones de preparación en las que se produce  $\text{TiO}_2$  en forma de película delgada continua, con las propiedades más adecuadas para su aplicación en sensores de gases (las condiciones de depósito fueron las mismas que las mencionadas en el apartado III.II.I; excepto que se mantuvo fija la temperatura de sustrato en  $450^\circ\text{C}$  para producir películas continuas de  $\text{TiO}_2$  y  $550^\circ\text{C}$  para el depósito de polvo y su posterior recocido a  $950^\circ\text{C}$  durante dos horas para formar películas porosas de  $\text{TiO}_2$ ), se procedió a la fabricación del sensor de gas.
- ii) A los sustratos de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), previamente lavados, se les depositaron electrodos interdigitados mediante evaporación térmica al vacío de oro a través de una mascarilla metálica. Esto con el propósito de tener un área específica (razón área superficial/volumen) máxima. El espaciamiento entre los dedos de los electrodos interdigitados es de  $\sim 1.1\text{mm}$ , los electrodos tienen un espesor de  $1.5\mu\text{m}$ . La figura III.3 muestra la geometría de los electrodos. Para evitar contaminación, la cámara de evaporación se limpió de manera exhaustiva, en cada depósito y el crisol utilizado para evaporar el oro fue de Tungsteno de alta pureza y libre de sodio.

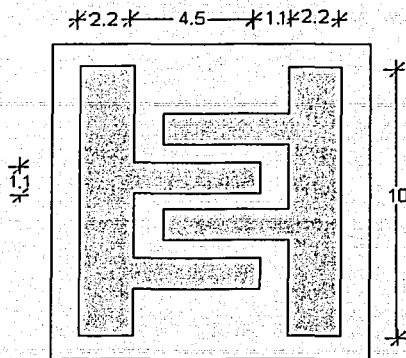


Figura. III.3 Vista superior de un sensor con una estructura de electrodos interdigitados para medir la resistencia eléctrica del material sensible. Las unidades de las dimensiones de la figura están en milímetros (mm).

- iii) A continuación, utilizando la técnica de rocío pirolítico ultrasónico se depositaron las películas de  $TiO_2$  (en forma semejante a la que se mencionó en el inciso i), a través de una mascarilla de acero inoxidable, sobre los electrodos interdigitados. Finalmente se incorporaron los catalizadores sobre la superficie de la película activa. Para esto, primero se activó químicamente la superficie de la película mediante la impregnación de una solución equimolar de ácido acético glacial ( $Ac(Ac)$ ) y de agua desionizada.
- iv) Catalizadores: Se hicieron soluciones con diversos catalizadores. Iridio: como material fuente de iridio ( $Ir$ ) se usó acetyl-acetonato de iridio (III). La concentración usada fue de  $1.55 \times 10^{-4} M$ . Níquel: la fuente de níquel ( $Ni$ ) en la solución de partida, fue acetyl-acetonato de níquel (II). La concentración usada fue de  $1.57 \times 10^{-4} M$ . Rodio: la fuente de rodio ( $Rh$ ) en la solución de partida, fue acetyl-acetonato de rodio (III). La concentración usada fue de  $1.55 \times 10^{-4} M$ .

ESTO CON  
FUELE DE ORIGEN

Mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico se depositaron las diferentes soluciones con catalizador a través de una mascarilla metálica, sobre la película de  $\text{TiO}_2$ . Las condiciones de depósito fueron las mismas que las mencionadas en el apartado III.2.1; excepto que la temperatura de sustrato fue en todos los casos de  $475^\circ\text{C}$ . Ya que a partir de esa temperatura el análisis térmico-gravimétrico muestra que se tiene una pérdida de masa de la parte orgánica del compuesto. En la figura III.4 se muestra el TGA del acetil-acetonato de iridio (III) el cual es muy similar al acetil-acetonato de rodio (III). Y en la figura III.5 el TGA del acetil-acetonato de níquel (II). Dicha caracterización se realizó por medio de un analizador termogravimétrico marca DUPONT 951-TGA.

MATERIAL ACETILACETONATO DE IRIDIO  
 TEMA DE LA TESIS  
 METODOS ANALITICOS PARA LA DETERMINACION DE  
 METALOS EN ALIADOS DE COBRE Y NIQUEL

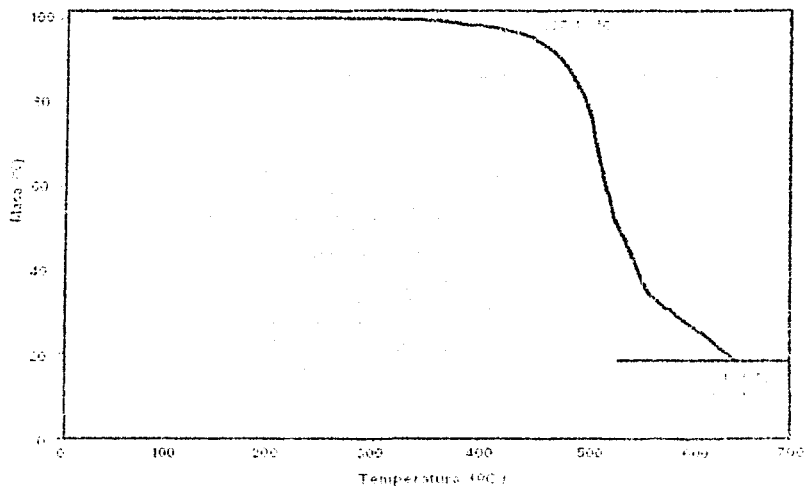


Figura III.4 Análisis termo-gravimétrico del acetil-acetonato de iridio (III).

MATERIAL ACETILACETONATO DE NIQUEL  
 TEMA DE LA TESIS  
 METODOS ANALITICOS PARA LA DETERMINACION DE  
 METALOS EN ALIADOS DE COBRE Y NIQUEL

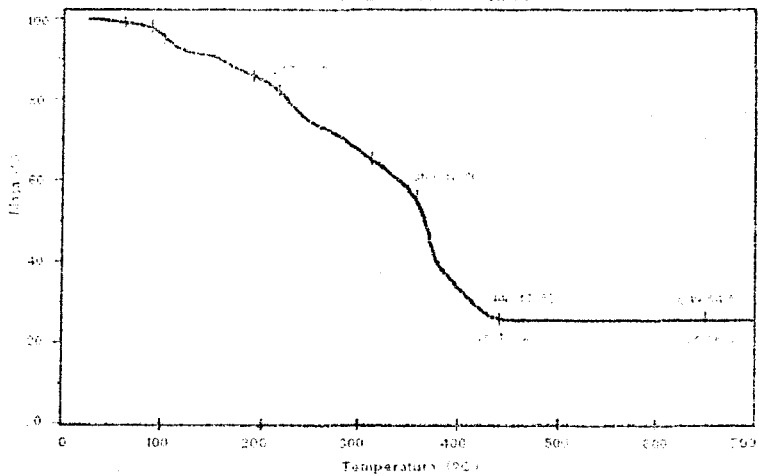


Figura III.5. Análisis termo-gravimétrico del acetil-acetonato de níquel (II).

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

- v) Otra manera de depositar los catalizadores fue mediante impregnación sobre la película de  $\text{TiO}_2$ . Después de la impregnación los dispositivos se recoció a  $475^\circ\text{C}$  en aire por una hora.
- vi) En el caso de la plata ( $\text{Ag}$ ), se realizó una síntesis de partículas coloidales, la parte experimental fue la siguiente: a) En un vaso de precipitados de 10ml se colocó 0.1g de  $\text{AgNO}_3$ , de 99% de pureza, se adicionaron con una pipeta Pasteur dos gotas de  $\text{HNO}_3$  concentrado y se agregaron 5ml de etanol. b) Posteriormente, 0.5g de hexadecanol se disuelven en 5ml de etanol. La solución de  $\text{AgNO}_3$  y la de hexadecanol se colocaron en un matraz de 250ml, se agregó 90ml de etanol anhidro, 0.4ml de glycerol y  $57\mu\text{l}$  de hidracina, se dejó bajo agitación constante a una temperatura de  $60^\circ\text{C}$  por doce horas. Se dejó enfriar a temperatura ambiente y se mantuvo por cinco días. Después de este tiempo se obtuvo un espectro de transmitancia óptica en el rango UV-vis. Se observó una banda en  $422\text{\AA}$ , lo que indicó la formación de nanopartículas de  $9\text{nm}$ <sup>[7]</sup>. Cabe señalar que dicha síntesis se realizó en el Laboratorio de Química Inorgánica de la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa con la colaboración del M. en C. Celso Velásquez Ordoñez.
- vii) La solución coloidal arriba mencionada se impregnó sobre la película de  $\text{TiO}_2$ . Después se recoció a  $200^\circ\text{C}$  en aire por una hora, debido que a esa temperatura se evapora el solvente en el cual se encuentran suspendidas las nanopartículas de plata.
- viii) Paladio: Se depositaron películas de paladio ( $\text{Pd}$ ) mediante evaporación térmica al vacío, a través de una mascarilla metálica, con espesores de 20, 40, 60 y  $80\text{\AA}$  sobre la película de  $\text{TiO}_2$ . Los espesores se obtuvieron con un medidor de espesores, de cristal de cuarzo, in situ.

### III.5 CARACTERIZACIÓN DE LOS SENSORES DE GASES

Posteriormente se llevó a cabo la caracterización del sensor de gas. Para esto el sensor se colocó sobre un portamuestras, en el interior de una cámara de medición que puede ser evacuada hasta presiones de  $10^{-6}$ Torr, y conjuntamente permite la introducción de varios gases de manera simultánea y controlada. Esta cámara forma parte del sistema de caracterización, el cual se construyó como parte del trabajo experimental. Un diagrama esquemático del sistema de caracterización se muestra en la figura III.6. El gas ambiental que se consideró fue aire grado cero, mientras que el gas a detectar fue oxígeno ( $O_2$ ). Mediante el uso de válvulas, con controladores de flujo de la marca LENOX LASER, introducidos dentro de ellas, se controló la concentración del gas a detectar en la atmósfera del gas ambiente. La caracterización de los sensores se realizó al medir el cambio en la resistencia eléctrica ( $\Delta R$ ) de la película activa como resultado de su interacción con el gas a detectar. El cambio en la resistencia eléctrica se midió como función de diversos parámetros, como son:

- i) Con una concentración dada del gas a detectar en el gas ambiental, se varió la temperatura a la que se efectuó la medición. Esto permitió determinar la temperatura óptima de operación del sensor.
- ii) Manteniendo la temperatura de medición constante en el valor óptimo, se varió la concentración del gas a detectar en el gas ambiental. Esto permitió determinar la sensibilidad del sensor, es decir, la concentración mínima del gas a detectar a la que se tiene una respuesta apreciable del sensor.
- iii) En ambos casos se llevaron a cabo mediciones del cambio en la resistencia eléctrica de la película activa como función del tiempo de exposición del sensor a la mezcla de gases. En esta medición el cambio en la resistencia eléctrica tiende a un valor constante o valor de saturación. El tiempo de respuesta del sensor se define como el tiempo que transcurre hasta que  $\Delta R$  alcanza el 90% de su valor de saturación. Después, en forma súbita, se removió el gas a detectar

de la atmósfera ambiental y se determinó la reversibilidad del proceso de detección. Cabe señalar que si el proceso es reversible, la resistencia eléctrica de la capa activa recuperará el valor que tenía antes de su exposición al gas a detectar.

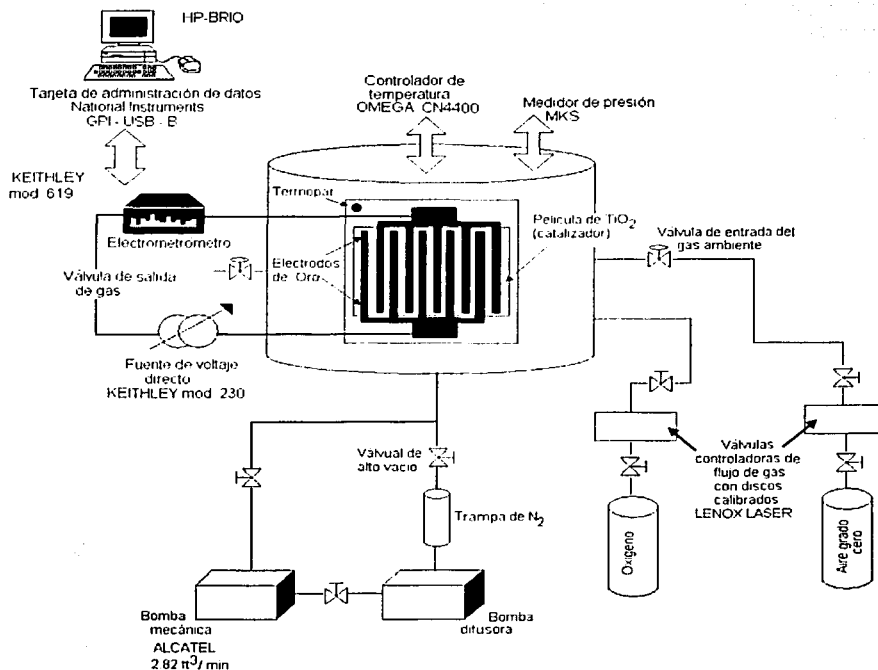


Figura III.6. Diagrama esquemático del sistema empleado para la realización de las mediciones eléctricas en atmósferas y temperaturas controladas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## REFERENCIAS

---

1. L. Castañeda, J. C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saniger, J. G. Bañuelos *Materials Chemistry and Physics*, 77(2002)938.
2. Kozo Ishizaki, Sridhar Komarneni and Makoto Nanko, *Porous Materials*, 1998, Kluwer Academic Publishers, Great Britain.
3. Jong-Heun Lee, Soon-Ja Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, 3(1993)777.
4. Jong-Heun Lee, Soon-Ja Park, *J. Mat. Sci. Materials in Electronics*, 4(1993)254.
5. Jong-Heun Lee, Soon-Ja Park, *Ceramic Transaction*, 22(1991)39.
6. Miguel José Yacamán y José Reyes Gasga, *Microscopía Electrónica*, 1995, Fondo de Cultura Económica, México D.F.
7. G. Rodríguez-Gattorno, D. Díaz, L. Rendón, G. O. Hernández-Segura *J. Phys. Chem. B*, 106(2002)2482.



# RESULTADOS. ESTRUCTURA Y PROPIEDADES ÓPTICAS Y ELÉCTRICAS DE PELÍCULAS DELGADAS CONTINUAS DE $\text{TiO}_2$ Y DE PELÍCULAS POROSAS DE $\text{TiO}_2$

## IV.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se exponen los resultados obtenidos del estudio sistemático realizado sobre las propiedades estructurales, eléctricas y ópticas de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  y películas porosas de  $\text{TiO}_2$ .

El trabajo experimental efectuado puede dividirse en dos etapas:

- i) Elaboración, por rocío pirolítico ultrasónico y caracterización de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  y de películas porosas de  $\text{TiO}_2$ . Estos resultados los cuales se exponen en este capítulo, permitieron escoger las condiciones de preparación, en las que se producen materiales con las propiedades más adecuadas para su aplicación en la fabricación de dispositivos sensores de gas.
- ii) Selección de los catalizadores a incorporar en las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  y en las películas porosas de  $\text{TiO}_2$ , para la elaboración de dispositivos sensores de gas. Los resultados obtenidos en esta etapa experimental se presentarán en el siguiente capítulo.

## IV.2 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS CONTINUAS DE TiO<sub>2</sub>

### IV.2.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

Para identificar la estructura cristalina<sup>[1-4]</sup> de las películas como se depositaron, es decir, sin ningún tratamiento térmico, y aquellas que se recocieron se obtuvieron patrones de difracción de rayos-x, con un difractómetro Siemens D5000 que utiliza radiación CuK $\alpha$ 1 del cobre con longitud de onda ( $\lambda$ ) de 1.54056Å.

Del análisis de los espectros de difracción de rayos-x se observa que las películas depositadas por debajo de una temperatura de sustrato ( $T_s$ ) de 300°C son de naturaleza amorfa. Este resultado está de acuerdo con la temperatura de cristalización de la fase anatasa que es alrededor de 300°C<sup>[5]</sup>. Las muestras que se depositaron a  $T_s \geq 300^\circ\text{C}$ , así como las recocidas presentan una microestructura policristalina como se observa en la figura IV.1.

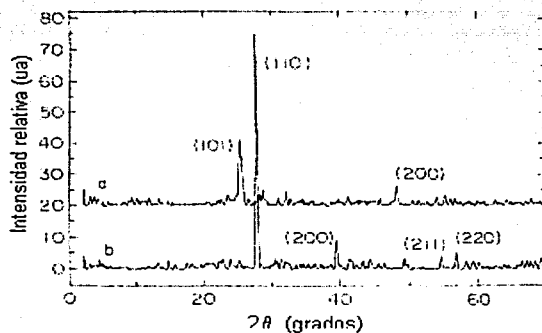


Figura IV.1. Espectros de difracción de rayos-x de películas delgadas de TiO<sub>2</sub> (a) depositadas a 450°C y (b) recocidas a 850°C.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

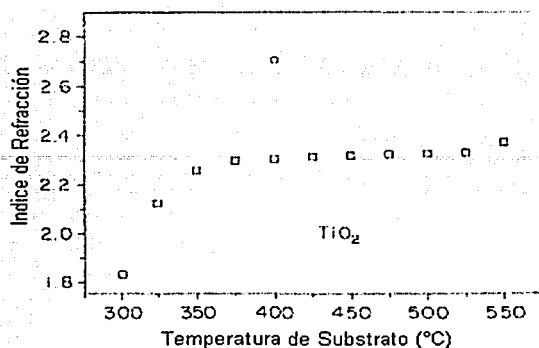
El espectro de difracción de rayos-x de la muestra depositada a una temperatura de sustrato de 450°C (Fig. IV.1(a)) corresponde a la estructura cristalina tetragonal anatasa (tarjeta ASTM 21-1272), la cual se obtiene normalmente a temperaturas bajas<sup>[6]</sup>. Los espectros de difracción de rayos-x obtenidos para todas las demás muestras como se depositaron corresponden a la fase anatasa. En todos los casos se observa que el pico asociado a reflexiones en la familia de planos (1 0 1) es el de magnitud mayor. La principal diferencia en estos espectros de difracción de rayos-x es la magnitud de dicho pico de difracción, la cual aumenta conforme se incrementa la temperatura de sustrato. Esto se explica, al considerar que a temperaturas de sustrato altas, los radicales adsorbidos tienen una energía cinética alta en la superficie del sustrato, es decir, una movilidad superficial mayor, lo cual les permite recorrer una trayectoria más larga, por lo que la probabilidad de que encuentren un núcleo en desarrollo es mayor. Esto resulta en depósitos con tamaño de grano grande y con orientación preferencial de la estructura cristalina. Un efecto semejante se observa en los espectros de difracción de rayos-x obtenidos de las muestras recocidas a 650°C y 750°C, que corresponden también a la fase anatasa. El incremento en la magnitud de los picos de los espectros de difracción, en muestras como son depositadas, conforme se incrementa la temperatura de sustrato se asocia al efecto del crecimiento del grano. Cabe aclarar que no se observaron picos de difracción relacionados con la fase rutilo en ninguna de las muestras. Esto a diferencia de lo publicado para muestras recocidas a esas temperaturas<sup>[7]</sup>. La figura IV.1 (b) muestra el espectro de difracción de rayos-x de la muestra recocida a una temperatura de 850°C correspondiente a la estructura cristalina tetragonal rutilo (tarjeta ASTM 21-1276), que es la fase más estable del dióxido de titanio a temperaturas altas<sup>[8, 9]</sup>. Un espectro similar es obtenido para la muestra recocida a 950°C. Los espectros de difracción de rayos-x de las muestras recocidas a temperaturas altas muestran picos de difracción asociados con las reflexiones en las familias de planos (1 1 0) y (2 0 0) de la fase rutilo. Cabe señalar que en estos espectros no se observa ningún pico de difracción que corresponda a la fase anatasa. Este hecho se debe a que se produce la transformación de fase anatasa a rutilo durante el proceso de recocido a temperaturas de 850°C o mayores<sup>[10, 11]</sup>

## IV.2.2 ESPEORES E ÍNDICE DE REFRACCIÓN

La técnica de elipsometría se utiliza para determinar, simultáneamente, el espesor y el índice de refracción de películas delgadas no absorbentes<sup>[12]</sup>. Se basa en medidas de los cambios en el estado de polarización que experimenta un haz de luz elípticamente polarizado al pasar por un medio no absorbente y reflejarse sobre la superficie de un sustrato opaco y reflejante. El índice de refracción además de ser una propiedad óptica intrínseca de cada material proporciona, en algunos materiales, información sobre la composición y densidad de las películas<sup>[13]</sup>.

