

23  
2ej.



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA  
DE MEXICO**

**FACULTAD DE CIENCIAS**

**SINTESIS DE PELICULAS DE MOLIBDATO  
DE BISMUTO Y CARACTERIZACION DE  
SUS PROPIEDADES SUPERFICIALES Y  
ELECTRONICAS EN AMBIENTES  
GASEOSOS**

**TESIS PROFESIONAL**

QUE PARA OBTENER EL TITULO DE  
F I S I C O  
P R E S E N T A :  
NICOLAS LUNA AGUSTIN

Ciudad Universitaria, México, D. F. 1992

**FALLA DE ORIGEN**



## **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 está 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.

## INDICE.

	PAG.
INTRODUCCIÓN.....	4
GENERALIDADES.....	7
FUNDAMENTOS.....	17
a).-Propiedades superficiales y de volumen.....	18
b).-Difracción de rayos X.....	25
c).-Microscopia electrónica de transmisión.....	27
d).-Microscopia electrónica de barrido.....	31
e).-Espectrómetro de energía dispersiva de rayos X.....	33
f).-Espectroscopia U. V. - VIS.....	37
g).-Propiedades eléctricas de los semi- conductores.....	39
RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	43
a).-Preparación y síntesis.....	44
1.-Síntesis química.....	44
2.-Síntesis física: Películas semi- conductoras.....	45
b).-Caracterización estructural, morfo- lógica y electrónica.....	50
1.-Determinación estructural median te rayos X.....	50
2.-Caracterización mediante S.T.E.M.....	55
3.-Determinación del ancho de banda mediante espectroscopia U.V.-VIS.....	68
4.-Caracterización de propiedades electrónicas.....	79
ANÁLISIS, DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.....	93
REFERENCIAS.....	106

## INTRODUCCIÓN

El cambio en las propiedades eléctricas de los semiconductores, cuando algún gas reductor u oxidante se encuentra presente en el ambiente, es conocido desde hace algún tiempo. Partiendo de este hecho, se han estudiado los fenómenos involucrados en la interacción sólido-gas. El fenómeno se presenta en una amplia variedad de materiales semiconductores.

El molibdato de bismuto es un material catalítico muy usado en la industria petrolera para obtener acrilonitrilo. De su propiedad catalítica y de trabajos realizados anteriormente por otros autores que lo utilizan como material sensible a los gases y vapores de alcoholes, se realiza el siguiente trabajo, apoyado en técnicas de caracterización de superficies y de estructura, con lo cual se amplían los conocimientos que se tienen sobre él.

El presente trabajo tiene como objetivo, estudiar películas delgadas elaboradas con este catalizador, como dispositivo sensible a los gases. Para esto, el catalizador se sintetiza por el método de coprecipitación. A partir del catalizador obtenido, se elaboran películas delgadas (con espesores de entre 50 y 700 nm.), mediante evaporación térmica al vacío. Las propiedades de superficie y de estructura de las películas son estudiadas mediante técnicas de caracterización conocidas, tales como: Rayos X; Microscopía electrónica de barrido y transmisión, espectroscopía U.V.-VIS. La caracterización eléctrica de la respuesta de las películas delgadas a distintos gases, se realiza mediante un sistema diseñado y construido para tal fin. En el sistema se crea una atmósfera inerte, y en él se pueden controlar flujos pequeños de gas a ser detectado (gas oxidante o reductor).

La técnica de rayos X se utilizó para estudiar la estructura y las fases que se presentan en el catalizador sintetizado, así como la estructura y fases presentes en las películas. La microscopía electrónica de transmisión es aplicada para conocer la estructura granular y las fases presentes en las películas. Éstas se comparan con los resultados de rayos X. La microscopía de barrido y el detector de energía dispersiva de rayos X, para estudiar la mor-

fología de la superficie de las películas y obtener microanálisis de composición química de la misma. La espectroscopía ultravioleta-visible, ayuda a obtener el ancho de banda de las películas.

El trabajo se presenta en cuatro partes, en la primera se realiza una revisión general de los materiales que han sido investigados como materiales sensibles a los gases, sus principios de operación, las técnicas que se han utilizado para su caracterización, elaboración de películas delgadas y lo que se espera mostrar con estas técnicas.

En la segunda parte, se presentan los fundamentos teóricos en que se sustentan las técnicas utilizadas y los fundamentos básicos de la interacción sólido - gas. La tercera, muestra los resultados obtenidos al aplicar las técnicas mencionadas. Finalmente se presenta un análisis de los resultados, una discusión de ellos y las conclusiones a que se llegan.

El trabajo presente, puede considerarse como una contribución a los conocimientos que se tienen para el catalizador mencionado, desde el punto de vista de que los resultados obtenidos son diferentes de los resultados reportados para el mismo, por otros autores.

## **CAPÍTULO I.**

### **GENERALIDADES.**

## GENERALIDADES.

Paralelamente al desarrollo de la industria se han incrementado los niveles de contaminación ambiental. Esto ha generado un conjunto de necesidades en sistemas de control y vigilancia de agentes nocivos en el ambiente. Los sistemas de control deben registrar continuamente la concentración de gases en forma cuantitativa y selectiva. Estos sistemas deben tener y exhibir ciertas virtudes, como son: una alta sensibilidad y selectividad, una rápida respuesta y una gran estabilidad durante largos periodos de tiempo en operación. En pocas palabras, para vigilar la contaminación ambiental y controlar o modificar los procesos de emisión de contaminantes, se requiere de dispositivos sensibles a los gases.

Un ejemplo claro se tiene en los motores de combustión interna de los automóviles y en muchos equipos e instalaciones industriales, incluyendo a la industria de energéticos: generación eléctrica y petrolera, en donde la emisión de contaminantes a la atmósfera es muy elevada. Entre los gases típicos emitidos por los escapes de automóviles y por algunas industrias se tiene a los siguientes: CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, SO, NO, NO<sub>2</sub>, HIDROCARBUROS, etc., algunos, además, son inflamables. La generación de estos gases en ambientes cerrados (como sucede en muchas industrias) pueden llegar a alcanzar niveles de concentración potencialmente explosivos o dañinos para la salud.

Esta situación no se presenta exclusivamente en la industria, o en lugares con una alta concentración de automóviles, sino que también es común en la vida cotidiana. Todas las viviendas urbanas utilizan algún tipo de combustible gaseoso, y en muchas de ellas las instalaciones de equipos no cumplen con los requisitos mínimos de seguridad, provocando un alto riesgo para la salud y seguridad de sus habitantes.

Un control más efectivo de las fuentes de emisión de estos gases, traería como consecuencia un mejoramiento de los procesos industriales, incluso los haría más eficientes y elevaría los niveles de seguridad en distintos aspectos de la vida cotidiana.

Por lo anterior, es necesario desarrollar dispositivos sensi-

bles a diversos gases a base de materiales con propiedades selectivas de detección, los cuales se conocen ya desde los años 50's, en que se observó por primera vez la adsorción de un gas sobre un material semiconductor y, además, se demostró la existencia de los estados superficiales<sup>[1]</sup>. Posteriormente, fué posible la detección de varios gases por medio de los cambios inducidos en la conductividad superficial de cristales<sup>[2]</sup> y películas delgadas<sup>[3]</sup>. Fué así como apareció el primer elemento sensible de gas<sup>[4]</sup> elaborado a base de óxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) sinterizado.

En la actualidad existen distintos métodos para detectar los gases. Los dispositivos elaborados mediante los principios basados en la físico-química de superficies se catalogan como *SENSORES QUÍMICOS DE ESTADO SÓLIDO*, siendo los principios físicos y químicos que intervienen en su operación los que se presentan en la tabla No. 1.

Distintos materiales y dispositivos cumplen con algunas de las características señaladas, pero aún no se tiene un material y un dispositivo que pueda cumplir con la mayor parte de las características de selectividad, sensibilidad, estabilidad a largo tiempo, rápida respuesta, bajo costo de operación, de elaboración y de mantenimiento que se requieren para un uso masivo.

Éstos han sido algunos de los obstáculos y a la vez, uno de los incentivos por los cuales se siguen buscando nuevos materiales y nuevos dispositivos capaces de resolver estos problemas. En la tabla No. 2 se resumen algunos de los materiales más importantes que se han investigado a la fecha.

Es de notarse que muchos de estos materiales y dispositivos presentan propiedades catalíticas, tal es el caso de los compuestos a base de óxidos metálicos semiconductores, pero también existen otras familias de materiales como son los semiconductores orgánicos.

En esta última área, se cuenta básicamente con dos tipos de materiales orgánicos: los cristales moleculares y los polímeros. El mecanismo fundamental que interviene en la interacción entre el gas y los semiconductores orgánicos no es bien conocido aún<sup>[5]</sup>, pero se han propuesto modelos que explican el fenómeno de una manera similar a los semiconductores de tipo óxido metálico, esto es, se



TABLA No. 1

LOS MÉTODOS ANALÍTICOS DE LOS SENSORES DE GAS DE ESTADO SÓLIDO	
MÉTODO	PRINCIPIO DE OPERACIÓN
1.-ADSORCIÓN DE GAS.	LA ADSORCIÓN DEL GAS (TAMBIÉN ACOMPARADO DE UNA REACCIÓN) CAUSA UN CAMBIO NOTABLE EN EL MATERIAL ADSORBENTE, POR EJEMPLO EL CAMBIO DE COLOR.
2.-CATALISIS.	LA REACCIÓN CATALITICA DEL GAS CON EL MATERIAL CAUSA UNA VARIACIÓN DE TEMPERATURA EN EL LECHO CATALITICO. ÉSTE CAMBIO ES DETECTADO POR UN MEDIDOR DE TEMPERATURA.
3.-CELDA ELECTROQUÍMICAS.	UNA CELDA SÓLIDA (BATERIA) CON UN ELECTRODO DE CONSUMO REACCIONA CON EL GAS DESARROLLANDO UNA CORRIENTE ELÉCTRICA.
4.-ELECTRODOS SELECTIVOS DE IONES.	SE ESTABLECE UN POTENCIAL DEBIDO A LA EXPOSICIÓN DEL GAS A UNA DETERMINADA SUPERFICIE EXPUESTA DEL ELECTRODO.
5.-MICROBALANZA.	UNA CUBIERTA ABSORBENTE SELECTIVA ES APLICADA A UNA MICROBALANZA (CRISTAL PÍEZOELECTRICO) EL CUAL MUESTRA ENTONCES UN CAMBIO DE PESO CUANDO SE EXPONE A UN GAS.
6.-FOTOFÍSICO.	UN FOTO-RECEPTOR SELECTIVO (DIODO FOTOSENSIBLE) MIDE LA ABSORCIÓN DE LA LUZ DEBIDA AL GAS.
7.-SEMICONDUCTORES.	UNA PROPIEDAD ELECTRONICA DEL DISPOSITIVO SEMICONDUCTOR CAMBIA CUANDO ÉSTE ES EXPUESTO A UN GAS, POR EJEMPLO LA RESISTIVIDAD O CONDUCTIVIDAD.

proponen estructuras que contienen grupos funcionales, los que generan a su vez una conductividad iónica. También existen las cadenas de enlaces dobles que producen una conductividad de tipo electrónico (mediante portadores de carga).

Los modelos propuestos para explicar las propiedades sensitivas de los semiconductores de tipo óxido metálico, tienen como base la teoría de estados superficiales<sup>[6]</sup>, pero también se han propuesto modelos que involucran algunas propiedades volumétricas de los semiconductores<sup>[7]</sup>.

El modelo de estados superficiales en los semiconductores sugiere que el oxígeno adsorbido sobre la superficie del semiconductor se pone en contacto con un agente reductor (R) ambiental, interactuando con éste y realizando una oxidación del agente, produ-

TABLA 2

MATERIALES OXIDO-METALICOS MAS USADOS COMO SENSORES DE GASES							
MATERIAL	CASES (*)	PREPARACION (**)	FORMA (***)	TEMP. DE OPERACION (C)	TIEMPO DE RESP. (SEG.)	CONCEN. MINIMA (PPM.)	REF.
ZnO	1,2,3,4 5,6,7,8 9	A,B,C, D,E,F, G,H.	I,II III IV	20-500	< 1	< 2	(12)
SnO <sub>2</sub>	1,2,4,5 10,11, 12	A,B,C, D,E,F, G,H.	I,II III IV	100-900	0.7 - 1200	< 1	(13)
TiO <sub>2</sub>	4	A	I,III	100-1200	0.01	-----	(14)
α-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2,13	A	I,III	30-360	40	20	(15)
γ-Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	9	A	I	420	10	2%	(16)
Bi <sub>2</sub> Mo <sub>3</sub> O <sub>12</sub>	5,14,15	A,B	I,II	330	< 60	200	(19)
Bi <sub>3</sub> FeMo <sub>2</sub> O <sub>12</sub>	1,2,14 15	A	I	340	0.38	< 1	(10)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ·ZrO	2	A	I	350	300	160	(17)
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4,8,9	A	III	300	< 60	1000	(18)
CeO <sub>2-x</sub>	2,3,4	A	III	650-1000	-----	9-75%	(19)
SrTiO <sub>3</sub>	2,3,4	A	III	400-600	0.5	5%	(20)
LaCoO <sub>3-x</sub>	2,4		III	100	< 30	0.6 ml.	(21)
WO <sub>3</sub>	2,4,5, 10,11	A	III	500	< 60	< 1	(22)
Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	4	C	II	200-500	0.020	-----	(23)
CoO	4	A	I,III	800-1000	0.3	10	(24)
NiO	4	A	I,III	-----	-----	-----	(25)
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	4	A	I	500-700	-----	10 Pa	(26)
ZrO <sub>2</sub>	4	A	I,III	-----	-----	-----	(27)
SrFeO <sub>3</sub>	4	A	I	-----	-----	-----	(28)
LaNiO <sub>3</sub>	4	A	I,III	-----	-----	-----	(29)
BaSnO <sub>3</sub>	4	A	I,III	700	-----	1000	(30)
CaSnO <sub>3</sub>	4	A	I,III	-----	-----	-----	(31)
SrSnO <sub>3</sub>	4	A	I,III	-----	-----	-----	(32)
Zn <sub>x</sub> GeO <sub>y</sub> N <sub>z</sub>	4,16,17	A	I	100-300	60	100	(33)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> *V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	11,12	A	I	-----	-----	-----	(34)
BaTiO <sub>3</sub> *BaSnO <sub>3</sub>	20,21	A	I	400	-----	10	(35)
BaTiO <sub>3</sub> *SrTiO <sub>3</sub>	4,18	A	I,III	550	< 10	100	(36)
MgCr <sub>2</sub> O <sub>4</sub> *TiO <sub>2</sub>	1,2,4, 17,18, 19	A	I,II	400-450	< 10	100	(37)

*GASES: 1-H <sub>2</sub>	2-CO	3-CO <sub>2</sub>	**PREPARACIÓN: A-SINTERIZADO Y Prensado
4-O <sub>2</sub>	5-CH <sub>4</sub>	6-CCl <sub>2</sub> F <sub>2</sub>	B-EVAPORACIÓN TÉRMICA AL VACÍO
7-C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	8-C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>		C-SPUTTERING D-DIPPING
9-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	10-SO <sub>2</sub>	11-NO	E-APCVD(a) F-RFSM(b)
12-NO <sub>2</sub>	13-PH <sub>3</sub>		G-CVD(c) H-UHV(d)
14-ALCOHOL			***FORMA: I-PASTILLA
15-CETONAS			II-PELÍCULA DELGADA
16-NH <sub>3</sub>	17-NH <sub>4</sub> OH		III-PELÍCULA GRUESA
18-H <sub>2</sub> O	19-H <sub>2</sub> S		----- DATOS NO PRESENTADOS EN LAS REFERENCIAS
20-C <sub>3</sub> H <sub>6</sub>	21-C <sub>2</sub> H <sub>2</sub>		

ciéndose luego una desorción, al momento en que un electrón de la banda de conducción del sólido es donado a la molécula gaseosa. Esto equivale a una oxidación catalítica del agente reductor. En cambio el modelo de oxidación/reducción ó conductividad volumétrica, sugiere que el material sensible, particularmente si éste es un catalizador, intercambia oxígeno de su red cristalina con los gases ambientales, produciéndose la oxidación o reducción del catalizador, según el sentido del intercambio.

En cualquier caso, en los modelos de interacción de los óxidos semiconductores con el ambiente, se involucra principalmente, fenómenos de tipo superficial. En base a estas observaciones se ha puesto una mayor atención a las películas delgadas. Es decir, si el material presenta propiedades superficiales importantes, entonces una proporción relativa entre el volumen y la superficie, donde el volumen sea mayor que la superficie, no es conveniente, por lo cual los materiales dispuestos en forma de películas delgadas son los que satisfacen en mayor medida la propiedad requerida.

Este razonamiento también es utilizado en el caso de los catalizadores, ya que el intercambio del oxígeno reticular del material con el ambiente gaseoso, sólo se realiza a través de las primeras capas atómicas (la quimisorción involucra solamente a las valencias superficiales libres) siendo ésta una propiedad netamente de tipo superficial<sup>(8)</sup>.

Aprovechar estas propiedades superficiales en los semiconductores y óxidos metálicos, implica un análisis cuidadoso del mecanismo de operación para cada uno de ellos. En la tabla No. 2 se

presentan las propiedades que permiten seleccionar un material adecuado, a fin de mejorar sus propiedades o incluso desarrollar alguno nuevo.

Los modelos presentados, indican que un material que posea la propiedad de oxidación/reducción en forma reversible puede ser más ventajoso, que un material donde predominen los efectos debidos a los estados superficiales. En particular, esta posibilidad la poseen los sistemas catalíticos  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_2\text{FeMo}_2\text{O}_{12}$ . Estos sistemas se han aplicado experimentalmente en la detección de gases y vapores de alcoholes<sup>[9,10]</sup>, mostrando un buen desempeño bajo estos principios, y también mostrando algunas deficiencias.

En la industria petrolera y, principalmente en la petroquímica, los sistemas a base de molibdato de bismuto son utilizados para la oxidación selectiva y la amoxidación del propileno<sup>[11]</sup>; partiendo de una mezcla de aire, amoníaco y propileno, se produce el acrilonitrilo en presencia de esos catalizadores, el cual es muy utilizado en la elaboración de fibras y plásticos.

Se ha comprobado experimentalmente que estos catalizadores intercambian oxígeno de su red con el ambiente gaseoso<sup>[11]</sup>, lo cual los hace muy atractivos para la aplicación del principio de oxidación/reducción en la detección de distintos gases. Por lo que, un mejoramiento en las propiedades superficiales de estos catalizadores que sea interesante en la detección de gases nocivos, puede influir en sus propiedades catalíticas. A su vez, esto repercutiría en la aplicación catalítica directa de la obtención del acrilonitrilo. Lograr este objetivo implica realizar un estudio fundamental del sistema, partiendo de los trabajos ya realizados a la fecha.

Las películas delgadas tienen una amplia aplicación en la micro-electrónica<sup>[5]</sup>, por lo que el desarrollo de los dispositivos sensibles a gases, utilizando materiales catalíticos y la tecnología de películas delgadas, abre un nuevo campo de aplicaciones potenciales de los sistemas catalíticos en campos ajenos a los usos tradicionales en la industria petrolera.

Las propiedades y ventajas que presentan las películas delgadas, involucran también el desarrollo de otras técnicas de preparación, algunas de las cuales se mencionan en la tabla 2. Estas téc-

nicas no son necesariamente las más comunes, ya que existen otras, como es el caso de la técnica de rocío pirolítico, sol-gel (utilizada principalmente para elaborar cerámicas porosas), crecimiento por epitaxia, etc.

La elaboración de los sistemas catalíticos empleando tecnologías propias de fabricación de películas delgadas, conlleva varios riesgos que se deben de tomar en cuenta. Los métodos conocidos de elaboración de películas delgadas, son generalmente aplicados para la obtención de películas monocristalinas de materiales de alta pureza, pero en cambio los sistemas catalíticos a base de óxidos metálicos preparados con estas técnicas, no son muy fáciles de obtener. Algunos de estos sistemas (por ejemplo;  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$ ) se han logrado obtener con algunas de ellas, pero la mayor parte utilizan la técnica de sinterizado de polvos, con lo cual se obtienen materiales cerámicos porosos pero no así las películas deseadas. Aunque en la aplicación de los dispositivos sensibles a los gases es conveniente tener una mayor superficie (en el caso de utilizar los principios de estados superficiales y de óxido - reducción), las cerámicas porosas presentan serias deficiencias en el proceso de reversibilidad de la adsorción del gas y en su constitución física, ya que el volumen masivo es mayor. En este aspecto, dado el mayor volumen de la cerámica y su degradación paulatina, los costos económicos del dispositivo se incrementan, sin tomar en cuenta el tipo de material del cual fué elaborado (la fabricación de algunos materiales es extremadamente costosa).

Por otra parte, las películas delgadas policristalinas necesitan de muy poco material, además de contar con porosidad, con lo cual, al compararlas con las películas monocristalinas se concluye que en una película policristalina, se tiene la posibilidad de contar con un mayor número de efectos superficiales, siendo esto lo que se desea. Estas ventajas de las películas delgadas policristalinas favorecen sus aplicaciones para la detección de gases. Ésta es una de las razones que permiten seleccionar el método de obtención de materiales catalíticos empleando la tecnología de fabricación de películas delgadas policristalinas.

Desde el punto de vista económico, algunas técnicas son más viables de utilizar en la producción masiva de películas, debido

principalmente a sus bajos costos de operación y mantenimiento de los equipos utilizados. En contraste, hay técnicas que requieren de equipos muy sofisticados para producir películas de una excelente calidad, pero el costo asociado es muy alto (como en el caso de las técnicas de C.V.D., R.F.S.M., M.B.E., etc). La selección de alguna de estas técnicas dependerá exclusivamente de la cantidad y calidad de películas que se desee obtener.

Las técnicas de fabricación mencionadas están mejorándose continuamente, pero también surgen nuevos métodos que cumplen con todos los requerimientos mencionados. Las películas que se elaboran utilizando alguno de estos métodos, y los materiales presentados en la tabla 2, han demostrado poseer una estructura cristalina (de terminada por la técnica de rayos X), lo cual indica que los materiales amorfos (tales como el silicio amorfo hidrógenado a:Si-H), no son muy utilizados para estos dispositivos. Su uso en ellos está limitado a formar parte de la estructura de transistores de efecto de campo (F.E.T.'s), en donde la compuerta de éste es elaborado con paladio.

La determinación de la estructura cristalina que tienen estos materiales resulta muy importante, debido principalmente a que los efectos superficiales (y volumétricos, como la conductividad) dependen de la estructura que forman los átomos de las capas superficiales, esto es, existen ciertos tipos de estructuras cristalográficas que favorecen una mayor o menor conductividad superficial y volumétrica. La dependencia de estos efectos con la estructura, es sólo uno de los diferentes parámetros que intervienen en la interacción sólido-gas. Aquí, la difracción de rayos X, es una técnica para analizar la estructura de los sólidos catalíticos y se complementa con varias de las múltiples técnicas desarrolladas para analizar los efectos de superficie en ellos. Las técnicas que se han desarrollado para estos fines son muy variadas, algunas de ellas son: la Espectroscopia AUGER (A.E.S.), Microscopia electrónica de barrido y transmisión (S.T.E.M.), microscopia de barrido de tunelaje (S.T.M.), espectroscopia de fotoemisión ultravioleta (U.P.S.), Espectroscopia de pérdida de energía electrónica (E.E.L.S.), etc.

