

“LA INGENIERÍA QUÍMICA EN
EL BICENTENARIO”



pers.Com

Huatulco, Oaxaca, México. Del 04 al 07 de Mayo del 2010

“LA INGENIERÍA QUÍMICA EN EL BICENTENARIO”

Memorias del XXXI Encuentro Nacional de la AMIDIQ
Huatulco, Oaxaca, México.
Del 04 al 07 de Mayo del 2010



La presentación y disposición en conjunto de:

“LA INGENIERÍA QUÍMICA EN
EL BICENTENARIO”

Son propiedad de los autores.

Ninguna parte de esta obra puede ser reproducida o transmitida, mediante ningún sistema o método, electrónico o mecánico (INCLUYENDO EL FOTOCOPIADO, la grabación o cualquier sistema de recuperación y almacenamiento de información), sin consentimiento por escrito de los autores.

Derechos reservados conforme a la ley:

© Academia Mexicana de Investigación y Docencia
en Ingeniería Química (AMIDIQ)

ISBN: 978-970-764-976-7

Impreso en México / Printed in México

XXXI Encuentro Nacional de la AMIDIQ

4 al 7 de Mayo de 2010, Huatulco Oaxaca

SINTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE PELICULAS SENSORAS DE GASES DE $Ce_{(1-x)}M_xO_2$, M=In y Ru

L.Chávez Chávez ^{*a}, R.Rangel^a, E.Perez-Tijerina^c, M.García^c, E.Martínez^c

^aDivisión de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, C.P. 58060.

^bLaboratorio de Nanociencias y Nanotecnología, FCFM, UANL, Monterrey, N.L. C.P.66450, México.

^c Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.(CIMAV), Av. Alianza Norte #202, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica (PIIT), Nueva Carretera Aeropuerto Km. 10, Apodaca, Nuevo León, México. C. P. 66600.

Introducción

En la actualidad se proponen nuevos materiales, con los que se desea resolver o satisfacer ciertas necesidades de nuestro entorno, debido a sus propiedades físicas y químicas, el óxido de cerio está siendo ampliamente investigado [1], además de su poder redox, el cual es de gran importancia para su aplicación sensorial. El estudio de las películas delgadas como sensores de gases están siendo ampliamente investigadas por su aplicación medioambiental e industrial, deseando así obtener una mejor manipulación electrónica. Entre las características primordiales para que la película delgada sea buena sensorialmente debe de cumplir algunos requisitos tales como estabilidad en el material, que presente homogeneidad y tamaño de grano adecuado.[2]

El objetivo de este trabajo fue obtener películas delgadas de $Ce_{(1-x)}M_xO_2$, M=In y Ru, mediante la técnica de RF-Sputtering para estudiar su morfología y el impacto que pudiera tener la impurificación de la ceria con otros metales, para aplicar estas películas como sensoras de gases.

Metodología

Mediante el proceso Sol Gel [3] se prepararon los óxidos mixtos de $Ce_{(1-x)}M_xO_2$, M=In y Ru, se fabricaron pastillas con alta densidad, posteriormente por medio de la técnica de erosión catódica, "RF-Sputtering", se depositaron películas delgadas, sobre un sustrato silicio con orientación (111). Los variables consideradas para el crecimiento de las películas fueron: temperatura y tiempo de crecimiento. Las películas se caracterizaron mediante difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Microscopía de Fuerza Atómica (AFM).

Resultados y Discusión

Se obtuvieron películas delgadas de CeO_2 con espesores en el intervalo (28nm-1.8µm), $Ce_{0.95}In_{0.05}O_2$ (7.1nm-68nm) y $Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$ (32.4 -189.5nm). Favoreciéndose su crecimiento en la dirección (111).

COMITE ORGANIZADOR

Dr. Agustín Jaime Castro Montoya (Presidente AMIDIQ), Dr. Rubén González Núñez (Vice-Presidente AMIDIQ), Dr. Miguel Morales Cabreara (Secretario AMIDIQ), Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández (Tesorero AMIDIQ), Dr. Mauricio Sales Cruz (Vocal Investigación AMIDIQ) y Dra. María del Rosario Enríquez Rosado (Vocal Docencia AMIDIQ)

