

UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES

Facultad de Ciencias Exactas y Naturales
Departamento de Física

Sensores Químicos de Película Delgada

María Florencia Vignolo

Director de Tesis: Dra. Stella Maris Duhalde

Lugar de Trabajo: Laboratorio de Ablación Láser
Facultad de Ingeniería
Universidad de Buenos Aires

Trabajo de Tesis para optar por el título de
Doctor de la Universidad de Buenos Aires

Abril 2005

Resumen

Los sensores de gases han experimentado un importante desarrollo tecnológico en la última década que se concreta con la aparición de diferentes tecnologías y nuevos materiales. Dentro de los diferentes tipos de sensores de gases, los conductométricos concentran gran parte del esfuerzo científico internacional en investigación y desarrollo, especialmente en la detección de gases como metano y monóxido de carbono.

El objetivo de este trabajo consistió en la preparación de películas delgadas de óxidos semiconductores ($LaFeO_3$, ZnO y WO_3), el estudio de sus propiedades estructurales y morfológicas, y su caracterización funcional en vistas de su integración en dispositivos sensores de gases.

Las películas delgadas se depositaron utilizando la técnica de Ablación Láser, variando diferentes parámetros del proceso, tales como la temperatura, la atmósfera y el tiempo de depósito. Se estudió la estructura y morfología de las capas obtenidas utilizando diferentes técnicas de caracterización, y se analizó su influencia en las propiedades funcionales de los sensores expuestos a distintas mezclas gaseosas conteniendo NO_2 , CO o C_6H_6 .

La Sensibilidad de los sensores en presencia de diferentes mezclas gaseosas depende fuertemente de las condiciones de trabajo utilizadas. Los sensores de $LaFeO_3$ mostraron una alta sensibilidad en presencia de una mezcla con NO_x (300 ppm) operando a $600^\circ C$. Los microsensores de ZnO no resultaron sensibles a ninguna de las mezclas gaseosas evaluadas. Bajo ciertas condiciones de trabajo, los microsensores de WO_3 resultaron apropiados para la detección de 1 ppm de C_6H_6 ; mientras que, bajo otras condiciones, dichos sensores son los más adecuados para la detección de 30 ppm de CO . Sin embargo, estos sensores no resultan adecuados para la detección de NO_2 .

Palabras Claves: Sensores Químicos de Gas, Películas Delgadas, Ablación Láser.

Abstract

Gas sensors have experienced an important technological development in the last decade due to the rise of different application technologies and new materials. Among the gas sensors, the conductometric type concentrates a big share of the international scientific effort in research and development, especially in the detection of gases as methane and carbon monoxide.

The objectives of this work consisted in the preparation of semiconducting oxides thin films ($LaFeO_3$, ZnO and WO_3), the study of their structural and morphological properties and their functional characterization for gas sensor devices.

Thin films were deposited by Pulsed Laser Deposition technique, varying different parameters of the process, such as temperature, atmosphere and time of deposition. The structure and morphology of the thin films were studied using characterization techniques, as well as its influence in the functional properties exposed to several gas mixtures containing NO_2 , CO or C_6H_6 , in different concentrations.

The Sensitivity of the sensors in the presence of different gas mixtures depends heavily on working conditions. $LaFeO_3$ -based sensors, working at $600^\circ C$, showed a high sensibility in the presence of NO_x (300 ppm). ZnO -based microsensors did not seem to be sensitive to any of the gas mixtures evaluated. Under certain working conditions, WO_3 -based microsensors turned out to be appropriate for the detection of 1 ppm of C_6H_6 ; while, under other conditions, such sensors are the most adequate for detection of 30 ppm of CO . Nevertheless, these sensors did not demonstrate to be adequate for detection of NO_2 (0.2 ppm).