La información generada por estas técnicas es muy amplia, y por lo mismo, genera distintas posibilidades de análisis e inter-

pretación. Como ejemplo se tiene a la microscopía electrónica de barrido y transmisión, donde a partir de la interacción radiación-materia, es posible detectar varios tipos de señales, tales como rayos X característicos, electrones Auger, electrones retrodispersados y varios más. Un análisis específico de cada una de estas señales generadas, muestran características especiales del material en estudio, por ejemplo: con los rayos X característicos, se obtienen las concentraciones de los elementos químicos presentes en microáreas del material, así como también en la superficie. Con la microscopía de transmisión, se pueden conocer las fases presentes en cada uno de los granos que forman al material.

Dadas las posibilidades de contar con una o varias de estas técnicas, muchas de ellas son aplicadas en el estudio de las películas delgadas. De igual manera que para los materiales, el estudio de películas delgadas mediante algunas de las técnicas de superficie mencionadas, puede influir en la modificación o desarrollo de alguna nueva. Los estudios realizados para los sistemas catalíticos  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  han utilizado varias de las técnicas mencionadas.

La exposición anterior tiene como objetivo mostrar hasta donde es posible, el avance alcanzado en el campo de los dispositivos sensibles a gases, las teorías para explicar los fenómenos superficiales de ellos y las técnicas experimentales de caracterización de superficies. De igual manera, esto sirve de base para presentar los objetivos de este trabajo y las razones por las cuales, se selecciona un sistema catalítico muy utilizado en la industria petrolera, incluyendo las técnicas de caracterización superficial con que se cuentan.

Como se mencionó, el sistema  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  es muy utilizado en la industria petrolera en la oxidación selectiva de olefinas, por lo que, dada su importancia en este campo y los estudios realizados como posibles dispositivos sensibles a gases (referencias 9 y 10), fueron seleccionados para realizar un estudio sistemático que compruebe su efecto de sensibilidad. La elaboración de estos sistemas catalíticos con tecnología de películas delgadas, es otra de las razones que impulsan el desarrollo de este trabajo.

Para este estudio, se aplicarán las técnicas de difracción de

rayos X, tanto al catalizador como a las películas elaboradas con éste. Además, se utilizarán otras técnicas conocidas, tales como la microscopía electrónica de barrido-transmisión y espectroscopia ultravioleta. El estudio se complementará con la caracterización de las propiedades de transporte de las películas, las cuales fueron medidas en función de la temperatura y de la concentración de gases reductores u oxidantes en ambientes controlados.

Como se mencionó anteriormente, la técnica de rayos X será utilizada para determinar la estructura cristalina del catalizador y de las películas, la microscopía electrónica de barrido por transmisión (S.T.E.M.) para detectar fases presentes en las películas, análisis de la textura superficial de ellas y concentraciones químicas presentes (mediante E.D.S.), obteniendo además su homogeneidad. La espectroscopia ultravioleta, servirá para determinar aproximadamente el valor del ancho de banda del catalizador elaborado como película delgada. La caracterización de las propiedades de transporte, da el comportamiento de la conductividad de las películas en función del incremento de la temperatura, del incremento de la concentración de los gases y el tiempo de respuesta a ellos.

Con estas técnicas e implementando un experimento, se desea conocer algunos aspectos de la interacción sólido-gas en las películas elaboradas con los sistemas catalíticos en estudio. La relación del área superficial y las propiedades de transporte en las películas es otro de los puntos que se quieren conocer, lo mismo que la relación que guardan las propiedades de superficie y las de transporte, con el tipo de estructura cristalina de las películas y la concentración de elementos químicos presentes en ella.

Se quiere además, relacionar el ancho de banda de las películas con las propiedades electrónicas dependientes de la temperatura y de la concentración de gases en el ambiente. La morfología y textura de la superficie de las películas, también influyen en el comportamiento electrónico de éstas, por lo que es posible averiguar qué influencia tienen en la interacción sólido-gas, particularmente con los hidrocarburos y otros gases, por ejemplo:  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{NO}_2$ , ETC.



## CAPÍTULO II.

### FUNDAMENTOS TEÓRICOS.

## FUNDAMENTOS.

### a).-Propiedades superficiales y de volumen.

La propiedad física fundamental de sensibilidad a los gases que se mide en un dispositivo a base de óxidos metálicos semiconductores, es la conductividad eléctrica superficial. Este parámetro cambia cuando el dispositivo se encuentra en determinados ambientes gaseosos.

Además, el dispositivo presenta características propias de un semiconductor, principalmente la de conductividad volumétrica, la cual tiene sus fundamentos en la teoría de bandas de energía desarrollada para estos<sup>[38]</sup>. De acuerdo a la teoría, hay una brecha de energía entre el nivel más alto de la banda de valencia y el más bajo en la banda de conducción. Los semiconductores tipo-n ó tipo-p tienen niveles energéticos localizados dentro de la brecha<sup>[38]</sup>.

Desarrollando la teoría correspondiente a las energías permitidas en la superficie de un semiconductor, se obtienen otros niveles energéticos localizados en la brecha<sup>[39]</sup>, conocidos como estados superficiales. Estos niveles energéticos son generados por enlaces no saturados de los átomos superficiales del material semiconductor y tienen las mismas características que las impurezas ó estados donadores (n) y aceptores (p) en un semiconductor dopado. El enlace no saturado se considera como una perturbación en la continuidad de la red cristalina del volumen del material, cuando ésta es tomada en la superficie<sup>[40]</sup>. Esta perturbación provoca la formación de los enlaces atómicos superficiales, con la consecuente creación de capas de vaciamiento de carga espacial en la interfase sólido - gas. Esta capa de carga espacial se localiza en la superficie del semiconductor y en sus capas atómicas más externas, generando dipolos eléctricos.

De esta manera los enlaces no saturados pueden llegar a interactuar fuertemente (como en el caso de la quimisorción) con las moléculas ambientales, produciendo algunos efectos interesantes en sus propiedades superficiales y volumétricas. Estos efectos se manifiestan mediante la modificación de las capas de vaciamiento de

carga espacial, en el caso en que los átomos y moléculas ambientales entran en contacto con la superficie semiconductor.

El mecanismo que se propone para esta interacción se basa en la adsorción de los átomos o moléculas mediante los estados superficiales<sup>[6]</sup>. Los estados superficiales producen una curvatura de las bandas de valencia y conducción cerca de la superficie, en sentido positivo (hacia arriba) o negativo (hacia abajo) dependiendo del tipo de semiconductor con que se cuenta y de la localización de los estados. Si el estado superficial atrapa un electrón, éste actúa como un estado aceptor y entonces las bandas sufren un movimiento hacia arriba y aumenta la barrera de potencial (ver la figura 1). En el caso inverso, si actúa como un donador, puede perder electrones, lo que provoca que las bandas se muevan en sentido contrario al caso anterior y la barrera de potencial disminuya<sup>[40]</sup>. Desde el punto de vista químico se podría decir que la adsorción ocurre porque los átomos o iones en la superficie del semiconductor no pueden satisfacer totalmente sus requerimientos de valencia y coordinación. Por lo tanto se tiene siempre una fuerza neta que actúa hacia adentro del sólido, esto es, las especies son adsorbidas desde la fase gaseosa, para reducir la energía superficial del sólido.

Si la atracción es débil, el gas es adsorbido mediante fuerzas de tipo *VAN DER WAALS*, lo que se conoce como fisisorción, en donde además no se forman enlaces químicos y sólo hay un pequeño efecto sobre los estados electrónicos del sólido. Pero si la energía superficial es grande debido a los orbitales de valencia no saturados ó iones superficiales con capas de coordinación incompletas, el gas puede llegar a ser adsorbido a través de un intercambio de electrones con la superficie, esto es, se forman enlaces químicos. Ésto se conoce como quimisorción<sup>[8]</sup>.

Este es uno de los mecanismos de operación del óxido semiconductor. En esta situación se pueden diferenciar dos casos, cuando se trata de un gas de tipo reductor, al adsorberse en la superficie inyecta uno o dos electrones al interior del semiconductor; si es un agente oxidante extrae uno o dos electrones del semiconductor. En ambos casos, si el semiconductor tiene una alta proporción de superficie a volumen y si su densidad volumétrica de portadores

de carga es baja, los portadores inyectados o extraídos cambian sustancialmente el número efectivo de éstos en el material.

La proposición de estos mecanismos de interacción, tienen como base las distintas observaciones experimentales realizadas en diferentes óxidos semiconductores (ver la tabla 2 del cap. 1), e incluso se ha demostrado que en algunos materiales (como el ZnO y el SnO<sub>2</sub>) el papel que juega el oxígeno adsorbido superficialmente es importante.

El oxígeno, el cual es un gas electronegativo, en varios de estos óxidos semiconductores causa una curvatura de las bandas hacia arriba. Si el oxígeno es adsorbido sobre un semiconductor tipo -n, la capa de vaciamiento se incrementa y la conductancia superficial disminuye. En el caso contrario, el oxígeno adsorbido sobre un material tipo-p, provoca que la superficie sea más negativa, incrementando la concentración de huecos en la superficie, produciendo una capa de vaciamiento y entonces incrementando la conductividad superficial.

Hay que señalar que este modelo no es aplicable directamente a un semiconductor tipo-n o tipo-p, en presencia de un gas distinto al oxígeno, ya que éste se encuentra adsorbido en el material y la adsorción del gas extraño se lleva a cabo mediante una reacción con el estado superficial asociado a un oxígeno pre-adsorbido. En este caso, un agente reductor R actúa sobre el oxígeno adsorbido llegando a ser oxidado (porque el nivel energético del enlace R - O<sup>-</sup>, está abajo de la energía más baja de la banda de conducción). Esto es una oxidación catalítica del agente reductor. En aire, un estado estable se obtendrá con una oxidación catalítica que guíe a una conductancia de estado estable dependiente de la presión parcial de R<sub>(g)</sub>.

Varios de los óxidos semiconductores que se elaboran a partir de polvos sinterizados se comportan, en forma aproximada, como algunos modelos predicen, con excepción de algunos factores particulares.

Un material sinterizado está formado por granos cristalinos interconectados entre sí, siendo el tamaño del grano variable. En este caso, los granos presentan mayor conductividad superficial que conductividad volumétrica, esto es, la resistencia eléctrica

del material está dominada por la resistencia intergranular (debida a efectos superficiales), por lo que la resistencia volumétrica es alta.

De esto se desprende que la resistencia eléctrica que presenta un material sinterizado se debe a la dificultad que encuentran los electrones para moverse entre granos (conductividad intergranular). Este flujo electrónico depende del área de contacto intergranular  $A$  (ver la figura 2a y 2b), y además, dada la capa superficial intrínseca de todos los granos, éstos generan una barrera de potencial que puede ser de alguno de tres tipos: Neck abierto, Neck cerrado y barrera *SCHOTTKY*.

Cada una de estas barreras de potencial, es creada por el contacto de por lo menos dos granos (generalmente sinterizados), unidos solamente por las primeras capas atómicas superficiales. Si la profundidad de unión de las primeras capas atómicas es del orden de  $10^{-14}$  cm. se tiene un neck abierto, si la profundidad es menor se tiene un neck cerrado, y si no hay traslape y sólo se tiene una ligera separación entre ellos (del orden de distancias interatómicas), se tiene una barrera Schottky.

En esta situación, la conductancia  $G$  de un cuerpo sinterizado de material tipo- $n$ , a una temperatura  $T$  puede ser descrita por la ecuación:

$$G = G_0 \exp. \left( - \frac{eV_s}{k T} \right) \quad (1)$$

donde  $eV_s$  es la barrera de energía entre los granos y  $G_0$  representa la conductancia volumétrica intragranular<sup>[41]</sup>.

La adsorción de las especies gaseosas distintas del oxígeno se realiza de forma similar a éste, con la diferencia de que en este caso, la adsorción de las especies gaseosas aumenta o disminuye la altura de la barrera de potencial intergranular, generando con esto, el aumento o disminución de la conductividad.

Los modelos mostrados, representan las posibilidades de interacción de la superficie con el gas ambiental, ya sea tomando una película delgada o un material de tipo cerámico elaborado con polvos sinterizados.

Las propiedades volumétricas de los dispositivos sensibles a

los gases son, de igual manera que sus propiedades superficiales, otro de los mecanismos de detección.

En muchos óxidos semiconductores, los electrones o los huecos son los que generan la conductividad, debido generalmente a la no-estequiometría del material<sup>[6]</sup>. Si se afecta esta estequiometría por medio de un cambio de ambiente gaseoso, se puede afectar también la conductividad. Si el material es estequiométrico (suponiendo que no hay otra impureza presente) la resistencia puede llegar a ser extremadamente grande, y esto es debido a que muchos de estos materiales no son semiconductores intrínsecos, y por lo tanto a temperatura ambiente tienen una densidad extremadamente baja de portadores de carga.

Se ha demostrado que los catalizadores más eficientes para la oxidación de moléculas orgánicas, intercambian oxígeno de la red con estas moléculas, es decir, en presencia de un agente reductor, el sólido "dona" oxígeno (se reduce), y en la presencia de oxígeno en el ambiente, el material se reoxida. En base a estas propiedades, se pueden utilizar muchos de estos catalizadores como dispositivos para detectar distintos gases.

El intercambio de oxígeno reticular, tiene como fundamento teórico, la existencia de sitios activos y el control de la fuerza del enlace metal-oxígeno del catalizador. Con este intercambio, la incorporación de agentes reductores en la red trae como consecuencia una variación en la densidad de estados energéticos que intervienen en la conducción. La variación es observada en el aumento o disminución de portadores de carga del catalizador, y por tanto en su conductividad<sup>[11]</sup>.

Por otra parte, los mecanismos que se han propuesto para mejorar la selectividad y sensibilidad de los dispositivos tienen como fundamento, el control de los efectos superficiales mediante la utilización de películas delgadas y el dopado de éstas con metales catalíticos. En un caso, la sensibilidad se define como:

$$\frac{\Delta G}{G} = \frac{\Delta n}{n} \quad (2)$$

en esta situación, la sensibilidad es dependiente de la barrera de

potencial  $eV_s$  mostrada en la ecuación 1. La selectividad es mejorada al incorporar en las películas o cuerpos sinterizados, metales con una actividad catalítica conocida, tales como el paladio y el platino. En este caso es necesario que los metales sean finamente dispersados en el cuerpo sinterizado o que formen parte de la película en una proporción determinada (p.p.m.).

La mayor parte de estos materiales (de tipo catalizador), que también son óxidos semiconductores, tienen una estructura cristalina con distintos tipos de enlaces. Esta, también influye considerablemente en la posibilidad de intercambiar oxígeno reticular, ya que hay estructuras cristalográficas que la favorecen más.

Experimentalmente, las técnicas de caracterización estructural y de superficies, ayudan a dar bases más firmes para relacionar los modelos que se proponen y los resultados que arrojan estos dispositivos. Los fundamentos teóricos de algunas de ellas se presentan a continuación.

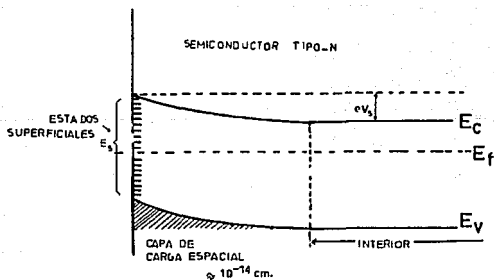


FIG. No. 1.-Esquema de bandas, mostrando la curvatura producida por los estados superficiales.

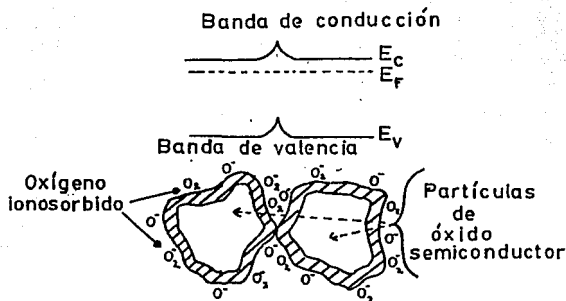


FIG. 2a.-Esquema que representa el contacto entre dos partículas de óxidos semiconductores, y donde la carga superficial negativa debida a especies de oxígeno ionosorbido genera una capa de acumulación y una barrera Schottky de energía potencial se dibuja en el esquema de bandas de conducción.

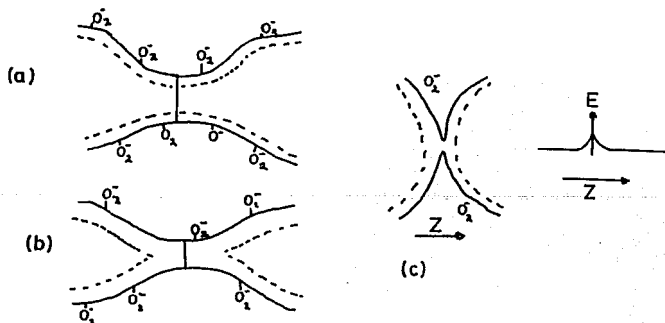


FIG. 2b.-Tres modelos para la conductancia limitada por constricciones intergranulares. (a) Neck abierto, (b) Neck cerrada y (c) barrera Schottky.



## b).-DIFRACCIÓN DE RAYOS X.

Para determinar la estructura atómica de los sólidos se utilizan los métodos de difracción de rayos X, electrones o neutrones. Este fenómeno de difracción es producido por la interferencia de las ondas dispersadas por un arreglo periódico de átomos. En el caso de rayos X que inciden sobre un cristal, cada electrón actúa como fuente de una onda dispersada<sup>[42]</sup>.

La relación que describe el fenómeno de la difracción de rayos X por un material y que da información acerca de sus estructura, está dada por la ley de BRAGG, la cual es deducida partiendo de que un material cristalino está formado por un arreglo periódico tridimensional de átomos. Esta disposición ordenada, genera planos formados por varios de estos átomos, los cuales están separados por una distancia  $d$ . Tomando el esquema de un haz de rayos X incidiendo sobre la disposición atómica ordenada y el haz reflejado por ellos, como se muestra en la figura 3, se llega a la conocida ecuación de la ley de BRAGG:

$$n \lambda = 2 d \sin \theta \quad (3)$$

en donde  $n$  es conocido como el orden de reflexión correspondiente.

Para deducir la relación anterior, se hace la suposición de que el sistema de planos cristalinos, reflejan especularmente los rayos X, siempre y cuando cumplan la condición para la interferencia constructiva entre las reflexiones de planos atómicos sucesivos. Sin embargo, la dispersión real de los rayos X, producidos por diferentes átomos individuales, se pueden recombinar de varias maneras. Las expresiones que describen esta situación, fueron desarrolladas por LAUE, y se demuestra que son equivalentes a la ley de BRAGG.

Otras relaciones importantes que intervienen en el análisis y determinación estructural de los materiales, se obtienen a partir de la posición de los máximos de interferencia producidos por la dispersión de la radiación en cada punto de la red asociado a un átomo o conjunto de ellos. La radiación dispersada por un solo átomo se conoce como factor de forma, y la producida por un conjunto de átomos se conoce como factor de estructura (F).

Las expresiones encontradas para ellas son:

$$I_{hkl} = j \frac{1 + \cos^2 2\theta}{2} \frac{1}{\sin^2 \theta} F^2 \lambda(\theta) \quad (4)$$

donde  $j = 1$  y :

$$F = \sum_N f_N e^{-M_N} e^{2\pi i (hx_N + ky_N + lz_N)} \quad (5)$$

Estas relaciones permiten diferenciar el efecto del arreglo cristalino sobre la intensidad de la radiación reflejada. Cuando contamos con celdas unitarias que tienen la misma distribución geométrica en forma y tamaño, pero con distinto número de átomos por celda, la posición de las intensidades reflejadas serán similares para las que contienen pocos átomos y para las celdas con un mayor número. Esta situación es diferenciada solamente mediante la escala de intensidad tomada para cada una de ellas.

La diferencia que hemos indicado en las intensidades reflejadas, se debe principalmente a los distintos poderes de dispersión de los átomos, que componen la celda unitaria del material estudiado, cuyos núcleos tienen distintas cargas atómicas  $Z$ .

La teoría presentada es válida generalmente para materiales monocristalinos, pero con varias modificaciones es posible aplicarla para muestras de tipo policristalino. El desarrollo de la teoría y práctica de la difracción en materiales policristalinos se debe a *DEBYE* y *SCHERRER*. En el método de polvos desarrollado por ellos, se utiliza una muestra en polvo o barras comprimidas de los mismos. El análisis teórico se fundamenta en la interferencia de los rayos X descritos por medio de la red recíproca y la esfera de *EWALD*. Los conjuntos policristalinos están formados por aglomeraciones de pequeños cristallitos orientados en forma desordenada. Por esta razón, en el espacio recíproco, el conjunto policristalino se representa como un conjunto de esferas concéntricas con radios iguales a los valores recíprocos de las distancia entre los planos.

La figura 4 muestra esta construcción y además, desarrollando

la geometría presente se llega a la misma expresión conocida para la ley de BRAGG. La construcción y método desarrollado se conoce como el método de polvos o método de DEBYE-SCHERRER. Este método es utilizado frecuentemente debido a su facilidad en la elaboración de las muestras y, principalmente, porque los materiales mono cristalinos son difíciles de obtener, lo que no ocurre con los materiales policristalinos<sup>[43]</sup>.

### c).-MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE TRANSMISIÓN.

Las interacciones producidas por un haz electrónico que incide sobre la materia, genera un conjunto de señales que son el fundamento del microscopio electrónico. En las interacciones con materiales sólidos, hay efectos dispersivos tanto en la superficie como dentro del material en donde la dispersión puede ser de tipo elástica o inelástica. En la dispersión elástica se tiene una interacción de los electrones del haz con los campos de potencial efectivo de los núcleos atómicos que forman el material.

La dispersión inelástica es causada por dos mecanismos; interacción inelástica con los núcleos atómicos e interacción inelástica con los electrones del material.

La propiedad que tienen las partículas cargadas que se mueven a una velocidad  $\vec{v}$  en un campo electromagnético, de ser desviadas de sus trayectorias por una fuerza del tipo de Lorentz:

$$\vec{F} = e \vec{E} + \frac{e}{c} \vec{v} \times \vec{B} \quad (6)$$

permite diseñar las lentes de tipo electromagnéticas y electrostáticas capaces de dirigir (desviar) y concentrar estos haces de partículas cargadas.

Debido a estas propiedades, se aplica la analogía de HAMILTON entre la óptica geométrica y la mecánica clásica del movimiento de electrones, confirmando que las trayectorias de los electrones en campos electromagnéticos son idénticos a los caminos ópticos asociados a la luz.

Con estos resultados, se ha diseñado el microscopio electrónico, el cual cuenta básicamente de una fuente de electrones, un

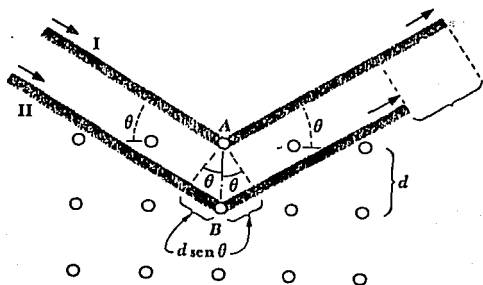


FIG. 3.-Configuración utilizada para deducir la ley de BRAGG en la difracción de rayos X.