XXXI Encuentro Nacional de la AMIDIQ

4 al 7 de Mayo de 2010, Huatulco Oaxaca

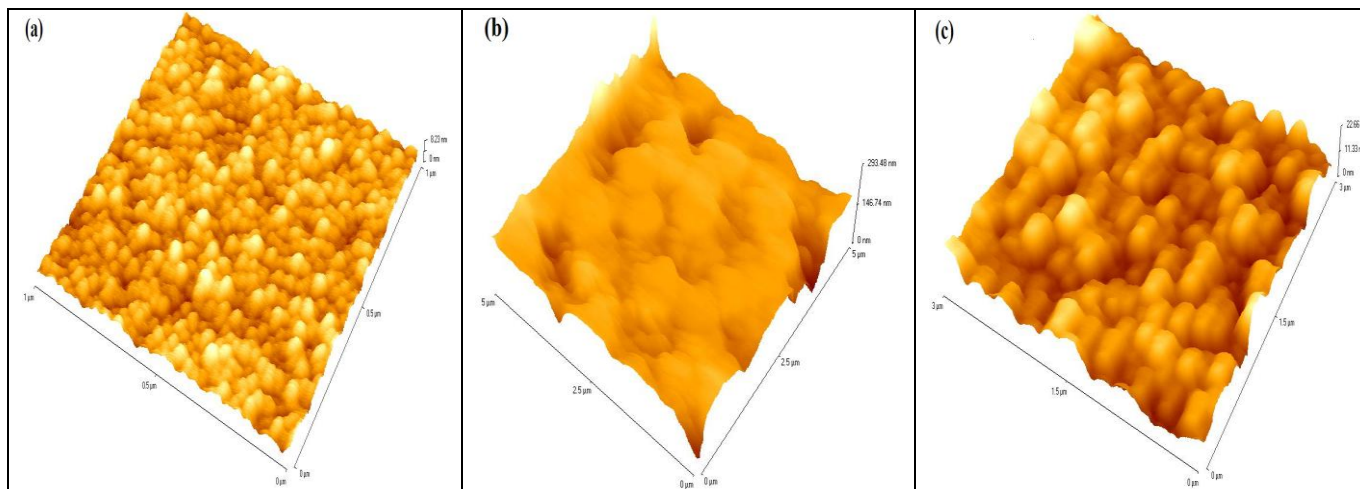


FIGURA 1 Imágenes de AFM de películas de $Ce_{(1-x)}M_xO_2$, $M=In$ y Ru , depositadas a $500^\circ C$ y por 45 min. (a) Es una micrografía de CeO_2 (b) $Ce_{0.95}In_{0.05}O_2$, y (c) $Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$.

Se obtuvieron películas homogéneas en el tamaño de sus partículas, así como en su hábito de crecimiento, con rugosidades de 0.798, 12.253 y 2.61 nm. Los análisis mediante difracción de rayos x mostraron el crecimiento de sistemas de soluciones sólidas adecuadamente conformadas.

Conclusiones

El tamaño, homogeneidad demuestran que estas películas son potencialmente utilizables como sensoras de gases.

Referencias

- 1 N.V.Skorodumova, Electronic, bonding, and optical properties of CeO_2 and Ce_2O_3 from first principles, Physical Review B, Volume 64, 115108, 2001.
- 2 Nicolae Barsan and Udo Weimar, Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors, Journal of Electroceramics, 7,143-167, 2001.
- 3 J.Zhang, K.H. Au, Z.Q.Zhu, S.O'Shea," Sol-Gel preparation of poly (ethylene glycol) doped Indium tin oxide thin films for sensing applications". Optical Materials 26, (2004), 47-55.

COMITE ORGANIZADOR

Dr. Agustín Jaime Castro Montoya (Presidente AMIDIQ), Dr. Rubén González Núñez (Vice-Presidente AMIDIQ), Dr. Miguel Morales Cabreara (Secretario AMIDIQ), Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández (Tesorero AMIDIQ), Dr. Mauricio Sales Cruz (Vocal Investigación AMIDIQ) y Dra. María del Rosario Enríquez Rosado (Vocal Docencia AMIDIQ)

Evolución estructural de películas de $Ce_{(1-x)}M_xO_2$, $M=In, Ru$ crecidas mediante RF-Sputtering

L.Chávez Chávez ^{*a}, R.Rangel^a, E.Pérez-Tijerina^c, M.García^c, E.Martínez^c, P- Bartolo-Pérez^d

^aDivisión de Estudios de Posgrado, Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Michoacán, C.P. 58060.

^bLaboratorio de Nanociencias y Nanotecnología, FCFM, UANL, Monterrey, N.L. C.P.66450, México.