El espesor de las películas y el índice de refracción fueron medidos usando un elipsómetro Gaertner L117, que utiliza radiación de longitud de onda de 632.8nm de un láser de He-Ne. El espesor de las películas varió entre 200 y 230nm. Este comportamiento no corresponde a aquél observado en películas depositadas por la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, donde la tasa de depósito decrece cuando la temperatura de sustrato se incrementa. Este hecho se explica si se toma en cuenta que el material fuente de titanio utilizado fue acetilacetato de monóxido de titanio. Este material fuente inicialmente ya contiene al radical Ti-O. Durante el proceso de depósito, los radicales Ti-O se liberan debido a la descomposición del material fuente de titanio en su tránsito hacia la superficie del sustrato. Estos radicales son adsorbidos sobre la superficie del sustrato y no se desorben, dado que la fase vapor del monóxido de titanio se presenta a una temperatura muy alta ( $\cong 3000^{\circ}\text{C}$ )<sup>[14]</sup>. Sin embargo la oxidación de estos radicales hacia el  $\text{TiO}_2$  puede llevarse a cabo a temperaturas de sustrato bajas.

En la figura IV.2 se muestra la variación del índice de refracción como función de la temperatura de sustrato. Toma valores desde 1.85 hasta 2.38.



*Figura IV.2. Índice de refracción como función de la temperatura de sustrato de las películas de dióxido de titanio como se depositaron por medio de la técnica de rocío pirólltico ultrasónico (cuadrados). También se muestra el índice de refracción para una película recocida a 850°C (círculo).*

El índice de refracción alcanza un valor casi constante de 2.36 para las muestra preparadas en un intervalo de temperatura de sustrato desde 375°C hasta 525°C. El incremento en el valor del índice de refracción se relaciona con el efecto de densificación que presentan las películas depositadas cuando se incrementa la temperatura de sustrato, dado que las especies adsorbidas presentan una movilidad superficial alta a temperaturas elevadas. Este efecto está en concordancia con la tendencia observada en los espectros de difracción de rayos-x, donde las magnitudes de los picos de difracción aumentan conforme se incrementa la temperatura de sustrato, debido al crecimiento del grano. Este valor de  $n$  es semejante a valores reportados para el dióxido de titanio<sup>[15]</sup>. Valores mayores reportados para el índice de refracción de dióxido de titanio se relacionan con deficiencia de oxígeno<sup>[16]</sup>. Las muestras amorfas, en el presente caso, tienen valores del índice de refracción cercano a 2.07, el cual es del mismo orden que el de las muestras cristalinas preparadas a temperaturas de sustrato mayores, estos valores altos del índice de refracción de las muestras amorfas se deben a deficiencia de oxígeno en el material. Este hecho se explica al tomar en cuenta que el material fuente de titanio fue acetilacetionato de monóxido de titanio, por lo que cuando se realizan los depósitos a temperaturas de sustrato bajas los radicales Ti-O adsorbidos

no se oxidan completamente, lo que da como resultado un valor alto del índice de refracción, debido a que se tiene un material rico en metal. Se obtuvo un índice de refracción similar ( $\approx 2.36$ ) para las películas recocidas a 650 y 750°C, en donde todavía no se presenta un cambio de fase cristalina del  $\text{TiO}_2$  de anatasa a rutilo. Por otro lado, en la figura IV.2 se presenta el índice de refracción de la muestra recocida a 850°C (círculo abierto) con un valor de 2.69, que es igual a aquél medido en la muestra recocida a 950°C. Este valor es similar ( $\approx 2.7$ ) al reportado para la fase rutilo de dióxido de titanio<sup>[16]</sup>. Aunque tanto la anatasa como el rutilo presentan estructuras cristalinas tetragonales, la diferencia entre ambas son los parámetros de red, y esto implica que la anatasa sea menos densa que el rutilo. Cabe señalar que la densidad de la anatasa es de  $3.84\text{g/cm}^3$  y la del rutilo es de  $4.26\text{g/cm}^3$  [14]. Este hecho explica la diferencia entre los valores de los índices de refracción para ambas fases cristalinas.

### **IV.2.3 ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA SUPERFICIAL**

Se realizó el análisis de la morfología superficial de películas, como se depositaron y recocidas, mediante microscopía de fuerza atómica. El equipo utilizado fue un microscopio marca PARK Scientific Inst., modelo AUTOPROBE CP. De estas micrográficas se calculó, mediante el software del propio equipo, la rugosidad y otros parámetros geométricos de la superficie como el tamaño promedio de los granos.

La figura IV.3 presenta una imagen en tres dimensiones de microscopía de fuerza atómica para una película de  $\text{TiO}_2$  depositada a 500°C sobre un sustrato de cuarzo, para la cual se determinó que tiene la estructura cristalina anatasa. La figura IV.4 muestra una imagen en tres dimensiones de microscopía de fuerza atómica para una película de dióxido de titanio recocida a 850°C, para la cual se determinó que tiene la estructura cristalina rutilo. De éstas se observa que la morfología superficial experimenta cambios notables cuando se recocce una muestra; también se puede apreciar en ambas imágenes que se tiene una superficie texturizada. En la figura IV.4, es posible observar

que el tamaño promedio de los granos es de alrededor de  $4\mu\text{m}$ . La raíz cuadrada promedio de la rugosidad superficial indica que en la películas depositadas a temperaturas de sustrato entre  $400$  y  $550^\circ\text{C}$  decrece como función del incremento de la  $T_s$  (para una  $T_s = 400^\circ\text{C}$  la rugosidad rms es de  $11.4\text{nm}$  y para una  $T_s = 500^\circ\text{C}$  es de  $4.2\text{nm}$ ). Esto se explica tomando en cuenta que dada una determinada temperatura de sustrato, la película se deposita mediante un proceso de depósito de vapores químicos (CVD por sus siglas en inglés) donde el vapor se difunde hacia el sustrato y ocurre una reacción química heterogénea para formar el compuesto final. Entonces, a una  $T_s$  mayor los radicales adsorbidos tienen una movilidad superficial alta, lo cual les permite un mejor arreglo, lo que implica que la superficie de la película sea menos rugosa. Por otro lado, para la muestra depositada a  $T_s = 500^\circ\text{C}$  y posteriormente recocida a  $850^\circ\text{C}$ , se produce una transformación de fase cristalina de anatasa a rutilo y se tiene un incremento en la rugosidad rms de  $4.22$  a  $7.74\text{nm}$ . Este hecho puede ser atribuido a dos factores: i) al cambio de fase cristalina, el cual implica un cambio en la densidad del material y ii) por efecto de crecimiento de grano.

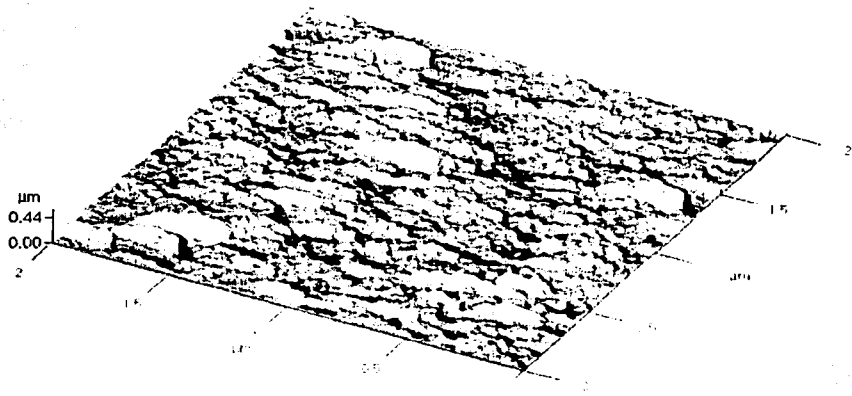


Figura IV.3. Imagen en tres dimensiones de microscopía de fuerza atómica para una película de  $TiO_2$  depositada a  $500^\circ C$  sobre un sustrato de cuarzo.

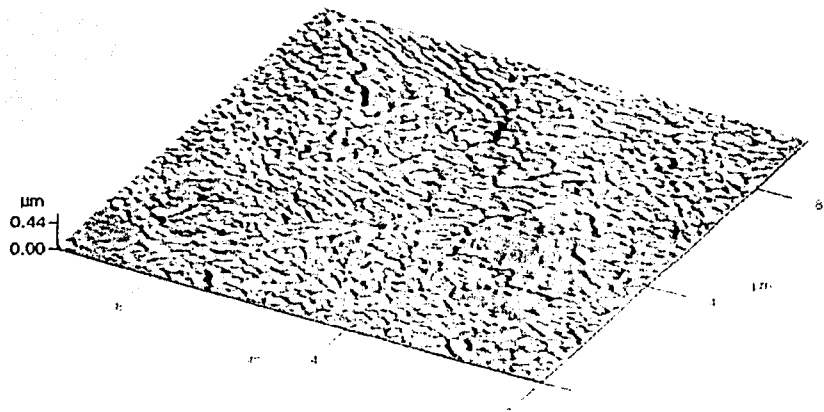


Figura IV.4. Imagen en tres dimensiones de microscopía de fuerza atómica para una película de dióxido de titanio recocida a  $850^\circ C$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN



#### IV.2.4 COMPOSICIÓN QUÍMICA RELATIVA

El análisis de la composición química relativa del material depositado, se realizó a partir de mediciones de retrodispersión de Rutherford<sup>[17]</sup>, con un haz de iones de  ${}^4\text{He}^+$  con una energía de 2MeV y con un detector a un ángulo  $\theta=170^\circ$ , mediante el análisis con haz de iones (IBA por sus siglas en inglés), basado en un acelerador Van de Graff vertical de 5.5MeV. Dichas mediciones fueron realizadas en el Instituto de Física de la U.N.A.M, mediante el apoyo del Dr. Eduardo Andrade Ibarra.

La figura IV.5 muestra un espectro típico de retrodispersión de iones de  ${}^4\text{He}^+$  con una energía de 2MeV, incidiendo con un ángulo  $\theta_i = 0^\circ$ , respecto a la normal de la película de dióxido de titanio depositada sobre un sustrato de silicio monocristalino a una temperatura de  $550^\circ\text{C}$ , con el detector a un ángulo de  $170^\circ$ . En este espectro es posible observar las señales relacionadas con el oxígeno, silicio y titanio; cabe señalar que no se observa alguna señal asociada a carbono, que pudiera estar incorporado en la película dado que el material fuente del titanio es una sal órgano-metálica. Espectros similares se obtuvieron para las demás muestras analizadas. El análisis cuantitativo del espectro de retrodispersión de Rutherford se hizo utilizando el programa "RUMP"<sup>[18]</sup>. El análisis consistió en la simulación de un espectro (línea continua), el cual se comparó con el que se obtuvo experimentalmente (puntos). La primera capa con un espesor de  $5 \times 10^{17}$  átomos/cm<sup>2</sup> (500 monocapas) mostró una composición estequiométrica  $\text{TiO}_2$ . La segunda capa (capa de transición) con un espesor de  $3 \times 10^{17}$  átomos/cm<sup>2</sup> (300 monocapas) presentó una composición química de  $\text{Ti}_{0.8}\text{O}_{1.0}\text{Si}_{1.5}$ . La tercera capa es la del sustrato de silicio. El error del programa "RUMP"<sup>[18]</sup> para la determinación del oxígeno y del titanio es del alrededor del 8%.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

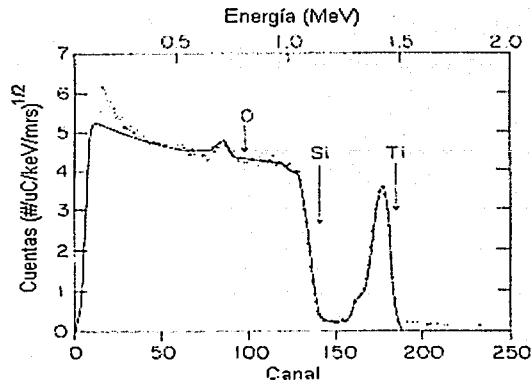


Figura IV.5. Espectro típico de retrodispersión de iones de  ${}^4\text{He}^+$  con una energía de 2MeV (puntos) de una película de dióxido de titanio sobre un sustrato de silicio. La línea continua representa el espectro simulado por el programa RUMP.

#### IV.2.5 ESPECTROSCOPIA DE INFRARROJO

La espectroscopía en el infrarrojo permite obtener espectros de absorción o transmisión que pueden proporcionar información sobre la composición química y concentración relativa de las distintas componentes que forman el material<sup>[19]</sup>.

Los fundamentos físicos en que se basa esta técnica están dados por la espectroscopía óptica<sup>[19]</sup>. La técnica consiste en hacer incidir un haz de luz monocromática sobre una sustancia, donde parte de la radiación se transmite, parte es absorbida por el material y parte se refleja. Explícitamente cuando la frecuencia de la radiación electromagnética incidente, coincide con una de las frecuencias características de vibración de algún tipo de enlace entre los elementos que componen el material, ocurre la absorción de energía desde el haz. Ya que la red puede absorber energía del campo electromagnético sólo para determinadas frecuencias, su espectro de transmisión IR se caracteriza por una serie de bandas de absorción. La fracción de luz absorbida es la que permite caracterizar al material ya que está determinada por los coeficientes de

absorción de los componentes del material y por el espesor que presenta la muestra al paso de la radiación<sup>[20]</sup>.

Existen bandas de absorción características de cada compuesto, y la posición y tamaño de dichas bandas son las que permiten determinar la composición del material y su pureza<sup>[21]</sup>.

Los espectros de transmisión de IR de las muestras, se obtuvieron con un espectrómetro infrarrojo de transformada de Fourier (FTIR) marca NICOLET modelo 210, en el intervalo de 400-4600 $\text{cm}^{-1}$  usando una resolución nominal de 4 $\text{cm}^{-1}$  y 120 barridos. Para cada muestra se tomaron dos espectros, uno a través del sustrato sin depósito de película y otro a través del sustrato con la película depositada, la diferencia entre los dos proporciona el espectro debido al material que forma la película.

La figura IV.6.a muestra los espectros de infrarrojo de una película delgada de  $\text{TiO}_2$  depositada a 550°C; mientras que la figura IV.6.b muestra el espectro de una película recocida a 950°C. Los espectros de muestras como se depositaron mostraron una banda de absorción principal alrededor de 433 $\text{cm}^{-1}$  y diferentes bandas localizadas en 638, 804 y 1076 $\text{cm}^{-1}$ . Las bandas de absorción localizadas en 804 y 1076 $\text{cm}^{-1}$  se asocian a modos normales de vibración de balanceo y estiramiento respectivamente, de los enlaces Si-O. En la interfaz película-sustrato se genera una capa delgada de  $\text{SiO}_2$ <sup>[21]</sup>. Las bandas de absorción localizadas en 433 y 638 $\text{cm}^{-1}$  se asocian a modos de vibración del enlace Ti-O. Las bandas de absorción localizadas en 514 y 696 $\text{cm}^{-1}$  para el  $\text{TiO}_2$  en la estructura cristalina anatasa se asocian con los modos de vibración de estiramiento de los enlaces Ti-O<sup>[22, 23]</sup>.

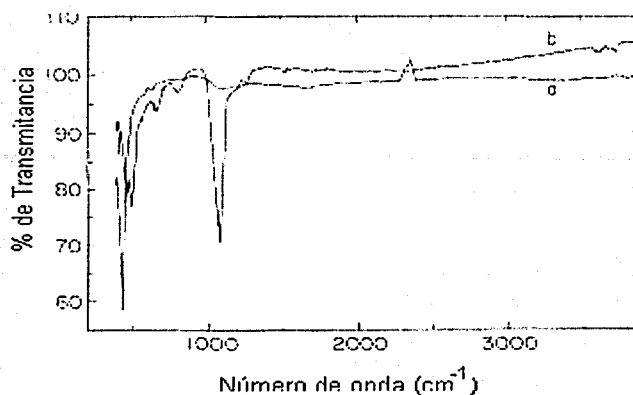


Figura IV.6. Espectro típico de Infrarrojo de transformada de Fourier de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  (a) depositadas a  $550^\circ\text{C}$  y (b) recocidas a  $950^\circ\text{C}$ .

Los espectros de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  recocidas muestran bandas de absorción localizadas en 419, 466, 499, 678, 809, 1080 y  $1268\text{cm}^{-1}$ . Las bandas de absorción localizadas en 466, 809 y  $1080\text{cm}^{-1}$  se asocian a los tres modos normales de vibración de los enlaces Si-O, en la región de interfaz, conocidos como: balanceo, doblamiento y estiramiento<sup>[21]</sup>. Las magnitudes de esos picos de absorción son mayores que aquellos observados en el espectro de la figura IV.6 (a), lo cual está relacionado con la difusión de un número mayor de átomos de oxígeno desde la superficie de la película hacia el interior hasta el sustrato de silicio, lo que resulta en una capa de  $\text{SiO}_2$  con espesor mayor. Las otras bandas de absorción se pueden relacionar a los modos de vibración del enlace Ti-O. Las bandas de absorción reportadas para la fase cristalina rutilo se encuentran localizadas en 423, 615 y  $697\text{cm}^{-1}$  <sup>[24]</sup>. Dados los resultados para ambas fases, es apreciable la diferencia en la localización de los picos de absorción.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## IV.2.6 PROPIEDADES ÓPTICAS

Aunque las propiedades ópticas del material depositado no son relevantes para su aplicación en sensores de gases, se realizó una caracterización simple de éstas para corroborar que las propiedades ópticas del material depositado correspondan a las del  $\text{TiO}_2$ .

Se obtuvieron espectros de transmisión óptica para longitudes de onda desde 190nm hasta 1100nm. Estas mediciones se realizaron con un espectrofotómetro de doble haz marca SHIMADZU UV-Vis 260, con incertidumbre en  $\lambda$  de  $\pm 1.0\text{nm}$  y en la transmisión de  $\pm 0.5\%$ .

El ancho de banda prohibida ( $E_g$ ) se determinó de la gráfica del cuadrado del coeficiente de absorción ( $\alpha^2$ ) como función de la energía de fotón ( $h\nu$ ), dado que se consideran transiciones electrónicas directas. En este caso la relación entre  $\alpha$  y  $E_g$  se expresa por la siguiente ecuación<sup>[25,26]</sup>:

$$\alpha = (h\nu - E_g)^2 \quad (IV.1)$$

El coeficiente de absorción se obtiene utilizando el método de Swanepoel<sup>[28]</sup>.

En la figura IV.7 se presentan los espectros de transmisión óptica de diversas películas de  $\text{TiO}_2$ : (a) depositadas a  $400^\circ\text{C}$ , (b) depositadas a  $550^\circ\text{C}$  y (c) recocidas a  $950^\circ\text{C}$ . La figura IV.7 (d) muestra un espectro de transmisión óptica de un sustrato de cuarzo limpio, similar al utilizado para realizar los depósitos de las películas. En las figuras IV.7 (a) y (b) se observa un pequeño corrimiento en el corte de absorción hacia longitudes de onda más largas cuando la temperatura aumenta. La localización del borde de absorción está de acuerdo con otros ya reportados<sup>[23,27]</sup>. En general, el incremento en la temperatura de sustrato influye sobre el crecimiento del tamaño de grano y la variación en el corte de absorción se presenta hacia longitudes de onda más largas. En el caso de la figura IV.7 (c), que corresponde a la muestra recocida, también se observa un corrimiento del corte de absorción hacia longitudes de

onda más largas, este hecho se puede explicar de manera similar. Es decir la película delgada de  $\text{TiO}_2$  al experimentar el cambio de fase cristalina, éste va acompañado de un crecimiento en el tamaño de grano durante el proceso de recocido.

En general podemos afirmar que el corrimiento en el corte de absorción hacia longitudes de onda largas, en ambos casos, está relacionado con el crecimiento del tamaño de grano, debido a las temperaturas relativamente altas a las que fue depositado el material.

Utilizando el método de Swanepoel<sup>[28]</sup> se obtiene la gráfica de  $\alpha^2$  vs.  $h\nu$ , de donde se determina el ancho de banda prohibida óptico ( $E_g$ ) con un valor de 3.4eV, el cual se asocia con la estructura cristalina anatasa<sup>[29]</sup>.