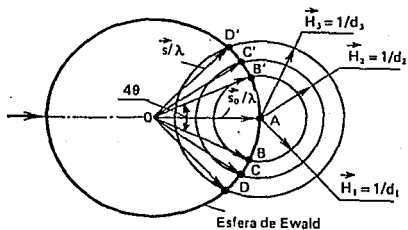


FIG. 4.-Configuración utilizada para deducir la ley de BRAGG en el método de polvos.

sistema de lentes y una pantalla visual. La fuente de electrones debe formar el haz, y éste debe ser monocromático, muy energético, intenso y de sección transversal muy pequeña, siendo el Wolframio o tungsteno (W) uno de los metales que cumplen estas propiedades. El sistema de lentes para formación de imágenes se muestra en la figura 6, y de igual manera, en la figura 5 se muestran los distintos efectos que se producen en la interacción haz electrónico - materia.

Los electrones transmitidos y difractados que se muestran en la figura 5, los cuales atraviesan al material, llevan información sobre la estructura interna del mismo. Por esto, la formación de la imagen y los patrones de difracción que se forman a partir de estos electrones, se le conoce como microscopía electrónica de transmisión (M.E.T.).

Dado que la formación de imágenes en el M.E.T. utiliza los electrones transmitidos y difractados; cuando este haz incide paralelamente al eje óptico sobre la muestra, el haz transmitido (electrones que no se difractaron) así como los haces difractados se reunirán en distintos puntos en el plano focal, atrás de la lente, formándose un patrón de difracción. Más adelante se reunirán todos los haces que provienen de un punto creándose una imagen real.

Una pantalla fluorescente (ó placa fotográfica) se coloca en el plano-imagen de la lente proyectora, de manera que al existir diferencias en el número de electrones que llegan a cada punto, se registran las diferencias correspondientes a la luz emitida por la pantalla. Las variaciones en la amplificación normalmente se llevan a cabo cambiando la corriente de la lente objetiva y proyectora.

Cuando los electrones pasan por la lente objetiva, un diafragma en el plano focal del objetivo permite pasar a uno de los haces ahí enfocados. Si se deja sólo el haz transmitido, se dice que se realiza microscopía de campo claro y, si es uno de los difractados el que formará la imagen, se denomina campo oscuro.

Si la lente intermedia se enfoca, no en el plano de la primera imagen intermedia, sino en el plano focal del objetivo, entonces se obtiene una imagen del patrón de difracción que se forma en ese lugar. El área que da origen al patrón de difracción es la mis

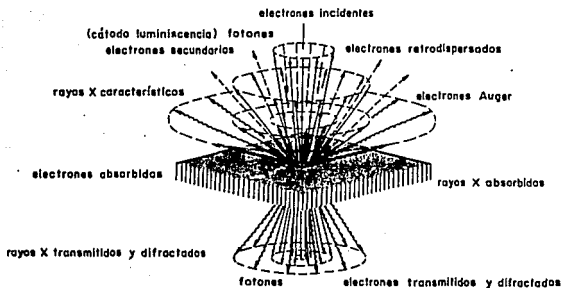


FIG. 5.-Interacciones producidas por un haz electrónico que incide sobre un sólido.

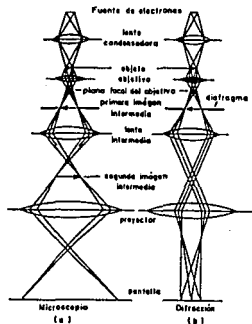


FIG. 6.-Sistema óptico de lentes para la formación de imágenes en el microscopio electrónico de transmisión, (a) imagen, (b) difracción.

ma de la que se observa en el modo de imagen. Este modo de operación es conocido como difracción de área selecta<sup>[44]</sup>.

Como en todo sistema óptico, el microscopio electrónico también puede tener varios tipos de aberraciones: las de coma, curvatura del campo, distorsión, astigmatismo, aberración esférica, aberración cromática, etc., las cuales pueden ser minimizadas satisfactoriamente. Finalmente hay que señalar que todos estos fenómenos de interacción que ocurren en el microscopio electrónico también son posibles de explicar en base a dos teorías desarrolladas, que son conocidas como teoría cinemática y la teoría dinámica de la difracción electrónica.

#### d).-MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO.

La microsonda electrónica y el microscopio de barrido son dos instrumentos poderosos que permiten la caracterización de materiales heterogéneos y de superficies a una escala local. En ambos instrumentos, el área examinada es irradiada con un haz electrónico finamente enfocado, el cual puede ser estático o puede moverse barriendo la superficie de la muestra. Los tipos de señales que se producen cuando el haz electrónico enfocado incide sobre la superficie de la muestra, incluye a los electrones secundarios, retrodispersados, rayos X característicos, electrones Auger y fotones de diferentes energías. Estos son obtenidos de volúmenes específicos de emisión dentro de la muestra y pueden ser utilizados para medir diferentes características de los materiales, tales como la composición, topografía superficial, cristalografía, etc.

Volviendo a considerar la interacción inelástica, la cual genera distintas señales (ver figura 5 del inciso anterior), además de los electrones retrodispersados, se tiene que al ocurrir con el núcleo de los átomos, hay pérdida de energía de los electrones del haz en el campo de Coulomb del núcleo, produciéndose la emisión de radiación blanca, o de rayos X continua. Si la interacción ocurre con los electrones de enlace externos de los átomos y el haz electrónico, habrá pérdida de energía en los electrones del haz y entonces los electrones de los átomos serán expulsados, dando origen a electrones secundarios. Si éstos electrones secundarios son pro-

ducidos cerca de la superficie y su energía es mayor que la energía superficial, éstos tienen una alta probabilidad de poder escapar de la superficie.

Un esquema de la profundidad a la que penetra el haz electrónico y la dispersión producida dentro del material, así como los efectos producidos en el material se muestran en la figura 5.

Tomando la figura 8(a), la formación de la imagen de barrido en un microscopio electrónico se da de la siguiente manera:

El haz electrónico viaja en la dirección del eje óptico en el sentido del cañón a las dos primeras lentes condensadoras, pasando a través de ellas y desamplificando el haz. Cuando el haz encuentra el primer conjunto de bobinas de barrido, es deflectado desde el eje óptico. El segundo conjunto de bobinas de barrido actúa sobre este haz deflectado produciendo una segunda deflexión, provocando que el haz cruce el eje óptico. Las bobinas se encuentran en los orificios finales de las lentes y al atravesarlas, el haz es desamplificado.

El efecto de la doble deflexión de barrido causa que el haz viaje lateralmente como una función del tiempo en un plano abajo de las bobinas y perpendicular al eje óptico. El punto importante es que el movimiento del haz es de resolución temporal. Los rayos en la fig. 8(a), son generados secuencialmente, existiendo sólo un rayo a través de las bobinas de barrido en un punto a un tiempo.

Todos los rayos pasan a través del mismo punto sobre el eje óptico después de la segunda deflexión. En este punto es colocado una apertura que define la divergencia del haz ( $\alpha$ ).

Si ponemos una muestra plana en el nivel indicado de la figura 8(b), los rayos golpean a la muestra en una serie de puntos discretos. Un tubo de rayos catódicos (C.R.T.) es barrido sincrónicamente con la muestra. Las bobinas de barrido electromagnético y el C.R.T. son controlados por el mismo generador de barridos, de tal manera que para cada posición del haz sobre la muestra se tiene una posición única sobre el C.R.T.. Una correspondencia uno a uno es establecida entre cada punto de la muestra y cada punto del C.R.T. por lo que, si se hace un barrido cuadrado sobre la muestra, también se hará un barrido cuadrado sobre el C.R.T.. En todo caso, el sistema de barrido puede usarse para formar la imagen en distin



tos modos de operación, como son:

- Emisivo
- Reflectivo
- Absortivo
- Transmisivo
- Rayos X
- Catodoluminiscencia

seleccionando el detector apropiado en cada modo<sub>(45)</sub>.

**e).-ESPECTRÓMETRO DE ENERGÍA DISPERSIVA DE RAYOS X (E.D.S.).**

Los dos sistemas de formación de imágenes están constituidos por el sistema de barrido y de transmisión, los cuales pueden incorporarse en un mismo instrumento, en donde la nueva configuración consta de transmisión, barrido y barrido por transmisión (S.T.E.M.), es decir, tres sistemas de formación de imágenes.

En esta modalidad, el instrumento puede aceptar la instalación de diferentes tipos de detectores de radiación, dando origen al microscopio electrónico analítico. Los diferentes detectores para cada tipo de señal, corresponden a las interacciones entre radiación y materia. Una de las señales más importantes es la de rayos X característicos. Esta señal se genera por la interacción inelástica del haz con las capas internas de los átomos del material, donde además también se produce una señal de rayos X continua, que es generada por la interacción electrónica con el núcleo atómico.

Esta señal característica de rayos X da la información acerca de la composición química del material observado en el sistema de S.T.E.M., por lo que es necesario instalar detectores especiales de estado sólido (Si/Li). El detector utilizado para este fin, consiste de un cristal de Silicio dopado con litio dispersado, que se encuentra enfriado en una cámara al vacío con una ventana delgada de berilio. La señal de rayos X pasa a través de la ventana de berilio llegando al cristal de silicio, absorbiéndose en el cristal y formando pares electrón-hueco. Los pares son colectados por el potencial aplicado y entonces se convierten en pulsos de voltaje mediante un amplificador sensible de carga. El esquema de operación se muestra en la figura 9.

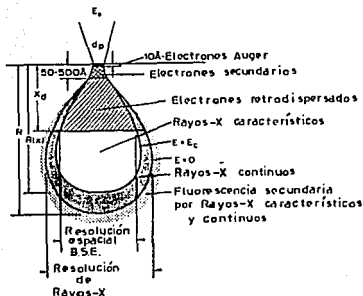


FIG. 7.-Profundidad de penetración del haz electrónico en un sólido y efectos producidos en él.

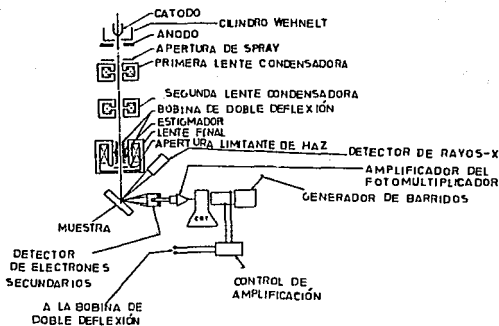


FIG. 8(a).-Esquema del sistema de formación de imágenes en un microscopio electrónico de barrido, donde se incluye la óptica de detección de rayos X característicos de la muestra.

Este espectrómetro da la posibilidad de realizar análisis cuantitativos de rayos X, limitados solamente por el sistema utilizado para medir las líneas características de éstos y su relación con las energías emitidas, los cuales dependen de la presencia de elementos específicos. Ésto se logra si el espectrómetro está propiamente calibrado, si las condiciones de operación son adecuadas para dar suficientes cuentas de rayos X, que un pico determinado sea fácilmente distinguible del correspondiente nivel de fondo y, finalmente, que no haya traslapes importantes de los picos correspondientes. El análisis cuantitativo involucra medidas precisas de la intensidad de las líneas espectrales, correspondientes a los elementos en condiciones de operación similares, con lo cual se calculan las proporciones de intensidad, convirtiéndolas a concentraciones químicas. La relación para convertir estas intensidades en concentraciones es la expresión de CLIFF-LORIMER para "películas delgadas"<sup>(45)</sup>.

$$\frac{I_A}{I_B} = k \frac{C_B}{C_A} \quad (7)$$

Este tipo de análisis puede ser aplicado en el análisis de películas delgadas de cualquier material. En este sentido una película delgada es definida como una capa de material que no es lo suficientemente gruesa para contener totalmente a los electrones dispersados que inciden directamente, y que son capaces de excitar a las líneas características (ver fig. 7). Ésto es, las intensidades de rayos X provenientes de dichas capas, son siempre menores que las emitidas por una muestra volumétrica con la misma composición y bajo las mismas condiciones de operación. Bajo ciertas condiciones se pueden utilizar estándares de películas delgadas de composición conocida y, además del microanálisis de películas delgadas, es posible determinar el espesor de ellas mediante la ecuación de absorción:

$$I \propto \exp \left( - \frac{\Delta E}{\rho T} \right) \quad (8)$$

El microanálisis por rayos X tiene muchas ventajas en el estudio de los materiales y de películas delgadas, algunas de las cuales incluyen a la detección de partículas pequeñas, inclusiones de

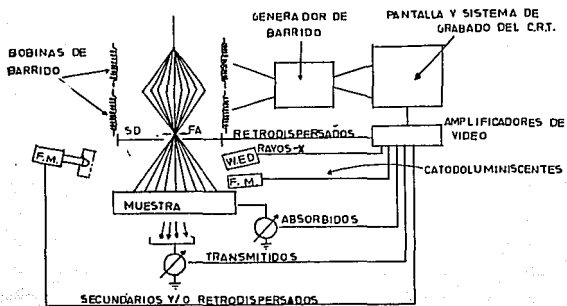


FIG. 8(b).--Sistema de barrido utilizado en el S.E.H., para obtener las imágenes topográficas.

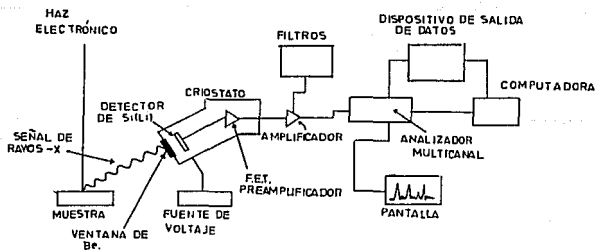


FIG. 9.-Esquema del sistema de análisis de rayos X a base de un detector de estado sólido de Si(Li).

otros elementos en la matriz, estructuras de segunda fase con dimensiones menores que el volumen excitado por el haz electrónico, partículas contaminantes, partículas precipitadas y detalles finos de secciones delgadas. Estas ventajas dan información acerca del comportamiento de las muestras estudiadas y además, para las películas delgadas, proporciona información acerca de la composición estequiométrica de sus elementos y la homogeneidad de la composición química<sub>[45]</sub>.

#### f).-ESPECTROSCOPÍA U.V. - VIS. (ULTRA VIOLETA - VISIBLE).

La interacción entre radiación y materia se puede realizar de distintas formas y, en el caso de la radiación electromagnética, la interacción es distinta a la interacción con electrones, siendo la primera menos destructiva que la segunda.

La absorción atómica en la región visible y ultra-violeta (U. V.) del espectro electromagnético, es dependiente de la estructura electrónica de los átomos. La absorción de energía de la radiación U.V. está cuantizada y provoca como resultado la transición de electrones de su estado base a estados energéticos excitados. Hay muchas estructuras atómicas en que la absorción no ocurre en la región ultravioleta.

La relación entre la energía absorbida en una transición electrónica y la frecuencia ( $\nu$ ) y longitud de onda ( $\lambda$ ), de la radiación que produce la transición es:

$$\Delta E = h \nu = \frac{h c}{\lambda} \quad (9)$$

Dado que la energía absorbida es dependiente de la diferencia entre la energía del estado base y del estado excitado, un exceso de energía en el estado excitado tiene como resultado una disociación o ionización de los átomos, ó bien una reemisión de la energía en forma de calor o luz.

En un semiconductor se puede aprovechar la estructura cristalina y su interacción con la radiación U.V. y la visible, para calcular las probabilidades de transición de electrones de la banda de valencia a la banda de conducción, e incluso el valor de esta separación energética. El método para realizarlo consiste en cono-

cer las constantes ópticas del material, como son: coeficiente de absorción, índice de refracción, espesor, reflectancia, etc. Para las películas delgadas transparentes y uniformes, se ha desarrollado un método que utiliza los efectos interferométricos de un espectro de transmisión de la región visible a ultravioleta. Para este método, las constantes ópticas que se deben calcular son<sup>[46]</sup>:

$$n(\lambda) = \left[ M + \left( M^2 - s^2 \right)^{1/2} \right]^{1/2} \quad (10)$$

donde:

$$M = 2s \frac{T_M - T_m}{T_M T_m} - \frac{s^2 + 1}{2} \quad (11)$$

con  $s$  = índice de refracción del sustrato;  $T_M$  = transmitancia máxima;  $T_m$  = transmitancia mínima.

$$\alpha(\lambda) = \frac{1}{L(h\nu)} \frac{d [ L(h\nu) ]}{dx} = - \frac{\ln A}{d} \quad (12)$$

$$d = \frac{\lambda_1 \cdot \lambda_2}{2(\lambda_1 n_2 - \lambda_2 n_1)} \quad (13)$$

$$A = \frac{C_1 \left[ 1 - \left( \frac{T_M}{T_m} \right)^{\frac{1}{2}} \right]}{C_2 \left[ 1 + \left( \frac{T_M}{T_m} \right)^{\frac{1}{2}} \right]} \quad (14)$$

los espectros se toman directamente en el modo de transmisión. Con estos valores, el ancho de banda del óxido semiconductor es<sup>[39]</sup>:

$$\alpha(h\nu) = \frac{q^2 \left( 2 \frac{m_h^* \cdot m_e^*}{m_h^* + m_e^*} \right)^{3/2}}{n c h^2 m_e^*} \left( h\nu - E_g \right)^{1/2} \quad (15)$$

Las consideraciones necesarias para aplicar estas ecuaciones fueron mencionadas anteriormente.

g).-Propiedades eléctricas de los óxidos semiconductores.

Las propiedades fundamentales de un semiconductor son de tipo electrónico y son fáciles de determinar; entre ellas encontramos la conductividad, la movilidad, energías de activación, efecto de HALL, coeficiente de resistencia negativa, etc.

Cada una de estas propiedades se definen en forma sencilla, como es el caso de la conductividad en un semiconductor de longitud  $l$ , espesor  $a$ , ancho  $b$  y resistencia eléctrica  $R$ , dada por la expresión (ver figura 10):

$$\sigma = \frac{l}{R * A} = \frac{1}{\rho} \quad (16)$$

donde:  $A$  = área transversal del semiconductor =  $a * b$   
 $\rho$  = resistividad

La resistencia eléctrica también está definida como:

$$R = \frac{\rho l}{A} \quad (17)$$

El experimento requerido para conocer la resistencia eléctrica del semiconductor es fácil de resolver mediante un circuito divisor de voltaje, en donde se tiene una resistencia conocida  $R_c$ , la resistencia desconocida del semiconductor  $R_x$ , la fuente de voltaje y un voltímetro, como lo muestra la figura 11. La ecuación que describe al circuito es:

$$R_x = R_c \left( \frac{V - \Delta V}{\Delta V} \right) \quad (18)$$

con lo cual, conocidos  $R_c$ ,  $V$  y  $\Delta V$  se obtiene fácilmente el valor buscado.

Otra característica importante es la dependencia de la con-

ductividad con la temperatura, ya que es bien sabido que en un semiconductor, la temperatura influye en la densidad de portadores de carga que se encuentran en la banda de conducción<sup>[19]</sup>. En un semiconductor, la densidad de portadores de carga en la banda de conducción es cero cuando  $T = 0^\circ\text{K}$ , y la densidad de estados energéticos de la banda de valencia se encuentra totalmente saturado. Si  $T \neq 0^\circ\text{K}$  la densidad de portadores en la banda de conducción y de valencia se rige por la estadística de FÉRMÍ - DIRAC y por lo tanto la probabilidad de encontrar portadores en ambas bandas es distinta de cero, siendo esto una razón por la cual algunos semiconductores muestran conductividad intrínseca<sup>[47]</sup>.

Cuando  $T \gg 300^\circ\text{K}$  la densidad de portadores de carga en la banda de conducción, y por tanto la conductividad muestran un incremento que obedece a la siguiente ecuación:

$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[ - \frac{\Delta E}{K T} \right] \quad (19)$$

con:  $K = \text{cte de BOLTZMANN}$ ,  $\Delta E = E_g$ .

esto indica que  $\sigma$  crece con la temperatura según una ley exponencial, con lo cual, para temperaturas mayores que el ambiente se tiene una mayor conductividad en el semiconductor.

Esta característica es válida exclusivamente para el semiconductor cuando no son tomados en cuenta los efectos producidos por la interface metal - semiconductor; esto es, cuando se mide conductividad es necesario utilizar electrodos metálicos que se encuentren en contacto directo con el semiconductor, este contacto produce modificaciones electrónicas en las capas superficiales de ambos y se generan barreras de potencial entre ellos, de tal manera que la conductividad en la interface es distinta a la conductividad volumétrica del semiconductor. La modificación producida se puede manejar como una propiedad resistiva del semiconductor y entonces se puede averiguar si el contacto metal - semiconductor es óhmico, es decir, si la resistividad obedece a la ley de ohm.

Esta situación se vuelve más importante cuando se considera también el incremento de la temperatura del semiconductor, con lo cual el contacto puede dejar de ser óhmico para un intervalo mucho



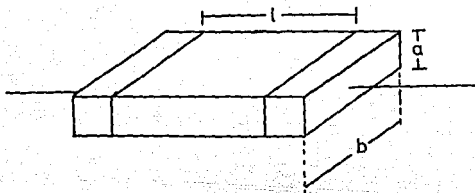


FIG. 10.-Definición geométrica para la conductividad de una hoja de largo  $l$ , espesor  $a$  y ancho  $b$ .

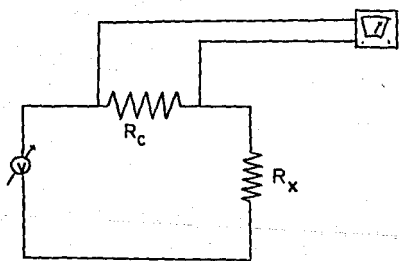


FIG. 11.-Circuito elemental de un divisor de voltaje.  $R_x$  es la resistencia desconocida.

más pequeño de valores. Las condiciones necesarias para poder contar con un contacto óhmico es tomar en cuenta las funciones de trabajo de ambos materiales, por lo tanto la función de trabajo del metal debe ser semejante ó igual a la del semiconductor. De esta manera, si se cuenta con un contacto óhmico a temperatura ambiente, el efecto producido por el incremento de temperatura en la conductividad puede considerarse que se cumple de igual manera que para el semiconductor.

El considerar y conocer estas características de los semiconductores es suficiente, cuando el objetivo es conocer el comportamiento básico del material en ciertas condiciones experimentales. De esta manera, otras características no serán necesarias definir las ni mencionarlas posteriormente. La conductividad y la resistividad son los parámetros básicos que se utilizan en este trabajo.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS EXPERIMENTALES

## A).-Preparación y síntesis.

### 1.-SÍNTESIS QUÍMICA.

Los catalizadores a base de MOLIBDATO DE BISMUTO,  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ , se obtienen generalmente en forma sintética, ya que, exceptuando al mineral Koeclinita, ninguno de estos compuestos se encuentra en forma natural<sup>[49]</sup>.

Los métodos de síntesis química más utilizados son la coprecipitación y la fusión simultánea de óxidos de Bismuto ( $\text{Bi}_2\text{O}_3$ ) y de Molibdeno ( $\text{MoO}_3$ ). En el método de fusión, los óxidos son mezclados en determinada proporción y después se funden a  $800^\circ\text{C}$  por un tiempo de 20 a 24 hrs. en una atmósfera de oxígeno o algún gas con características determinadas<sup>[49]</sup>.

El método de coprecipitación utiliza dos soluciones precursoras, que son mezcladas y calcinadas durante varias horas. Este método es utilizado en la industria para obtener catalizadores<sup>[42]</sup>, y dada su sencillez y rapidez, fué utilizado en este trabajo.