^c Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C.(CIMAV), Av. Alianza Norte #202, Parque de Investigación e Innovación Tecnológica (PIIT), Nueva Carretera Aeropuerto Km. 10, Apodaca, Nuevo León, México. C. P. 66600.

^d CINVESTAV-IPN, Unidad Mérida, Departamento de Física Aplicada.

Resumen

En el presente trabajo se describen los resultados derivados de la síntesis y caracterización realizada en películas delgadas de óxido de cerio impurificadas con In y Ru. Se ha empleado el método Sol Gel para obtener las pastillas de las soluciones sólidas de estos óxidos mixtos y la técnica de Erosión Iónica por radiofrecuencia (R.F Sputtering) para el crecimiento de películas a diferentes condiciones de temperatura y tiempo de depósito. El propósito de esta investigación es estudiar las propiedades de superficie y características cristalinas de las películas obtenidas por medio de Microscopía de Fuerza atómica (AFM), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Difracción de Rayos X (XRD) y perfilometría. Este análisis preliminar servirá para un estudio ulterior que permita correlacionar éstas propiedades con sus cualidades como sensor de gas.

Palabras clave: Película sensora, Erosión Iónica, Ceria impurificada

1. Introducción

El desarrollo de nuevos materiales o la modificación de sus propiedades físicas, tales como el tamaño de partícula, composición, se estudia con gran interés a fin de desarrollar materiales sensores de gases cada vez mas sensibles y miniaturizados. La capacidad de manipular la estructura de los materiales conlleva a cambiar sus propiedades físicas y químicas, y gracias a ello, podemos mejorar ciertas de sus características [1]. Una rama de estudio en auge, es el desarrollo de películas delgadas como sensores de gases. Sus aplicaciones abarcan el ámbito medioambiental, biomédico y la microelectrónica. Para que una película posea buenas propiedades sensoras debe tener calidad cristalina, pureza química, buena adherencia y baja densidad de defectos e imperfecciones [2].

La posibilidad de obtener una película con características sensoras, no se obtienen de manera directa dada la cantidad de variables existentes, comenzando por la diversidad de técnicas que se pueden utilizar así como las condiciones óptimas de crecimiento y las variables de interacción entre la película y el gas a sensar, haciendo un compromiso entre la síntesis y sus buenas propiedades un reto a alcanzar.

Memorias del XXXI Encuentro Nacional de la AMIDIQ

4 al 7 de Mayo de 2010, Huatulco Oaxaca

Entre una gran variedad de materiales, el óxido de Cerio es un material semiconductor que ha despertado un gran interés debido a sus diferentes aplicaciones en campos tan diversos como la catálisis, óptica, metalurgia, microelectrónica o como dispositivo sensor de gases. Crecido en película delgada y dependiendo del tipo de dopaje, el óxido de cerio tiene capacidad para actuar como oxidoreductor. [1]

El objetivo de este trabajo fue encontrar las condiciones óptimas para obtener películas delgadas de $Ce_{(1-x)}M_xO_2$, $M=In$ y Ru , mediante la técnica de Erosión Iónica. Se estudiaron sus características de superficie y cristalinas como función de las condiciones de síntesis e impurificación con rutenio e indio.

2. Metodología

Los óxidos mixtos de $Ce_{(1-x)}M_xO_2$, $M=In$ y Ru , se obtuvieron mediante el método Sol Gel, utilizando una impurificación del 5 % de In y Ru , utilizando como precursores, $Ce(C_2H_3O_2)_3 \cdot XH_2O$, $InC_6H_9O_6$ y $Ru_3(CO)_{12}$ [3]. La sinterización se llevó a cabo a $550^\circ C$ por un tiempo de 2 horas. Posteriormente se fabricaron pastillas de cada sistema propuesto con un diámetro de $1\frac{3}{4}$ pulgadas mediante el método cerámico convencional. Las temperaturas que se utilizaron para proporcionar el tratamiento térmico estuvieron en el intervalo de $600^\circ C$ a $950^\circ C$ a una tasa de calentamiento de $5^\circ C/min$. Posteriormente las pastillas preparadas (utilizadas como “blancos” o “targets”), se utilizaron para la fabricación de las películas. Estas se crecieron mediante la técnica de erosión iónica en sustratos de silicio (111) variando la temperatura y tiempo de depósito.

Las películas se caracterizaron mediante difracción de Rayos X (DRX), Microscopia Electrónica de Barrido (SEM), Microscopia de Fuerza Atómica (AFM) y estudios de perfilometría.