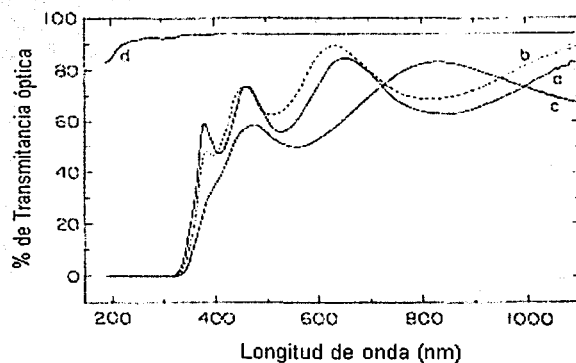


Figura IV.7. Espectro de transmittancia óptica de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  (a) depositadas a  $400^\circ\text{C}$  (b) a  $550^\circ\text{C}$  y (c) recocidas a  $950^\circ\text{C}$ . (d) Espectro de transmittancia óptica de un sustrato de cuarzo limpio, similar al utilizado para realizar los depósitos de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## IV.2.7 PROPIEDADES ELECTRICAS

Se midieron las características corriente-voltaje para una estructura metal-óxido-semiconductor (MOS por sus siglas en inglés) en la que se incorporó una película de  $\text{TiO}_2$  como aislante, usando una rampa de voltaje de  $0.5\text{V/s}$ . Para estas mediciones se usó un picoamperímetro logarítmico Keithley 580 y una fuente de voltaje Keithley 230 programable, ambos controlados con una computadora personal. Estas mediciones fueron realizadas mediante la aplicación de un voltaje de polarización positivo en la compuerta para inyectar electrones desde el sustrato de silicio tipo "n". Como resultado de estas mediciones se determina la conductividad eléctrica del material, ya que es un parámetro importante para su aplicación en sensores de oxígeno.

Las características I-V a temperatura ambiente de la estructura MOS, donde se tiene la incorporación de una película de  $\text{TiO}_2$  depositada a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$  con un espesor de  $199.3\text{nm}$ , se muestra en la figura IV.8.

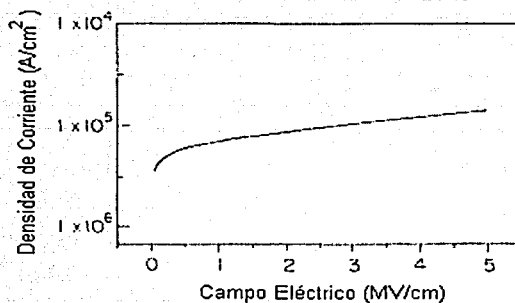


Figura IV.8. Característica J-E de la película de  $\text{TiO}_2$  depositada a una temperatura de  $450^\circ\text{C}$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En esta figura se aprecia que la densidad de corriente adquiere valores relativamente altos para campos eléctricos aplicados bajos, lo que se explica al considerar que se tiene inyección alta de electrones, que cruzan a través de la película delgada de dióxido de titanio. Asimismo, la densidad de corriente se incrementa gradualmente cuando aumenta el campo eléctrico aplicado. Cabe señalar que no se observa el rompimiento del dieléctrico, aún para campos aplicados del orden de 5MV/cm.

La conductividad eléctrica es del orden de  $10^{-12}(\Omega\text{cm})^{-1}$ , el cual es adecuado para aplicaciones en dispositivos sensores de gases<sup>[30, 31]</sup>.

### **IV.3 CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS POROSAS DE TiO<sub>2</sub>**

Como se mencionó en el capítulo III, la preparación de las películas porosas se efectuó a una temperatura de sustrato de 550°C, manteniendo fijos todos los otros parámetros de depósito, debido a que a esa temperatura se consiguió obtener polvos de TiO<sub>2</sub> con forma prácticamente esférica<sup>[32-35]</sup>, lo cual permitió crear una estructura porosa. Con el fin de promover la cristalización en fase rutilo y de obtener una sinterización de los polvos de TiO<sub>2</sub> se recocieron las muestras a una temperatura de 950°C durante 2, 3, 4, 5 y 6 hrs. en aire.

La caracterización eléctrica, estructural y óptica se realizó de manera semejante que en el caso de las películas delgadas continuas de TiO<sub>2</sub>. Cabe resaltar que se obtuvieron resultados similares a los de las películas delgadas continuas de TiO<sub>2</sub>. Sin embargo hay resultados referentes a la estructura cristalina y al análisis de la morfología superficial que es conveniente explicar.



### IV.3.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

Se obtuvieron patrones de difracción de rayos-x en ángulo bajo con un difractómetro Siemens D5000 que utiliza radiación  $\text{Cu}_{K\alpha 1}$  de longitud de onda ( $\lambda$ ) de 1.54056Å.

En las figuras IV.9 y IV.10 se muestran los espectros de difracción de rayos-x a ángulo bajo de la película como se depositó a 550°C, formada por partículas casi esféricas, y de la película que se recoció durante seis horas a 950°C, recristalizada y sinterizada. Dichos espectros de difracción de rayos-x a ángulo bajo son típicos de materiales porosos<sup>[36]</sup>.

Debe notarse que la existencia de una señal para ángulos  $2\theta < 1^\circ$  se debe a un dispositivo del aparato de rayos-x y no se relaciona con la porosidad del material. Después del tratamiento térmico; se aprecian en la figura IV.10 dos picos localizados en los ángulos 1.36° y 1.94°, los cuales corresponden a reflexiones en planos con espaciado de 64.91 y 45.51Å, respectivamente. En óxidos metálicos mesoporosos, los picos que aparecen en ángulos pequeños, en el espectro de difracción de rayos-x indican el tamaño del poro mediante el espaciamiento entre los planos, siempre y cuando exista uniformidad en la muestra<sup>[37]</sup>. Esta diferencia en los espectros de difracción de rayos-x a ángulo bajo la podemos relacionar, como otras características observadas anteriormente, con el cambio en la fase cristalina del dióxido de titanio y con cambios en la forma, en la distribución y en el tamaño del poro, como resultado del recocido de las películas<sup>[37]</sup>.

Los espectros de difracción de rayos-x a ángulo bajo de películas recocidas a 950°C durante 2, 3, 4 y 5 hrs en aire, son similares al mostrado en la figura IV.10.

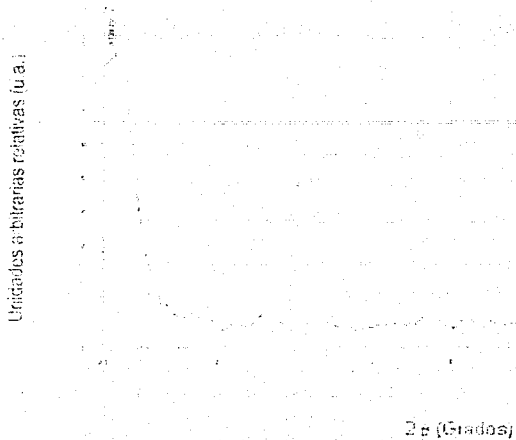


Figura IV.9. Espectros de difracción de rayos-x a ángulo bajo de la película delgada de  $TiO_2$  depositada a  $550^\circ C$ .

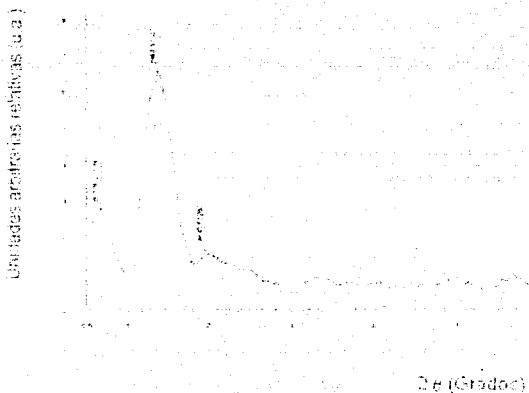


Figura IV.10. Espectros de difracción de rayos-x a ángulo bajo de la película delgada de  $TiO_2$  recocida a  $950^\circ C$  durante seis horas.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

### IV.3.2 ANÁLISIS DE LA MORFOLOGÍA SUPERFICIAL

Se realizó el análisis de la morfología superficial de películas depositadas a 550°C y de películas recocidas a una temperatura de 950°C durante 6hrs en aire, mediante microscopía de barrido electrónico y microscopía de fuerza atómica. El equipo utilizado para microscopía electrónica de barrido fue un microscopio de barrido electrónico marca Jeol modelo JSM 5200 y para el caso de microscopía de fuerza atómica fue un microscopio marca PARK Scientific Inst., modelo AUTOPROBE CP.

La figura IV.11 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de la película de TiO<sub>2</sub> depositada a 550°C sobre un sustrato de cuarzo con estructura cristalina anatasa. La figura IV.12 muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido de la película recocida a 950°C durante seis horas y que tiene estructura cristalina rutilo. Estas imágenes permiten observar que la morfología superficial experimenta cambios significativos cuando se recuece una muestra.

En la figura IV.11 se observa que el material depositado está formado por partículas con forma esférica, es decir por polvo de TiO<sub>2</sub><sup>[32]</sup>. Este hecho se debe a que a temperaturas de sustrato excesivamente altas la reacción química, mediante la que se obtiene el óxido de titanio, ocurre en la fase gaseosa y los productos de la reacción se depositan en forma de polvo. Mientras que como resultado del recocido en la figura IV.12 se aprecia que ocurren dos fenómenos que son: i) la densificación del material depositado y ii) la sinterización de las partículas de TiO<sub>2</sub>, además de que se provoca el cambio de la fase cristalina del dióxido de titanio.

ESTA TESIS FUE OBTENIDA  
DE LA BIBLIOTECA

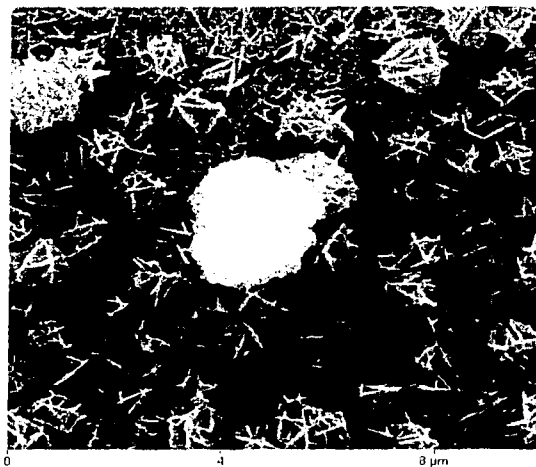


Figura IV.11. Imagen de microscopía de barrido de electrónico de 35 000 magnificaciones para una película de  $\text{TiO}_2$  depositada a  $550^\circ\text{C}$  sobre un substrato de cuarzo.

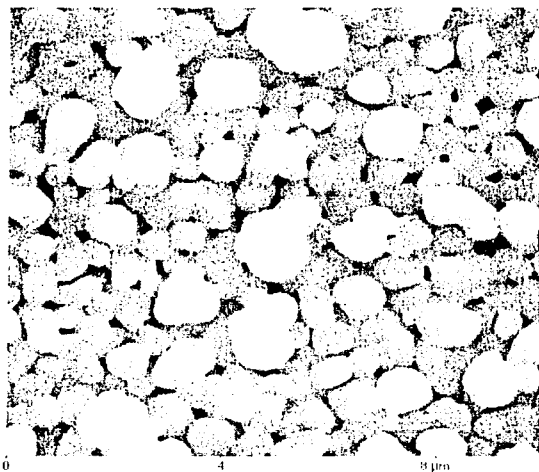


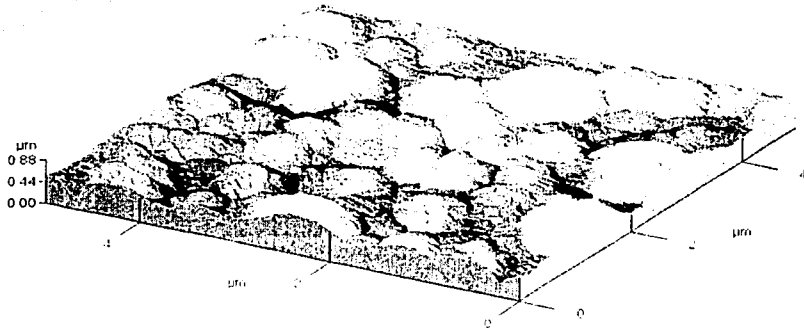
Figura IV.12. Imagen de microscopía de barrido de electrónico de 35 000 magnificaciones para una película de dióxido de titanio recocida a  $950^\circ\text{C}$  durante seis horas.

TESIS CON  
FALLA DE CUMPLIMIENTO

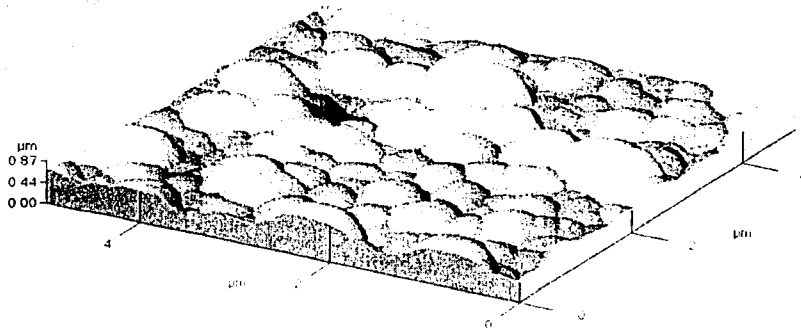
Por otro lado, la figura IV.13 presenta una imagen, en tres dimensiones, obtenida por microscopía de fuerza atómica de la superficie de una película de  $\text{TiO}_2$  depositada a  $550^\circ\text{C}$ , sobre un sustrato de cuarzo, mientras que las figuras IV.14 y IV.15 muestran imágenes de la superficie de la película recocida a  $950^\circ\text{C}$ , durante seis horas. Las imágenes se presentan en tres (figura IV.14) y dos (figura IV.15) dimensiones. El propósito de tomar imágenes de microscopía de fuerza atómica fue el de apreciar la superficie texturizada en ambas muestras.

Estas imágenes de las muestras como son depositadas y de las muestras recocidas, muestran detalles semejantes a aquéllos observados por microscopía electrónica de barrido. En la muestra como es depositada se observa que el material está formado por partículas de forma esférica, siendo estas partículas porosas en ellas mismas, mientras que en la muestra recocida se observa que los detalles de porosidad de las partículas han desaparecido, aunque puede observarse que el material sigue siendo poroso. Los cambios observados en la morfología superficial se explican, como ya se mencionó anteriormente, con base en el efecto de que el recocido a temperaturas altas induce el cambio de fase cristalina, la densificación y la sinterización del material depositado.

Cabe señalar que en materiales mesoporosos formados de óxidos metálicos el posible efecto del ensanchamiento de la banda prohibida, se debe a la porosidad del mismo<sup>[38]</sup>. Asimismo se puede manejar el área específica. Esta área se define como el cociente del área superficial entre el volumen del material. Lo que, en principio, debe permitir aplicaciones exitosas de estos materiales en dispositivos sensores de gas<sup>[37, 38]</sup>.

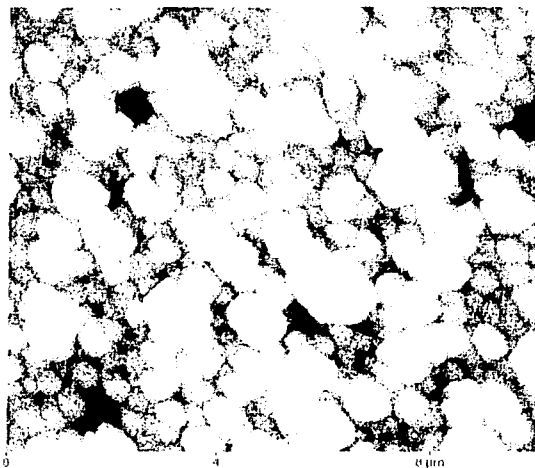


*Figura IV.13. Imagen en tres dimensiones de microscopía de fuerza atómica para una película de  $\text{TiO}_2$  depositada a  $550^\circ\text{C}$  sobre un sustrato de cuarzo.*



*Figura IV.14. Imagen en tres dimensiones de microscopía de fuerza atómica para una película de dióxido de titanio recocida a  $950^\circ\text{C}$  durante seis horas.*

TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN



*Figura IV.15. Imagen en dos dimensiones de microscopia de fuerza atómica para una película de dióxido de titanio recocida a 950°C durante seis horas.*

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## REFERENCIAS

1. Donald E. Sands, **Introducción a la Cristalografía**, 1993, EDITORIAL REVERTÉ, S.A., España.
2. John Wormald, **Métodos de Difracción**, 1979, EDITORIAL REVERTÉ, S.A., España.
3. R. Jenkins and J. L. de Vries, **Practical X-Ray Spectrometry**, Second Edition, 1983, THE MACMILLAN PRESS LTD, Hong Kong
4. B. E. Warren, **X-Ray Diffraction**, 1990, DOVER PUBLICATIONS, INC., New York, U.S.A.
5. W. G. Lee, S.I. Woo, J. C. Kim, S.H. Choi, K. H. Oh, *Thin Solid Films*, 237(1994)105.
6. D. Leinen, J. P. Espinas, A. Fernandez, A. R. Gonzalez-Elipse, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 12(1994)5.
7. M. L. Hitchman, J. Zhao, *J. Physique IV*, 9(1999)Pr8-357.
8. Colton y Wilkinson, **Química Inorgánica Básica**, 1998, Editorial Limusa, S.A. de C.V. México, D.F.
9. Colton y Wilkinson, **Química Inorgánica Avanzada**, 1999, Editorial Limusa, S.A. de C.V. México, D.F.
10. W. W. Xu, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *Mater. Res. Bull.* 25(1990)1385.
11. K. Yokota, T. Yamada, F. Miyashita, K. Hirai, H. Takano, M. Kumagai, *Thin Solid Films*, 334(1998)109.
12. W. R. Runyan, **Semiconductor Measurements and Instrumentation**, 1975, MCGRAW-HILL BOOK COMPANY, U.S.A.
13. J. C. Alonso, S. J. Ramírez, M. García, A. Ortiz, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 13(6)2924(1995).
14. R. C. Weast (Ed), **HandBook of Chemistry and Physics**, 67<sup>th</sup> Edition, 1987, CRC Press, Boca Raton, FL, U.S.A.
15. N. Martin, C. Rousselot, C. Savall, F. Palmino, *Thin Solid Films*, 287(1996)154.
16. D. Wicaksana, A. Kobayashi, A. Kimbara, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 10(1992)1479
17. John C. Vickerman, **Surface Analysis-The Principal Techniques**, 2002, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A.
18. L. R. Doolittle, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B*, 15(1986)227.
19. Gordon M. Barrow, **Estructura de las Moléculas**, 1967, EDITORIAL REVERTÉ, S.A., España.
20. R. T. Conley, **Espectroscopia Infrarroja**, 1979, EDITORIAL ALHAMBRA, S.A., España.
21. J. C. Alonso, R. Vazquez, A. Ortiz, V. Pankov, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 16(1998)3211.
22. M. L. Calzada, L. del Olmo, *J. Non-Cryst. Sol.*, 121(1990)413.
23. S. Ben-Amor, G. Band, J. P. Besse, M. Jaquet, *Mater. Sci. Eng. B*, 47(1997)110.
24. J. R. Ferraro, **Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds**, 1971, Plenum Press, New York, U.S.A.