Las soluciones precursoras que se utilizan son: 0.1M de molibdato de amonio [ $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$ ] disueltos en Hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) al 5% y solución 0.5M de nitrato de bismuto [ $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ ] disuelta en 5M de ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ )<sup>[9]</sup>. A la solución de nitrato de bismuto se le toma como referencia y se le agrega, por goteo, la solución de molibdato de amonio. La mezcla se consigue al agitar en forma continua las dos soluciones. Las cantidades y proporciones deseadas son determinadas previamente. Durante la mezcla de las soluciones, se observan distintas características de la reacción, la cual es de tipo exotérmico. Las soluciones adquieren un color blanco cuando son mezcladas y una vez que se concluye la reacción, conservan este color o se hacen transparentes, dependiendo de las concentraciones. La acidez de las soluciones no se controló, por lo que algunas de éstas son líquidas.

Finalmente, estas mezclas son precipitadas al agregar hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) lentamente mientras se mantiene la agitación continua. Una tabla comparativa muestra los lotes preparados con

las características mencionadas (tabla 3). Por último, se observa que las mezclas, después de precipitarlas, adquieren una consistencia viscosa. Las soluciones se agitan unos minutos más y se dejan en reposo por un tiempo de 20 a 24 horas, se filtran y se lavan.

El material que se obtiene se seca en una estufa al aire, a una temperatura de 110-140 °C por un período de 4 a 5 horas. Una vez secos, los precipitados forman conglomerados duros que en algunos casos son difíciles de pulverizar, sin embargo la mayoría de ellos no presentaron este problema. Los polvos se colocan en crisoles de porcelana a fin de realizar la calcinación. Para ello se colocan en un horno con atmósfera de aire y temperatura controlada. Cada lote es calcinado a 500 °C durante dos horas, aplicando un incremento de temperatura de 2.77°C/min, desde temperatura ambiente, hasta llegar a la temperatura establecida. Cumplido este tiempo de calcinación, se deja que el horno enfrie con el patrón normal con el que cuenta.

Los conglomerados obtenidos después de la calcinación son fáciles de pulverizar, y se almacenan de inmediato. Las proporciones químicas nominales se muestran en la tabla No. 4.

## 2.-SÍNTESIS FÍSICA: PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS.

El método utilizado para la preparación de películas fue la EVAPORACION TÉRMICA AL VACÍO. Este método consiste en la evaporación ó sublimación en vacío de un material, cuando se incrementa su temperatura más allá de su punto de evaporación. Para este fin se usó una evaporadora JEOL, JEE-4X, que alcanza presiones aproximadas de  $10^{-7}$  Torr.

El sistema se muestra en la figura 12, éste tiene dos sistemas de evacuación de la campana, configurados por una bomba mecánica rotatoria y otro formado por una bomba de difusión apoyada por la bomba anterior. Estos sistemas están interconectadas mediante válvulas manuales, y cuentan cada uno con un medidor de vacío. En el sistema formado por la bomba mecánica se utiliza un medidor tipo PIRANI y en el de la bomba de difusión un medidor PENNING. Los límites de presión que miden cada uno de ellos es de  $10^{-3}$  torr en el primer sistema y de  $10^{-7}$  torr para el segundo.

TABLA NO. 3

MUESTRA	SOL. DE NITRATO	SOL. DE MOLIBDATO	COLOR DE LA	CONSISTEN-
	DE BISMUTO (ml)	DE AMONIO (ml)	MEZCLA	CIA
A	30	30	BLANCO	VISCOSO
B	40	20	BLANCO	VISCOSO
C	50	75	BLANCO	VISCOSO
I	25	25	AMARILLO	VISCOSO
II	40	20	BLANCO	VISCOSO
1	50	50	BLANCO	VISCOSO
2	20	10	SIN COLOR	LIQUIDO
3	20	30	BLANCO	VISCOSO
4	40	60	BLANCO	VISCOSO
5	60	30	SIN COLOR	LIQUIDO

TABLA No. 4.

MUESTRA	PROPORCION QUIMICA NOMINAL		CONCENTRACION QUIMICA OBTENIDA.		CONCENTRACION QUIMICA PREPARADA.
	NITRATO DE BISMUTO (ml.)	MOLIBDATO DE AMONIO (ml.)	Bi (X)	Mo (X)	Bi : Mo
A	30	30	--	--	1 : 1
B	40	20	22	11	2 : 1
C	50	75	11	17	1 : 1.5
I	25	25	11	17	1 : 1
II	40	20	11	17	2 : 1
1	50	50	11	17	1 : 1
2	20	10	--	--	2 : 1
3	20	30	22	11	2 : 1
4	40	60	--	--	2 : 3
5	60	30	--	--	2 : 1

- 1-Bomba mecánica      2-Bomba de difusión      3-Campana  
 4-Fuente de corriente      5-Medidor de espesores  
 6-Medidor Pirani      7-Medidor Penning

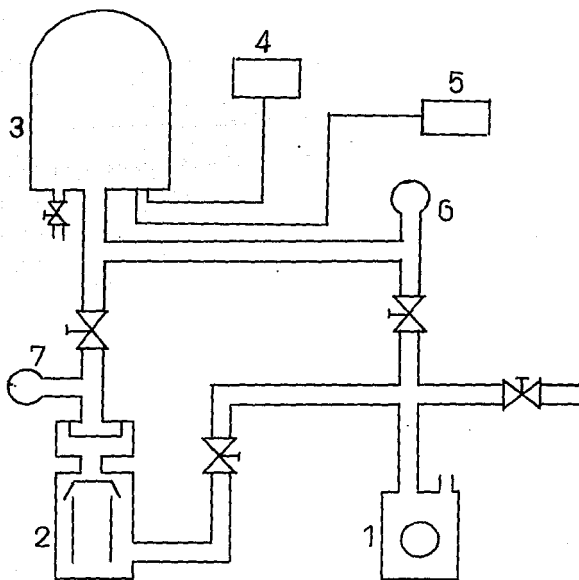


FIG.12.- SISTEMA DE VACÍO UTILIZADO EN LA ELABORACIÓN DE PELÍCULAS DELGADAS.

El sistema de evaporación está formado por un crisol de Tungsteno o Molibdeno, dos soportes para el crisol, atravesadores de vacío y una fuente de corriente. Todo el sistema con excepción de la fuente de corriente se encuentra dentro de la campana de vidrio, la cual está montada sobre una placa de acero inoxidable. Para realizar la evaporación se coloca el material en el crisol y se aplica una corriente eléctrica progresiva, que eleva la temperatura de el material; éste es primero fundido y después evaporado, cuando la temperatura del crisol es mayor al punto de ebullición del polvo.

En la elaboración de las películas, se coloca al material sintetizado por el método químico, en un crisol de Molibdeno limpio y sobre éste, a una distancia determinada, se colocan los sustratos de vidrio en los cuales se deposita la película. A la misma distancia y lo más cerca posible de ellos, se coloca el cristal de cuarzo, que es parte del sistema para medir espesores. Este medidor es marca TED PELLA, modelo 93000, formado por el cristal de cuarzo, un oscilador y un circuito electrónico comparador de frecuencias con demostrador digital. El medidor de espesores mide (in - situ) el grosor del material que se deposita sobre el cristal de cuarzo y sobre los sustratos. La configuración total del sistema es mostrado en la figura 13. La calibración del error producido por el ángulo subtendido, de los sustratos al cristal de cuarzo, es tomado en cuenta y son corregidos los valores para el espesor medido.

Los sustratos utilizados son de vidrio tipo crown y monocristales de cloruro de sodio (para obtener las muestras para microscopía electrónica). El espesor de los sustratos es de 1.21 mm. con dimensiones de 2 x 2 cm.. Los sustratos se tratan previamente mediante métodos de limpieza conocidos <sup>(50)</sup>. Estos son colocados en una mascarilla de acero inoxidable, que permite obtener películas con dimensiones de 1.5 x 1.5 cm.. Una vez colocado el catalizador en el crisol de Molibdeno, se evacúa la campana, y se aplica una corriente al crisol. El catalizador es primero fundido, cambiando su color original amarillo pálido a negro y, posteriormente, se evapora. El depósito producido muestra distintas coloraciones, que van del gris al negro, dependiendo del espesor evaporado. El cambio de la coloración presentada por las películas hace suponer que el ca-



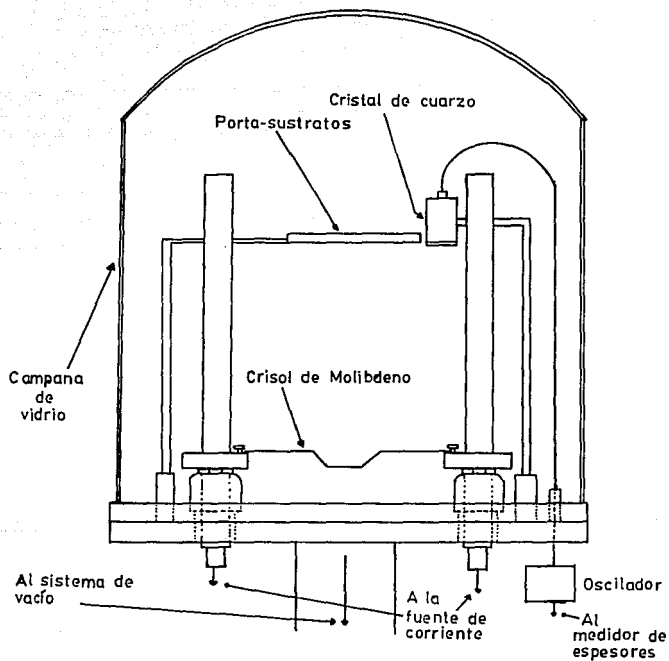


FIG 13.-SISTEMA DE EVAPORACIÓN TÉRMICA AL VACÍO

talizador perdió oxígeno durante la evaporación, por lo cual es posible haber obtenido una fase no estequiométrica y amorfa<sup>[51]</sup>. En la tabla No. 5 se muestran las características observadas durante la evaporación de las películas, así como los espesores medidos.

Con esta base, se procedió a dar un tratamiento térmico a las películas con el fin de obtener nuevamente cristalinidad en ellas. Las películas se colocaron en el horno y se incrementó la temperatura en pasos de 2.77°C/min. hasta una temperatura de 300 °C; se dejaron a esta temperatura durante varias horas y finalmente se enfrió el horno en forma normal. Las características observadas en este proceso se resumen en la tabla No. 4. En todo el tratamiento térmico no se observó ningún problema de adherencia de las películas con los sustratos utilizados<sup>[9]</sup>; la coloración que se obtiene después del tratamiento realizado, hace suponer que se vuelve a obtener el catalizador original (mediante la incorporación de oxígeno). La coloración original del catalizador es amarillo pálido, y en algunas de las películas tratadas se observa esta coloración.

Los electrodos metálicos para realizar las mediciones de conductividad, se depositaron también por evaporación térmica al vacío. En este caso se utilizó un crisol de tungsteno, evaporándose una capa de oro. Este metal (oro), se sabe<sup>[9]</sup> que produce un contacto óhmico con la película. Los electrodos fueron elaborados en forma interdigitada mediante una mascarilla de acero inoxidable. En esta configuración, se conoce la separación de los contactos y su largo. El espesor se controló mediante el medidor de cuarzo mencionado, evaporando al menos el mismo grosor que la película.

## B).-Caracterización estructural, morfológica y electrónica.

### 1.-DETERMINACIÓN ESTRUCTURAL MEDIANTE RAYOS X.

A partir de las soluciones elaboradas por el método de coprecipitación y su posterior tratamiento térmico, se obtuvieron los catalizadores de MOLIBDATO DE BISMUTO reportados en la literatura. La identificación de estos compuestos, requirió el empleo de la técnica de rayos X, la cual nos permite determinar la estructura y las fases presentes.

TABLA NO. 5.

MUESTRA	DISTANCIA FUENTE	ESPESOR O B-	S USTRATO UTI-	PRESIÓN EN LA
	S USTRATO (cm)	TEN IDO (nm)	L IZADO	CAMPANA (TORR)
BMO-101	10	72	V IDRIO, NaCl	$6 \times 10^{-6}$
BMO-102	10	52	V IDRIO, NaCl	$6 \times 10^{-6}$
BMO-103	10	102	V IDRIO, NaCl	$6 \times 10^{-6}$
BMO-104	10	101	V IDRIO, NaCl	$6 \times 10^{-6}$
BMO-105	10	152	V IDRIO, NaCl	$6 \times 10^{-6}$
BMO-106	10	54	V IDRIO, NaCl	$6 \times 10^{-6}$
BMO-107	10	104	V IDRIO, NaCl	$6 \times 10^{-6}$
BMO-108	10	203	V IDRIO, NaCl	$6 \times 10^{-6}$
BMO-109	10	505	V IDRIO, NaCl	$6 \times 10^{-6}$
BMO-110	10	691	V IDRIO, NaCl	$6 \times 10^{-6}$

TABLA NO. 6.

MUESTRA	ESPESOR	COLOR DESPUES	TEMPERATURA DE	TIEMPO DEL	COLOR
	(nm)	DE EVAPORAR .	TRAT. T ERNICO	TRAT. TER. (hrs.)	FINAL
			( ° C )		
BMO-101	72	GRIS	300	5	VIOLETA
BMO-102	52	GRIS	300	5	VIOLETA
BMO-103	102	GRIS-NEGRO	300	5	VIOLETA
BMO-104	101	GRIS-NEGRO	300	5	AMARILLO
BMO-105	152	NEGRA	300	5	AMARILLO
BMO-106	54	GRIS	300	5	VIOLETA
BMO-107	104	GRIS-NEGRO	300	5	AMARILLO
BMO-108	203	NEGRA	300	5	AMARILLO
BMO-109	505	NEGRA	300	5	AZULOSA
BMO-110	691	NEGRA	300	5	AZULOSA

Se utilizó un difractómetro SIEMENS, modelo D-500, con fuente de radiación de Cu emitiendo en la línea  $K\alpha$  y con longitud de onda de 1.540 Å. Cada uno de los lotes del compuesto obtenido fue analizado en un intervalo de  $4^\circ$  a  $70^\circ$  ( $2\theta$ ), con velocidad de rotación de la muestra de  $2^\circ/\text{min.}$  El voltaje de aceleración para el objetivo de Cu fue de 35 Kv. siendo la escala de detección variable. Los datos fueron recolectados y analizados por una computadora DACO integrada al equipo.

El procedimiento seguido para identificar el compuesto, consistió en tomar los picos de mayor intensidad en el difractograma y su correspondiente valor de ángulo  $2\theta$ , éstos ángulos se convierten a valores de distancias interplanares ( $d_{hkl}$ ) mediante los valores reportados para longitudes de onda de 1.540 Å, obtenidos para la radiación Cu  $K\alpha$ . El valor obtenido para cada distancia interplanar ( $d_{hkl}$ ) es comparada con los valores reportados en las tarjetas de la J.C.P.D.S. de rayos X. Las distancias interplanares y las intensidades relativas coinciden, en el caso en que se tiene el material deseado. En las figuras 14 a 17 se muestran los difractogramas que corresponden a cada uno de los lotes que se obtienen, las fases encontradas en ellos se muestran en la tabla No. 7.

Aún con las mismas concentraciones y mismas condiciones de elaboración se obtienen distintas fases del catalizador, e incluso algunos compuestos a base de óxidos (como se muestra en la tabla 5).

Los resultados muestran que se obtuvo principalmente la fase  $\alpha$  del molibdato de bismuto (tarjeta A.S.T.M. No. 21-103), con lo cual la simetría cristalina del catalizador corresponde al sistema MONOCLÍNICO, siendo los parámetros de su red:

$$\begin{aligned} a_0 &: 7.719 \text{ \AA} \\ b_0 &: 11.516 \text{ \AA} \\ c_0 &: 11.985 \text{ \AA} \\ \alpha &: 90^\circ \\ \beta &: 115^\circ 25' \\ \gamma &: 90^\circ \end{aligned} \quad (\alpha = \gamma \neq \beta)$$

La densidad del compuesto calculada bajo la hipótesis de 4 moléculas por celda unitaria, es de 6.19 gr./c.c.<sub>[52]</sub>. Una posible configuración de la estructura cristalina es mostrada en la figura

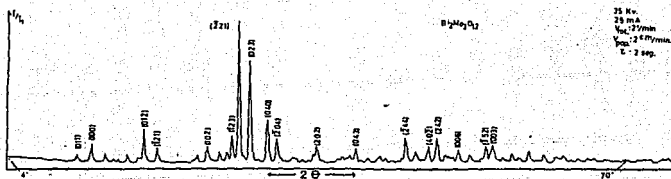


FIG. No. 14.-Difractograma para la fase  $\alpha$  del Molibdato de Bismuto. El difractograma corresponde al lote C preparado.

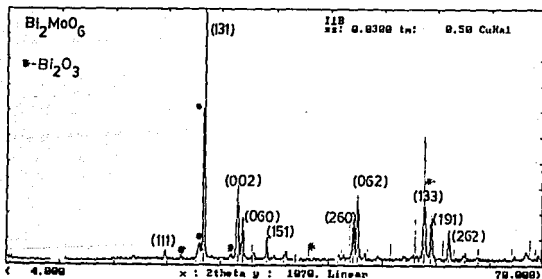


FIG. No. 15.-Difractograma para la fase  $\gamma$  del molibdato de bismuto mostrando la presencia de óxidos de bismuto, lo cual indica que no se obtuvo la fase  $\gamma$  pura. El difractograma corresponde al lote II. El asterisco mostrado señala los picos que corresponden a los óxidos de Bismuto.

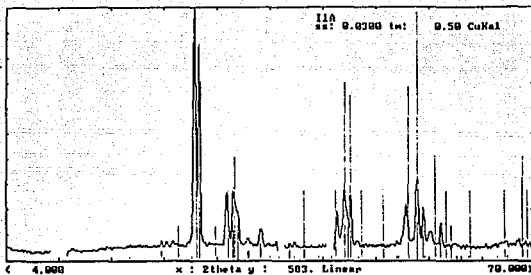


FIG. No. 16.-Difractograma para la muestra A de los lotes elaborados, el cual demuestra que se obtienen principalmente óxidos de bismuto.

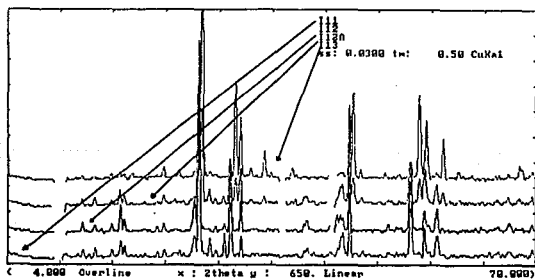


FIG. No. 17.-Difractogramas para distintos lotes elaborados, que muestran una gran proporción de óxidos de bismuto. Se presentan los difractogramas juntos, para mostrar la similitud en todos ellos.

18.

En la serie de difractogramas, se observa que hay dos lotes donde se presenta mayormente la fase  $\gamma$  del molibdato de bismuto ( $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$ ) el cual, mediante un análisis sencillo, muestra 79.48% de la fase  $\gamma$ , siendo el restante óxido de bismuto.

El porcentaje de óxido de bismuto presente en estos lotes, indican que el compuesto no es químicamente puro, por lo cual, si éstos se utilizan para elaborar películas, el compuesto evaporado no será el deseado. Ésta es la razón por lo que no se hicieron películas con la fase mencionada del compuesto.

Una vez elaboradas las películas, éstas fueron analizadas mediante difracción de rayos X, obteniendo resultados que demuestran que la película es amorfa. Ésto se muestra en la figura 19, donde sólo se observa el fondo producido por el sustrato de vidrio y el ruido característico de los materiales amorfos, esto es, los picos de intensidad son anchos y poco definidos. Con esta base, se procedió a dar un tratamiento térmico a las películas (tabla 6). Fueron analizadas de nueva cuenta por rayos X y los difractogramas se muestran en las figuras 20, 21 y 22, observándose una gran cristalinidad en todas ellas.

Los picos de intensidad más sobresalientes se identifican y se etiquetan con los respectivos índices de MILLER. Los difractogramas de la fase  $\alpha$  del catalizador y de las películas, nos muestran que son similares, por ello se presentan sólo algunos de los difractogramas obtenidos para las películas.

Todos estos resultados obtenidos por difracción de rayos X demuestran que las películas, en la primera etapa de la evaporación, son amorfas, pero con el tratamiento térmico posterior, las vuelve cristalinas, obteniéndose nuevamente la fase original.

## 2.-CARACTERIZACION MEDIANTE S.T.E.M..

La información que se obtiene a partir de la microscopía electrónica de barrido por transmisión (S.T.E.M.), muestra diferentes características del material estudiado. La estructura, morfología, composición química, etc. son varias de las posibilidades de análisis que se pueden realizar con este equipo. Para las películas de

TABLA No. 7.

MUESTRA	PROP. DE NITRATO DE BISMUTO. (ml)	PROP. DE MOLIBDATO DE AMONIO. (ml)	FASES MOSTRADAS POR RAYOS X.
A	30	30	ÓXIDOS DE BISMUTO.
B	40	20	$\gamma$ + ÓXIDOS.
C	50	75	$\alpha$ PURA.
I	50	50	$\alpha$ PURA.
2	20	10	ÓXIDOS DE BISMUTO.
3	20	30	$\gamma$ + ÓXIDOS.
I	25	25	$\alpha$ PURA.
II	40	20	$\alpha$ PURA.
4	40	60	ÓXIDOS.
5	60	30	ÓXIDOS.

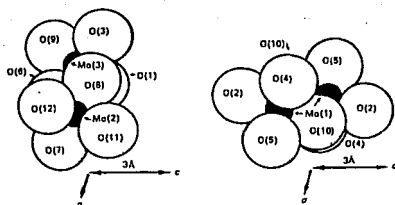


FIG. No. 18.--Posible estructura cristalográfica<sup>[53]</sup> para el catalizador  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  de acuerdo a los análisis de rayos X.



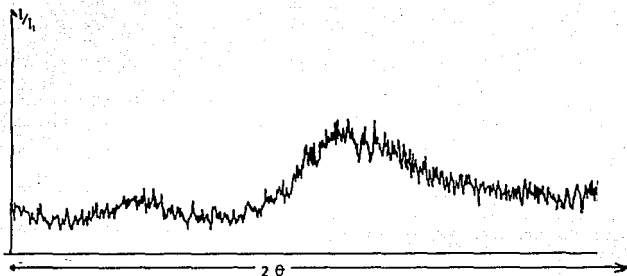


FIG. No. 19.-Difractograma para una película de  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  evaporada sobre un sustrato de vidrio. La película es amorfa.

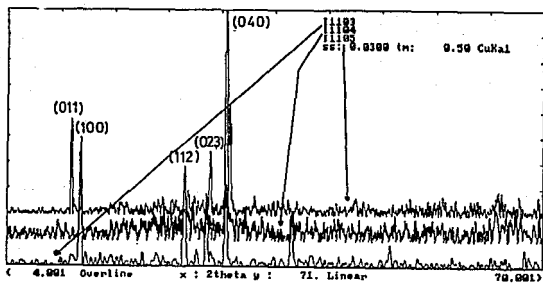


FIG. No. 20.-Difractogramas para las películas recristalizadas sobre sustratos de vidrio. Se observa la presencia de picos correspondientes a la fase  $\alpha$  original.