Keywords: Chemical Gas Sensors, Thin Films, Pulsed Laser Deposition

Indice

| | |
|--|----|
| <i>Introducción</i> | 1 |
| Cap. 1: SENSORES QUÍMICOS DE GASES | 7 |
| <i>1. Sensores Químicos en General</i> | 7 |
| 1.1) <i>Sensores Térmicos (Sensores Calorimétricos)</i> | 7 |
| 1.2) <i>Sensores de Masa</i> | 9 |
| 1.3) <i>Sensores Optoquímicos</i> | 9 |
| 1.4) <i>Sensores Electroquímicos</i> | 10 |
| 1.5) <i>Sensores de Efecto de Campo</i> | 11 |
| <i>2. Tecnologías</i> | 12 |
| 2.1) <i>Sensores de Volumen</i> | 13 |
| 2.2) <i>Sensores de Película Gruesa</i> | 14 |
| 2.3) <i>Sensores de Película Delgada</i> | 15 |
| <i>3. Microsensores (en General)</i> | 15 |
| <i>4. Narices Electrónicas</i> | 17 |
| 4.1) <i>La e-nose vs. la Nariz Humana</i> | 19 |
| 4.2) <i>La e-nose Comercial</i> | 20 |
| 4.3) <i>Aplicaciones</i> | 21 |
| 4.3.1) <i>Industria Alimenticia</i> | 21 |
| 4.3.2) <i>Diagnóstico Médico</i> | 22 |
| 4.3.3) <i>Aplicaciones Ambientales</i> | 22 |
| 4.3.4) <i>Procesos Industriales</i> | 23 |
| 4.3.5) <i>Seguridad y Usos Militares</i> | 23 |
| 4.4) <i>Análisis de Datos</i> | 24 |
| <i>Referencias</i> | 25 |
| Cap.2: SENSORES CONDUCTOMÉTRICOS DE PELÍCULA DELGADA | 26 |
| <i>1. Sensores Conductométricos</i> | 26 |
| <i>2. Comportamiento Eléctrico en Semiconductores</i> | 27 |
| 2.1) <i>Interior del Semiconductor</i> | 28 |

| | |
|---|----|
| 2.2) <i>Superficie de un Semiconductor</i> | 29 |
| 3. <u><i>Interacción de Especies Gaseosas en Superficies Semiconductoras</i></u> | 30 |
| 4. <u><i>Propiedades de Transporte Eléctrico en Películas Delgadas</i></u> | 34 |
| <i>Referencias</i> | 42 |
| | |
| Cap. 3: DEPÓSITO DE LA PELÍCULA SENSIBLE | 43 |
| 1. <u><i>Ablación Láser</i></u> | 43 |
| 1.1) <i>Ablación vs. Modificación Superficial</i> | 43 |
| 1.1.1) <i>Radiación con Baja Fluencia: Estructuras Periódicas Superficiales Inducidas por Láser (LIPSS)</i> | 46 |
| 1.1.2) <i>Irradiación a Niveles de Fluencia de PLD: Formación de Conos</i> | 47 |
| 1.1.3) <i>Efectos de la Modificación de la Superficie en PLD</i> | 48 |
| 1.2) <i>Procesos Involucrados en la Ablación</i> | 49 |
| 2. <u><i>Características Generales del Proceso de Ablación</i></u> | 51 |
| 2.1) <i>Parámetros Críticos del Proceso</i> | 54 |
| 3. <u><i>El Blanco</i></u> | 56 |
| 4. <u><i>La Pluma</i></u> | 57 |
| 4.1) <i>Características Generales del Plasma</i> | 58 |
| 4.2) <i>Medición de la Distribución Angular de la Pluma</i> | 62 |
| 4.3) <i>Estudios sobre la Orientación de la Pluma</i> | 64 |
| 4.4) <i>Dependencia Angular de la Composición de la Película y la Pluma</i> | 64 |
| 4.5) <i>Técnicas de Diagnóstico</i> | 65 |
| 4.5.1) <i>Espectroscopía de Masas</i> | 65 |
| 4.5.2) <i>Espectroscopía Óptica</i> | 67 |
| 4.5.3) <i>Fluorescencia Inducida por Láser</i> | 68 |
| 4.5.4) <i>Fotografía e Imágenes</i> | 68 |
| 5. <u><i>Nucleación y Crecimiento de Películas de Cerámicos Depositados por PLD</i></u> | 70 |
| 5.1) <i>Nucleación y Crecimiento de las Películas</i> | 70 |
| 5.1.1) <i>Nucleación y Crecimiento de Volmer-Weber</i> | 71 |
| 5.1.2) <i>Nucleación y Crecimiento de Frank-van der Merwe</i> | 72 |
| 5.1.3) <i>Nucleación y Crecimiento de Stranski-Krastinov</i> | 72 |
| 5.2) <i>Modo de Crecimiento de la Película</i> | 72 |