25. Jacques I. Pankove, **Optical Process in Semiconductors**, 1971, Dover Publications, Inc., New York, U.S.A.
26. C. F. Klingshirn, **Semiconductor Optics**, 1997, Springer-Verlag, Germany.
27. F. Zhang, Z. Zheng, X. Ding, Y. Mao, Y. Chen, Z. Zhon, S. Yang, X. Liu, *J. Vac. Sci. Technol. A*, 15(1997)1824.
28. R. Swanepoel, *J. Phys. E*, 16(1983)1214.
29. A. Amtouth, R. Leannel, *Phys. Rev. B*, 51(1995)6842.
30. R. M. Walton, D. J. Dwyer, J. W. Schwanh, J. L. Gland, *Appl. Surf. Sci.*, 125(1998)199.
31. Mandelis A. and Christofides C., **Physics, Chemistry and Techonology of Solid State Gas Sensors Devices**, 1993, JOHN WILEY & SONS, INC. New York, U.S.A.
32. Kozo Ishizaki, Sridhar Komarneni and Makoto Nanko, **Porous Materials**, 1998, Kluwer Academic Publishers, Great Britain.
33. Jong-Heun Lee, Soon-Ja Park, *J. Am. Ceram. Soc.*, 3(1993)777.
34. Jong-Heun Lee, Soon-Ja Park, *J. Mat. Sci. Materials in Electronics*, 4(1993)254.
35. Jong-Heun Lee, Soon-Ja Park, *Ceramic Transaction*, 22(1991)39.
36. N. Ulagappan, C. N. R. Rao, *Chem. Commun.*, (1996)1685.
37. Peter Behrens, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 35(1996)515.
38. G. A. Ozin, *Adv. Chem. Ser.* 245(1995)334.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

## CAPÍTULO V

---

# CARACTERIZACIÓN DE SENSORES DE OXÍGENO EN UNA ATMÓSFERA AMBIENTAL DE AIRE

### V.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se presentan los resultados de la caracterización de los dispositivos sensores de oxígeno en una atmósfera de aire. La caracterización consiste, esencialmente, en el estudio del comportamiento de la resistencia eléctrica de las películas de óxido incorporadas en los dispositivos como son: películas continuas de  $\text{TiO}_2$ , y películas porosas de  $\text{TiO}_2$ . Se muestran igualmente los resultados para dispositivos en los cuales se incorporaron los diferentes elementos catalizadores. El comportamiento de la resistencia eléctrica de los dispositivos se obtuvo como función de la concentración, en exceso, de oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ) en aire grado cero<sup>1</sup> para una temperatura de medición constante y como función de la temperatura de medición para una concentración de oxígeno constante.

### V.2 DISPOSITIVOS SENSORES DE $\text{O}_2$ BASADOS EN PELÍCULAS DELGADAS CONTINUAS DE $\text{TiO}_2$

Con los resultados obtenidos de la preparación de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , así como de su caracterización, se eligieron ciertas condiciones de preparación para la incorporación de películas en la elaboración de dispositivos sensores de oxígeno. En el capítulo III se describió el método usado en la medición de la respuesta del sensor a la acción del gas testigo. También, en el mismo capítulo se describió el sistema usado, ver figura III.6. La mezcla de oxígeno molecular (*gas testigo*), en exceso, y aire grado cero fluye a través de la cámara de acero inoxidable donde se coloca el dispositivo. Se tienen las facilidades para

---

<sup>1</sup> Aire grado cero. Composición:  $\text{O}_2$  19.5-23.5%,  $\text{H}_2\text{O}$  <3ppm,  $\text{CO}_2$  <3ppm, Contenido total de hidrocarburos (THC por sus siglas en inglés) <1ppm.

controlar parámetros como la temperatura de operación del dispositivo sensor de gas y la concentración del gas testigo. Se mide la resistencia eléctrica del material en forma continua, bajo ciertas condiciones ambientales. La resistencia eléctrica del material se obtuvo al medir la corriente eléctrica que circula a través de la película de óxido cuando se aplica un voltaje constante de 10V entre los electrodos interdigitados. Las mediciones se realizaron usando un electrómetro digital Keithley 619 y una fuente de voltaje Keithley 230 programable, controlados ambos a través de una computadora personal.

Se presentan los resultados correspondientes a la variación de la sensibilidad como función<sup>ii</sup> de la temperatura de medición y de la concentración de oxígeno en aire grado cero, considerando que la magnitud de la incertidumbre de los resultados fue de  $\pm 10\%$ .

La variación de la sensibilidad de los dispositivos se explica si se considera que inicialmente existen especies relacionadas con oxígeno adsorbidas sobre la superficie de las películas de  $\text{TiO}_2$ , de manera natural por estar expuestas a la atmósfera. Para la detección de oxígeno se requiere que un número mayor de especies relacionadas con él sean adsorbidas, alterando la densidad superficial de portadores mayoritarios, lo que modifica la resistencia eléctrica de las películas. Para obtener una variación mayor de la sensibilidad se puede por un lado incrementar la temperatura de medición y por el otro, mediante la adición de catalizadores que hagan más eficientes los procesos de adsorción de oxígeno. Es claro que si se combinan estos factores se podrá conseguir una variación de la sensibilidad aún mayor.

La figura V.1 muestra la variación de la resistencia eléctrica de un dispositivo, con película de dióxido de titanio con espesor de 220nm que se depositó a una temperatura de sustrato de 450°C, como función del tiempo de exposición para dos concentraciones de oxígeno en exceso, a una temperatura de medición de 400°C. Las concentraciones de  $\text{O}_2$  que se introdujeron a la

<sup>ii</sup> La sensibilidad,  $s$ , como función de la diferencia relativa de resistencias respecto a la concentración del gas, tiene la

forma: 
$$s = \frac{(R_{gsn} - R_0)}{R_0}$$

cámara de medición fueron de 1,000ppm<sup>iii</sup> y de 10,000ppm. La forma general de la curva es típica para dispositivos sensores de gas, en los que la acción del gas a detectar provoca un incremento en la resistencia eléctrica de la película activa. Por lo que, se demuestra que las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> preparadas por el proceso de rocío pirólitico, son adecuadas para detectar O<sub>2</sub>, al menos en el rango de 1,000ppm a 10,000ppm.

Se obtienen curvas similares para todos los dispositivos preparados, cuando se establecieron diferentes condiciones de temperatura y de concentración de oxígeno en la atmósfera.

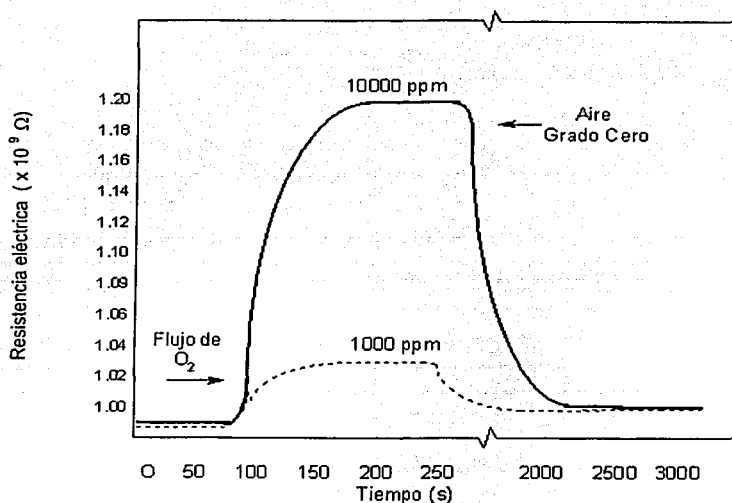


Figura V.1. Variación de la resistencia eléctrica en función del tiempo cuando se ingresan flujos de diferentes concentraciones de O<sub>2</sub> en aire grado cero a 400°C.

<sup>iii</sup> Partes por millón. Para determinar la concentración de una sustancia química en un volumen se utilizan las partes por millón. Se divide el volumen en un millón de partes iguales. Cada millonésima parte de este volumen, correspondiente a la sustancia de nuestro interés, se considera una parte por millón de la sustancia.

La forma general de las curvas se explica al considerar que la superficie del dióxido de titanio (película activa) está poblada por una variedad de especies fisisorbidas y quimisorbidas relacionadas con oxígeno, en particular se pueden considerar:  $H_2O$ ,  $OH$ ,  $O_2$ ,  $O_2^-$  y  $O^-$ . De estas especies las que predominan son  $O_2^-$  y  $O^-$ . La presencia de estas especies modifica el comportamiento eléctrico de la capa activa. Debido a que ambas especies dominantes están ionizadas negativamente, esto indica que han adquirido un electrón desde el óxido, lo que resulta en un incremento de la resistencia eléctrica. Las reacciones químicas para producir estas especies ionizadas son:



Bajo la acción de un gas oxidante, éste adquiere electrones desde el óxido, ya que a esa temperatura se incrementan la concentración de las especies ionizadas  $O_2^-$  y  $O^-$  provenientes del oxígeno molecular ( $O_2$ ), dando como resultado un aumento de la resistencia eléctrica.

La variación de la sensibilidad como función de la temperatura de medición se muestra en la figura V.2. La sensibilidad fue calculada para concentraciones de 1,000ppm y 10,000ppm de  $O_2$  en exceso en aire grado cero.

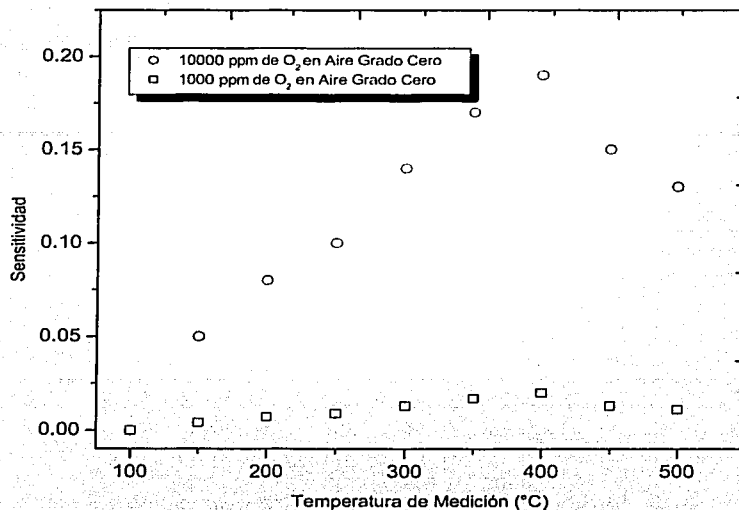


Figura V.2. Variación de la sensibilidad en función de la temperatura cuando se ingresan flujos de diferentes concentraciones de O<sub>2</sub> en aire grado cero.

En la figura V.2 se muestra que la temperatura es un factor que cataliza la adsorción de oxígeno, lo cual se manifiesta en la región inicial de la gráfica, con el aumento en la sensibilidad conforme se incrementa la temperatura, hasta alcanzar un máximo. Se considera como la temperatura de operación óptima del dispositivo a la temperatura de medición en la que se obtiene dicho máximo.

De manera general, para determinar la temperatura de operación óptima de los sensores de gas, se realizaron mediciones similares a las arriba enunciadas para temperaturas desde 100 a 500°C, en pasos de 50°C con una concentración de 10,000ppm de O<sub>2</sub> en exceso en una atmósfera de aire grado cero.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Para explicar el comportamiento de la sensibilidad observado en la figura V.2 se debe tener presente la definición de sensibilidad. Por otro lado, se aprecia un incremento en la sensibilidad del sensor de gas como función de la concentración de  $O_2$ , en exceso, para temperaturas de medición iguales. Este comportamiento se explica al tener en cuenta que a mayor concentración de oxígeno molecular en la atmósfera, se tendrá la existencia de un número mayor de las especies  $O_2^-$  y  $O^-$ , ya que el resultado de la adsorción del oxígeno molecular sobre la superficie del dióxido de titanio (película activa) contribuye a la producción de especies  $O_2^-$  y, cuando se descompone, de especies  $O^-$ . Debido a que ambas especies, dominantes, están ionizadas negativamente, esto indica que han adquirido un electrón desde el óxido, lo que resulta en un incremento de la resistencia eléctrica, es decir, la presencia de estas especies modifica el comportamiento eléctrico de la capa activa.

En la figura V.2 se pueden identificar cuatro regiones con diferentes comportamientos. La existencia de cada una de ellas se relaciona con el tipo y cantidad de especies de oxígeno adsorbido, los cuales son función de la temperatura de medición. Para explicar la existencia de estas regiones habrá que recordar la teoría presentada en la sección 1.3.

*Primera Región.* Esta región se inicia desde la temperatura ambiente ( $\cong 23^\circ\text{C}$ ) hasta los  $100^\circ\text{C}$ . En esta región no se observa ninguna variación de la sensibilidad, debido a que en este intervalo de temperatura la única especie de oxígeno que puede ser adsorbida en la superficie es  $O_2$ , mediante la reacción química descrita por la ecuación (V.2), la cual requiere de energías relativamente pequeñas para su formación, y se presenta en pequeñas concentraciones, ya que a  $100^\circ\text{C}^{[1]}$  se inicia la formación de las especies  $O^-$  y lo hacen de manera dominante sobre las  $O_2^-$ .

*Segunda Región.* Situada en el intervalo de temperatura de  $100$  a  $225^\circ\text{C}$ . Como se mencionó anteriormente, a partir de los  $100^\circ\text{C}$  la especie  $O^-$  se presenta de manera dominante y en mayor concentración sobre las especies  $O_2^-$ . Esto hace que haya un incremento en la variación de la sensibilidad, como se puede observar en la figura V.2, es en esta región en la que se presenta



mayor aumento de la sensibilidad. La reacción química que se lleva a cabo en este intervalo de temperaturas se describe por la ecuación (V.1).

*Tercera Región.* Esta región se localiza entre 225 a 400°C. La variación de la sensibilidad con la temperatura de medición muestra una disminución ligera en su tasa de incremento, aún cuando la energía térmica es suficiente para que se tengan adsorbidos los tres tipos de especies posibles  $O_2^-$ ,  $O^-$  y  $O^{2-}$ . Para la existencia de la especie  $O^{2-}$  la reacción química que ocurre es la siguiente:



Sin embargo el número de sitios disponibles en la superficie para la adsorción cada vez es menor y, la probabilidad de desorción de especies aumenta, por tanto el cambio en la resistencia empieza a decaer, llegando a su valor máximo en 400°C, temperatura que llamamos "temperatura de operación óptima".

*Cuarta Región.* Esta región se presenta para temperaturas superiores a 400°C. Es claro que en las condiciones en las que se obtiene el valor máximo para la sensibilidad también se tiene el valor máximo para la resistencia de la película delgada de dióxido de titanio, lo cual indica que las reacciones de oxidación descritas en las reacciones químicas V.1, V.2 y V.3, ya no pueden suceder más, debido al agotamiento de sitios disponibles en la superficie. Sin embargo esto no justifica que después de los 400°C se inicie un decrecimiento de la sensibilidad, por lo que este tipo de comportamiento se relaciona con la probabilidad del incremento de desorción de especies, por lo que el número de reacciones químicas en las cuales los electrones son re-adquiridos de la capa activa decrece, con el consecuente decaimiento de la resistencia.

Mediciones de resistencia a temperaturas superiores a los 500°C, no se realizaron de manera regular, debido a que en los siguientes casos no se

consideró la necesidad de hacerlo, pues la mayoría de los fenómenos interesantes aparecieron a temperaturas inferiores a ésta.

El tiempo de respuesta del sensor de gas, definido en la sección III.5, se obtuvo directamente de mediciones de la variación de la resistencia eléctrica como función del tiempo de exposición a una atmósfera dada a una cierta temperatura, es decir, de curvas similares a la figura V.1 para cada caso; el tiempo promedio de respuesta del sensor de oxígeno, a una temperatura de 400°C, cuando se usaron concentraciones de oxígeno en exceso en el intervalo de 120ppm a 10,000ppm fue en promedio del orden de 70 segundos.

Mientras que el promedio del tiempo de recuperación del sensor de oxígeno para las mismas concentraciones de oxígeno en exceso, y la misma temperatura de operación fue del orden de 1800 segundos.

### **V.3 DISPOSITIVOS SENSORES DE O<sub>2</sub> BASADOS EN PELÍCULAS POROSAS DE TiO<sub>2</sub>**

Caso de dispositivos sensores de oxígeno con base en películas delgadas de dióxido de titanio depositadas a una temperatura de sustrato de 550°C (las condiciones de depósito utilizadas se mencionan en la sección III.2.2) y recocidas a 950°C durante 2, 3, 4, 5 y 6 hrs en aire, el comportamiento de la resistencia eléctrica como función de la concentración de oxígeno con valor de 10,000ppm, para el intervalo de temperaturas de medición desde 100°C hasta 500°C, mostró variaciones extremadamente pequeñas, por lo que la sensibilidad en estos casos fue prácticamente imperceptible, ya que se presentó interferencia en esas mediciones. Cabe aclarar que no se realizaron mediciones de resistencia a temperaturas de operación mayores debido a las limitaciones propias del sistema de calentamiento de los dispositivos utilizados.

La película delgada de óxido de titanio depositada a una temperatura de sustrato de 450°C, dió como resultado un óxido no estequiométrico (un óxido deficiente en oxígeno o rico en metal). Cuando se midió la resistencia eléctrica

en el plano de la película con separación entre electrodos del orden de 1mm, mostró una resistencia eléctrica alrededor de  $10^9\Omega$ , y este hecho lo podemos explicar tomando en cuenta que se tienen vacancias dentro de la estructura del óxido de titanio. Sin embargo en las películas delgadas de óxido de titanio depositadas a una temperatura de sustrato de  $550^\circ\text{C}$  y recocidas a  $950^\circ\text{C}$  durante 2, 3, 4, 5 y 6 hrs en aire atmosférico, el recocido permitió tener, además de la sinterización de los polvos que inicialmente forman la película, el cambio de la fase anatasa a la fase rutilo. Por otro lado, ciertamente después del recocido, se debe tener un óxido de titanio prácticamente estequiométrico. Si se toma en cuenta el ancho de banda prohibida de la fase rutilo (3.4eV), además del posible efecto de ensanchamiento de esa banda prohibida debido a la porosidad del material, da como resultado un material con características eléctricas de un aislante excelente. Este efecto se hace más claro cuando se mide la resistencia eléctrica en el plano de la película con separación entre electrodos del orden de 1mm, que dio como resultado un óxido que presentó una resistencia eléctrica alrededor de  $10^{13}\Omega$ , por lo tanto el cambio en la resistencia eléctrica fue muy pequeño para medirlo empleando el equipo de caracterización, debido a las limitaciones del mismo.

#### **V.4 DISPOSITIVOS SENSORES DE $\text{O}_2$ BASADOS EN PELÍCULAS CONTINUAS DE $\text{TiO}_2$ CON LA INCORPORACIÓN DE CATALIZADORES**

Antes de mostrar los resultados de la caracterización de los sensores de  $\text{O}_2$ , es importante aclarar que la concentración de los catalizadores (*Ir*, *Ni* y *Rh*) incorporados sobre la superficie de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , se determinó mediante mediciones de espectroscopía dispersiva de energía<sup>[2]</sup> (EDS por sus siglas en inglés). El equipo utilizado fue un microscopio electrónico de barrido equipado con un detector de rayos-x del tipo EDS, con una resolución de 61 eV, marca Jeol modelo JSM 5200.

En las figuras V.3 y V.4 se presentan los espectros típicos del análisis por dispersión de energía en muestras en las que se incorporó níquel como elemento catalizador. Espectros similares se obtuvieron para los otros elementos utilizados como catalizadores: iridio y rodio. La figura V.3 muestra el espectro obtenido cuando el catalizador se incorporó mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, mientras que la figura V.4 muestra el espectro obtenido cuando el catalizador níquel se incorporó mediante la impregnación de la solución correspondiente y después someterla a un recocido por una hora a 475°C en aire.

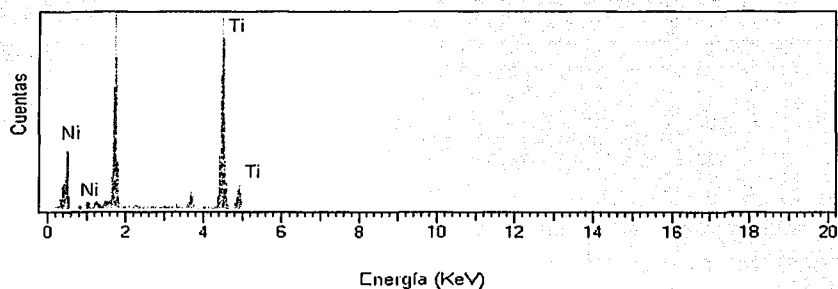


Figura V.3. Espectro típico del análisis por dispersión de energía; para el caso de la incorporación del níquel mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico a la película delgada de  $\text{TiO}_2$ .