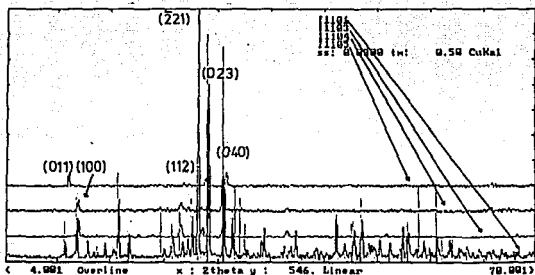


FIG. No. 21.-Difractogramas para las películas recristalizadas sobre vidrio. Se superponen unas con otras para remarcar la similitud de los picos mostrados en el difractograma original.

molibdato de bismuto, es necesario conocer el tipo de estructura que se presenta después de evaporarlas y cristalizarlas, a fin de compararlas con los resultados obtenidos mediante difracción de rayos X.

Se utilizó un microscopio electrónico JEOL, modelo 100 CX, el cual incluye un equipo de barrido integrado ASID-4D, un equipo de análisis por microsonda (Si/Li) TRACOR NORTHERN, con una computadora integrada TN-550Q.

Las películas se preparan para ser observadas en el modo de transmisión y en el modo de barrido. En el primer caso se depositan sobre rejillas de cobre de 3mm. de diámetro, cubiertas con películas plásticas de formvar y carbon amorfo. Para la observación en barrido se prepararon sustratos de vidrio con las medidas necesarias para ser colocadas en el portamuestras correspondiente. Las muestras así preparadas para transmisión y barrido corresponden a películas evaporadas y recristalizadas con las características señaladas anteriormente.

En el modo de transmisión, las películas observadas muestran

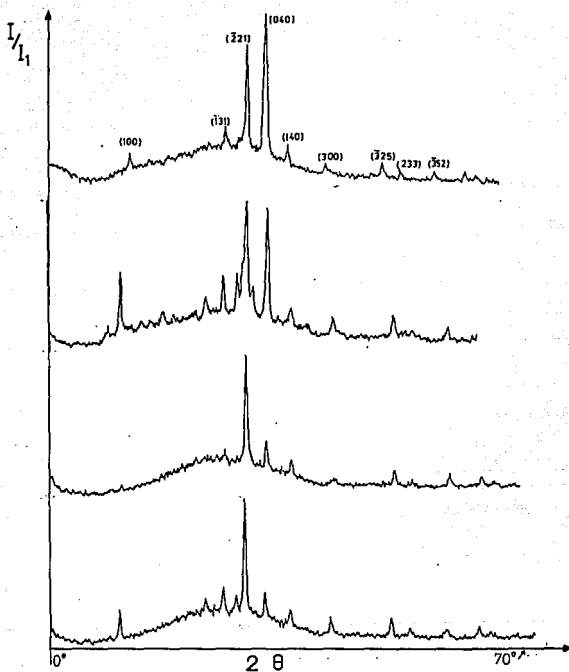


FIG. No. 22.-Serie de difractogramas que muestra parte del ruido de fondo debido al sustrato de vidrio, se superponen varios difractogramas para mostrar la similitud entre todas las películas recristalizadas. Estos corresponden a las películas BMO - I06, BMO - I07, BMO - I08 y BMO - I09.

una fase amorfa, según los patrones de difracción electrónica, la morfología es uniforme con respecto al tamaño de grano, siendo los granos muy unidos entre sí y no se pueden distinguir fácilmente. Estas observaciones se ilustran mediante las figuras 23 y 24, las cuales corresponden a películas evaporadas en fase amorfa. Se presentan éstas como ejemplo de todas las imágenes que se obtienen por estas películas. Hay que señalar que el grosor de las películas influye en las observaciones, siendo las fotomicrografías tomadas, las correspondientes a películas de menos de 100 nm.

Las películas evaporadas que se utilizan para microscopía de transmisión son tratadas térmicamente sobre monocristales de cloruro de sodio y, una vez realizado el tratamiento térmico, la sal es disuelta en agua desmineralizada, quedando la película flotando en ella. Ésta es luego atrapada mediante una rejilla de cobre que contiene el soporte de formvar. Las películas recristalizadas se observan en el modo de transmisión, mostrando una formación de cristales interconectados y con un tamaño de grano uniforme.

Para cada película recristalizada se hicieron observaciones en este modo, obteniendo patrones de difracción con su imagen correspondiente en campo claro. Las figuras 25 a 34 muestran los patrones obtenidos y las áreas correspondientes, indicando en cada una de ellas la escala y los planos cristalográficos correspondientemente indexados para cada patrón de difracción. En la indexación realizada se comprueba que la fase presente corresponde principalmente a la fase  $\alpha$  del compuesto original.

La indexación de los patrones de difracción se lleva a cabo directamente sobre las fotografías, de la siguiente forma:

Los patrones de difracción que presentan reflexiones (puntos) regulares, permiten medir las distancias entre el haz central y los puntos más cercanos a él. Las unidades dependen del instrumento utilizado. De preferencia se miden diámetros y no así los radios, a fin de disminuir el error de la medición. En los patrones circulares sólo se miden los diámetros (o radios) de los anillos.

Se calibraron las distancias medidas mediante un patrón de difracción electrónico correspondiente a una película evaporada de oro, cuya estructura y distancias interplanares son conocidas; esto es una referencia que relaciona la longitud de cámara ( $L$ ) y el

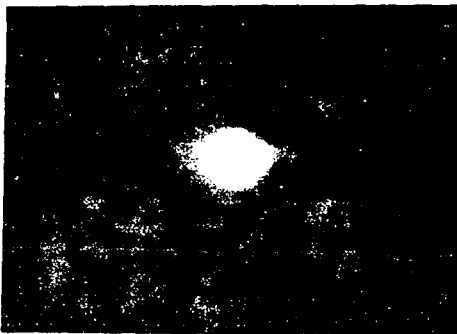


FIGURA 23.-Patrón de difracción electrónica para una película evaporada. Este es un patrón característico de una fase amorfa debido a los anillos circulares difusos que aparecen.

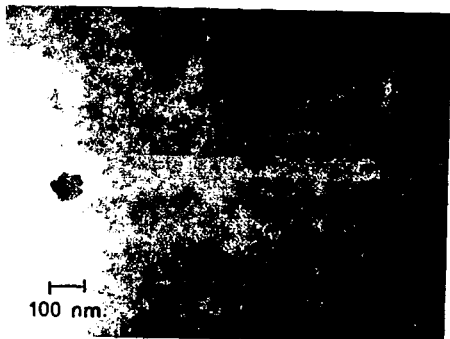


FIGURA 24.-Región de donde proviene la difracción electrónica anterior (A). Se observa la uniformidad y la interconexión en los granos, así como también su tamaño.

ángulo  $2\theta$ , obteniéndose así los factores de conversión, para obtener las distancias interplanares. Las distancias interplanares que resultan se comparan con las distancias interplanares reportadas para el compuesto original, mediante las respectivas tarjetas de rayos X conocidas en el archivo A.S.T.M..

En este caso, las distancias interplanares calculadas corresponden a planos cristalográficos mostrados en las micrografías, verificándose que éstas corresponden completamente a la fase  $\alpha$  del molibdato de bismuto.

Para obtener la escala de las regiones mostradas en las micrografías, se toma en cuenta la amplificación tomada sobre el negativo y se mide el tamaño de la región deseada: se hace una relación entre el tamaño medido y la amplificación real.

La serie de micrografías muestran que la película es policristalina, debido a la presencia de patrones de puntos y patrones cíclicos. En la mayoría de los patrones puntuales, se distinguen varios puntos extras, lo cual indica la presencia de otros cristales con distinta orientación cristalográfica. De esta manera, se comprueba que se tiene una película policristalina.

Las micrografías en campo claro de las regiones observadas muestran el tamaño de grano y la conectividad entre ellos. La serie de patrones de difracción muestran que todas las películas han crecido en ciertas orientaciones preferenciales cuando se tratan térmicamente. Esto se observa cuando se indexan estos patrones, ya que se obtienen los mismos planos para diferentes regiones del material y para diferentes películas.

Los análisis superficiales y texturales de las películas se realizaron mediante microscopía de barrido (S.E.M.), incluyendo además la técnica de análisis por sonda (E.D.S.). Como se menciona, estas técnicas son útiles para encontrar las concentraciones de elementos químicos en pequeñas regiones o cristales de la muestra observada. Se utilizó el equipo de barrido mencionado y los programas integrados a la computadora (S.M.T.F., aproximación de película delgada, Etc.). El detector E.D.S. es un cristal semiconductor de Si dopado con Li, enfriado a la temperatura del nitrógeno líquido. Se utilizó un programa para la adquisición de los espectros de emisión de rayos X, que forma parte del paquete de cóm-

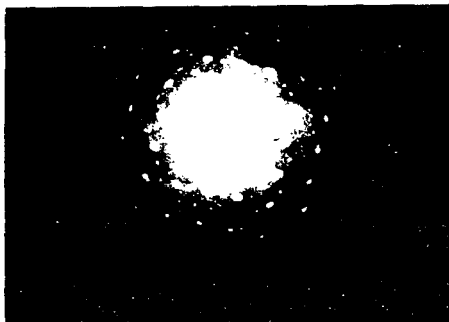


FIGURA 25.-Patrón de difracción electrónica para una película re-  
cristalizada. Por los puntos característicos que apare-  
cen, se deduce que la película es completamente cristalina.

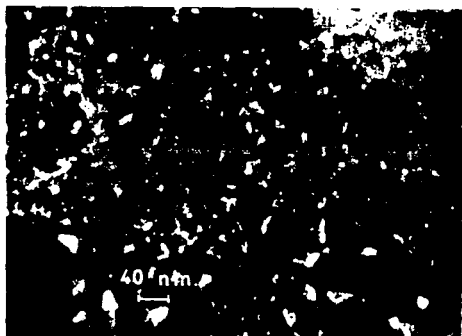


FIGURA 26.-Región de la película recristalizada de donde se obtu-  
vo el patrón anterior. Se observa el tamaño que tienen  
los granos y cómo están conectados."

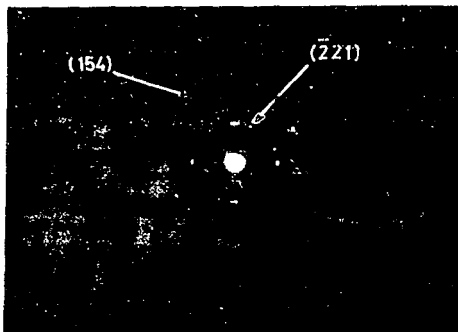


FIGURA 27.-Patrón de difracción mostrando anillos circulares, la película es cristalina.

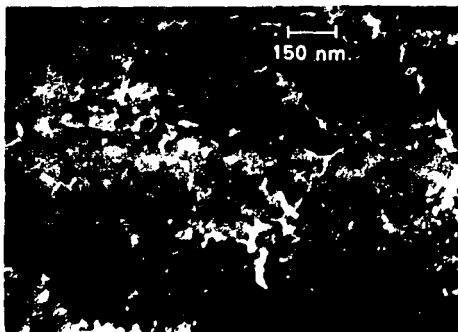


FIGURA 28.-Micrografía de la región que muestra el patrón de difracción circular. Se observa el tamaño de grano y su conexión intergranular.



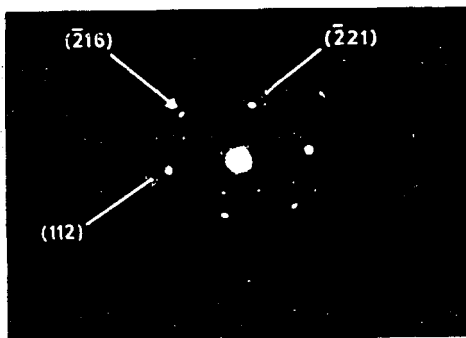


FIGURA 29.-Patrón de difracción electrónica para una película recristalizada. Se muestran los puntos característicos de un material cristalino.

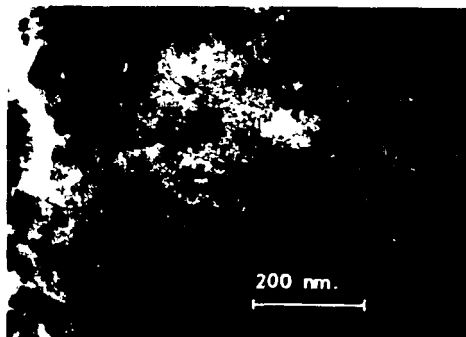


FIGURA 30.-Región de la película de la cual proviene la difracción anterior. Se observa la uniformidad en el tamaño de grano de la película.

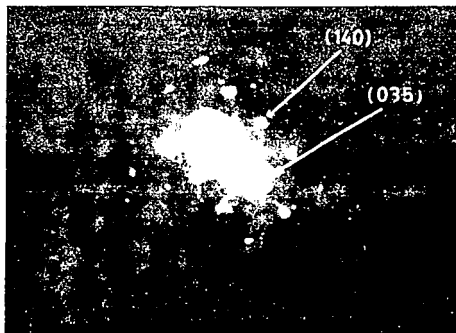


FIGURA 31.-Patrón de difracción electrónica mostrando los puntos característicos producidos por un material cristalino.

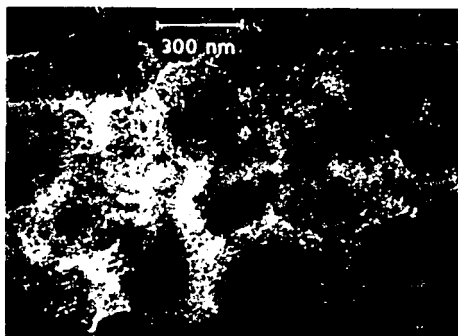


FIGURA 32.-Micrografía de la región que produce el patrón de difracción anterior. Se observa la distribución de los granos y sus fronteras.

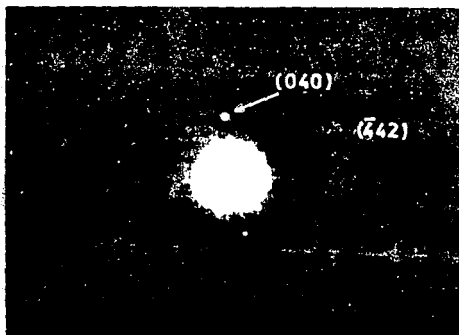


FIGURA 33.-Patrón de difracción electrónica para un cristal que se ha separado de la película a la cual pertenece.

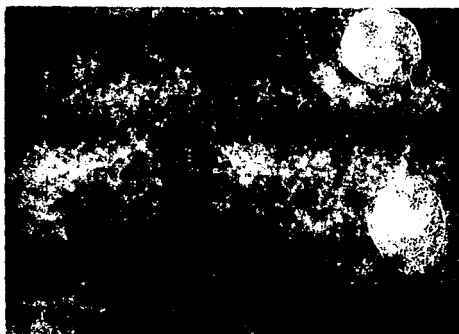


FIGURA 34.-Cristal que se encuentra separado del resto de la película. La difracción electrónica anterior se produce en el extremo superior del cristal.

puto "FLEXTRAN", el cual está interfaciado con el detector. El paquete mencionado incluye también el programa de análisis para películas delgadas, llamado S.M.T.F. (Standardless Metallurgical Thin Films). La secuencia seguida para estos análisis consiste en la adquisición de los datos de emisión de rayos X mediante el detector, la identificación de los elementos presentes en él (con el mismo paquete) y la determinación de las concentraciones de los elementos presentes en la película. En primer término, se muestran las imágenes de la superficie de las películas en fase amorfa (figuras 33 y 34) y recristalizadas (figuras 35 y 36). Las figuras 37 y 38 muestran los espectros característicos de rayos X obtenidos mediante el detector de E.D.S.. El programa S.M.T.F., solicita parámetros acerca del espesor de la película, líneas de emisión características de los elementos presentes, densidad del material evaporado, etc.; se calculan entonces las concentraciones presentes de cada uno de los elementos<sup>[54]</sup>.

Se hicieron microanálisis de las películas, mediante la técnica de microscopía de barrido puntual y de área selecta. Se tomaron regiones uniformes y regiones granulares, incluyendo granos que sobresalen de la superficie. Los porcentajes obtenidos para cada película son mostrados en las tablas números 8 y 9. En éstas se muestran diferentes concentraciones y un promedio general para cada película. Puede observarse el cambio en las concentraciones de los elementos para las películas con espesores de 100 nm. y de 700 nm. respectivamente. En las tablas no se menciona si el valor es obtenido por un barrido puntual o de área, debiéndose esto principalmente a que los valores son muy semejantes en ambos casos. Las tablas indican de igual manera que las películas son muy uniformes en su composición química, incluyendo a las granulósidades que aparecen en la superficie. Finalmente, también se observa que las proporciones de bismuto y molibdeno guardan una relación aproximada de 2: 3 en todos los casos.

### 3.-DETERMINACION DEL "GAP" MEDIANTE ESPECTROSCOPIA U. V. - VIS.

El "GAP" o ancho de banda de un semiconductor, correspondiente a la separación energética que hay entre el techo de la banda



FIGURA 33.-Micrografía de barrido (S.E.M.) para una película evaporada, se muestra la uniformidad de ésta y algunas granulidades "extrañas" sobre la película.

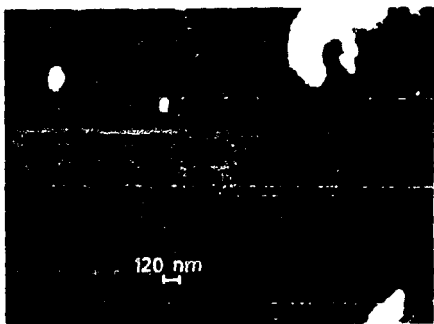


FIGURA 34.-Micrografía de barrido (S.E.M.) donde se muestra la uniformidad de la película evaporada, la cual es amorfa. Se observan algunos granos "extraños" sobre la superficie.

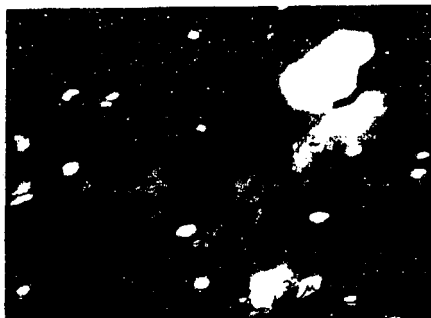


FIGURA 35.-Micrografía por S.E.M. mostrando la superficie de una película recristalizada sobre vidrio. Se siguen observando granos "extraños" sobre la superficie.



FIGURA 36.-Micrografía por S.E.M. mostrando la granulosidad uniforme de una película recristalizada sobre vidrio. La amplificación es mayor que en la micrografía anterior.

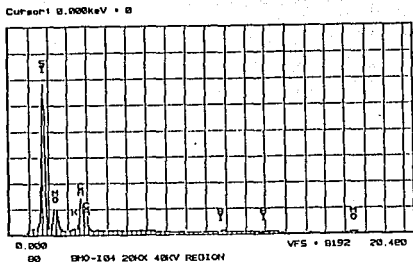


FIGURA 37.-Espectro característico de rayos X obtenido mediante el sistema de E.D.S. para una película de Molibdato de Bismuto evaporada sobre vidrio. El espesor es de 100 nm y se muestran los elementos detectados en él.

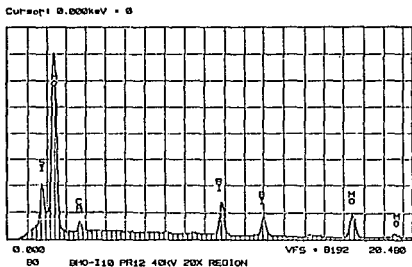


FIGURA 38.-Espectro característico de rayos X obtenido por E.D.S. para una película de Molibdato de Bismuto evaporada y recristalizada sobre vidrio. El espesor es de 692 nm., y son mostrados los elementos identificados en él.

TABLA NO. 8.

MUESTRA	% EN PESO DEL ELEMENTO Y LÍNEA DE DIVISION	% EN PESO DEL ELEMENTO Y LÍNEA DE DIVISION
BND-101	Mo - S	B1 - L
	49.21	30.79
	51.23	46.78
	52.09	47.91
	57.23	42.67
	58.50	44.28
	59.21	44.69
	59.96	46.04
	60.00	31.82
	60.81	41.49
	64.57	43.43
	68.68	41.26
	69.83	46.47
	69.40	40.60
	65.09	44.91
	62.68	46.12
	49.10	51.90
	66.30	43.70
	60.43	39.57
	51.84	45.26
51.27	46.83	
58.28	41.62	
58.46	41.58	
54.89	43.01	
PROMEDIO = 56.62		PROMEDIO = 43.04

TABLA NO. 9.

MUESTRA	% EN PESO DEL ELEMENTO Y LÍNEA DE DIVISION	% EN PESO DEL ELEMENTO Y LÍNEA DE DIVISION
BND-110	Mo - S	B1 - L
	42.52	47.47
	42.47	47.52
	43.26	54.46
	43.74	54.26
	43.33	56.47
	43.30	54.70
	43.24	56.68
	43.97	56.03
	40.27	49.83
	42.67	56.23
	43.23	56.67
	43.01	54.49
	43.26	54.44
	43.42	54.58
	43.24	54.24
	44.14	55.84
	43.27	54.73
	44.47	55.52
	44.58	55.42
43.07	54.93	
PROMEDIO = 43.62		PROMEDIO = 54.18



de valencia y el fondo de la banda de conducción, es un parámetro importante que determina las propiedades electrónicas en un material semiconductor. La conductividad está determinada por la densidad de estados electrónicos ocupados en la banda de conducción o de estados vacíos (huecos) en la banda de valencia. La probabilidad de aumentar la densidad de portadores de carga en ambas, dependerá de la energía aplicada a los electrones para que logren "saltar" de una banda a otra. El aumento en la densidad de portadores de carga, trae como consecuencia una mayor conductividad en el material.

La determinación de este parámetro en semiconductores se realiza obteniendo el coeficiente de absorción óptica, en función de la energía de la radiación aplicada al material. La espectroscopía U.V.- VISIBLE es la técnica más conocida y utilizada para este fin y la manera de obtener el coeficiente de absorción óptica ( $\alpha$ ) consiste en medir las intensidades transmitidas y reflejadas de un material semiconductor, cuando incide sobre él la radiación electromagnética de diferentes longitudes de onda. Recientemente<sup>[46]</sup>, se calcularon nuevas relaciones, para el caso de películas delgadas depositadas sobre un sustrato transparente, en donde se supone que la película tiene un espesor  $d$ , y un índice de refracción complejo:  $n = n - ik$ . Estas relaciones son mostradas en el capítulo II de este trabajo. Con estas relaciones se obtiene el índice de refracción de la película, su espesor y su coeficiente de absorción, a partir de un espectro de transmisión U.V.- VIS.. El espectro de transmisión se obtiene mediante la técnica de espectroscopía ultravioleta y visible. Aplicandola se obtuvieron los espectros U.V. para las películas en estudio, es decir los espectros de transmisión requeridos. Se utilizó un espectrofotómetro PERKIN-ELMER modelo 553, con fuente de radiación en un dominio situado entre la región visible y la ultravioleta (900 - 190 nm.). Este equipo tiene un doble haz y memorización de línea de base. Su sistema óptico se muestra en la figura 39. Las películas se colocan como se indica en esta figura, se obtienen los espectros de las figuras 40, 41, 42 y 43. Se observa que no aparecen máximos ó franjas de interferencia en ninguno de estos espectros, luego con la ayuda de las relaciones mencionadas (capítulo II), se calculan los valores para el in-

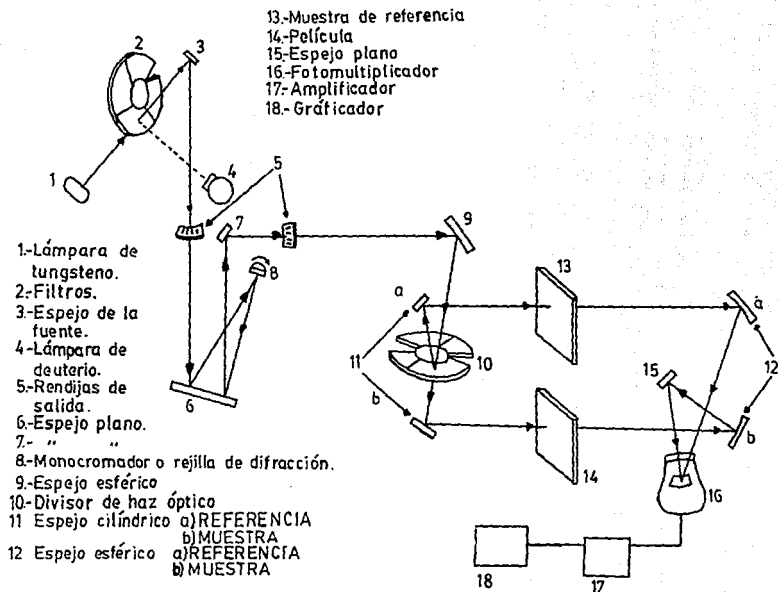


FIG. 39.-SISTEMA ÓPTICO DEL ESPECTROFOTÓMETRO U.V.