| | |
|--|----|
| 5.2.1) <i>Influencia de Distintos Parámetros</i> | 73 |
| 6. <u><i>Particulados Generados por PLD</i></u> | 74 |
| 6.1) <i>Características de los Particulados</i> | 75 |
| 6.2) <i>Eliminación de Particulados</i> | 77 |
| 7. <u><i>El Sistema de Ablación Láser</i></u> | 77 |
| 7.1) <i>Componentes del Sistema de Ablación</i> | 78 |
| <i>Referencias</i> | 80 |

Cap. 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS

| | |
|---|-----|
| DELGADAS | 83 |
| 1. <u><i>Caracterización Estructural, Morfológico y de Composición Química</i></u> | 83 |
| 1.1) <i>Difracción de Rayos X (XRD)</i> | 83 |
| 1.2) <i>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Rayos X dispersiva en Energías (EDX)</i> | 86 |
| 1.2.1) <i>SEM</i> | 87 |
| 1.2.2) <i>EDX</i> | 88 |
| 1.3) <i>Espectroscopía Mössbauer</i> | 88 |
| 1.3.1) <i>Interacciones Hiperfinas</i> | 90 |
| 1.3.1.1) <i>Interacción Monopolar Nuclear - Corrimiento Isomérico (IS)</i> | 91 |
| 1.3.1.2) <i>Interacción Cuadrupolar Eléctrica - Desdoblamiento Cuadrupolar (QS)</i> | 92 |
| 1.3.1.3) <i>Interacción Dipolar Magnética - Efecto Zeeman Nuclear</i> | 94 |
| 1.3.2) <i>Modo de Medición</i> | 96 |
| 1.3.3) <i>Ajuste de los Espectros</i> | 97 |
| 1.4) <i>Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS)</i> | 97 |
| 1.5) <i>Medición de Espesores</i> | 100 |
| 2. <u><i>Caracterización Eléctrica</i></u> | 101 |
| 2.1) <i>Sistema de Administración de Gases</i> | 101 |
| 2.1.1) <i>La Cámara de Medición</i> | 103 |
| 2.2) <i>Unidad de Potencia y Control de la Temperatura de los Sensores</i> | 104 |
| 2.3) <i>Unidad de Control y Adquisición de las Mediciones</i> | 105 |
| <i>Referencias</i> | 105 |