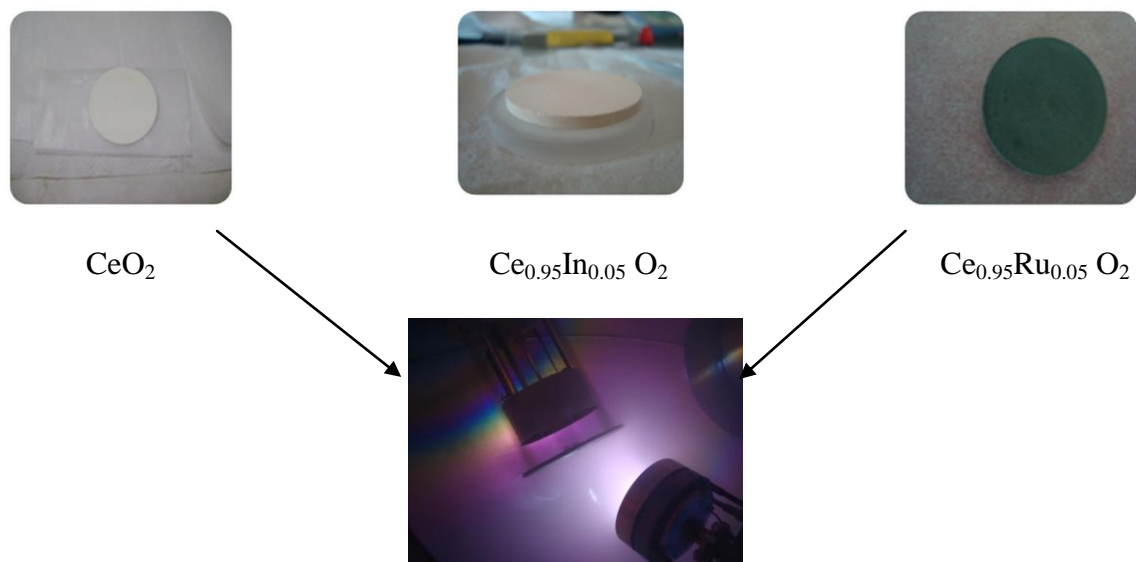


FIGURA 1 Imagen de las blancos de CeO_2 , $Ce_{0.95}In_{0.05}O_2$ y $Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$, obtenidas por el método cerámico.

3. Resultados y Discusión

Los resultados de difracción de rayos X confirman la presencia de una fase isoestructural con el CeO_2 revelada por las reflexiones indicadas en la figura 2. El crecimiento de las películas de los sistemas CeO_2 , $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$ ocurre en la dirección (111), tal como se aprecia en la figura 2. La intensidad de los picos de difracción aumenta con el tiempo de depósito como resultado del aumento en el espesor de la película. En cada uno de los casos se observa que al aumentar el tiempo de depósito se difumina el pico de difracción asociado al substrato de Silicio monocristalino sobre el cual fueron crecidas las capas, como consecuencia del mayor espesor de la película. Se observa que para el sistema CeO_2 los picos son más intensos, en comparación con los sistemas $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$ y $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, y el tamaño de cristal obtenido mediante la ecuación de Scherer es menor para los sistemas impurificados CeO_2 : 19.3 nm, $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$: 14.52 nm, y $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$: 8.62 nm. La cristalinidad de las películas parece estar afectada fuertemente por el tipo de elemento impurificante. Con respecto a las condiciones de crecimiento se encontró que existe homogeneidad y características favorables en películas crecidas a 45 min y 500°C en comparación con los otros sistemas.

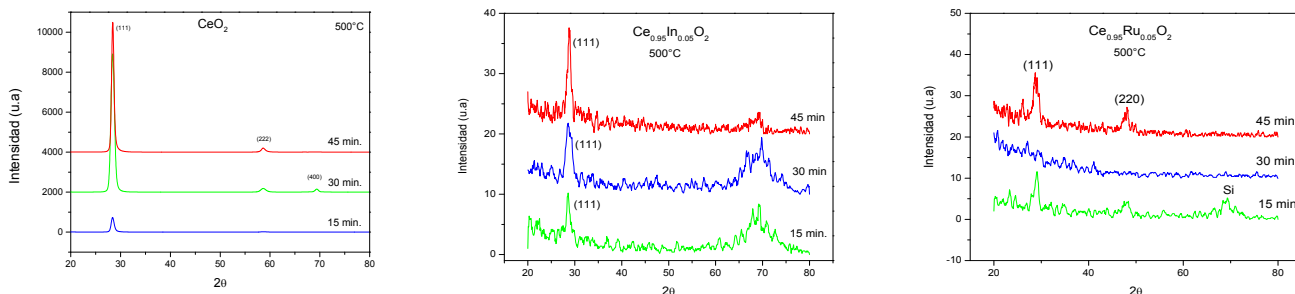


FIGURA 2 Patrones de difracción de rayos X para cada uno de los sistemas crecidos a 500°C y diferentes tiempos de depósito.