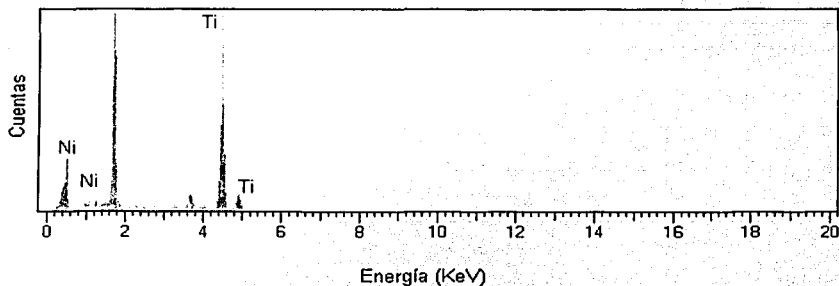


Figura V.4. Espectro típico del análisis por dispersión de energía; para el caso de la incorporación del níquel mediante la impregnación en solución a la película delgada de  $\text{TiO}_2$ . Para después recocerla durante una hora a 475°C en aire atmosférico.

TESIS CON  
 FALLA DE CALLEN

De las figuras V.3 y V.4 se realizó el análisis cualitativo para el proceso de identificación de los elementos presentes en la muestra. Éste análisis consistió, en determinar mediante una rutina de un programa de computo las posiciones de los picos espectrales y compararlos con los valores tabulados de energía de emisión de rayos-x. Una vez realizado el análisis cualitativo, el siguiente paso que se realizó fue el análisis cuantitativo, el cual se empleó para conocer las concentraciones de los elementos presentes en la muestra.

En la figura V.3. se observan picos localizados en energías diferentes que están relacionados con los elementos metálicos titanio y níquel. Cabe aclarar que mediante la técnica de EDS no es posible detectar oxígeno. La concentración de estos metales se muestra en la tabla:

**TABLA V.1. CONCENTRACIONES DE TITANIO Y DE NIQUEL OBTENIDOS POR EDS**

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
Ti $K_{\alpha}$	97.16	97.67
Ni $K_{\alpha}$	2.84	2.33

Para los elementos catalizadores iridio y rodio que se incorporaron mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, se presenta la concentración de estos metales en las siguientes tablas:

**TABLA V.2. CONCENTRACIONES DE TITANIO Y DE IRIDIO OBTENIDOS POR EDS**

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
Ti $K_{\alpha}$	97.13	97.58
Ir $K_{\alpha}$	2.87	2.42

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**TABLA V.3. CONCENTRACIONES DE TITANIO Y DE RODIO OBTENIDOS POR EDS**

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
Ti K <sub>α</sub>	97.07	97.44
Rh K <sub>α</sub>	2.93	2.56

El espectro de EDS de la figura V.4. muestra picos semejantes con localizaciones prácticamente iguales. Los valores de las concentraciones de titanio y de níquel para la muestra correspondiente se presentan en la tabla V.4.

**TABLA V.4. CONCENTRACIONES DE TITANIO Y DE NIQUEL OBTENIDOS POR EDS**

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
Ti K <sub>α</sub>	96.94	97.49
Ni K <sub>α</sub>	3.06	2.51

Las tablas V.5 y V.6 muestran los resultados de los metales encontrados en las muestras a las cuales se les incorporó los elementos catalizadores: *Ir* y *Rh* mediante la impregnación de la solución correspondiente y después se sometieron a un recocido por una hora a 475°C en aire.

**TABLA V.5. CONCENTRACIONES DE TITANIO Y DE IRIDIO OBTENIDOS POR EDS**

Elemento	Porcentaje en peso	Porcentaje atómico
Ti K <sub>α</sub>	96.99	97.57
Ir K <sub>α</sub>	3.01	2.43

**TABLA V.6. CONCENTRACIONES DE TITANIO Y DE RODIO OBTENIDOS POR EDS**

<b>Elemento</b>	<b>Porcentaje en peso</b>	<b>Porcentaje atómico</b>
Ti K <sub>α</sub>	97.00	97.59
Rh K <sub>α</sub>	3.00	2.41

Se puede apreciar que las concentraciones del catalizador incorporado en ambas muestras de TiO<sub>2</sub> es del mismo orden. Debe quedar claro que la concentración atómica del níquel incorporado es en realidad menor a los valores mostrados en las tablas anteriores, dado que no se tomó en consideración al oxígeno.

Para el caso en el que se incorporó níquel como catalizador, por los dos procedimientos utilizados, la variación de la sensibilidad como función de la temperatura de medición se muestra en la figura V.5., para una concentración de 10,000ppm de O<sub>2</sub>, en exceso, en aire grado cero.

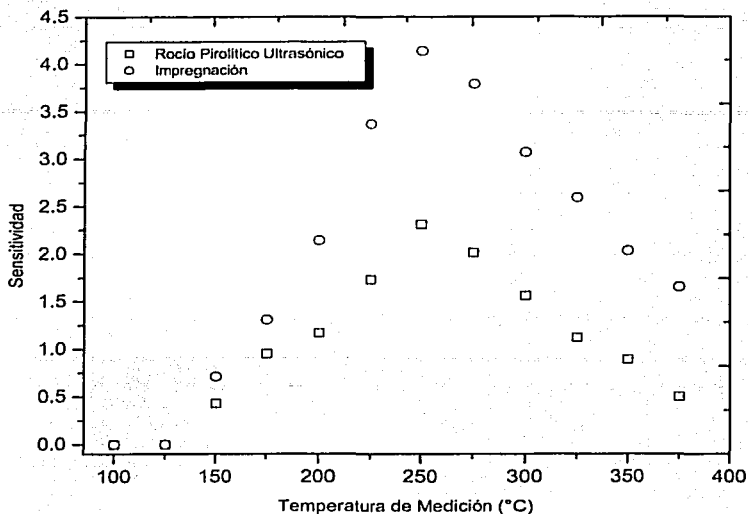


Figura 1.5. Variación de la sensibilidad, de un sensor de gas en base a la incorporación del Ni como catalizador, en función de la temperatura para una concentración de 10,000 ppm de O<sub>2</sub> diluido en aire grado cero.

Se observa que la sensibilidad, presenta una dependencia con la temperatura de medición semejante a aquella observada en dispositivos sin catalizador; es decir, la sensibilidad se incrementa cuando la temperatura se incrementa hasta llegar a un máximo, después del cual decrece. Esta figura muestra la forma general típica de la variación de la sensibilidad con la temperatura. Por otro lado, se observa también que la magnitud de la sensibilidad depende del procedimiento utilizado para la incorporación del catalizador, además la sensibilidad es mucho mayor respecto al caso de dispositivos sin catalizador.

Las gráficas de sensibilidad como función de la temperatura de medición para los otros dos catalizadores incorporados por los procedimientos ya descritos, se muestran en las figuras V.6. para el Iridio y V.7. para el rodio,



para las que se usó concentración de 10,000ppm de  $O_2$ , en exceso, en aire grado cero. Se observa que ambas gráficas muestran, de forma general, el comportamiento típico observado en la figura V.5.

En el procedimiento seguido para la incorporación de partículas coloidales de plata como catalizador, dichas partículas se incorporaron mediante la impregnación de la solución sobre la superficie de la película activa de  $TiO_2$ , someterlas después a un recocido por una hora a  $200^\circ C$  en aire. La figura V.8. muestra la variación de la sensibilidad en función de la temperatura de medición, para una de concentración de 10,000ppm de  $O_2$  en aire grado cero.

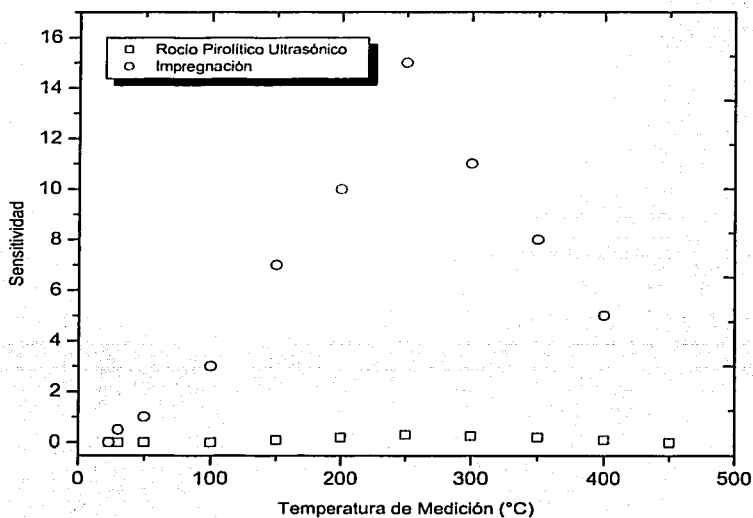


Figura V.6. Variación de la sensibilidad, de un sensor de gas en base a la incorporación del Ir como catalizador, en función de la temperatura para una concentración de 10,000ppm de  $O_2$  diluido en aire grado cero.

La figura V.6 muestra que la magnitud de la sensibilidad, también depende del procedimiento seguido para la incorporación del elemento catalizador. En este caso, con iridio como catalizador, la sensibilidad adquiere

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

valores mayores cuando se incorporó mediante impregnación y recocido. Mientras que los valores adquiridos por la sensibilidad, para el caso de la incorporación mediante rocío pirolítico, son inesperadamente pequeños si se considera el comportamiento mostrado cuando se usó níquel como catalizador.

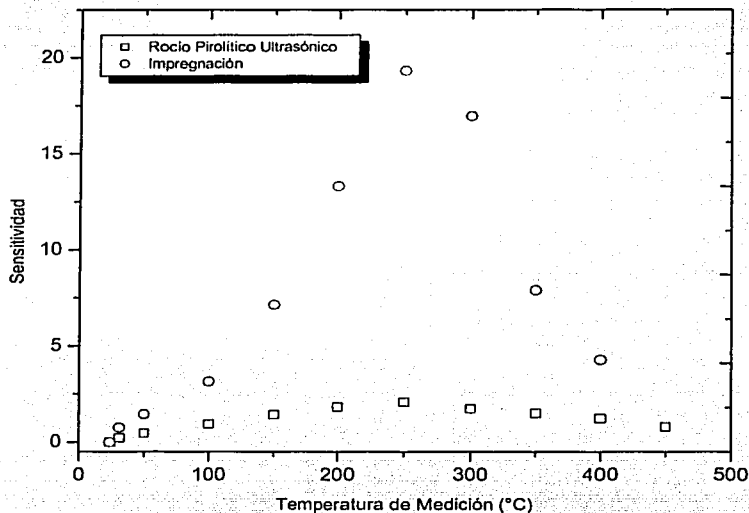
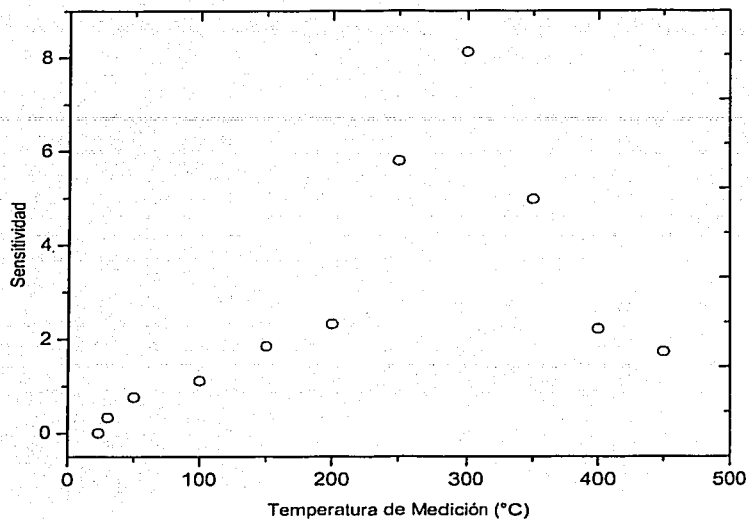


Figura V.7. Variación de la sensibilidad, de un sensor de gas en base a la incorporación del Rh como catalizador, en función de la temperatura para una concentración de 10,000ppm de  $O_2$  diluido en aire grado cero.

En la figura V.7., que es el caso de rodio incorporado como catalizador, se observa el comportamiento general semejante a aquél observado en los casos de níquel y de iridio.

La variación de la sensibilidad como función de la temperatura de medición, para el caso en el cual se incorporaron partículas coloidales de plata a través de la impregnación en solución a la película delgada de  $TiO_2$ ; es semejante a los casos antes descritos, como se observa en V.8.



TESIS CON  
 FALLA DE ORIGEN

*Figura V.8. Variación de la sensibilidad, de un sensor de gas en base a la incorporación de los coloides de Ag como catalizador, en función de la temperatura para una concentración de 10,000ppm de O<sub>2</sub> diluido en aire grado cero.*

Los resultados muestran que la magnitud de la sensibilidad es mayor cuando el procedimiento utilizado para la incorporación de los elementos catalizadores fue el de impregnación y recocido, y sugieren que mediante este procedimiento se consigue una distribución más uniforme y con un grado de recubrimiento mayor del catalizador sobre la superficie de la película activa, lo que resulta en una extensión mayor del área superficial del catalizador, dado que es un proceso que se realiza a escala atómica o molecular. En el caso en el que se rocía una solución sobre la película activa pueden tenerse dos efectos, 1) aunque se usaron como materiales fuente de los catalizadores compuestos organometálicos, que tienen la propiedad de que sus temperaturas de descomposición son relativamente bajas ( $\approx 300^{\circ}\text{C}$ ), el proceso de incorporación de los catalizadores se llevó a cabo por la incidencia directa de las gotas del rocío sobre la superficie de la película activa, lo que resulta en

que el grado de recubrimiento, así como la extensión del área superficial sean menores; ii) dada la temperatura de sustrato, 475°C, durante el rociado de la solución portadora del catalizador, si el proceso de incorporación es a nivel atómico o molecular, debido a la temperatura de sustrato relativamente alta, los radicales relacionados con el elemento catalizador (*Ni*, *Ir* y *Rh*) adsorbidos tienen una movilidad superficial alta, lo que les permite recorrer trayectorias más largas antes de equilibrarse con la superficie del sustrato, lo que resulta en la generación de núcleos de crecimiento. Sin embargo, dado que la concentración de la solución de rociado es extremadamente pequeña, estos núcleos no crecen más y se tiene una extensión menor del área superficial del catalizador. Cabe recalcar que, además de otros factores, los catalizadores dependen para su actividad de la extensión de su área superficial<sup>[3-5]</sup>. La importancia de la extensión del área superficial para la actividad catalítica resulta claramente mostrada por las diferencias observadas en las magnitudes de la sensibilidad cuando los procedimientos de incorporación del catalizador son distintos. Estos materiales son muy activos en ciertas condiciones para la oxidación. El área superficial de un metal de transición tiene un efecto muy pronunciado sobre la cantidad de gas adsorbido y su actividad como catalizador.

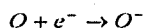
Por otro lado, de manera general, la respuesta de los sensores de  $O_2$  con base en la incorporación de catalizadores sobre la superficie de las películas de  $TiO_2$ , se puede explicar, de acuerdo a la figura V.9, al considerar que la reacción del oxígeno molecular que ocurre con la intervención del catalizador es la siguiente:



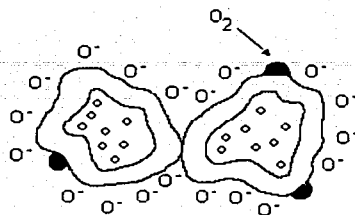
donde:

$M(s)$  es el metal de transición (catalizador)

Como resultado se tiene la disociación del oxígeno molecular sobre el catalizador, con la formación de enlaces de carácter iónico entre el catalizador y el oxígeno. El oxígeno atómico así formado emigra sobre la superficie del material donde se presenta la siguiente reacción:



(V.5)



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

Figura V.9. Esquematación de la reacción del oxígeno molecular que ocurre con la intervención del catalizador.

En la reacción química descrita por la ecuación V.5 el oxígeno atómico, generado por la acción del catalizador sobre el oxígeno molecular, remueve un electrón desde la película activa de  $TiO_2$  quedando ionizado negativamente. Esta remoción de electrones desde la superficie de la película activa crea una capa superficial con una concentración de electrones de conducción menor que en el volumen, lo que resulta en un incremento en la resistencia eléctrica de la película activa.

En general, la acción de un catalizador incorporado sobre la superficie de la capa activa que está formada por un material policristalino, se considera de la siguiente manera:

El catalizador incrementa la rapidez de respuesta, así como la sensibilidad de los sensores de gas. Asimismo se reduce la temperatura de operación de los sensores como se muestra en las figuras V.5, V.6, V.7, V.8 y V.14, en comparación con la figura V.2. Este resultado se asocia con el hecho de que la disociación del oxígeno molecular requiere de menor energía por la acción del catalizador.

En la figura V.10 se muestra la dependencia de la sensibilidad de un dispositivo con  $Ni$  incorporado como catalizador (impregnación), como función

de la concentración de oxígeno, en exceso, para una temperatura de medición de 250°C. Se observa que la sensibilidad crece cuando la concentración de oxígeno aumenta. Lo cual era de esperarse, dado que la respuesta de los sensores de oxígeno se explica con base en la presencia de especies adsorbidas, relacionadas con el oxígeno. Cuando se tiene una concentración de oxígeno mayor en la atmósfera, se tiene la adsorción de un número mayor de moléculas de oxígeno sobre la superficie del dispositivo; a esa temperatura y debido a la interacción con el catalizador se genera oxígeno atómico, lo que resulta en un número mayor de iones negativos de oxígeno adsorbidos lo que provoca un cambio mayor en el valor de la resistencia eléctrica del dispositivo. En principio, la curva de la figura V.10 debería mostrar una tendencia hacia un valor máximo de la sensibilidad para valores mayores de la concentración de oxígeno en la atmósfera ambiental. Sin embargo, este comportamiento no se observa en dicha figura. Ese comportamiento esperado, se explica con base en el agotamiento de electrones libres en la capa superficial de la película activa, a la temperatura de medición que se establezca.

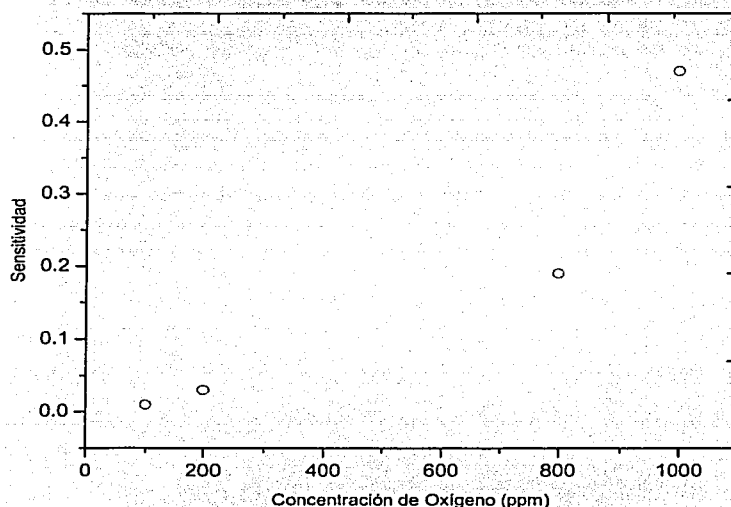


Figura V.10. Dependencia de la sensibilidad del dispositivo sensor de gas, con base en la incorporación del Ni como catalizador (impregnación), como función de la concentración de oxígeno, para una temperatura de medición de 250°C.

LIBROS CON  
FALLA DE ORIGEN

En las figuras V.11 y V.12 se observan comportamientos semejantes de la sensibilidad como función de la concentración de oxígeno, a una temperatura de medición constante, para los diferentes elementos catalizadores usados. La explicación a esos comportamientos es semejante a aquella descrita para el caso de *Ni* como catalizador.