| | |
|---|-----|
| Cap. 5: SENSORES DE $LaFeO_3$ | 106 |
| 1. <u>El $LaFeO_3$</u> | 106 |
| 2. <u>Obtención y Caracterización de los Blancos</u> | 107 |
| 3. <u>Depósito de las Películas Delgadas de $LaFeO_3$</u> | 110 |
| 3.1) <i>Análisis Estructural y Morfológico de las Películas</i> | 111 |
| 3.1.1) <i>Análisis por Difracción de Rayos X (XRD)</i> | 111 |
| 3.1.2) <i>Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y EDX</i> | 112 |
| 4. <u>Caracterización Funcional de los Sensores de $LaFeO_3$</u> | 113 |
| 4.1) <i>Estabilización del Sensor</i> | 115 |
| 4.2) <i>Comportamiento de los Sensores Frente al Gas de Prueba</i> | 115 |
| Referencias | 118 |
| | |
| Cap. 6: MATERIALES SENSIBLES PARA MICROSENSORES | 120 |
| 1. <u>El Óxido de Zinc</u> | 121 |
| 1.1) <i>Obtención y Caracterización de los Blancos</i> | 122 |
| 1.2) <i>Depósito de las Películas Delgadas de ZnO</i> | 124 |
| 1.2.1) <i>Películas de ZnO Puro</i> | 124 |
| 1.2.1.1) <i>Análisis Estructural y Morfológico de las Películas</i> | 124 |
| 1.2.1.1a) <i>Análisis por Difracción de Rayos X (XRD)</i> | 125 |
| 1.2.1.1b) <i>Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y EDX</i> | 127 |
| 1.2.2) <i>Películas de ZnO dopadas con Co</i> | 128 |
| 1.2.2.1) <i>ZnO:Co (5% wt.): Análisis Estructural y Morfológico de las Películas</i> | 129 |
| 1.2.2.1a) <i>Análisis por Difracción de Rayos X (XRD)</i> | 129 |
| 1.2.2.1b) <i>Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y EDX</i> | 133 |
| 1.2.2.2) <i>ZnO:Co (15% wt.): Análisis Estructural y Morfológico de las Películas</i> | 135 |
| 1.2.2.2a) <i>Análisis por Difracción de Rayos X (XRD)</i> | 135 |
| 1.2.2.2b) <i>Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido y EDX</i> | 141 |
| 1.2.3) <i>Comparación de Películas de ZnO Puras y Dopadas con Co</i> | 142 |
| 2. <u>El Trióxido de Tungsteno</u> | 144 |
| 2.1) <i>Obtención y Caracterización de los Blancos</i> | 146 |

| | |
|---|-----|
| 2.2) <i>Depósito de las Películas Delgadas de WO₃</i> | 147 |
| 2.2.1) <i>Análisis Morfológico y Estructural de las Películas</i> | 148 |
| 2.2.1a) <i>Análisis por Difracción de Rayos X (XRD)</i> | 148 |
| 2.2.1b) <i>Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)</i> | 150 |
| <i>Referencias</i> | 151 |
| | |
| Cap. 7: MICROSENSORES DE PELÍCULAS DELGADAS | 153 |
| 1. <u><i>El Microsensor</i></u> | 153 |
| 1.1) <i>Membrana</i> | 154 |
| 1.2) <i>Resistencia Calefactora y Sensor de Temperatura</i> | 155 |
| 1.3) <i>Capa de Pasivación</i> | 157 |
| 1.4) <i>Contactos Eléctricos</i> | 158 |
| 1.5) <i>Proceso de Fabricación del Microsensor</i> | 158 |
| 1.6) <i>Conexión y Encapsulado del Microsensor</i> | 159 |
| 2. <u><i>Caracterización Funcional de los Sensores de ZnO</i></u> | 161 |
| 2.1) <i>Estabilización del Sensor</i> | 161 |
| 2.2) <i>Comportamiento de los Sensores Frente a Diferentes Gases</i> | 164 |
| 2.3) <i>Análisis de la Respuesta Eléctrica los Sensores de ZnO</i> | 166 |
| 3. <u><i>Caracterización Funcional de los Sensores de WO₃</i></u> | 167 |
| 3.1) <i>Estabilización del Sensor</i> | 168 |
| 3.2) <i>Comportamiento de los Sensores Frente a Diferentes Gases</i> | 169 |
| 3.3) <i>Análisis de la Respuesta Eléctrica los Sensores de WO₃</i> | 194 |
| 3.3.1) <i>Respuesta Eléctrica de los Microsensores en Presencia de Gases Reductores</i> | 196 |
| 3.3.1.1) <i>Mezcla con Benceno</i> | 196 |
| 3.3.1.2) <i>Mezcla con Monóxido de Carbono</i> | 198 |
| 3.3.2) <i>Respuesta Eléctrica de los Microsensores en Presencia de Gases Oxidantes (NO₂)</i> | 202 |
| 3.4) <i>Tiempos de Respuesta y Recuperación de los Sensores de WO₃</i> | 204 |
| <i>Referencias</i> | 207 |
| | |
| Cap. 8: CONCLUSIONES | 209 |