Los espesores de las películas delgadas para el CeO_2 se encuentran en un intervalo de 28 nm-1.8 μm , para $\text{Ce}_{0.95}\text{In}_{0.05}\text{O}_2$, 7.1-68 nm y para $\text{Ce}_{0.95}\text{Ru}_{0.05}\text{O}_2$, 32.4-189.5 nm revelando una mayor tasa de crecimiento en el caso del CeO_2 . La razón principal es debido a que las películas de CeO_2 fueron crecidas a partir de un blanco metálico, mientras que para los otros dos sistemas el blanco fue un cerámico.

Memorias del XXXI Encuentro Nacional de la AMIDIQ

4 al 7 de Mayo de 2010, Huatulco Oaxaca

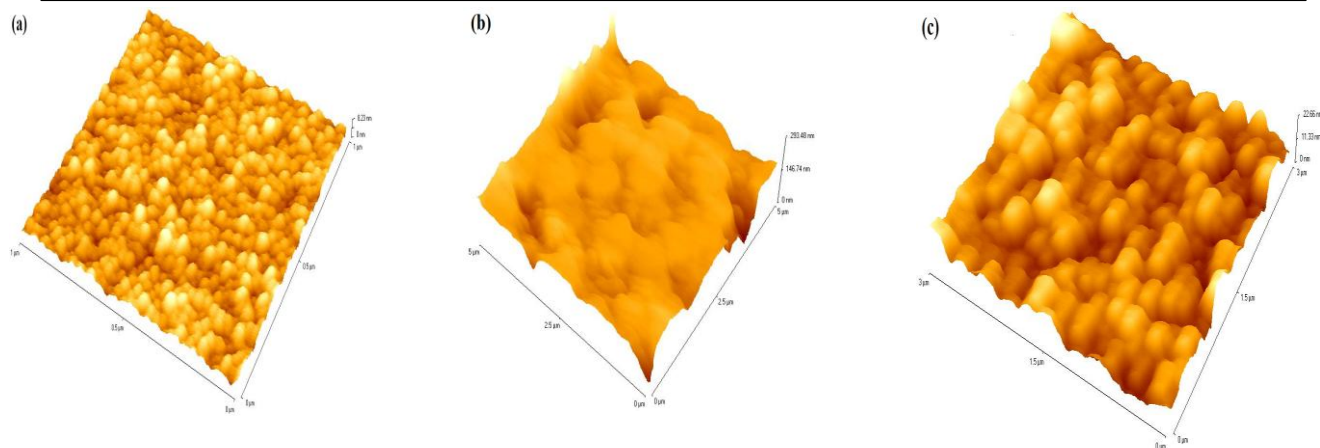


FIGURA 3 Imágenes de Microscopía de Fuerza Atómica de películas de $Ce_{(1-x)}M_xO_2$, $M=In$ y Ru , depositadas a $500^\circ C$ durante 45 min para las muestras de (a) CeO_2 , (b) $Ce_{0.95}In_{0.05}O_2$, y (c) $Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$.

Las observaciones realizadas por AFM y presentadas en la figura 3 revelan las características del relieve superficial y la dependencia del hábito de crecimiento con el tipo de blanco utilizado. La distribución morfológica es monomodal en los tres sistemas aunque el tamaño de grano es mayor para el CeO_2 . La rugosidad promedio para CeO_2 , $Ce_{0.95}In_{0.05}O_2$, y $Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$ fue de 0.798, 12.253 y 2.61 nm respectivamente.