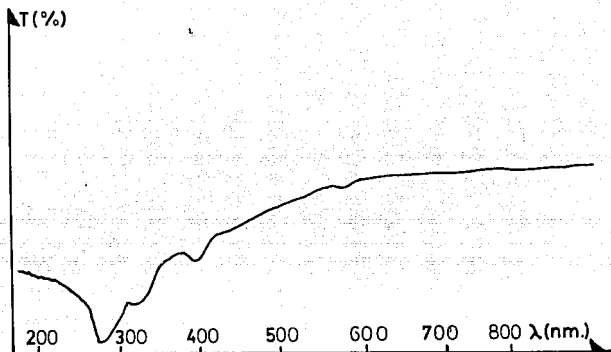


FIG. No. 40.-Espectro de transmisión (U.V.) que se obtiene para una película evaporada sobre vidrio. La película es amorfa.

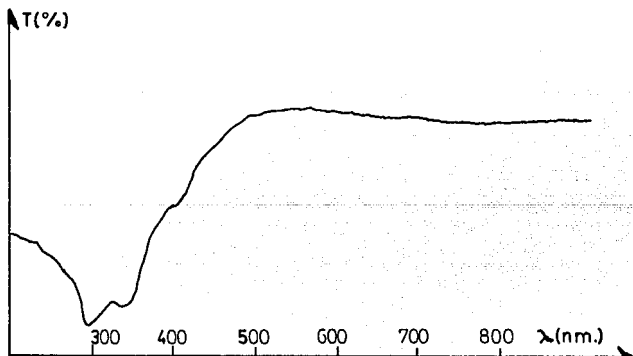


FIG. No. 41.-Espectro de transmisión U.V. para una película recristalizada sobre vidrio.

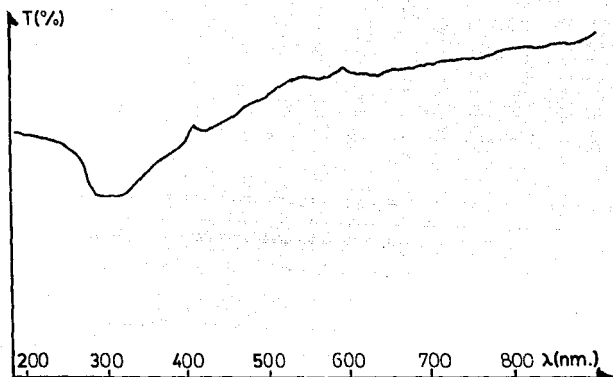


FIG. No. 42.-Espectro de transmisión para una película amorfa, evaporada sobre vidrio.

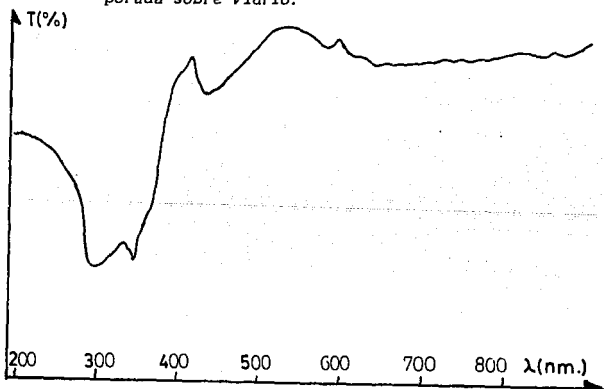


FIG. No. 43.-Espectro de transmisión para la película anterior, pero recristalizada.

TABLE No. 10.

$\lambda$ (nm.)	E (eV)	$T_H$	$T_m$	n	A	$\alpha(h\nu)$
900	1.3804	0.5975	0.5893	1.587	0.626	$6.508 \times 10^4$
850	1.4616	0.5954	0.5893	1.569	0.633	$6.971 \times 10^4$
800	1.5529	0.5912	0.5829	1.588	0.619	$6.854 \times 10^4$
750	1.6565	0.5870	0.5787	1.589	0.615	$6.751 \times 10^4$
700	1.7748	0.5828	0.5745	1.591	0.611	$6.648 \times 10^4$
650	1.9113	0.5758	0.5682	1.595	0.603	$7.020 \times 10^4$
600	2.0706	0.5536	0.5431	1.619	0.581	$7.521 \times 10^4$
587	2.1164	0.5515	0.5390	1.639	0.580	$7.564 \times 10^4$
550	2.2588	0.5201	0.4909	1.610	0.555	$8.166 \times 10^4$
500	2.4847	0.4762	0.4365	1.960	0.519	$9.138 \times 10^4$
450	2.7808	0.4219	0.3759	2.128	0.471	$1.046 \times 10^5$
415	2.9936	0.3863	0.3320	2.327	0.445	$1.123 \times 10^5$
400	3.1059	0.3633	0.3048	2.469	0.430	$1.175 \times 10^5$
350	3.5496	0.2797	0.2274	3.821	0.358	$1.426 \times 10^5$
339	3.6618	0.2713	0.2160	3.908	0.354	$1.443 \times 10^5$
300	4.1412	0.1145	0.1105	2.198	0.195	$2.779 \times 10^5$

TABLE No 11

$\lambda$ (nm)	E (eV)	$T_H$	$T_m$	n	A	$\alpha(h\nu)$
900	1.3804	0.6362	0.6240	1.607	0.667	$5.628 \times 10^6$
850	1.4616	0.6322	0.6240	1.578	0.662	$5.737 \times 10^6$
800	1.5529	0.6322	0.6240	1.578	0.662	$5.737 \times 10^6$
750	1.6565	0.6322	0.6240	1.578	0.662	$5.737 \times 10^6$
700	1.7748	0.6403	0.6322	1.576	0.670	$5.563 \times 10^6$
650	1.9113	0.6184	0.6403	1.574	0.678	$5.390 \times 10^6$
600	2.0706	0.5866	0.5505	1.558	0.686	$5.227 \times 10^6$
550	2.2588	0.6647	0.6566	1.571	0.695	$5.049 \times 10^6$
500	2.4847	0.8444	0.8242	1.590	0.675	$5.466 \times 10^6$
450	2.7408	0.5470	0.5203	1.828	0.605	$6.984 \times 10^6$
403	3.0828	0.4326	0.3960	2.000	0.475	$1.035 \times 10^7$
400	3.1059	0.4082	0.3893	2.198	0.461	$1.077 \times 10^7$
350	3.5496	0.2290	0.1312	4.731	0.407	$1.246 \times 10^7$
339	3.6648	0.1882	0.1150	6.861	0.354	$1.442 \times 10^7$
300	4.1412	0.0763	0.0722	3.703	0.103	$3.165 \times 10^7$
293	4.2401	0.0870	0.0660	3.022	0.077	$3.567 \times 10^7$

TABLA No. 12

$\lambda$ (nm)	E (eV)	$T_H$	$T_m$	n	A	$\alpha(h\nu)$
900	1.3004	0.4953	0.4696	1.801	0.529	$4.106 \times 10^6$
850	1.4616	0.4743	0.4510	1.798	0.507	$4.166 \times 10^6$
800	1.5529	0.4510	0.4270	1.824	0.484	$4.771 \times 10^6$
750	1.6645	0.4276	0.4030	1.792	0.458	$5.126 \times 10^6$
700	1.7748	0.4043	0.3856	1.821	0.435	$6.474 \times 10^6$
650	1.9113	0.3786	0.3670	1.741	0.404	$6.980 \times 10^6$
600	2.0706	0.3510	0.3470	1.779	0.409	$8.890 \times 10^6$
575	2.1606	0.3716	0.3320	2.177	0.421	$5.699 \times 10^6$
550	2.2588	0.3623	0.3343	2.031	0.402	$6.994 \times 10^6$
500	2.4947	0.3163	0.2876	2.152	0.358	$6.750 \times 10^6$
450	2.7608	0.2550	0.2246	2.472	0.310	$7.714 \times 10^6$
421	2.9510	0.2223	0.1850	2.914	0.296	$8.015 \times 10^6$
400	3.1059	0.2063	0.1690	3.083	0.285	$8.253 \times 10^6$
310	3.8498	0.0896	0.0803	3.298	0.128	$1.304 \times 10^7$
300	4.1413	0.0103	0.0010	73.871	0.562	$3.794 \times 10^8$
299	4.1851	0.0056	0.0010	70.461	0.436	$5.463 \times 10^8$

TABLA No. 13

$\lambda$ (nm)	E (eV)	$T_H$	$T_m$	n	A	$\alpha(h\nu)$
900	1.3004	0.4854	0.4267	1.710	0.681	$2.433 \times 10^6$
850	1.4616	0.4321	0.4213	1.598	0.662	$2.711 \times 10^6$
800	1.5529	0.4303	0.6195	1.588	0.660	$2.730 \times 10^6$
750	1.6645	0.6195	0.5907	1.730	0.654	$2.789 \times 10^6$
700	1.7748	0.6087	0.6008	1.580	0.637	$2.964 \times 10^6$
650	1.9113	0.6016	0.5943	1.576	0.630	$3.043 \times 10^6$
625	1.9564	0.5997	0.5830	1.654	0.631	$3.032 \times 10^6$
600	2.0706	0.6420	0.6213	1.671	0.676	$2.573 \times 10^6$
576	2.1494	0.6610	0.6340	1.696	0.696	$2.386 \times 10^6$
550	2.2588	0.6898	0.6141	1.937	0.725	$2.023 \times 10^6$
500	2.4947	0.6646	0.5726	2.049	0.715	$2.206 \times 10^6$
450	2.7608	0.6340	0.5366	2.122	0.688	$2.459 \times 10^6$
422	2.9440	0.5961	0.5150	2.086	0.648	$2.853 \times 10^6$
400	3.1059	0.5708	0.3923	2.793	0.663	$2.703 \times 10^6$
389	3.1937	0.6618	0.3779	2.870	0.659	$2.747 \times 10^6$
350	3.8496	0.1832	0.0744	7.158	0.449	$5.266 \times 10^6$
340	3.6540	0.1233	0.0570	7.760	0.366	$6.608 \times 10^6$
322	3.8583	0.0760	0.0314	10.776	0.247	$8.957 \times 10^6$
300	4.1413	0.0296	0.0188	10.976	0.178	$1.132 \times 10^7$
290	4.8544	0.0188	0.0170	6.102	0.058	$1.872 \times 10^7$

11, 12 y 13 muestran estos valores, además de los valores necesarios que se solicitan en las ecuaciones mencionadas. Las tablas corresponden a películas amorfas (tabla 10 y 12) y recristalizadas (tabla 11 y 13).

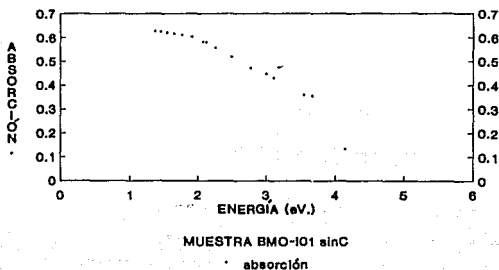
En base a la ecuación número 15 del capítulo II, donde se supone que la dependencia del coeficiente de absorción con la energía es cuadrática (en una película policristalina de molibdato de bismuto aún no se sabe cual es su ancho de banda<sup>[56]</sup>), se grafican estos resultados obtenidos para el coeficiente de absorción, contra los valores de energía de la radiación incidente. De la curva que se obtiene (aproximadamente una recta), se estima el valor de el ancho de banda (GAP), a partir de la intersección de la curva con el eje de las abscisas. La curva se toma a partir de los valores donde se empieza a observar una fuerte absorción (que se observa aproximadamente entre los 500 y 300 nm. de la curva de transmitancia). Los valores calculados para el ancho de banda se muestran en la tabla No. 14. Las gráficas del coeficiente de absorción en función de la energía se presentan en las gráficas Nos. 1, 2, 3, y 4. Se debe de señalar, que estos valores son correctos en forma aproximada, ya que los errores experimentales influyen en ellos. Algunos errores que se cometen son por ejemplo; la película y el haz óptico no son completamente perpendiculares, el error en la precisión del espectrofotómetro, etc., además, no se hicieron iteraciones para corregir los valores calculados del índice de refracción y coeficiente de absorción<sup>[55]</sup>.

Los valores encontrados para el ancho de banda (GAP) en las películas (tabla 14), muestran muy poca diferencia entre las películas amorfas y las películas recristalizadas, además no se muestra una gran dependencia con el espesor de las mismas. Estos valores que se obtienen muestran que hay una gran diferencia con respecto a los valores encontrados para materiales tales como  $\text{SnO}_2$  y  $\text{ZnO}$ , cuyos valores aproximados son 3.5 y 3.2 eV. respectivamente.

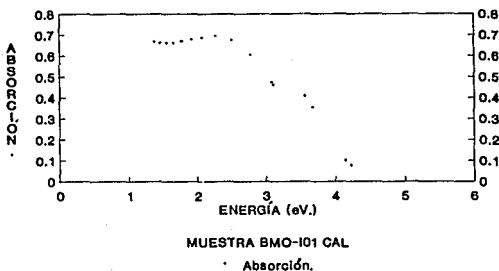
#### **4.-CARACTERIZACIÓN DE PROPIEDADES ELECTRÓNICAS.**

La respuesta de las películas semiconductoras a distintos am-

GRÁFICA No. 1  
Cálculo del ancho de banda (Gap).

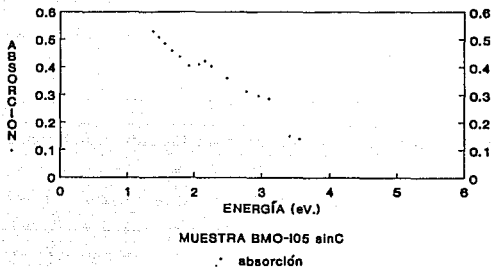


GRÁFICA No. 2  
Cálculo del ancho de banda.





**GRÁFICA No. 3**  
**Cálculo del ancho de banda.**



**GRÁFICA No. 4**  
**CÁLCULO DE ANCHO DE BANDA.**

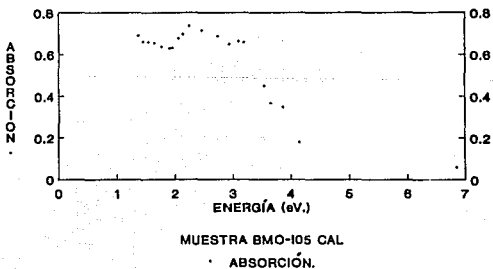


TABLA No. 14.

MUESTRA	ESPESOR (nm)	TEMP. DEL TRAT. TERMICO. (°C)	TIEMPO DEL TRAT. TER. (hrs.)	GAP CALCULADO (eV.)
BMO-101	72	SIN TRATAMIENTO	-----	5.34
BMO-101	72	300	5	5.61
BMO-105	152	SIN TRATAMIENTO	-----	4.77
BMO-105	152	300	5	4.84

Ancho de banda de :  $\text{SnO}_2 = 3.5 \text{ eV.}$ ;  $\text{ZnO} = 3.2 \text{ eV.}$

bientes gaseosos se observa básicamente a través del cambio en la conductividad eléctrica. Este efecto se debe a la adsorción de especies gaseosas sobre la superficie del material, influyendo en ello la densidad de portadores de carga presentes inicialmente. Durante la adsorción de las especies puede haber inyección o extracción de electrones, reflejándose en el aumento o disminución de la conductividad del material.

Para la cuantificación de esta propiedad se llevó a cabo la construcción de un sistema de caracterización eléctrica en donde se pudieran controlar diferentes atmósferas gaseosas. El sistema utilizado es mostrado en la figura 44. Éste consta de dos fuentes de gas, con sus respectivos reguladores de presión, válvulas manuales de aguja y de paso, un rotámetro, un mezclador de gas, la celda de pruebas, un flujómetro de burbuja a la salida y el sistema electrónico para medir conductividad, formado por un control de temperatura, una fuente de voltaje, una resistencia variable y un gráficoador.

En el sistema diseñado, la celda de pruebas es el lugar donde se coloca la película en estudio. Alguno de los cilindros de gas ( $\text{N}_2$ , He) se utiliza para producir una atmósfera inerte en la celda mientras que el gas de otro cilindro (que puede ser reductor u oxidante) se utiliza como el gas a ser detectado (gas de prueba). Los gases son inyectados en la celda de pruebas a través de las válvulas, el rotámetro (únicamente el gas de prueba) y el mezclador de gases. Ambos gases, después de pasar por la celda, son expulsados al ambiente. A la salida del sistema, se encuentra un flujómetro

- 1-Gas de arrastre ( $N_2$ )    2-Gas de prueba    3-Rotámetro  
 4-Mezclador de gas    5-Cámara de pruebas    6-Flujómetro de burbuja  
 7-Porta muestras    8-Fuente de voltaje    9-Control de temperatura  
 10-Resistencia variable  
 11-Gráficoador  
 12-Termopar

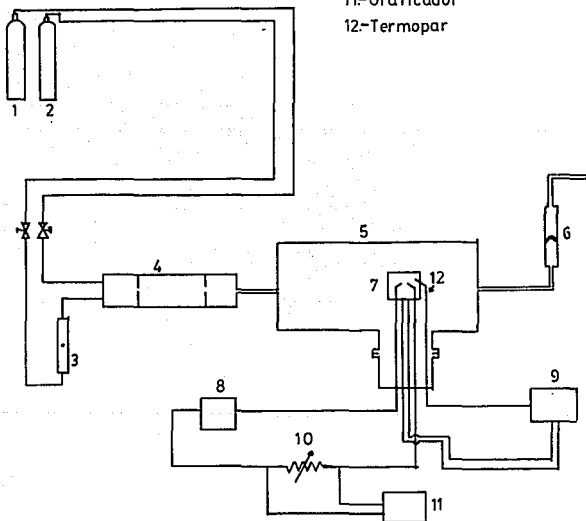


FIG.44.-SISTEMA DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA EN AMBIENTES GASEOSOS.

de burbuja el cual se utiliza para medir el flujo inyectado de gas inerte. Previamente, el flujo de gas a ser detectado es calibrado con el rotámetro, el cual mide flujos de gases específicos (hay rotámetros para cada tipo de gas).

En este caso, el flujo inyectado de gas inerte es medido con el flujómetro de burbuja, debido a que se manejan flujos grandes, con respecto a los flujos inyectados del gas de prueba. En el interior de la celda de pruebas es colocado un portamuestras metálico, que soporta, sujeta e incrementa la temperatura de las películas, su diseño está ilustrado en la figura 45. Este portamuestras se sujeta a la tapa removible de la celda mediante atravesadores de vacío, a través de los cuales pasan las conexiones eléctricas al exterior. El portamuestras está formado por una placa metálica y resistencias calefactoras cerámicas, además de dos puntas metálicas tipo aguja y un termopar. La película de prueba se coloca sobre la placa metálica, la cual también se encuentra en contacto con las resistencias cerámicas. Las dos puntas metálicas son colocadas sobre los electrodos que se evaporaron sobre la película, haciendo una ligera presión sobre ellos. El objetivo de utilizar dos puntas metálicas tipo aguja, es disminuir lo más posible el efecto termoeléctrico que aparece cuando se ponen en contacto éstas y los electrodos de la película y se incrementa la temperatura del sistema. Muy cerca de la película, es colocada la punta del termopar tipo "J". Las conexiones eléctricas de las resistencias, de las puntas metálicas y del termopar, se encuentran en el exterior de la celda de pruebas. Se utilizó un control de temperatura WEST - 800 con un dominio de temperatura de 50 a 800 °C y con una precisión de  $\pm 2.5$  °C.. La fuente de voltaje HEWLETT - PACKARD 6012-B tiene una escala de voltaje de 0 a 60 V. y precisión de  $\pm 0.005$  V.. El graficador utilizado ( VENTURA RE-541.20) tiene una escala mínima de lectura de 0.5 mV. y la precisión en ésta escala es de 0.0025 mV.; además se cuenta con una base de tiempo integrada. La fuente de voltaje, el graficador, la resistencia variable y la película forman el circuito divisor de voltaje mencionado en el capítulo II. En este caso, el graficador mide directamente la resistencia de la película, a través de la caída de potencial producida en la resistencia variable.

- 1-PLACA CALEFACTORA 2-SUSTRATO DE VIDRIO  
 3-PELÍCULA DE  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  4-ELECTRODOS DE ORO  
 5-PUNTAS METÁLICAS 6-TERMOPAR 7.-RESISTENCIAS CERÁMICAS

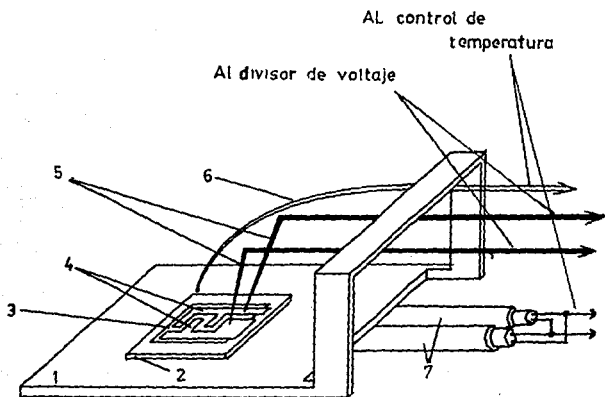


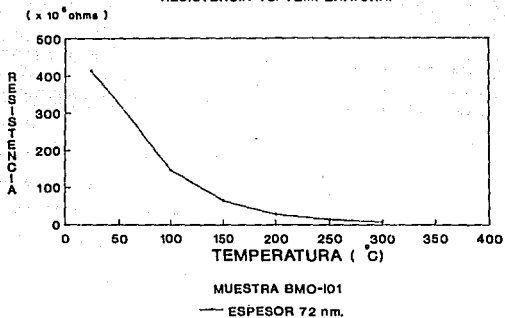
FIG45.-PORTA MUESTRAS DEL SISTEMA DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

El sistema descrito se construyó en vidrio pyrex, y corresponde al tipo de sistemas abiertos utilizados en la expulsión de gases de motores de combustión interna. El portamuestras se diseñó para alcanzar temperaturas del orden de 700 a 800 °C., elevando solamente la temperatura del sustrato en el que se encuentra la película. De esta manera, la atmósfera del sistema se mantiene a temperatura ambiente y, por lo mismo, los gases inyectados llegan a la película en condiciones similares.