| | |
|---|-----|
| <i>Apéndice 1: DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE RED EN SÓLIDOS CRISTALINOS</i> | 216 |
| <i>1. <u>Métodos para Corregir los Errores en el Método de Debye-Scherrer</u></i> | 217 |
| <i>Referencias</i> | 218 |
| | |
| <i>Agradecimientos</i> | 219 |

Introducción

El monitoreo de la calidad ambiental es un campo de creciente interés que requiere de un control cada vez mayor de varias especies tóxicas nocivas sobre el ambiente y la salud. Este problema es particularmente relevante en los ambientes urbanos, donde el tránsito vehicular introduce un gran número de sustancias peligrosas (CO , NO_x , C_6H_6 , etc.) que, además, actúan como precursores moleculares para la producción de ozono a nivel del suelo. Actualmente, las estaciones de monitoreo basan su sistema en relevamientos convencionales de alto consumo energético y de alto costo, tanto de instalación como de mantenimiento. Por lo tanto, el mejoramiento de los controles sólo puede ser pensado con soluciones innovativas. En los últimos años, la investigación en sensores químicos y biológicos ha experimentado un gran auge, permitiendo avanzar hacia una nueva generación de dispositivos. Esta nueva generación de sensores, fabricados mediante técnicas de micromaquinación del silicio, será parte integral de los sistemas de adquisición y control en la industria y los mercados de este nuevo siglo. Los sensores químicos son el producto de la evolución de muchos sistemas de medida y tecnologías diferentes, desarrollados a partir de diversas disciplinas tales como: ciencia de los materiales, óptica, química y electrónica. El desarrollo de sensores químicos en particular, representa un área de investigación multidisciplinaria.

Estos sensores representan un campo de investigación amplio en el que se desarrollan dispositivos, cada vez más complejos, para ser aplicados en diversas áreas, como el control de gases atmosféricos, la seguridad doméstica e industrial y la captación de información en líneas de producción.

Un sensor de gas debe ser capaz de producir una señal eléctrica de salida dependiente de la concentración de especies gaseosas presentes. La mayoría de los sensores utilizados actualmente para el monitoreo de componentes en el aire, especialmente en la detección de gases como metano y monóxido de carbono, son sensores conductométricos basados en óxidos semiconductores [1-9]. Los materiales sensibles más utilizados son el SnO_2 , el WO_3 y el ZnO [10,11]. La adsorción y desorción de moléculas en la superficie de un semiconductor produce un cambio en su conductividad eléctrica, que está controlado entre

otros factores por su microestructura: tamaño de grano, borde de grano, orden de corto alcance, etc. [11, 12]. El cambio en la conductividad se debe a una transferencia directa de electrones del gas adsorbido en el semiconductor o a una reacción del gas adsorbido con el oxígeno superficial previamente quimiadsorbido. Además, si se producen reacciones en el material masivo a alta temperatura, las variaciones de conductividad se producirán por cambios en la concentración de defectos del cristal que generalmente son vacancias de oxígeno. Las reacciones más clásicas que ocurren son reacciones catalíticas de oxidación. Por lo tanto, la modificación de las propiedades redox o propiedades ácido-básicas de la superficie del óxido tiene directa influencia en la respuesta del sensor [13-15].