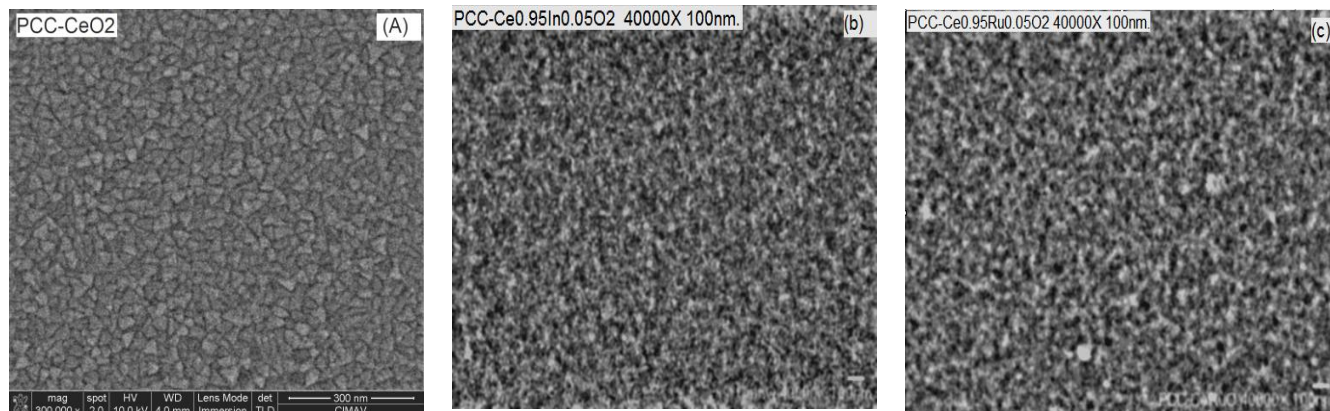


FIGURA 4 Las imágenes de SEM, para el (A) CeO_2 , (b) $Ce_{0.95}In_{0.05}O_2$, y (c) $Ce_{0.95}Ru_{0.05}O_2$ a $500^\circ C$ y 45 min.

La figura 4 (a) exhibe una película densa con partículas promedio de 30 nm con la microestructura típica del CeO_2 . Las películas dopada, figuras 4 (b) y 4 (c), son porosas con partículas de menor orden (>20 nm) como consecuencia de la influencia del dopante en la cinética de nucleación sobre el sustrato lo que podría ser benéfico en términos de su aplicación como sensor de gases. No se aprecian defectos de crecimiento de las películas. Para el caso de los sistemas mostrados la película de CeO_2 ,

Memorias del XXXI Encuentro Nacional de la AMIDIQ

4 al 7 de Mayo de 2010, Huatulco Oaxaca

consta de un espesor mayor a $1\mu\text{m}$, y para los otros dos sistemas sus espesores son menores a 100 nanómetros.

4. Conclusiones

El presente trabajo demuestra el crecimiento adecuado y homogéneo de las películas de óxido de cerio y de los sistemas mixtos impurificados con Ru o In. No se apreciaron fases secundarias u óxidos adicionales a los sistemas propuestos. Los análisis mediante difracción de rayos x mostraron el crecimiento de sistemas de soluciones sólidas adecuadamente conformadas en las que la cristalinidad aumenta con respecto a la temperatura de crecimiento. Las películas presentan rugosidades pequeñas y son inferiores para el caso de las soluciones Ce-In y Ce-Ru. Las diferentes condiciones de crecimiento para la obtención de las películas afectaron directamente el tamaño, homogeneidad, rugosidad, orientación preferencial. De acuerdo a las características deseables para las películas delgadas, para su aplicación como sensores, aquellas obtenidas a 500°C y 45 min, mostraron las mejores características.

Agradecimientos

Lidia Chávez Chávez, agradece a conacyt por la beca otorgada. Así mismo al Programa ECOES. Los autores agradecen a CIMAV-Monterrey por las facilidades brindadas, en particular a J. Sainz, N. Pineda and J. Aguilar por su ayuda técnica por en el uso de los equipos de difracción de rayos y SEM. También agradecen a W. Cahuich de CINVESTAV-Mérida, por las mediciones de espesor. R. Rangel agradece a la CIC de la UMSNH por el apoyo otorgado a través del programa 2010.

Referencias

- 1) N.V.Skorodumova, Electronic, bonding, and optical properties of CeO_2 and Ce_2O_3 from first principles, Physical Review B, Volume 64, 115108, 2001.
- 2) Nicolae Barsan and Udo Weimar, Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors, Journal of Electroceramics, 7,143-167, 2001.
- 3) J.Zhang, K.H. Au, Z.Q.Zhu, S.O'Shea;" Sol-Gel preparation of poly (ethylene glycol) doped Indium tin oxide thin films for sensing applications". Optical Materials 26, (2004), 47-55.