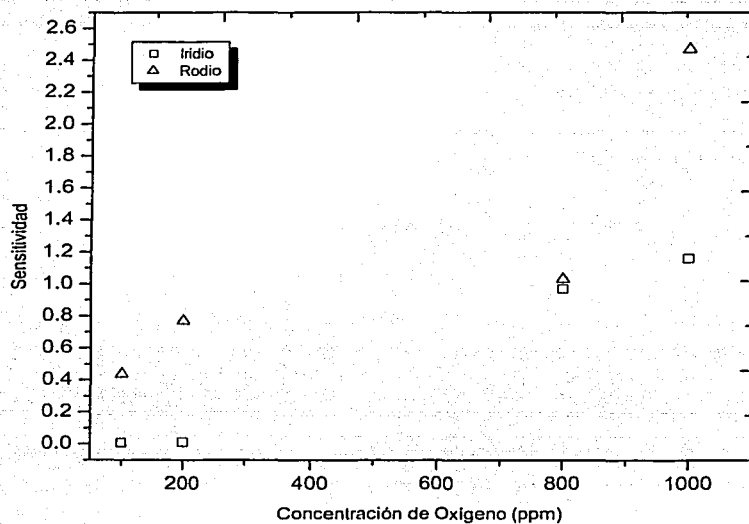


Figura V.11. Dependencia de la sensibilidad del dispositivo sensor de gas, en base a la incorporación de Ir y Rh como catalizador (impregnación), como función de la concentración de oxígeno, para una temperatura constante de 250°C.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

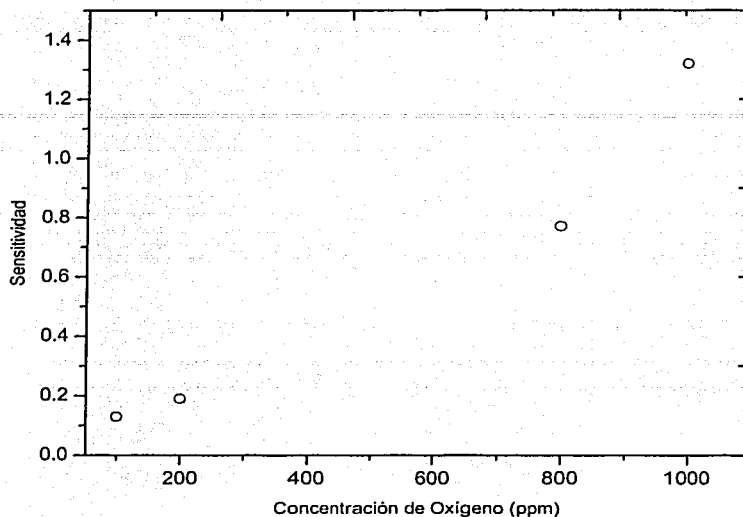


Figura V.12. Dependencia de la sensibilidad del dispositivo sensor de gas, en base a la incorporación de los coloides de Ag como catalizador, como función de la concentración de oxígeno, para una temperatura constante de 300°C.

La incorporación de paladio como catalizador se realizó mediante evaporación térmica al vacío, depositando películas con espesores de 20, 40, 60 y 80Å, sobre la película de  $\text{TiO}_2$ ; a través de una mascarilla metálica.

La figura V.13 muestra el comportamiento de la resistencia eléctrica de un dispositivo con paladio como catalizador, en forma de película con espesor de 80Å, como función de la concentración de oxígeno para una temperatura de medición de 300°C y un espesor de la película de  $\text{TiO}_2$  de 220nm. Las concentraciones de  $\text{O}_2$  que se establecieron fueron de 100, 200, 800 y 1,000ppm. Nuevamente el comportamiento observado, en todas las condiciones de medición, muestra la forma típica de respuesta de este tipo de dispositivos.



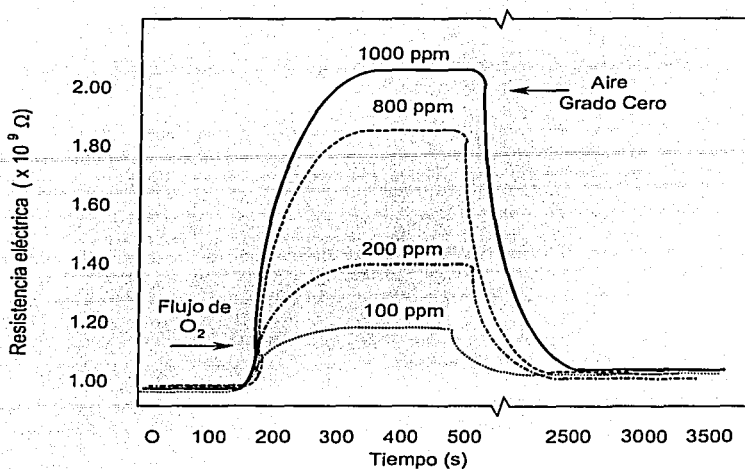


Figura V.13. Variación de la resistencia eléctrica como función del tiempo de exposición para un dispositivo con Pd incorporado como catalizador (evaporación térmica, con un espesor de 80Å), para diferentes concentraciones de O<sub>2</sub> en aire grado cero a 300°C.

La figura V.14 muestra la variación de la sensibilidad como función de la temperatura de medición de dispositivos en los que se incorporó paladio como catalizador en forma de películas delgadas con diferentes espesores. En esta figura se puede ver que la sensibilidad máxima se obtiene para una película de paladio con espesor de 80Å. El comportamiento de la sensibilidad con el espesor de paladio está relacionado con la magnitud del área superficial para la actividad catalítica. Este resultado se puede explicar, si se considera que al realizar la evaporación de paladio se depositaron películas, y que dado el espesor de las mismas podrían no ser continuas, esto implica que en aquellas con espesores menores, podrían estar formadas por islas de Pd sobre la superficie del óxido de titanio<sup>[6]</sup>. La figura V.15 es útil en este aspecto ya que muestra un modelo esquemático de la interfase TiO<sub>2</sub>-Pd. Dado que la forma general de estas curvas es semejante a aquella mostrada por las figuras correspondientes obtenidas en dispositivos con los otros elementos

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

catalizadores utilizados, la explicación del comportamiento observado es la misma.

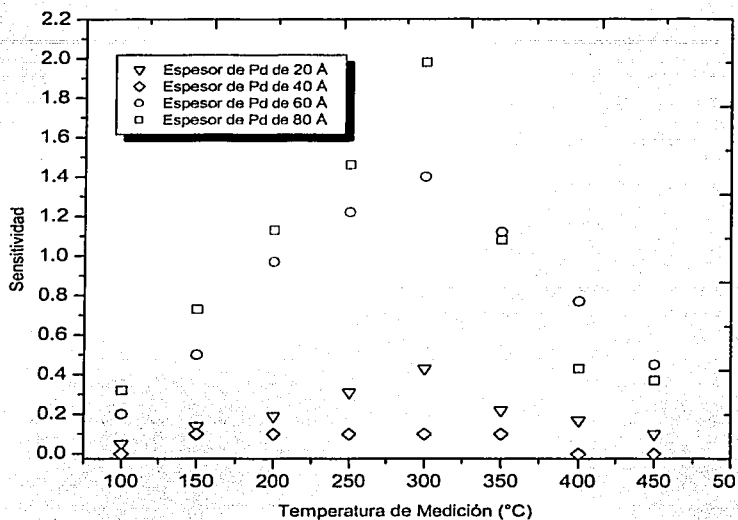


Figura V.14. Variación de la sensibilidad para dispositivo sensor de gas, en base a la incorporación de Pd como catalizador (en diferentes espesores), en función de la temperatura para una concentración de 1,000 ppm de  $O_2$  diluido en aire grado cero.

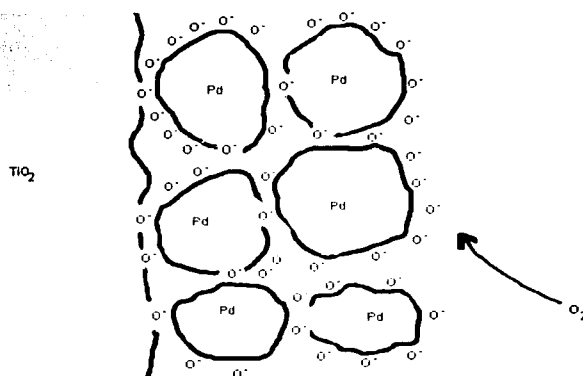


Figura V.15. Modelo esquemático de la interfase  $TiO_2$ -Pd.

TESIS CON  
 VALIA DE ORIGEN

Para el caso de 40Å de espesor de la película de paladio en donde decrece la sensibilidad, se podría explicar este resultado argumentando que se tiene una mayor uniformidad en la película de Pd, lo que resulta en una extensión menor del área superficial del catalizador, dado que la cinética de la reacción heterogénea catalizada se realiza a escala atómica o molecular, afectando de esta manera la actividad del mismo.

En general el tiempo de respuesta del sensor de gas, definido en la sección III.5, se obtuvo directamente de mediciones de la variación de la resistencia eléctrica como función del tiempo de exposición a una atmósfera dada en una temperatura de operación óptima. Para los casos en que incorporaron: iridio, níquel, y rodio como elementos catalizadores el tiempo promedio de respuesta del sensor de oxígeno, a una temperatura de 250°C, cuando se usaron concentraciones de oxígeno en exceso en el intervalo de 120ppm a 10000ppm fue en promedio del orden de 60 segundos y para los casos en que se integraron plata y paladio el tiempo promedio de respuesta del sensor de oxígeno, a una temperatura de 300°C, cuando se usaron concentraciones de oxígeno en exceso en el intervalo de 100ppm a 10,000ppm fue en promedio del orden de 60 segundos.

El tiempo de recuperación de los sensores de oxígeno para las mismas concentraciones de oxígeno en exceso fue del orden de 1700 segundos.

## V.5 DISPOSITIVOS SENSORES DE O<sub>2</sub> BASADOS EN PELÍCULAS POROSAS DE TiO<sub>2</sub> CON LA INCORPORACIÓN DE CATALIZADORES

Para los casos de los dispositivos basados en películas porosas de dióxido de titanio, la incorporación de los elementos catalizadores se realizó de manera semejante al caso de películas continuas de TiO<sub>2</sub>, es decir, por impregnación y por rociado de soluciones que contenían los catalizadores. Mediciones de la resistencia eléctrica como función de la temperatura de medición desde 100°C hasta 500°C para una concentración de oxígeno de 10,000ppm, muestran que la sensibilidad de los dispositivos es prácticamente nula. Este resultado puede explicarse con base en el hecho de que la reactividad de la fase rutilo del óxido de titanio a los elementos catalizadores es demasiado pequeña en comparación con aquélla que se observa para la fase anatasa<sup>[7]</sup>. Esto permite concluir que, no importando el método de incorporación de los catalizadores, éstos no se adsorben sobre la superficie de la película activa, por lo que no tiene efecto alguno sobre la magnitud de la respuesta de los dispositivos. Por otro lado, cuando se incorporaron, por impregnación, partículas coloidales de plata como catalizador, los dispositivos muestran una variación de la sensibilidad como función de la temperatura de medición, para una concentración de oxígeno constante, semejante a aquélla mostrada en los casos en los que se usaron películas activas continuas, para todos los catalizadores usados. En la figura V.16 se muestra dicho comportamiento de la sensibilidad para temperaturas de medición desde 100°C hasta 500°C, para una concentración de oxígeno de 1,000ppm. En comparación con la curva obtenida en dispositivos con películas activas continuas en los que se incorporaron partículas coloidales de plata (Figura V.8), se observa que en el máximo la magnitud de la sensibilidad con películas porosas es la mitad de aquélla obtenida en películas continuas. Este efecto puede explicarse, nuevamente, con base en la reactividad baja que presenta la estructura rutilo del óxido de titanio<sup>[7]</sup>. Además, también se observa que la temperatura óptima de operación del sensor con película porosa disminuye en 50°C. Este resultado puede asociarse con la microestructura porosa de la película activa. Es decir, dado el hecho de que el mecanismo de detección del gas testigo es fundamentalmente

superficial, eso motivó el uso de películas porosas en las que el cociente superficie/volumen sea lo más grande posible, lo que en principio debe incrementar la magnitud de la sensibilidad, y por otro lado, dependiendo de las dimensiones espaciales de los poros, éstos podrían tener algún efecto sobre la estructura de estados de energía electrónicos y, por lo tanto sobre las condiciones superficiales del material, lo que puede resultar en el corrimiento observado de la temperatura óptima de operación.

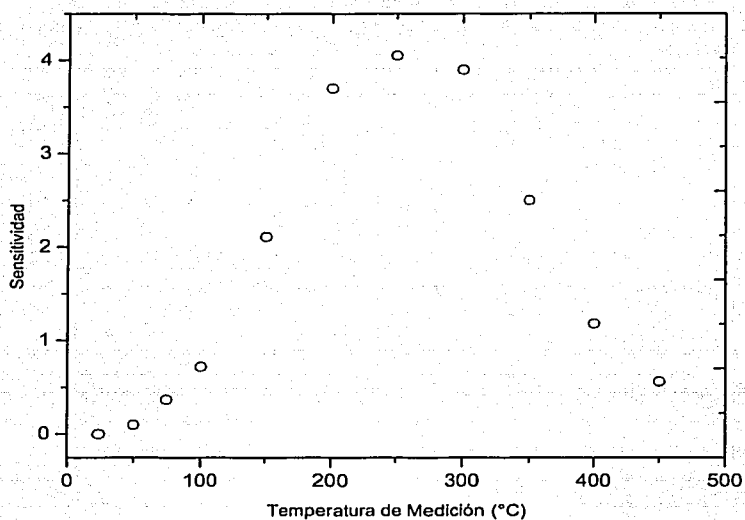


Figura V.16. Variación de la sensibilidad, de un sensor de gas de  $TiO_2$  poroso en base a la incorporación de los coloides de Ag como catalizador, en función de la temperatura para una concentración de 10,000ppm de  $O_2$  diluido en aire grado cero.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

En la figura V.17 se muestra la dependencia de la sensibilidad de dispositivos sensores de oxígeno de  $\text{TiO}_2$  poroso con la incorporación de partículas coloides de  $\text{Ag}$  como catalizador, como función de la concentración de oxígeno, para una temperatura constante de  $250^\circ\text{C}$ . Se observa que la sensibilidad crece cuando la concentración de oxígeno aumenta. El comportamiento de la sensibilidad es semejante a aquéllos mostrados en los casos de dispositivos con películas activas continuas. Esto permite inferir que la explicación de dicho comportamiento, es similar a la de sensores con películas continuas.

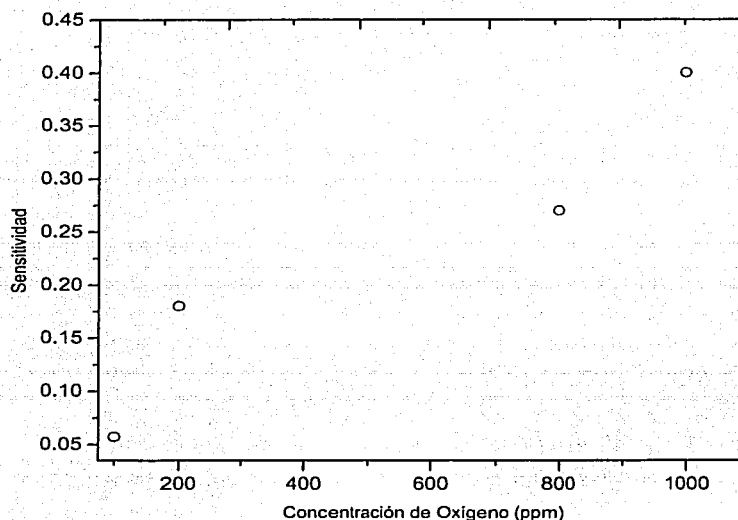


Figura V.17. Dependencia de la sensibilidad del dispositivo sensor de gas de  $\text{TiO}_2$  poroso, en base a la incorporación de los coloides de  $\text{Ag}$  como catalizador, como función de la concentración de oxígeno, para una temperatura constante de  $250^\circ\text{C}$ .

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

El tiempo de respuesta del sensor de gas, a una temperatura de 250°C, cuando se usaron concentraciones de oxígeno en exceso en el intervalo de 120ppm a 10,000ppm fue en promedio del orden de 65 segundos.

Mientras que el promedio del tiempo de recuperación del sensor de oxígeno para las mismas concentraciones de oxígeno en exceso, y la misma temperatura de operación fue del orden de 1750 segundos.

Con el fin de hacer una ubicación más precisa de los resultados sobresalientes, referentes a la caracterización de sensores de oxígeno en una atmósfera ambiental de aire, la tabla V.7 contiene un resumen de algunos de los resultados más relevantes encontrados en este trabajo.

**TABLA V.7. COMPARACIÓN DE LA SENSITIVIDAD AL O<sub>2</sub> DE TiO<sub>2</sub>:C OBTENIDO POR DIFERENTES MANERAS DE PREPARACIÓN**

TIPO DE PELÍCULA Y ESTRUCTURA DE TiO <sub>2</sub>	CATALIZADOR ( c )	TEMPERATURA DE MEDICIÓN (°C)	ppm DE O <sub>2</sub>	SENSITIVIDAD $\left( S = \frac{R_{gas} - R_0}{R_0} \right)$
PELÍCULA CONTINUA FASE ANATASA	—	400	1000	0.02
PELÍCULA CONTINUA FASE ANATASA	Ir IMPREGNACIÓN	250	1000	1.18
PELÍCULA CONTINUA FASE ANATASA	Ni IMPREGNACIÓN	250	1000	0.48
PELÍCULA CONTINUA FASE ANATASA	Rh IMPREGNACIÓN	250	1000	2.52
PELÍCULA CONTINUA FASE ANATASA	Ag (NANOPARTICULAS 9nm) IMPREGNACIÓN	300	1000	1.35
PELÍCULA CONTINUA FASE ANATASA	Pd (80Å) EVAPORACIÓN	300	1000	2.03
PELÍCULA POROSA FASE RUTILO	Ag (NANOPARTICULAS 9nm) IMPREGNACIÓN	250	1000	0.40

## REFERENCIAS

---

1. N. Yamazoe, J. Fuchigami, J., M. Kishikawa, T. Seiyama, *Surface Sci.*, 86(1979)335.
2. John C. Vickerman, *Surface Analysis-The Principal Techniques*, 2002, John Wiley & Sons, Inc., U.S.A.
3. Gordon M. Harris, *Cinética Química*, 1973, EDITORIAL REVERTÉ, S.A., España.
4. J. M. Smith, *Ingeniería de la Cinética Química*, Sexta Impresión, 1991, COMPAÑÍA EDITORIAL CONTINENTAL, S.A. DE C.V., México, D.F.
5. Myron L. Bender y Lewis J. Brubacher, *Catálisis y Acción Enzimática*, 1977, EDITORIAL REVERTÉ, S.A., España.
6. C. A. Papadopoulos, J. N. Avaritsiotis, *Sensors and Actuators B*, 28(1995)201.
7. A. Ruiz, J. Arbiol, A. Cirera, A. Cornet, J.R. Morante, *Materials Science and Engineering C*, 19(2002)105.



## CONCLUSIONES

---

En este trabajo se realizó un estudio sistemático sobre la aplicación de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  tanto continuas como porosas elaboradas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, para la preparación de dispositivos sensores de oxígeno. La selección de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico se sustentó en el hecho de que es bastante atractiva por su costo bajo y por la simplicidad de operación del equipo.

Las actividades principales realizadas fueron:

- i) Elaboración por rocío pirolítico y la caracterización de películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  continuas y porosas.
- ii) Selección de los catalizadores a incorporar en las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$  para aumentar su sensibilidad a la presencia de oxígeno molecular en aire grado cero.

Las conclusiones se pueden escribir, en particular en tres secciones, éstas son:

- i) Conclusiones generales.
- ii) Características de las películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ .
- iii) Vinculadas a los dispositivos sensores de gas.

### CONCLUSIONES GENERALES

El análisis de los datos experimentales permite demostrar que es posible emplear películas delgadas de  $\text{TiO}_2$ , elaboradas mediante la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, para la preparación de dispositivos sensores de oxígeno.

Los valores de sensibilidad obtenidos son al menos semejantes, si no es que superiores a los reportados en la literatura para el mismo material, pero usando películas preparadas por técnicas más complicadas y costosas como

son: pulverización catódica (sputtering) y pulverización por haz de iones (ion beam sputtering).

Las películas delgadas continuas de  $\text{TiO}_2$  tienen una sensibilidad mayor que las películas porosas de  $\text{TiO}_2$  para detectar oxígeno molecular ( $\text{O}_2$ ) diluido en aire grado cero.

Se encontró que existe una fuerte dependencia de la sensibilidad con la manera en que se incorporó el catalizador y la temperatura de medición.

A temperaturas de medición inferiores a los  $100^\circ\text{C}$  fue posible obtener una sensibilidad apreciable, no obstante la sensibilidad va en aumento a medida que la temperatura aumenta hasta alcanzar un valor determinado llamado "*temperatura de operación óptima*". Para cada dispositivo sensor de oxígeno se determinó una temperatura de operación óptima. A temperaturas superiores a la óptima la sensibilidad comienza a disminuir. Este hecho muestra que la temperatura es un promotor de los procesos de adsorción-desorción en la superficie del dióxido de titanio.