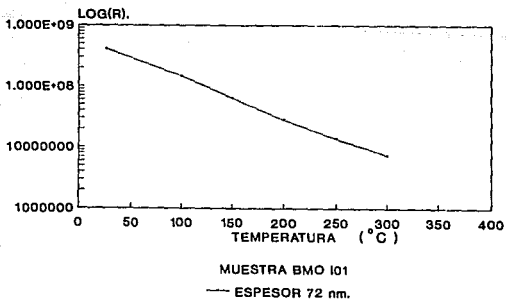
Mediante este sistema se realizó la caracterización eléctrica de las películas evaporadas. Ésta consistió en medir la conductividad de las películas en función de la temperatura, del tiempo, de la concentración del gas de prueba, así como también medir el tiempo de respuesta. Para medir la conductividad de las películas, se realizó la conversión de su resistencia eléctrica, que es medida en el graficador a través del divisor de voltaje, a conductividad, utilizando los valores de la separación y longitud de los electrodos metálicos y el espesor de las películas (Ver la relación número 16 en el capítulo II del trabajo)..

Las medidas fueron tomadas sobre papel de registro y, a partir de ellos, se hicieron las lecturas de resistencia. Con la resistencia variable se ajustó la escala a la cual el graficador toma estas medidas. Para todos los experimentos, se inyectó un flujo constante de nitrógeno (que crea la atmósfera inerte) de 350 ml./min., medidos con el flujómetro de burbuja colocado en la salida del sistema. El rotámetro permite medir flujos máximos de hasta 1 ml./min. y ésta es a propósito la cantidad máxima de gas de prueba que es inyectado a la celda. Con estas condiciones, son realizados en primer término los experimentos para determinar la resistencia de la película en función de la temperatura. Para determinarla, se utilizó un flujo continuo de 350 ml./min. e incrementos de temperatura de 50 °C. Al incrementar la temperatura, se dejó que ésta se estabilizara durante cierto tiempo. Estabilizada la temperatura de la película, se aplica una diferencia de potencial a ésta, en un intervalo de 5 a 20 V., y se registra la caída de potencial que se produce en el divisor de voltaje. El valor registrado en el graficador se convierte a resistencia cuando se utiliza la relación número 18. En todos los experimentos, se obtienen valores de la caí-

GRÁFICA No. 5.  
RESISTENCIA VS. TEMPERATURA.



GRÁFICA No. 6.  
LOG(R) VS. TEMPERATURA.



da de potencial en función del tiempo, por lo que a partir de éstos, se calculan los valores de la resistencia. Éstos pueden considerarse constantes después de cierto tiempo de estabilización, una vez que es aplicada la diferencia de potencial a la película, esto es: se observa una respuesta transitoria cuando se aplica la diferencia de potencial. Los valores de la resistencia a temperatura ambiente, están en el intervalo de  $10^6$  y  $10^9$  OHMS. Su comportamiento como función de la temperatura es similar para películas de más de 70 nm. La gráfica No. 5 muestra el comportamiento de una de ellas. De igual manera, para las mismas películas se obtienen las relaciones que describen este comportamiento, las cuales se encuentran a partir de las gráficas del logaritmo de la resistencia en función de la temperatura. La gráfica No. 6 es una de ellas y la relación que se encuentra es:

$$R = (\text{cte.}) \exp^{-(6.48 \times 10^{-3})T}$$

donde cte. = 6523.937

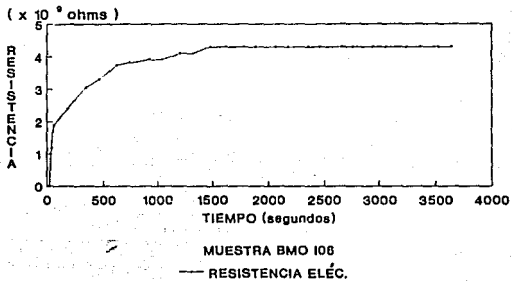
El comportamiento mencionado acerca de la estabilidad con la temperatura y de la respuesta transitoria de la película cuando se aplica una diferencia de potencial, se presenta en la gráfica No. 7. Aquí se observa que una vez aplicado un determinado voltaje, la película tarda aproximadamente 25 min. en alcanzar un valor constante. Ésto se hace más evidente en la gráfica No. 8, donde es observado un incremento en la conductividad cuando se aplica la diferencia de potencial y, su posterior disminución conforme transcurre el tiempo. Como se ha mencionado, todas las películas muestran este comportamiento.

Para determinar el valor de la conductividad de la película, se utilizan los valores de la tabla No. 3 y la separación de los electrodos metálicos, que fue de 2 mm, así como su longitud, que en este caso fue de 31 mm. Como se ha indicado, estos experimentos se realizaron en presencia de una atmósfera de gas inerte.

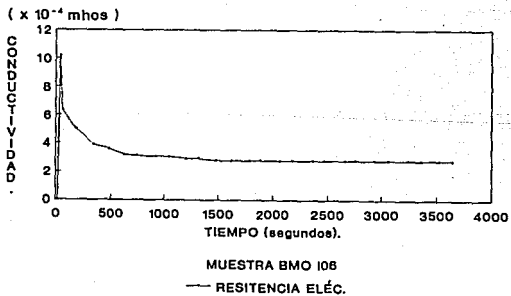
Los experimentos de sensibilidad a los gases, fueron realizados en forma similar a los anteriores. El flujo de gas inerte se mantuvo constante (350 ml./min.), los incrementos de temperatura



GRÁFICA No. 7.  
RESISTENCIA VS. TIEMPO.



GRÁFICA No. 8.  
CONDUCTIVIDAD VS. TIEMPO.



fueron de 50 °C y los flujos inyectados de gas de prueba fueron de 0.2 ml./min.. Se deja estabilizar la temperatura y el valor de la resistencia de la película durante aproximadamente 25 min.. La inyección del gas de prueba se realizó una vez estabilizadas las condiciones para la película. Los gases de prueba fueron NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, y CH<sub>4</sub>. Las películas respondieron solamente al metano, mostrando una respuesta nula para los otros dos gases. Esta respuesta es mostrada en las gráficas No. 9 y No. 10. En éstas, la respuesta se da mediante un incremento en la conductividad o una disminución de la misma, dependiendo del espesor de la película utilizada. Para una película de 54 nm., la respuesta se da mediante un incremento en la conductividad, mientras que para una de 72 nm. o más, ésta se observa como una disminución.

Las condiciones en que se realizaron estas medidas indican que; a bajas temperaturas (20 - 200 °C), las películas no muestran sensibilidad a ninguno de los gases de prueba ni al incremento en la concentración de los mismos (desde 0.2 ml./min. y hasta 1 ml./min.), la respuesta mostrada en las gráficas se obtuvo a 250 °C y a concentraciones de 1 ml./min. de metano. Para temperaturas mayores, la respuesta de las películas desapareció y el incremento en las concentraciones de gas de prueba no influyeron en ésta. No se muestra ninguna gráfica de la conductividad en función de la concentración del gas, debido a que para concentraciones bajas (0.8 ml./min.) la respuesta es muy pequeña y se confunde con el ruido de fondo producido por los mismos instrumentos.

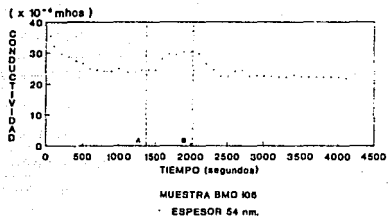
De las mismas gráficas, se puede observar la reversibilidad del efecto para películas delgadas (54 nm.), así como también el tamaño de la respuesta para las películas de espesor mayor (72 y más) y la no-reversibilidad de este efecto. La reversibilidad se obtiene cuando al inyectar el gas de prueba (marcado como A en las gráficas), este fluye durante un determinado tiempo, hasta que la conductividad de la película se estabiliza. Cuando esto se logra, se deja de inyectar el gas de prueba (marcado como B en las gráficas). La película más gruesa (72 nm.) no recupera su valor inicial y la más delgada sí lo hace. Se observa además que, la respuesta para una película delgada es distinta que para una gruesa. La diferencia en la respuesta es similar para todas las películas gruesas

fueron de 50 °C y los flujos inyectados de gas de prueba fueron de 0.2 ml./min.. Se deja estabilizar la temperatura y el valor de la resistencia de la película durante aproximadamente 25 min.. La inyección del gas de prueba se realizó una vez estabilizadas las condiciones para la película. Los gases de prueba fueron NO<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, y CH<sub>4</sub>. Las películas respondieron solamente al metano, mostrando una respuesta nula para los otros dos gases. Esta respuesta es mostrada en las gráficas No. 9 y No. 10. En éstas, la respuesta se da mediante un incremento en la conductividad o una disminución de la misma, dependiendo del espesor de la película utilizada. Para una película de 54 nm., la respuesta se da mediante un incremento en la conductividad, mientras que para una de 72 nm. o más, ésta se observa como una disminución.

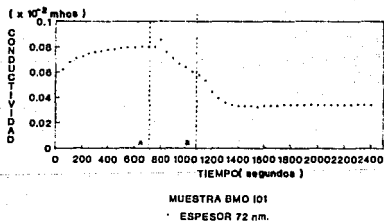
Las condiciones en que se realizaron estas medidas indican que; a bajas temperaturas (20 - 200 °C), las películas no mostraron sensibilidad a ninguno de los gases de prueba ni al incremento en la concentración de los mismos (desde 0.2 ml./min. y hasta 1 ml./min.), la respuesta mostrada en las gráficas se obtuvo a 250 °C y a concentraciones de 1 ml./min. de metano. Para temperaturas mayores, la respuesta de las películas desapareció y el incremento en las concentraciones de gas de prueba no influyeron en ésta. No se muestra ninguna gráfica de la conductividad en función de la concentración del gas, debido a que para concentraciones bajas (0.8 ml./min.) la respuesta es muy pequeña y se confunde con el ruido de fondo producido por los mismos instrumentos.

De las mismas gráficas, se puede observar la reversibilidad del efecto para películas delgadas (54 nm.), así como también el tamaño de la respuesta para las películas de espesor mayor (72 y más) y la no-reversibilidad de este efecto. La reversibilidad se obtiene cuando al inyectar el gas de prueba (marcado como A en las gráficas), este fluye durante un determinado tiempo, hasta que la conductividad de la película se estabiliza. Cuando esto se logra, se deja de inyectar el gas de prueba (marcado como B en las gráficas). La película más gruesa (72 nm.) no recupera su valor inicial y la más delgada sí lo hace. Se observa además que, la respuesta para una película delgada es distinta que para una gruesa. La diferencia en la respuesta es similar para todas las películas gruesas

GRÁFICA No. 9.  
CONDUCTIVIDAD Vs. TIEMPO.



GRÁFICA No. 10.  
CONDUCTIVIDAD Vs. TIEMPO.



y delgadas, es decir, para las gruesas hubo una disminución en la conductividad, mientras que para las delgadas se presentó un incremento. Las gráficas mostradas son representativas de las demás que se obtuvieron.

A partir de éstas se estiman los valores en el tamaño de la respuesta para las películas y su tiempo de respuesta. Para películas gruesas, el cambio en la magnitud de la respuesta es de aproximadamente un 44%, y para las delgadas es de un 28%. El tiempo de respuesta para ellas fué de 6 a 7 min. y de 2 a 3 min. respectivamente. Estos experimentos demuestran que las películas son sensibles al metano en concentraciones mínimas de 1 ml./min., y que la respuesta depende del espesor, así como también de la temperatura.

El tiempo de respuesta se tomó como el tiempo que tardó la película en alcanzar un estado estable en la conductividad, desde el momento en que se observó la respuesta en ésta. La magnitud de la respuesta se tomó como la diferencia del valor del estado estable en la atmósfera de nitrógeno y el valor del estado estable en presencia del metano.

## CAPÍTULO IV

### DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES

---

## DISCUSIÓN Y CONCLUSIONES.

Los resultados que se obtuvieron durante el desarrollo de este trabajo, demuestran los distintos efectos que tiene el modo de elaboración de las películas sobre las características de su superficie y en sus propiedades electrónicas. Estos efectos también influyen en la sensibilidad de las películas, cuando se encuentran en distintas atmósferas gaseosas.

### 1.-SÍNTESIS QUÍMICA.

La elaboración del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  y  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  se ha realizado únicamente por los métodos de coprecipitación y fusión de óxidos de bismuto y molibdeno. Por esto y por la rapidez y sencillez del método de coprecipitación, éste se utilizó en el trabajo.

Se siguió el método de acuerdo a varios de los artículos de referencia, realizando las soluciones y mezclas en las proporciones mencionadas. Las condiciones de elaboración de las soluciones precursoras fueron controladas en la medida de lo posible, aunque no se controló el pH. de éstas. Las condiciones y características de su preparación fueron mostradas en la tabla 1 y 2 del capítulo III. Éstas indican que las condiciones fueron similares para todos los lotes, sin embargo cuando son comparadas con los resultados de la tabla 5 (del mismo capítulo), se observa que los compuestos obtenidos, no son completamente los deseados. Se tienen 10 lotes elaborados en estas condiciones, pero sólo se obtienen 4 lotes del compuesto  $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  (conocida como fase  $\alpha$ ) y 2 lotes del compuesto  $\text{Bi}_2\text{MoO}_6$  (conocido como fase  $\gamma$ ), aunque éstos últimos presentan un 80% de la fase  $\gamma$  y 20% de óxidos de bismuto. Estos resultados indican que la fase  $\gamma$  no es un compuesto químicamente puro, mientras que la fase  $\alpha$  es considerada como una fase químicamente pura.

La presencia de trazas de óxidos de bismuto en la fase  $\gamma$ , es considerado como el porcentaje de compuestos químicos precursores que no reaccionaron durante la elaboración del catalizador.

Se observa que varios de los lotes, corresponden exactamente a concentraciones elaboradas por otros autores, donde además indican que con éstas obtienen fases determinadas (por ejemplo, obtie-

nen la fase  $\beta$ ), sin embargo en este caso no se obtuvo ninguna de éstas. Es importante resaltar el hecho de que varios autores mencionan el control del pH. durante la elaboración del catalizador, por lo cual, es posible que esto influya en nuestros resultados. La influencia que tiene el pH en la preparación del compuesto se observa en el porcentaje de conversión de productos químicos precursores y el porcentaje de productos químicos obtenidos. Esto es, la influencia solo se observa en el porcentaje del compuesto deseado que se obtiene.

## 2.-PREPARACIÓN DE PELÍCULAS SEMICONDUCTORAS.

Se utilizaron unicamente los compuestos químicamente puros para su elaboración. Hubo control del espesor de las películas, obteniéndose diferentes características que son mencionadas en la tabla No. 3 del capítulo III. Aquí se observa y se menciona que las películas presentan una fase amorfa cuando son evaporadas. Esto implica que al elaborar la película mediante evaporación térmica al vacío, la forma en que crece es totalmente desordenada. La afirmación es comprobada mediante difracción de rayos X y de electrones. El catalizador, es un compuesto de óxidos de bismuto y molibdeno con un color característico (amarillo pálido). Cuando es evaporado toma un color negro, suponiéndose con esto que hay pérdida de oxígeno, y cuando queda depositado en los sustratos, su color es similar. En este punto, se sabe que algunos materiales, sobre todo metálicos, se depositan en fase cristalina con este método. Para el caso de las películas es posible incluso, que alguno de los dos metales sea evaporado (Bi ó Mo) antes que los otros (debido a su punto de ebullición de cada uno). Otra de las razones más aceptables a este respecto, es el hecho de que los sustratos utilizados sobre los cuales se deposita la película, se mantuvieron a temperatura ambiente, lo cual produce un depósito en fase amorfa, debido al enfriamiento brusco que sufre el material al llegar al sustrato (no se investigó si la fase amorfa de este compuesto tenga alguna aplicación como sensor de gas).

Esta situación obliga a que las películas sean recristalizadas, y la fase que se obtiene al realizar esto, es comparada con



la fase químicamente pura del catalizador original. Obviamente, la fase del compuesto puro debe de ser diferente a la de la película recristalizada, principalmente porque el método para obtener las películas es distinta a la del compuesto. En este caso, es sabido que la nucleación de las películas es afectada por la presencia de el sustrato utilizado y por el mismo material del cual es elaborado. La afirmación se comprueba mediante técnicas de difracción de rayos X y difracción electrónica. Estas son las técnicas que dan la posibilidad de poder diferenciar una fase de otra y con esto decir si se pudo haber obtenido una fase distinta a la original.

#### CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL, MORFOLÓGICA Y ELECTRÓNICA.

##### 1.-Determinación estructural mediante rayos X.

La tabla No. 7 y los correspondientes difractogramas de rayos X mostrados en el capítulo III, señalan las características fundamentales de la estructura de los compuestos sintetizados químicamente y las películas recristalizadas sobre vidrio. Son bastante claras las diferencias encontradas en cada una de ellas. Se tomó como difractograma de referencia al que muestra el compuesto químicamente puro, y por tanto los difractogramas obtenidos para películas evaporadas y recristalizadas son comparadas con éste. En una película evaporada no aparecen picos definidos de intensidad para ningún ángulo  $2\theta$ , mientras que en las películas recristalizadas, aparecen varios de los correspondientes al difractograma de referencia. Al hacer la comparación directamente con el compuesto original, las películas recristalizadas presentan planos que corresponden a esta fase, lo que hace suponer que se tiene nuevamente la fase inicial (fase  $\alpha$ ). Para asegurar que se cuenta con la misma fase, es necesario que las distancias interplanares sean similares y que las intensidades relativas concuerden.

En los correspondientes difractogramas, se observa que estas intensidades no concuerdan exactamente con los de la fase original y además, los picos de intensidad más sobresalientes, pertenecen a planos cristalográficos de baja intensidad en el difractograma de referencia. Esto es, hay planos cristalográficos en el difractograma

ma de referencia que muestran una baja intensidad difractada, los cuales en las películas corresponden a los de mayor intensidad.

Aunque solamente aparecen las distancias interplanares que corresponden a la fase original, las intensidades relativas no son las mismas. La interpretación que se da a este resultado, se basa en la geometría de la difracción de rayos X, la cual dice que los cristales de la película presentan orientaciones específicas de difracción. De igual manera, esto indica que la película cristalizó en orientaciones preferenciales, es decir, la nucleación de los granos generó orientaciones determinadas en ellos. Esto permite la aparición o extinción de las intensidades difractadas por determinados planos cristalográficos, aunque se cuente con la misma estructura cristalográfica.

Estos hechos indican que las películas presentan la misma fase de la cual se partió, pero con orientación cristalográfica preferencial.

También se debe mencionar que el método de difracción utilizado para el catalizador y las películas fue el mismo, lo cual introduce una diferencia con respecto al tipo de material analizado, es decir, en un caso se utilizó un polvo y en el otro una película.

La situación provocó además que las fases de los catalizadores donde se presentan trazas de óxidos de bismuto, no fueran utilizadas para elaborar las películas, ya que no se podría asegurar qué fases se presentarían una vez cristalizadas.

## 2.-Caracterización mediante S.T.E.M..

La teoría que se presentó para la microscopía electrónica, es básica para interpretar los resultados que se obtuvieron con esta técnica. Las imágenes que se obtuvieron son los resultados básicos que se deben de analizar. Estas corresponden a películas recristalizadas y películas amorfas. Las imágenes para las películas amorfas presentan un tamaño de grano del orden de Armstrongs, lo que quiere decir que la evaporación térmica al vacío produce películas muy uniformes (casi lisas). Esto se afirma, ya que en ambas técnicas de microscopía (transmisión y barrido) el tamaño de grano es similar.

La textura que presentan las películas amorfas, además de un tamaño de grano muy pequeño, muestran una conectividad entre ellos muy difícil de distinguir.

Las películas recristalizadas, son muy diferentes a las amorfas, en éstas se observan tamaños de grano del orden de nanómetros e incluso de micras. Para éstas, la conectividad de granos es bastante clara, ya que es fácil distinguir un grano de otro. Aquí también se puede observar la uniformidad en el tamaño de grano, puesto que todas las imágenes muestran a una película con granos casi idénticos. Esto también es observado en la textura de ellas, las imágenes por microscopía de barrido muestran que los granos tienen formas idénticas en la superficie.

Por otro lado, la estructura que presentan las películas amorfas es la clásica, es decir, al tomar un patrón de difracción electrónica de área selecta, aparecen halos difusos alrededor del haz central. Esto es una prueba más de la afirmación de que la película se depositó en fase amorfa cuando se evaporó.

En las películas recristalizadas, los patrones de difracción obtenidos muestran puntos regulares bien definidos y algunos circulares. Los patrones de puntos regulares muestran además, algunos puntos extras cerca de ellos, lo cual indica que los patrones obtenidos provienen de por lo menos dos cristales de la película. Los patrones circulares provienen de varios granos. Los patrones regulares provienen de las respectivas regiones mostradas (difracción de área selecta), e indican que la película es policristalina. En este caso, los patrones mostrados son producidos por un monocristal o por lo menos dos de ellos con aproximadamente la misma orientación cristalográfica. De la misma manera, los patrones indexados presentan planos cristalográficos correspondientes a la fase  $\alpha$  de la cual partimos.

La indexación realizada a los patrones, permite afirmar que las películas crecieron (en el tratamiento térmico) con orientaciones preferenciales, las cuales corresponden totalmente a la fase  $\alpha$  original. La estructura de esta fase se presentó en la figura 18 del capítulo III.

Con respecto al microanálisis por sonda, los espectros característicos adquiridos por el detector de E.D.S., para una pe-

licula delgada (100 nm.) y una gruesa (692 nm.) muestran un cambio en la concentración de elementos químicos presentes en ellas. En un caso, la película delgada presenta un porcentaje aproximado de 40% de Mo. y 60% de Bi., para una gruesa la proporción se invierte (60% Mo. y 40% Bi). La situación se puede explicar en base a las teorías de nucleación cuando se utiliza un sustrato de vidrio.

El tratamiento térmico aplicado a las películas, provoca que haya una posible difusión de elementos químicos de la película hacia el sustrato (sobre todo en la interface película-sustrato), lo que crea una deficiencia de alguno de los elementos químicos en las capas superficiales (donde se produce la interacción radiación-materia señalado en el capítulo II). El volumen excitado por el haz electrónico, se produce en las primeras capas atómicas de la película (ver la figura 7 del capítulo II). En cualquier caso, las concentraciones obtenidas, muestran gran homogeneidad de la superficie de cada una de las películas, esto es, la película no presenta islas o regiones con una mayor o menor concentración de elementos químicos, sino que todas presentan aproximadamente las mismas concentraciones (ésto se observa en las tablas 6 y 7 del capítulo III).

Las imágenes por S.E.M. muestran la textura y morfología de las películas amorfas y recristalizadas. En las amorfas el tamaño del grano es muy pequeño y en las cristalizadas éste es mucho mayor. En las imágenes se pueden observar que las películas cristalizadas son rugosas, pero uniformes. La consecuencia a esta rugosidad, es contar con una mayor superficie (por ser una película policristalina) y una mayor posibilidad de contar con efectos superficiales (básicamente efectos de barrera Schottky) en los contactos intergranulares y de intercambio de oxígeno reticular en el volumen de los granos del material.