## **CARACTERÍSTICAS DE LAS PELÍCULAS DELGADAS CONTINUAS DE $\text{TiO}_2$**

Se obtuvieron películas delgadas de óxido de titanio, por medio de la técnica de rocío pirolítico ultrasónico, utilizando acetil-acetonato de óxido titanio (IV) (TAAc) en la solución de partida. La solución de partida fue con concentración de 0.05M. Para temperaturas de sustrato desde los  $300^\circ\text{C}$  hasta los  $550^\circ\text{C}$ , las películas mostraron la estructura cristalina anatasa, mientras que las muestras recocidas a  $850^\circ\text{C}$ , exhibieron una estructura cristalina rutilo. En general las películas delgadas de óxido de titanio presentaron la composición estequiométrica,  $\text{TiO}_2$ . La raíz cuadrada promedio (rms por sus siglas en inglés) de la rugosidad superficial depende de la temperatura de sustrato. El índice de refracción alcanzó prácticamente un valor constante de 2.36 para muestras preparadas en un intervalo de temperatura de sustrato desde  $375$  hasta  $525^\circ\text{C}$  y de 2.698 para muestras recocidas a  $850^\circ\text{C}$ , este resultado se asocia

con el cambio de fase cristalina del material y con un efecto de densificación. Los espectros de transmisión de IR de las muestras preparadas en un intervalo de temperatura de sustrato desde 375 hasta 525°C mostraron picos de absorción en 433 y 638 $\text{cm}^{-1}$  mientras que las muestras que se recocieron a 850°C presentaron picos de absorción bien definidos localizados en 419, 466, 499 y 678 $\text{cm}^{-1}$ . La conductividad eléctrica para la muestra preparada a 450°C fue del orden de  $10^{-12}(\Omega\text{cm})^{-1}$ . Cabe señalar que dichas características indican que el dióxido de titanio en forma de película delgada es adecuado para aplicaciones en dispositivos sensores de oxígeno.

## **DISPOSITIVOS SENSORES DE O<sub>2</sub>**

En general la temperatura de operación óptima fue de 250°C para películas con catalizadores. El empleo de temperaturas superiores provoca una disminución en la sensibilidad.

Para películas delgadas de TiO<sub>2</sub> sin la incorporación del elemento catalizador se obtuvo una sensibilidad del orden de 0.02 y 0.18 para concentraciones de 1,000ppm y 10,000ppm de O<sub>2</sub> diluido en aire grado cero, respectivamente, a una temperatura de operación óptima de 400°C.

Las películas delgadas de TiO<sub>2</sub> con la incorporación del rodio mediante impregnación son las más sensibles al O<sub>2</sub>, teniendo un valor del orden de 2.52 para una concentración de 1000ppm de O<sub>2</sub> diluido en aire grado cero a una temperatura de operación óptima de 250°C.

Mediante el análisis de los datos experimentales, se demuestra que es posible registrar concentraciones de hasta 100ppm de O<sub>2</sub> en el aire, lo que hace que los dispositivos puedan ser usados en la prevención de incendios, ya que son los cambios en la concentración de oxígeno en la atmósfera los que provocan la combustión de otros gases.

## TRABAJOS FUTUROS

Son tres las actividades que se plantean para futuros trabajos:

- i) Realizar un análisis de las propiedades físicas de los catalizadores. Esto con objeto de conocer las propiedades y la estructura de los elementos que funcionan como tales, ya que las reacciones heterogéneas con catalizadores sólidos se verifican en zonas superficiales activas para la fisiorción y quimisorción. El número de estos centros activos y la velocidad de reacción son, en general, proporcionales a la extensión de superficie. Esto hace necesario conocer el área superficial, la cual se determina por medio de experimentos de adsorción a temperatura baja, en el intervalo de presión para el cual se adsorbe físicamente una capa monomolecular de un gas (generalmente nitrógeno) en la superficie del catalizador. La efectividad de la superficie interior de una partícula depende del volumen y del tamaño de los espacios vacíos. El volumen de poros puede obtenerse con simples mediciones de tipo picnómetro. El tamaño promedio (radio de poros) puede estimarse a partir del área superficial y del volumen de poros.
- ii) Realización de la caracterización de espectroscopia de fotoelectrones producidos con rayos-x (XPS por sus siglas en inglés), en las películas con la incorporación del catalizador. Este análisis nos permitirá conocer la cantidad de catalizador realmente incorporado en las películas de  $\text{TiO}_2$  y encontrar una demostración propia del comportamiento electrónico, físico y químico del catalizador en un dispositivo sensor de gas.
- iii) Elaboración de dispositivos sensores de gas basados en películas porosas de  $\text{TiO}_2$  de estructura cristalina anatasa y caracterización de las mismas. De esta manera se podrá establecer una comparación entre los dispositivos sensores de oxígeno.

## Spray pyrolysis deposition and characterization of titanium oxide thin films

L. Castañeda<sup>a</sup>, J.C. Alonso<sup>a</sup>, A. Ortiz<sup>a,\*</sup>, E. Andrade<sup>b</sup>, J.M. Saniger<sup>c</sup>, J.G. Bañuelos<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Instituto de Investigaciones en Materiales, U.N.A.M. A.P. 70-360, Coyoacán 04510, D.F., Mexico

<sup>b</sup> Instituto de Física, U.N.A.M. A.P. 20-364, Coyoacán 04510, D.F., Mexico

<sup>c</sup> Centro de Instrumentos, U.N.A.M. A.P. 70-186, Coyoacán 04510, D.F., Mexico

Received 11 December 2001; received in revised form 18 April 2002; accepted 27 April 2002

### Abstract

Titanium oxide films were deposited by the ultrasonic spray pyrolysis process using titanium oxide acetylacetonate (TAAc) as source material dissolved in pure methanol. As-deposited films show the anatase crystalline structure, while annealed samples at 850 °C have the rutile phase. Rutherford backscattering measurements indicate that the deposited films are formed by stoichiometric TiO<sub>2</sub> material. Root-mean-square (rms) roughness depends on the substrate temperature and on the annealing process. Refractive index has values of the order of 2.36 for as-deposited films and 2.698 for annealed films. This change is associated with the anatase to rutile phase change. IR analyses show well-defined absorption peaks located at 433 and 638 cm<sup>-1</sup> for anatase phase and peaks located at 419, 466, 499 and 678 cm<sup>-1</sup> for rutile phase. In general, the titanium oxide films show high optical transmission. The energy band gap calculated for the anatase phase is of the order of 3.4 eV. The current density–electric field characteristics of MOS structures show current injection across the titanium oxide film even for low applied electric fields. However, electric breakdown was not observed for applied fields up to 5 MV cm<sup>-1</sup>. © 2002 Elsevier Science B.V. All rights reserved.

**Keywords:** Thin films; Titanium oxide; Pyrolysis

### 1. Introduction

Titanium oxide has three different crystalline phases: brookite, anatase and rutile. Among them, the brookite phase has an orthorhombic crystalline structure. However, this is an unstable phase and it is of low interest. Both anatase and rutile phases have a tetragonal crystalline structure. The anatase and rutile are stable phases with mass densities of 3.84 and 4.26 g cm<sup>-3</sup>, respectively [1]. In general, the rutile phase is formed at high temperatures, while the anatase phase is formed at low temperatures.

Due to their electrical properties: high dielectric constant and high resistivity, their optical properties: high refractive index and high optical transparency over a wide spectral range, and their mechanical properties: relatively high hardness, titanium oxide thin films have several possible applications like electric insulator and protective layers in electronic devices, antireflective and protective layers for optical coatings, wear resistant coatings, etc. [2–5].

On the other hand, titanium oxide is a polar material used as a substrate in catalytical and electrochemical processes.

These features make titanium oxide potentially suitable as gas sensing material. The electrical conductivity of titanium oxide and platinum–titanium oxide changes with the composition of the gas atmosphere surrounding them. These gas sensors have been used to detect NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> and hydrocarbons in air and vacuum [6,7].

There are several oxide compounds such as SrTiO<sub>3</sub>, PbTiO<sub>3</sub> and Sr(Zr, Ti)O<sub>3</sub>, which have large figure of merit (defined by the product of  $\epsilon_0 \epsilon_r E_b$ , where  $\epsilon_r$  is the relative dielectric constant,  $\epsilon_0$  the permittivity of free space and  $E_b$  the breakdown electric field) for applications as insulating layers in alternating current electroluminescent devices [8]. Titanium oxide and the above mentioned oxide compounds have large enough band gap suitable for that application.

Titanium oxide films have been prepared by several techniques, using different titanium source materials, such as anodization [9], activated reactive evaporation [10], reactive dc magnetron sputtering [11], pulsed laser reactive evaporation [12], ion beam sputtering [13], plasma enhanced chemical vapor deposition [14], and spray pyrolysis [15]. Probably, the spray pyrolysis technique is the cheapest and easiest process to prepare thin films. This technique has been used to deposit insulating and active device layers [16,17] and it is suitable to prepare metallic oxide films over

\* Corresponding author. Tel.: +52-5622-4599; fax: +52-5616-1201.  
E-mail address: aortiz@servidor.unam.mx (A. Ortiz).

large area. It does not need vacuum systems because the films are deposited at air atmosphere. Metallic oxide films prepared by spray pyrolysis for different applications have shown homogeneous properties on relatively large areas. Thin films of titanium oxide containing Li and Nb have been prepared by spray pyrolysis using an aqueous solution of titanium peroxy-hydroxy-complex as titanium source material. However, the obtained deposition rate, in that case, is too low for device manufacture applications [15].

Our main interest is to prepare titanium oxide thin films with structural and electrical characteristics suitable for gas sensing applications and, on the other hand, as a first step to produce oxide compounds with large figure of merit for electroluminescent device preparation. In this work, we report the structural, optical and electrical properties of titanium oxide films prepared by ultrasonic spray pyrolysis technique using titanium oxide acetylacetonate (TAAc) as titanium source material. With this titanium source material it is possible to obtain deposition rates high enough for device manufacture applications.

## 2. Experimental

Titanium oxide thin films were prepared by the ultrasonic spray pyrolysis technique [16]. The start solution was 0.05 M TAAc, from Aldrich, in pure methyl alcohol. The substrate temperature ( $T_s$ ) was varied from 200 to 550 °C in 25 °C steps. Filtered air was used as carrier and director gas, the air flow rates were 3.5 and 0.51 min<sup>-1</sup>, respectively. The deposition time was 7.5 min in all cases. In order to promote the crystallization in the rutile phase, some of the samples were annealed at 650, 750, 850 and 950 °C in air atmosphere for 1 h. For X-ray diffraction, surface morphology and optical measurements the used substrates were clear fused quartz slices ultrasonically cleaned with trichloroethylene, acetone and methyl alcohol. For profilometry measurements Pyrex glass slices, cleaned in a similar way as the above mentioned case, were used as substrates. A small part of these substrates was covered with a cover glass slice to get an step during deposition. For ellipsometry, infrared (IR) spectroscopy, and ion beam elemental composition measurements (100) n-type silicon single crystalline wafers with 200 Ω cm were used as substrates. To remove the native oxide from the c-Si wafers, they were chemically etched with P solution (15 parts of HF, 10 parts of HNO<sub>3</sub> and 300 parts of H<sub>2</sub>O). Meanwhile for current-voltage measurements of as-deposited films, they were incorporated in a MOS structure using (100) n-type silicon single crystal wafers with 0.2 Ω cm as substrates. The top electrodes onto the titanium oxide films were aluminum dots with 1.38 mm diameter deposited by thermal evaporation through a metallic mask.

The crystallinity of as-deposited and annealed samples was analyzed by means of X-ray diffraction measurements with a Siemens D500 diffractometer using the Cu Kα1 wavelength (1.54056 Å). The atomic force studies were

performed with a Park AutoProbe CP equipment. The deposited samples were imaged in contact mode using a Si Ultralever™ tip with a force of 0.26 N m<sup>-1</sup> and resonant frequency of 40 kHz, the applied force used for scanning the surface was 8 nN. The images presented here were submitted only to a flatness process. Roughness and other geometric parameters of the surface were measured on the original images before the flatness processing. The elemental composition of deposited titanium oxide films was obtained using the ion beam analysis (IBA) facilities at the University of México, based on a vertical single ended 5.5 MeV Van de Graaff accelerator. A conventional Rutherford backscattering technique with a 2 MeV <sup>4</sup>He<sup>+</sup> beam with detector set at  $\theta = 170^\circ$  was used to analyze the films. A surface barrier detector and standard electronics were used to obtain the particle energy spectra. The thickness of the deposited films onto Pyrex glass was measured with a Sloan Dektac IIA profilometer on the step formed during deposition. The refractive index  $n$  and thickness of as-deposited and annealed films were measured with a Gaertner 117A ellipsometer using the 632 nm line from a He-Ne laser. IR transmittance measurements were made with a Fourier transform IR (FTIR) 205 Nicolet spectrophotometer. Similarly, optical transmission measurements in the range from 190 to 1100 nm were made with a double beam Shimadzu UV-Vis 260 spectrophotometer with air in the reference beam. The current-voltage characteristics were measured in an automated system with a programmable Keithley 230 voltage source and a Keithley 580 logarithmic picoammeter controlled by a PC.

## 3. Results and discussion

From the X-ray measurements it was observed that samples prepared at  $T_s$  lower than 300 °C are of amorphous nature. This result is in agreement with anatase phase crystallization temperature of about 300 °C [18]. The as-deposited samples with  $T_s \geq 300$  °C and the annealed samples show a polycrystalline microstructure as shown in Fig. 1. The X-ray diffraction spectrum from a sample deposited at substrate temperature of 450 °C (Fig. 1a) corresponds to anatase tetragonal crystalline structure (ASTM card 21-1272), which is normally obtained at low temperatures as reported [19]. X-ray spectra obtained for all the as-deposited samples correspond to the anatase phase. In all these cases the peak with highest intensity is associated with reflection from the (101) family planes. The main difference in these spectra is the magnitude of the diffraction peak, which increases as the substrate temperature increases. This fact can be explained by considering that at higher substrate temperature the adsorbed radicals have higher surface kinetic energy, which permits them a better accommodation to the deposited material with larger grain size and a preferential orientation of the crystalline structure. It should be remarked that X-ray diffraction spectra of samples annealed

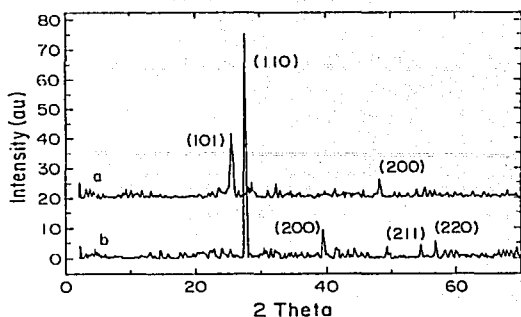


Fig. 1. X-ray diffraction spectra for a titanium oxide films: (a) as-deposited at 450 °C and (b) annealed at 850 °C.

at 650 and 750 °C, even show the same diffraction peaks associated with the anatase phase, the peaks present higher intensities than those observed for the as-deposited samples, which could be associated with a grain growth effect. However, no peaks related with rutile phase were observed as reported for samples annealed at these temperatures [20]. Fig. 1b shows that the X-ray diffraction spectrum for a sample annealed at 850 °C corresponding to rutile tetragonal crystalline structure (ASTM card 21-1276), which is the high temperature stable phase of the titanium oxide. A similar spectrum is obtained for the sample annealed at 950 °C. The X-ray spectra for samples annealed at high temperature show only one peak associated with reflection from the close packed (1 1 0) family plane of the rutile phase and the reflection from (1 0 1) planes, which has the highest intensity in spectra of as-deposited films with anatase crystalline structure is missed. This fact can be explained by taking into account the crystalline phase transformation due to annealing process resulting in a preferential orientation of the rutile crystalline structure textured along (1 1 0) planes. The observed change of the crystalline structure due to annealing at temperatures of the order of 850 °C is in agreement with several reports [21,22]. The thickness of the deposited films, measured by ellipsometry, varies in the range from 200 to 230 nm. However, it does not show the trend normally observed for films deposited by the spray pyrolysis technique, where the thickness of the deposited films decreases as the substrate temperature increases. This fact can be explained by taking into account that the titanium source material being a metallorganic titanium oxide contains TiO radicals. The Ti-O radicals are produced due to decomposition of the titanium material source during the transit of the solution drops towards the surface of the substrate. These Ti-O radicals are adsorbed on the surface of the substrate and they are not evaporated to the vapor phase because the titanium monoxide boiling temperature is high ( $\approx 3000$  °C) [1]. The oxidation of these radicals to form TiO<sub>2</sub> must be almost completed even at low substrate temperature.

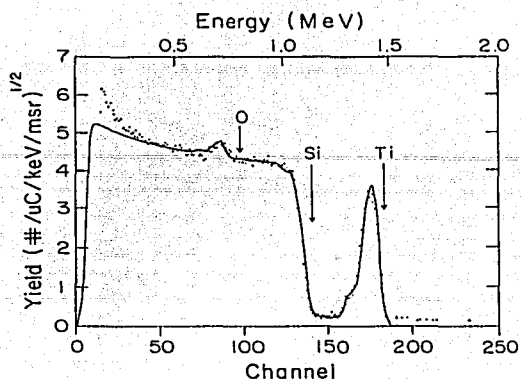


Fig. 2. A 2 MeV <sup>4</sup>He<sup>+</sup> backscattered spectrum (dots) from a titanium oxide film over silicon substrate. Scattering geometry is set up for normal incidence and the laboratory angle 170. The solid line is the RUMP simulated spectrum.

Fig. 2 shows a typical backscattered <sup>4</sup>He<sup>+</sup> spectrum of 2 MeV ions incident at 0° angle respect to the normal of the titanium oxide film deposited on a single crystalline silicon wafer at 550 °C. In this spectrum it can be observed that signals associated with titanium, oxygen, and silicon, without any signal related with carbon from the material source. Similar spectra were obtained for all the deposited samples. A quantitative analysis of the RBS spectra was made using the well-known "RUMP" software [23]. The analysis consists of a simulation of the spectrum (solid line) and its comparison with experimental ones (dots). In the present case three layers were needed to simulate the experimental spectrum. The front layer thickness is  $5 \times 10^{17}$  atoms cm<sup>-2</sup> with a stoichiometric composition of TiO<sub>2</sub>. The second layer is a transition layer with  $3 \times 10^{17}$  atoms cm<sup>-2</sup> and composition of Ti<sub>0.8</sub>O<sub>1.0</sub>Si<sub>1.5</sub>. The third layer is the silicon substrate. The RUMP errors for titanium and oxygen determination are about 8%.

Fig. 3 shows the three-dimensional AFM image of the surface of TiO<sub>2</sub> film prepared at  $T_s = 500$  °C, on a clear fused quartz substrate, having anatase crystalline structure. Fig. 4 shows the three-dimensional AFM image of the surface of a titanium oxide film annealed at 850 °C having rutile structure. It should be noted that these images could indicate that the surface of the deposited films are textured in both cases. In Fig. 4, it appears that it is possible to observe grains with size of about 4 μm. The root-mean-square (rms) roughness of the samples obtained with a substrate temperature between 400 and 550 °C decreases as a function of the increase of  $T_s$  (rms roughness of 11.4 nm for  $T_s = 400$  °C and 4.2 nm for  $T_s = 500$  °C). This fact can be explained by considering that at a given substrate temperature the deposition of films is carried out by a real chemical vapor deposition

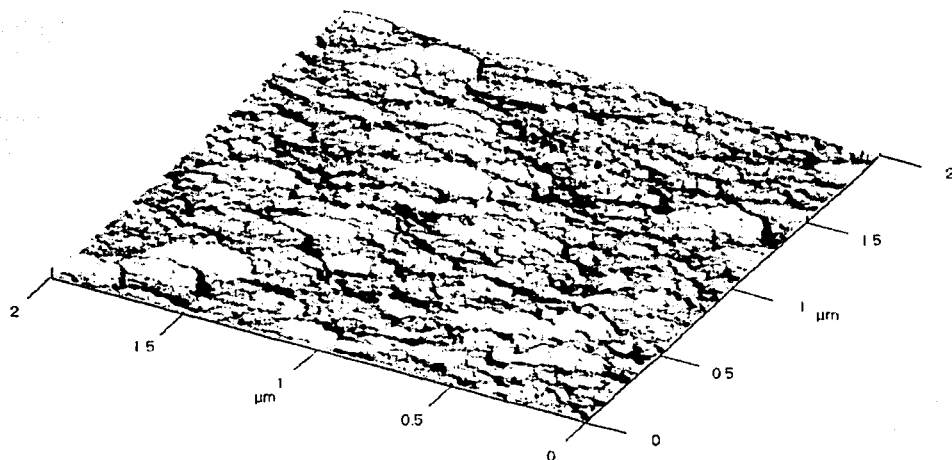


Fig. 3. A three-dimensional AFM image of as-deposited titanium oxide film grown at 500 °C on quartz substrate.

TESIS CON  
VALLA DE ORIGEN

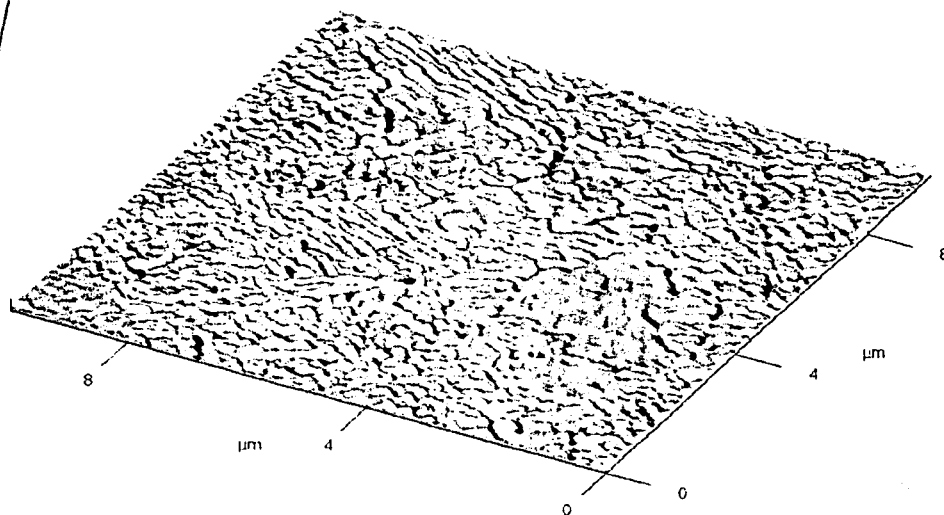


Fig. 4. A three-dimensional AFM image of titanium oxide film annealed at 850 °C.



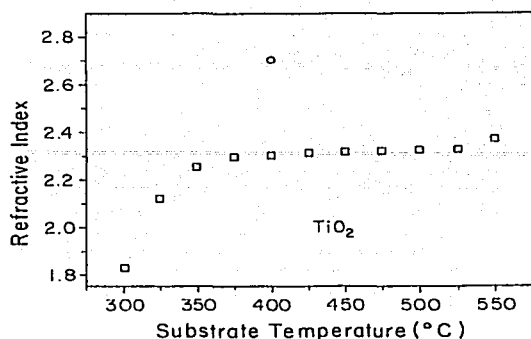


Fig. 5. Refractive index as a function of substrate temperature for as-deposited titanium oxide films prepared by spray pyrolysis (open square). It is also shown the refractive index for a film annealed at 850 °C (open circle).

process through heterogeneous chemical reactions with the film growing by means of an atomistic process. Then, at higher  $T_s$  the adsorbed radicals have higher surface mobility resulting in a better accommodation and in a smoother surface of the deposited film. On the other hand, when a sample deposited at  $T_s = 500^\circ\text{C}$  was additionally annealed at  $850^\circ\text{C}$  in order to induce the anatase-rutile phase transformation (Fig. 4), an increase of the rms roughness values from 4.22 to 7.74 nm was observed. This result could be associated with the phase transformation, which implies a significant increase of the density [1] and the grain growth effects.

Fig. 5 shows that the refractive index for deposited films with  $T_s$  from 300 to  $550^\circ\text{C}$  takes values in the range from 1.825 to 2.381. The refractive index reaches an almost constant value of 2.36 for samples prepared at substrate temperature ranging from 375 to  $525^\circ\text{C}$ . The increase of the refractive index values as a function of the substrate temperature is associated with a densification effect of the deposited films as  $T_s$  increases (due to higher surface mobility of the adsorbed species at higher  $T_s$ ). This observed trend is in agreement with X-ray diffraction results where the magnitude of the diffraction peaks increases as  $T_s$  increases due to a grain growth effect. These  $n$  values are in agreement with those previously reported for  $\text{TiO}_2$  [24]. Occasional higher refractive index values reported in the literature are associated with poorly oxidized titanium oxide films [25]. The amorphous samples, in the present case, have refractive index values of about 2.076, which is of the same order of those measured for crystalline samples prepared at higher substrate temperatures indicating that the amorphous deposited samples are formed by a poorly oxidized material. This fact can be explained by taking into account that the titanium source material has TiO radicals. At low  $T_s$  the

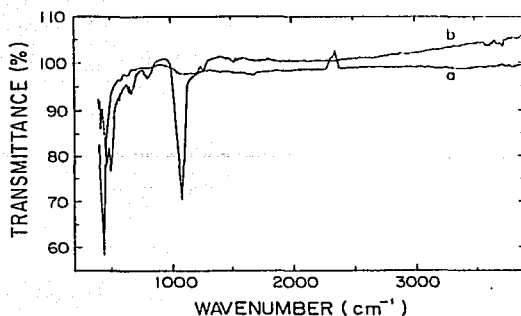


Fig. 6. IR transmittance spectra of titanium oxide films: (a) as-deposited at  $T_s = 550^\circ\text{C}$  and (b) film annealed at  $950^\circ\text{C}$ .

incorporation of non-oxidized TiO radicals results in higher refractive index values due to a metal-rich deposited material, even though the samples being of amorphous nature are formed by low density material. Similar refractive index values ( $\approx 2.36$ ) were obtained for the samples annealed at 650 and  $750^\circ\text{C}$ , which do not change their crystalline structure from anatase phase to rutile one. On the other hand, Fig. 5 also shows the refractive index for the sample annealed at  $850^\circ\text{C}$  (open circle) with a value of 2.698. This value is similar to that reported ( $\approx 2.7$ ) for the rutile phase of titanium oxide obtained in annealed samples [25]. Although both anatase and rutile phases have tetragonal crystalline structure, there is a difference in the lattice parameter being the anatase phase less dense than the rutile phase. This fact explains the difference in the refractive index values for these phases.

Fig. 6 shows the IR spectra for an as-deposited sample at substrate temperature of  $550^\circ\text{C}$  (Fig. 6a) and for a sample annealed at  $950^\circ\text{C}$  (Fig. 6b). The transmittance spectrum of the as-deposited sample shows a main absorption band centered at  $433\text{ cm}^{-1}$  and several small features located at 638, 804 and  $1076\text{ cm}^{-1}$ . The absorption bands located at 804 and  $1076\text{ cm}^{-1}$  are related with the bending and stretching vibration modes of the Si-O bond at the interface region [26] which is formed by the diffusion of oxygen into the silicon substrate as observed from the RBS measurements. The absorption bands located at 433 and  $638\text{ cm}^{-1}$  can be associated to Ti-O bond vibrations. However, it is worth to mention that they do not match with the positions previously reported at 514 and  $696\text{ cm}^{-1}$  for the anatase phase of titanium oxide, which are related to stretching vibration of the Ti-O bond for tetrahedral and octahedral surroundings of the titanium atom, respectively [27,28].

The IR spectrum for the annealed sample shows several well-defined absorption bands located at 419, 466, 499, 678, 809, 1080 and  $1268\text{ cm}^{-1}$ . The absorption bands located at 466, 809 and  $1080\text{ cm}^{-1}$  are related to the rocking, bending

and stretching vibration modes of the Si–O bond in the interface region. The magnitudes of these bands are higher than those observed in spectrum of Fig. 6a, which is associated with a strong diffusion of oxygen into the silicon substrate developing a wide interface region due to the relatively high annealing temperature. All the other absorption bands can be related to vibrations of the Ti–O bond. However, the absorption bands reported for the rutile phase are located at 423, 615 and 697  $\text{cm}^{-1}$  [29]. Given these results for both anatase and rutile phases, more work is necessary to clarify the observed difference in location of the absorption peaks.

On the other hand, it should be remarked that, in both spectra, there are no absorption signals between 2600 and 3800  $\text{cm}^{-1}$  related to incorporated OH groups as reported for overstoichiometric titanium oxide [28]. This fact indicates that both the as-deposited and the annealed samples are formed by dense materials without porous.

Fig. 7 shows the optical transmission spectra for two as-deposited films with substrate temperatures of 400 (Fig. 7a) and 550 °C (Fig. 7b) and for a film annealed at 950 °C (Fig. 7c). The transmission spectra for a clear fused quartz substrate, similar to those used to deposition, is also shown (Fig. 7d). From Fig. 7a and b spectra for the as-deposited films it can be observed a small shift of the absorption edge toward larger wavelengths. This result is in agreement with results reported earlier [28,30]. In general, the increase of the substrate temperature promotes grain growth and the absorption edge is shifted towards longer wavelength as observed in the present case. The observed shift towards longer wavelength for the annealed sample (Fig. 7c) can be explained in the same way. In the annealed samples the deposited films change their crystalline structure from anatase to rutile phase, accompanied by a grain growth process. The shift of the absorption edge towards larger wavelengths is associated, in both cases,

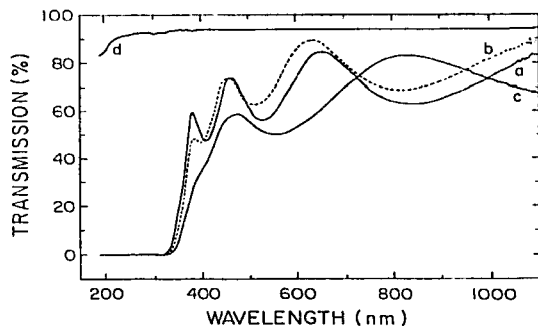


Fig. 7. Optical transmission spectra of titanium oxide films as-deposited at 400 °C (a) and 550 °C (b) and for a film annealed at 950 °C (c). The spectrum of a clear fused quartz (d) similar to that used as substrates is also shown.

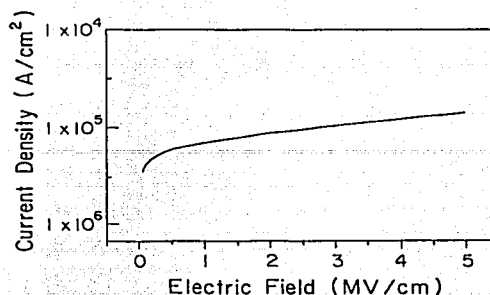


Fig. 8. Current density-electric field characteristic of a MOS structure where an as-deposited titanium oxide film grown at 450 °C is incorporated.

with a grain growth effect due to higher temperature processing of the deposited material. Using the Swanepoel's method [31], the optical band gap was determined for the as-deposited sample considering direct allowed transitions. The determined value of the optical band gap is 3.4 eV, which is of the order of theoretical data and experimental values obtained for crystallized anatase films [32].

Fig. 8 shows the current–voltage characteristics of a MOS structure where an as-deposited titanium oxide film, with  $T_s = 450$  °C and thickness of 199.3 nm, was incorporated. From this figure, it can be observed that a step in the current density is established even for low applied electric field, which is associated with a high current injection across the titanium oxide film. However, the current injection increases gradually as the applied electric field increases, without any signal associated with local dielectric breakdown. The electrical conductivity is of the order of  $10^{-12}$  ( $\Omega \text{ cm}$ ) $^{-1}$ . This value appears to be suitable for applications of these films to gas sensor devices [33]. The current density increases up to values of the order of  $10^5$   $\text{A cm}^{-2}$  at electric fields of about 5  $\text{MV cm}^{-1}$ . It should be remarked that no destructive breakdown was observed at the high values of current density and electric fields reached.

#### 4. Conclusions

Titanium oxide films were prepared by the ultrasonic spray pyrolysis process using TAAc as source material. The films deposited at substrate temperature lower than 300 °C are of amorphous nature. Films deposited at temperatures in the range from 300 to 550 °C, show the anatase crystalline structure. Meanwhile, samples annealed at 850 °C are formed by material with the rutile phase. In general, the titanium oxide films form with a  $\text{TiO}_2$  stoichiometric composition. The surface of the films has an rms roughness depending on the substrate temperature. The refractive index has an almost constant value of the order of 2.36 for

as-deposited films and 2.698 for annealed films, which is associated with the change of phase and a densification effect. The IR spectra show well-defined absorption peaks located at 433 and 638  $\text{cm}^{-1}$  for as-deposited samples and peaks located at 419, 466, 499 and 678  $\text{cm}^{-1}$  for annealed films. However, these peaks do not correspond to reported values for both phases. It should be remarked that no absorption signals related with OH groups are observed. The optical transmission spectra have a relatively high percentage of transmittance in the wavelength range from 400 to 900 nm. The optical band gap is of the order of 3.4 eV for as-deposited films. The electrical characteristics indicate that the films have electrical conductivity of about  $10^{-12} (\Omega \text{cm})^{-1}$  and that a real current injection across the film is observed even for low applied electric field. Electric breakdown was not observed for electric fields up to 5 MV  $\text{cm}^{-1}$ . In summary, titanium oxide films with microstructural and electric characteristics suitable to be applied to gas sensors manufacture have been prepared by spray pyrolysis technique.

#### Acknowledgements

The authors want to thank M.A. Canseco, L. Baños, L. Huerta, E.P. Zavala and S. Jimenez for technical assistance. This work was partially supported by CONACyT (México) under contract 27635-U and DGAPA-UNAM under project IN101799. The CN accelerator Van de Graaff laboratory operation was partially supported by DGAPA-UNAM under project IN108798.

#### References

- [1] R.C. Weast (Ed.), *Hand Book of Chemistry and Physics*, 67th Edition, CRC Press, Boca Raton, FL, 1986-1987, p. B-140.
- [2] H.K. Hu, M. Yoshimoto, H. Koizuma, B.K. Moon, H. Ishiwara, *Appl. Phys. Lett.* 68 (1996) 2965.
- [3] T. Houzouji, N. Saito, A. Kudo, S. Takata, *Chem. Phys. Lett.* 254 (1996) 109.
- [4] Z. Chen, P. Sana, J. Salami, A. Rohatgi, *IEEE Trans. Electron. Dev.* 40 (1993) 1161.
- [5] H. Kuster, J. Erbert, *Thin Solid Films* 70 (1980) 43.
- [6] R.M. Walton, D.J. Dwyer, J.W. Schwank, J.L. Gland, *Appl. Surf. Sci.* 125 (1998) 199.
- [7] D. Manno, G. Micozzi, R. Rella, A. Serra, A. Taurino, A. Tepore, *J. Appl. Phys.* 82 (1997) 54.
- [8] Y.A. Ono, in: G.L. Triggi (Ed.), *Electroluminescence*, Encyclopedia of Applied Physics, Vol. 5, Wiley-VCR Publishers Inc., Berlin, 1993, p. 295.
- [9] J. Pouilleau, D. Devilliers, F. Garrido, S. Duran-Vidal, E. Mahé, *Mater. Sci. Eng. B* 47 (1997) 235.
- [10] T. Fujii, N. Sakata, J. Takata, Y. Miura, Y. Daitoh, M. Takano, *J. Mater. Res.* 9 (1994) 1468.
- [11] P. Alexandrov, J. Koprinarova, D. Todorov, *Vacuum* 47 (1996) 1333.
- [12] L. Shi, H.J. Frankena, H. Mulder, *Vacuum* 40 (1990) 399.
- [13] F. Zhang, X. Lin, S. Jin, H. Bender, N.Z. Lou, Z.H. Wilson, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 142 (1998) 61.
- [14] C. Martinet, V. Paillord, A. Gagnaire, J. Joshep, *J. Non-Cryst. Sol.* 216 (1997) 77.
- [15] N. Golego, S.A. Studenikin, M. Coeivera, *J. Mater. Res.* 14 (1999) 698.
- [16] A. Ortiz, J.C. Alonso, V. Pankov, A. Huanosta, E. Andrade, *Thin Solid Films* 368 (2000) 74.
- [17] A. Ortiz, J.C. Alonso, V. Pankov, D. Albarran, *J. Luminesc.* 81 (1999) 45.
- [18] W.G. Lee, S.J. Woo, J.C. Kim, S.H. Choi, K.H. Oh, *Thin Solid Films* 237 (1994) 105.
- [19] D. Leinen, J.P. Espinas, A. Fernandez, A.R. Gonzalez-Elipse, *J. Vac. Sci. Technol. A* 12 (1994) 5.
- [20] M.L. Hitchman, J. Zhao, *J. Physique IV* 9 (1999) Pr8-357.
- [21] W.W. Xu, R. Kershaw, K. Dwight, A. Wold, *Mater. Res. Bull.* 25 (1990) 1385.
- [22] K. Yokota, T. Yamada, F. Miyashita, K. Hirai, H. Takano, M. Kumagai, *Thin Solid Films* 334 (1998) 109.
- [23] L.R. Doolite, *Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B* 15 (1986) 227.
- [24] N. Martin, C. Rousselet, C. Savall, F. Palmino, *Thin Solid Films* 287 (1996) 154.
- [25] D. Wicaksana, A. Kobayashi, A. Kimbara, *J. Vac. Sci. Technol. A* 10 (1992) 1479.
- [26] J.C. Alonso, R. Vazquez, A. Ortiz, V. Pankov, *J. Vac. Sci. Technol. A* 16 (1998) 3211.
- [27] M.L. Calzada, L. del Olmo, *J. Non-Cryst. Sol.* 121 (1990) 413.
- [28] S. Ben-Amor, G. Band, J.P. Besse, M. Jaquet, *Mater. Sci. Eng. B* 47 (1997) 110.
- [29] J.R. Ferraro, *Low Frequency Vibrations of Inorganic and Coordination Compounds*, Plenum Press, New York, 1971, p. 72.
- [30] F. Zhang, Z. Zheng, X. Ding, Y. Mao, Y. Chen, Z. Zhon, S. Yang, X. Liu, *J. Vac. Sci. Technol. A* 15 (1997) 1824.
- [31] R. Swanepoel, *J. Phys. E* 16 (1983) 1214.
- [32] A. Amtouth, R. Leonce, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 6842.
- [33] R.M. Walton, D.J. Dwyer, J.W. Schwank, J.L. Gland, *Appl. Surf. Sci.* 125 (1998) 199.

TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

**TESIS CON  
FALLA DE CARGEN**

**RESUMEN DEL POSTER PRESENTADO EN EL  
CONGRESO INTERNACIONAL MATERIALS  
MEETING 2003**

**MEXICO CITY, MEXICO, FEBRUARY 10-12, 2003**

*Organized by the Materials Research Institute of The National  
Autonomous University of Mexico.*

**Gas Sensing Properties Of Titanium Dioxide Thin Films  
With Surface Catalysts**

L. Castañeda, A. Ortiz, J. C. Alonso

Instituto de Investigaciones en Materiales, U.N.A.M. A.P. 70-360, Coyoacán 04510, D.F., México

**Abstract**

Titanium dioxide films were deposited by the ultrasonic spray pyrolysis process using titanium oxide acetylacetonate (TAAc) as source material dissolved in pure methanol. As-deposited films show the anatase crystalline structure<sup>[1]</sup>. In order to prepare oxygen sensors TiO<sub>2</sub> thin films were deposited on inter-digital gold electrodes contacted alumina substrates. The role and activity of catalysts incorporated on solid-state gas sensors are determined by their chemical state, the aggregation form and interaction with the semiconductor oxide. All these parameters depend on the technological steps involved in the element introduction and the treatments applied to the sensor material.

The aim of this work is to analyze the influence of additive introduction procedures on the gas sensor performance. In order to achieve this objective, two sets of different nickel or palladium modified titanium dioxide were used. In the first set of samples, additives (nickel) were introduced by impregnation of the previously thermally established dioxide. In the second set, catalyst addition (palladium) was carried out by the vacuum thermal evaporation through a metallic mask. The effect of two types of surfaces additives (Ni and Pd) on the response of the thin films of TiO<sub>2</sub> gas sensor has been studied, in mixture of zero grade air and O<sub>2</sub>. The experimental results obtained with palladium as surface additive show that the sensitivity reaches to a stationary value of 13.

## References

- [1] L. Castañeda, J.C. Alonso, A. Ortiz, E. Andrade, J. M. Saninger, J.G. Bañuelos, *Materials Chemistry and Physics* 77 (2002) 938-944.

Corresponding author. Tel.: +52-5622-4599; fax: +52-5616-1201  
E-mail address: [otlilih@yahoo.com.mx](mailto:otlilih@yahoo.com.mx) (L. Castañeda)