### 3.-ESPECTROSCOPIA U.V. - VIS.

La aplicación de las técnicas para obtener el ancho de banda de un semiconductor, mencionadas en el capítulo III, muestran que la película es rugosa (granulosa), debido a que los espectros de transmisión no muestran efectos de interferencia. Los efectos de

interferencia se observan y deben de aparecer para películas poco dispersivas. Aún en esta situación, se aplicó esta técnica, pero no se pudo calcular el espesor de la película (es necesario contar con efectos de interferencia). Los valores calculados para el ancho de banda (mostrados en la tabla 12 del capítulo III), cuando son comparados con los valores de otros materiales semiconductores (óxidos metálicos tales como el ZnO y SnO<sub>2</sub>) difieren en aproximadamente 2 o 3 eV. Se observa que en los espectros de transmisión aparecen picos de absorción pronunciados, en la región ultravioleta, lo cual se puede deber a los niveles energéticos de los estados donadores en la brecha, con que debe de contar el molibdato de bismuto<sup>(7)</sup>.

Esta posibilidad se contempla debido a los valores que se obtienen para el ancho de banda del catalizador (elaborado en película delgada). Si estos picos se deben a los niveles energéticos que se encuentran dentro de la brecha prohibida, entonces se explicaría el comportamiento eléctrico que presenta la película, la cual indica que la película no es aislante. De igual manera, si esto es cierto, se comprobaría que por lo menos en película delgada, la fase  $\alpha$  del molibdato de bismuto cuenta con estas trampas donadoras dentro de la brecha.

Por último mencionaremos que el valor del ancho de banda de las películas amorfas con respecto a las películas cristalizadas, difiere solamente en decimas de eV. (de 0.1 a 0.3 eV.), lo mismo que en películas delgadas y gruesas, donde la diferencia es de aproximadamente 1 eV..

#### 4.-Propiedades electrónicas.

Las características electrónicas de las películas son similares a las de los semiconductores. El comportamiento de la resistencia eléctrica de las películas en función de la temperatura sigue un comportamiento de tipo exponencial tal como se mencionó en el capítulo II.

La estabilidad de la película en función del tiempo muestra que éstas tienen un comportamiento asintótico, y por lo tanto muestran una estabilidad de largo tiempo. La estabilidad mencionada es

una ventaja sobre otro tipo de dispositivos elaborados a la fecha. En muchos de éstos, la estabilidad no se logra aún para largos períodos de tiempo, en cambio para las películas, se asegura que éstas son estables en tiempos largos y para diferentes temperaturas. Es notoria la respuesta transitoria que se presenta al inicio de cada experimento (una vez que se aplica una diferencia de potencial). Una explicación para la respuesta transitoria que se observa tiene como base el modelo de la capa de barrera de potencial intergranular. Además, esta respuesta también es descrita mediante cinética compleja del tipo ELOVICH y mediante el modelo de difusión de defectos nativos no estequiométricos, provocados por el cambio de temperatura. El modelo de cinética compleja, describe la ley empírica que usualmente se aplica para describir la cinética de adsorción de gas sobre catalizadores óxido metálicos, siendo ésta de tipo asintótica (exponencial)<sup>1561</sup>.

El modelo presenta la cinética de la adsorción del gas y la difusión de él dentro del material, la cual también es afectada por el movimiento que tienen los defectos debidos a la estequiometría de los granos. La situación es descrita en base al incremento de la temperatura y a las vibraciones reticulares generadas por este incremento (el modelo es semejante al de conductividad iónica).

La respuesta al gas Metano, mostrada en las gráficas 9 y 10 del capítulo III, dan dos tipos de respuesta diferentes. En un caso, la respuesta se da como un incremento en la conductividad de la película, para el otro, la respuesta es una disminución. En el primer caso, la respuesta es propia de películas con espesores de aproximadamente 50 nm., y la segunda para películas de un espesor mayor. No se observa respuesta a otros gases (se utilizaron  $N_2O$ ,  $NO_2$ ) distintos del metano, pero es posible que pueda serlo para algún otro.

El mecanismo por el cual se obtiene este tipo de respuesta no es muy claro en base a las teorías presentadas en la parte II. La situación de tener dos tipos de respuesta para un mismo material, la cual sólo depende del espesor de éste, difiere del tipo de respuesta que presentan los materiales conocidos y estudiados a fondo (tal como el  $ZnO$  y  $SnO_2$ ). Con respecto al molibdato de bismuto, se tiene la posibilidad de que en él operen efectos volumétricos de

intercambio de oxígeno reticular. En este caso, se sabe que el metano es un gas reductor (extrae electrones), y el molibdato de bismuto es un catalizador dominado por una banda de estados energéticos generados por vacancias de iones de oxígeno en su red. La banda de energía debe de estar parcialmente vacía debido a que éstas, pueden actuar como trampas donadoras. Las vacancias de oxígeno en un óxido semiconductor, normalmente producen niveles donadores en el material<sup>[7]</sup>. En las películas elaboradas y tratadas térmicamente (con espesores de 54 nm.), la posibilidad es observada. Cuando el metano entra en contacto con la película, se produce un intercambio del oxígeno reticular con el gas. Al ir creandose más vacancias de oxígeno en la red, la conductividad de la película aumenta, lo que se observa en las películas del espesor mencionado. La gráfica 9 muestra este comportamiento y se ajusta bastante bien al modelo que se propone. La aseveración tiene también una base experimental<sup>[7]</sup>, donde observan dos tipos de adsorción de oxígeno, uno en el cual el proceso es reversible y otro donde éste no sucede.

En el caso de las películas de un espesor mayor, este comportamiento es diferente. El modelo de constricciones intergranulares mencionado, no funciona aquí, ya que sí se supone que en todos ellos prevalecen barreras de tipo Schottky, o de Neck cerrados y abiertos, y a ellos se les asocian oxígenos preadsorbidos ( $O_2^-$ ,  $O^-$ ), los cuales crean una capa de deficiencia electrónica en la superficie de los granos, cuando el metano interactúa con estos oxígenos, liberandolos, entonces se debe de registrar una disminución en la altura de las barreras Schottky, y por lo tanto debe de aumentar la conductividad. Ésto no se observa en las películas de mayor grosor y tampoco es posible explicar este comportamiento en base al modelo de intercambio reticular de oxígeno.

La posibilidad de que este comportamiento se deba a otro tipo de efectos es más aceptable. La no-reversibilidad que muestran las películas de mayor grosor, puede deberse a la quimisorción del gas con la película. En este caso, la quimisorción implica que el gas se integraría a la película, formando una capa superficial de moléculas, las cuales afectan la conductividad volumétrica de la película, y como se sabe, la quimisorción prácticamente es irreversi -

ble.

La respuesta de las películas que son mostradas, no son tratadas en el trabajo de referencia[9.10]. En éstas se menciona que no hay respuesta para el metano, tanto en películas delgadas como en pastillas elaboradas con el catalizador, solamente se menciona que hay respuesta para alcoholes y cetonas. La fase que presenta esta respuesta (tanto en película como en pastilla) es la fase  $\alpha$ , mientras que la  $\gamma$  y  $\beta$  no la presentan. En el trabajo mencionado, las películas elaboradas tuvieron un grosor de 1 a 3  $\mu\text{m}$ . y también son tratadas térmicamente después de haber sido preparadas. Encuentran que hay una posible mezcla de fases (principalmente  $\alpha$  y  $\gamma$ ) en las películas después de tratarlas térmicamente.

También es mencionado en el trabajo que, la respuesta a los alcoholes y cetonas se realiza en una atmósfera de aire de laboratorio (donde se cuenta con un porcentaje de oxígeno), esto implica que todas las medidas se hicieron en presencia de oxígeno, siendo esto una enorme diferencia con el presente trabajo. Aquí, las medidas se hicieron en una atmósfera inerte y, aunque no se hicieron medidas para detectar alcoholes, cetonas o humedad, la respuesta que se encontró para el metano es completamente diferente. La respuesta como se ha mencionado, se observa en una atmósfera inerte, mostrando en una de ellas reversibilidad, cosa que no es observada en las otras películas (de mayor espesor).

El contar con una atmósfera inerte, puede ser la causa de que no haya reversibilidad en la respuesta mostrada para películas con espesores mayores a 72 nm.. La situación se explicaría en base a que la quimisorción se puede producir más fácilmente en determinadas atmósferas gaseosas, y además, ésta es reversible sólo aumentando la temperatura. Hay que señalar también que, en la referencia que se menciona, el tiempo de respuesta que se obtiene para las películas y pastillas son del orden de 5 minutos, y esto es observado en este trabajo con tiempos de respuesta de 6 a 7 minutos. La temperatura donde es observada la máxima respuesta es de 330 °C, mientras que en este trabajo se encontró que se realiza a 250 °C, haciendo con esto una diferencia de temperatura de aproximadamente 80 °C. La comparación se basa en que, para la referencia, se menciona que no hay sensibilidad al metano, para diferentes temperatu



ras (de temperatura ambiente hasta 350 °C.).

La concentración mínima de alcoholes a la cual son sensibles las películas es de 200 p.p.m., aquí se muestra que las películas son sensibles a concentraciones mínimas de metano de 2000 p.p.m. en atmósfera de nitrógeno.

#### CONCLUSIONES.

Con los resultados presentados en este trabajo y las técnicas utilizadas para obtenerlos, se dan las siguientes conclusiones:

La estructura que presentan las películas es de tipo monoclinico y además presentan orientaciones preferenciales. La fase encontrada en ellas corresponde completamente a la fase  $\alpha$ - $\text{Bi}_2\text{Mo}_3\text{O}_{12}$  conocida.

La morfología de las películas es determinante en las propiedades de transporte de éstas. La presencia de granos y sus correspondientes fronteras, incrementan el área superficial y los efectos de superficie.

El ancho de banda correspondiente es mayor para películas delgadas que para películas gruesas y en las amorfas su ancho de banda es ligeramente menor que en las recristalizadas.

La morfología y estructura mostrada por microscopía electrónica demuestran que hay una alta porosidad y por lo tanto una mayor área superficial.

La sensibilidad de las películas es diferente dependiendo del espesor de ellas. Las películas con espesores mayores a 72 nm. presentan una mayor sensibilidad al gas metano, pero no muestran reversibilidad. Las de espesor menor, presentan una baja sensibilidad al metano pero muestran reversibilidad en la adsorción.

En el caso de películas delgadas, el modelo de intercambio de oxígeno reticular funciona bastante bien, sin embargo en las de mayor espesor, ésta no funciona y tampoco la de constricciones intergranulares.

La respuesta al metano se realiza en una atmósfera de gas inerte y se observa la reversibilidad del efecto en un caso (películas de 54 nm.) y la no-reversibilidad en otro (películas de más

de 70 nm.). La fase cristalográfica de las películas que es sensible al metano es la fase  $\alpha$ , la cual presenta una dirección cristalográfica preferencial.

La sensibilidad máxima al metano se obtiene a 250 °C, con un tiempo de respuesta de 6 a 7 minutos y la concentración mínima detectable es de 2000 p.p.m. de este gas.

REFERENCIAS

- [1].-BRATTAIN, W. H.; BARDEEN, J.; "Surface properties of germanium", THE BELL SYSTEM TECHNICAL JOURNAL, 1, (1952), 1 - 41.
- [2].-HEILAND, G., "Zum Einfluss Von Wasserstoff auf die elektrische Leitfähigkeit an der Oberfläche von ZnO - kristallen", ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIK, 148, (1957), 15 - 27.
- [3].-SEIYAMA, T.; KATO, A.; FUJIISHI, K.; NAGATANI, M., "A new detector for gaseous components using semiconducting thin films", ANALITICAL CHEMICAL, 34, (1962), 1502 - 1503.
- [4].-TAGUCHI, N.; JAPAN PATENT S47 - 38840; U. S. PATENT: 3 631 436, (1970).
- [5].-STETTER, Joseph R.; "A surface chemical view of gas detection", JOURNAL OF COLLOID AND INTERFACE SCIENCE, 65, No. 3, (1978), 432-443.
- [6].-MORRISON, S. Roy; "Semiconductor gas sensors", SENSORS AND ACTUATORS, 2, (1982), 329-341.
- [7].-KIMOTO, Kyoji; MORRISON, S. Roy; "Electron and exchange between reactants and bismuth molybdate", ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE, NEUE FOLGE, 108, (1977), 11-32.
- [8].-GENTRY, S. J.; JONES, T. A.; "The role of catalysis in solid state gas sensors", SENSORS AND ACTUATORS, 10, (1986), 161 - 163.
- [9].-HYKAWAY, Norma; SEARS, W. M.; FRINDT, R.F. and MORRISON, S.R. "The gas sensing properties of bismuth molybdate evaporated films", SENSORS AND ACTUATORS, 15, (1988), 105 - 118.
- [10].-SEARS, W. M.; "The gas - sensing properties of sintered bismuth iron molybdate catalyst", SENSORS AND ACTUATORS, 19, (1989), 351 - 370.
- [11].-KEULKS, George W.; KRENZKE, L. David; "Selective oxidation of propylene", ADVANCES IN CATALYSIS, 27, (1982), 183 - 225.
- [12].-SAITO, Shinichiro; MIYAYAMA, Masaru; KOUJIMOTO, Kunihito; YANAGIDA, Hiroaki; "Gas sensing characteristics of porous ZnO and Pt/ZnO ceramics", JOURNAL OF AMERICAN CERAMIC SOCIETY, 68, [1], (1985), 40 - 43.
- [13].-S. V. COLES, Gary; "Utilisation de l'oxyde d'étain comme matériau de détection de gaz", TIN AND ITS USES, No. 158, (1989)

- [14].-ESPER, Michael J.; GREEN, Wells L.; MERCHANT, Stanley R.; "Exhaust gas sensor having porous metal impregnated ceramic elements", U. S. PATENT. No. 4 228 128, OCT. 14, (1980).
- [15].-KOBAYASHI, Tetsuiko; HARUTA, Masatake; SANO, Hiroshi; NAKANE Masanori; "A selective CO sensor using Ti-doped  $\alpha$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> with coprecipitated ultrafine particles of gold", SENSORS AND ACTUATORS, 13, (1988), 339 - 349.
- [16].-NAKATANI, Yoshihiko; MATSUOKA, Michio; IIDO, Yoshio; " $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ceramic gas sensor", I.E.E.E. TRANSACTIONS ON COMPONENTS HYBRIDS AND MANUFACTURING TECHNOLOGY, CHMT-5, No. 4, December, (1982), 522 - 527.
- [17].-OKAMOTO, H.; OBAYASHI, H.; KUDO, T.; "Carbon monoxide gas sensor made of stabilized zirconia", SOLID STATE IONICS, 1, (1980), 319 - 326.
- [18].-SOO-YOO, Kwang; JUNG, Hyung - Jin; "Gas-sensing characteristics of semiconducting materials based on In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> depending on composition changes", SENSORS AND ACTUATORS, 12, (1987), 285 - 290.
- [19].-MARI, C. M.; TERZAGHI, G.; "Solid-state oxygen meter equipped with CeO<sub>2-x</sub> thick-film electrode: Determination of composition of CO/CO<sub>2</sub> gas mixtures", SENSORS AND ACTUATORS, 15, (1988), 19 - 24.
- [20].-SHIMIZU, Yasuhiro; FUKUYAMA, Yoshiki; YU, Chunying; ARAI, Hiromichi; "A lean - burn oxygen sensor, consisting of a dual-disc semiconductor", SENSORS AND ACTUATORS, 14, (1988), 319 - 330.
- [21].-ARAKAWA, Tsuyoshi; TAKADA, Ken-Ichi; "CO gas sensitivities of reduced perovskite oxide LaCoO<sub>3-x</sub>", SENSORS AND ACTUATORS 14, (1988), 215 - 221.
- [22].-LANTTO, V.; ROMPPAINEN, P.; LEPPÄVUORI, S.; "Response studies of some semiconductor gas sensors under different experimental conditions", SENSORS AND ACTUATORS, 15, (1988), 347-367.
- [23].-TAKEUSHI, Takashi; "Oxygen sensors", SENSORS AND ACTUATORS, 14, (1988), 109 - 124.
- [24].-LOGOTHETIS, E. M.; PARK, K.; MEITZLER, A. H.; LAUD, K. R.; APPL. PHYS. LETTER, 26, (1975), 209 - 211.

- [25].-OHTA, Minoru; HATTORI, Yutaka; KAWAKAMI, Tomio; ONODA, Michi toshi; "Gas detecting sensor", U.S. PATENT. No. 4 453 397, Jun. 12, (1984).
- [26].-SHIMIZU, Yasuhiro; FUKUYAMA, Yoshiki; YU, Chunying; ARAI, Hi romichi; "A lean - burn oxigen sensor, consisting of a dual-disc semiconductor", SENSORS AND ACTUATORS, 14, (1988), 319 - 330.
- [27].-OHTA, Minoru; HATTORI, Yutaka; KAWAKAMI, Tomio; ONODA, Michi toshi; "Gas detecting sensor", U.S. PATENT. No. 4 453 397, Jun. 12, (1984).
- [28].-KAZUO, Onaga Toyonaka; KATSUYUKI, Tanaka Suita; KAZUNARI, Ko matsu Hiroshima; "Exhaust gas sensor", U.S. PATENT. No. 4 816 800, March. 28, (1989).
- [29].-KAZUO, Onaga Toyonaka; KATSUYUKI, Tanaka Suita; KAZUNARI, Ko matsu Hiroshima; "Exhaust gas sensor", U.S. PATENT. No. 4 816 800, March. 28, (1989).
- [30].-KAZUO, Onaga Toyonaka; KATSUYUKI, Tanaka Suita; KAZUNARI, Ko matsu Hiroshima; "Exhaust gas sensor", U.S. PATENT. No. 4 816 800, March. 28, (1989).
- [31].-KAZUO, Onaga Toyonaka; KATSUYUKI, Tanaka Suita; KAZUNARI, Ko matsu Hiroshima; "Exhaust gas sensor", U.S. PATENT. No. 4 816 800, March. 28, (1989).
- [32].-KAZUO, Onaga Toyonaka; KATSUYUKI, Tanaka Suita; KAZUNARI, Ko matsu Hiroshima; "Exhaust gas sensor", U.S. PATENT. No. 4 816 800, March. 28, (1989).
- [33].-ROSSE, G.; GHERS, M.; GUYADER, J.; "Oxigen ionosorption on compressed semiconducting powders of Zinc and Germanium oxinitrides", SENSORS AND ACTUATORS, 13, (1988), 263 - 273.
- [34].-TARAMA, K.; TERANISHI, S.; YASUI, S.; "The property and catalytic activity of  $V_2O_5$ - $MoO_3$  catalyst", KOGIO KAGAKU ZASSHI, 60, [10], (1957), 1222 - 1225.
- [35].-ZHI-GANG, Zhou; ZHONG-TAI, ZHANG; GANG, Zhao; "A new multi-functional sensitive ceramics B.T.S.", I.E.E.E., (1986), 450 - 456.
- [36].-NITTA, Tsuneharu; TERADA, Jiro; FUKUSHIMA, Fumio; "Multifung tional ceramic sensors: Humidity-gas sensor and temperature-humidity sensor", I.E.E.E. TRANSACTION ON ELECTRON DEVICES,

- [49].-ERMAN, L. Ya.; GALPERIN, E.L. et. al.; "The  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  system". RUSS. J. INORG. CHEM. 9, (1964), 1174.
- [50].-Método utilizado en el I.I.M. de la U.N.A.M.
- [51].-KUMAR, Jitendra; RUCKENSTEIN, Eli; "Thermal decomposition of the 1: 1 bismuth molybdate and its implications for catalytic oxidation". JOURNAL OF SOLID STATE CHEMISTRY, 31, (1980) 41 - 46.
- [52].-AYKAN, Kamran; "Reduction of  $\text{Bi}_2\text{O}_3 - \text{MoO}_3$  catalyst during the ammoxidation of propylene in the absence of gaseous oxygen", JOURNAL OF CATALYSIS, 12, (1968), 281 - 290.
- [53].-VAN DEN ELZEN, A.F.; RIECK, G.D.; "The crystal structure of  $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ ". ACTA CRYST., B 29, (1973), 2433 - 2436.
- [54].-CLIFF, G.; LORIMER, G. W.; PROCEEDINGS OF THE 5TH EUROPEAN CONFERENCE ON ELECTRON MICROSCOPY, Institute of Physics, London, (1976), p 140.
- [55].-SWANEPOEL, R.; "Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon". JOURNAL OF PHYSICS E: SCI. INSTRUM., 16, (1983), 1214 - 1222.
- [56].-CLIFFORD, P.K.; TUMA, D.T.; "Characteristics of semiconductor gas sensors, II. Transient response to temperature change", SENSORS AND ACTUATORS, 3, (1982/83), 255 - 281.

- ED - 29, No. 1, Enero (1982), 95 - 101.
- [37].-NITTA, Tsuneharu; TERADA, Jiro; FUKUSHIMA, Fumio; "Multifunctional ceramic sensors: Humidity-gas sensor and temperature-humidity sensor", I.E.E.E. TRANSACTION ON ELECTRON DEVICES, ED - 29, No. 1, Enero (1982), 95 - 101.
- [38].-SZE, S. M.; "Physics of semiconductor devices", Ed. John Wiley and Sons, Inc., (1969), p 372 - 375.
- [39].-PANKOVE, Jacques I.; "Optical processes in semiconductors", Ed. Prentice Hall, Inc., (1971), p 352 - 356.
- [40].-WINDISCHMAN, Henry; MARK, Peter; "A model for the operation of a thin film SnO<sub>2</sub> conductance-modulation carbon monoxide sensor", JOURNAL OF THE ELECTROCHEMICAL SOCIETY, 126, (1979) 627.
- [41].-MCALEER, Jerome F.; MOSELEY, Patrick T.; NORRIS, John O. W. WILLIAMS, David E., "Tin dioxide gas sensors", JOURNAL OF THE CHEMICAL SOCIETY, FARADAY TRANSACTIONS, 83, (1987), 1323 - 1346.
- [42].-POROD, G.; "Theory general", in SMALL ANGLE X-RAY SCATTERING edited by SLATTER, O.; KRATKY, O., Academic Press (1982), p 18, London.
- [43].-PAVLOV, P. V.; JOJLOV, A. F.; "Física del estado sólido", Ed. M.I.R., Moscú, (1987), p 40 - 62.
- [44].-BARRIO PAREDES, Rafael Ángel; "Formación de imágenes en el microscopio electrónico", Cuadernos del Instituto de Investigaciones en materiales No. 3, Ed. U.N.A.M., (1982), México.
- [45].-GOLDSTEIN, Joseph I.; YAKOWITZ, Harvey; "Practical scanning electron microscopy", Ed. Plenum press, New York, (1975), p
- [46].-MANIFACIER, J. C.; GASLOT, J.; FILARD, J. P.; "A simple method for the determination of the optical constants n, k and the thickness of a weakly absorbing thin film", JOURNAL OF PHYSICS E: SCIENTIFIC INSTRUMENTS, 9, (1976), 1002 - 1004.
- [47].-SHALIMOVA, K. V.; "Física de los semiconductores", Ed. M.I.R Moscú, (1975), 32 - 35.
- [48].-FRONDEL, Clifford; "New data on Agricolite, Bismoclite, Koechlinite and the Bismuth arsenates". AM. MIN. 28, (1943), 536 - 540.