A pesar de las investigaciones realizadas hasta el momento, el problema de la selectividad aún no está resuelto. El desafío hoy día es encontrar una adecuada combinación de algunas propiedades, tales como espesor de la capa sensible, tamaño de grano, estequiometría, dopante, temperatura de trabajo, arquitectura del dispositivo, aislamiento térmico y eléctrico del sustrato, entre otros. Actualmente se ensaya la utilización, como material sensible, de óxidos multicomponentes y compuestos ternarios derivados de estos óxidos como $Zn_2In_2O_5$, $MgIn_2O_4$, etc., debido a su mejor sensibilidad y selectividad. Sin embargo, no hay una justificación muy clara de este comportamiento y, por lo tanto, se abre el camino para investigaciones en estas estructuras más complejas [16-19].

Los sensores de gases han experimentado un importante desarrollo tecnológico en la última década que se concreta con la aparición de diferentes tecnologías de aplicación y nuevos materiales. Dentro de la innovación en el campo de sensores en general y de los sensores químicos en particular, es de gran interés la utilización de Tecnologías de Micromaquinación que producen sensores de bajo consumo de energía.

Las tecnologías asociadas a la fabricación de circuitos microelectrónicos, capaces de almacenar un alto volumen de información y de procesarla a gran velocidad, en combinación con nuevos procesos tales como el micromaquinado de silicio, la porosificación del mismo o el pegado electrostático, definen este nuevo campo de investigación [20-21].

El primer microsensado construido sobre silicio, apareció en el mercado a mediados de la década de los 60. Estos primeros microsensados eran estructuras planares que se basaban en las propiedades piezorresistivas del silicio para detectar y medir presión.

A mediados de la década de los 70, los avances en la tecnología microelectrónica hicieron posible la producción en masa de sensores mecánicos de silicio integrados de gran eficiencia y bajo costo. En los últimos años, existe una creciente demanda de microsistemas para su uso en diferentes industrias.

Hoy día, el silicio es un material fuertemente consolidado en microtecnología, con una proyección de futuro que incluye, además de sus aplicaciones como semiconductor, otras aplicaciones tales como material micromecanizable para la obtención de microestructuras mecánicas tridimensionales de carácter rígido, deformable o móvil. Esta potencialidad, reforzada por la incorporación de nuevos materiales de película delgada, está permitiendo una migración científica-tecnológica que, partiendo de la microelectrónica, ha adquirido una cierta madurez en la micromecánica y se proyecta hacia competitivos sectores como la microóptica, microfluídica, microanalítica y las micromáquinas.

La aplicación de la tecnología del silicio al campo de sistemas de detección química aporta toda la experiencia desarrollada en la industria del silicio en los últimos 30 años, así como sus ventajas:

- Bajo costo, alto volumen de producción
- Miniaturización, lo que conlleva una baja energía consumida
- Alta funcionalidad
- Mayor grado de confianza y robustez, una mayor reproducibilidad de los dispositivos
- Aplicación de técnicas de micromecanizado
- Biocompatibilidad

Los microsensores de silicio cubren un amplio abanico de aplicaciones desde componentes de bajo costo hasta transistores de elevada precisión para aplicaciones aeroespaciales. Comercialmente, se encuentran dispositivos para la medición de presión, aceleración, posición, flujo, concentración de gases y especies químicas. Para los próximos años, se prevé un incremento del 20% en la tasa de crecimiento del mercado de microsensores basados en esta tecnología. Por lo tanto, el crecimiento en los campos de sensores de gas y de microsistemas de silicio va a ser sostenido durante los siguientes años. Este hecho unido a las ventajas que presenta el trabajo con una tecnología ya desarrollada como es la Tecnología de Microfabricación, presenta un cuadro apropiado para el desarrollo de microsensores químicos.

Las técnicas de producción de películas delgadas van desde las más simples que permiten la fabricación de grandes volúmenes hasta las más sofisticadas para el depósito de multicapas. La “*Deposición por Láser Pulsado*” (PLD) o “*Ablación Láser*” es actualmente una de las que más éxito ha tenido debido a las grandes ventajas que ofrece frente a la simplicidad del equipamiento que requiere. PLD es una técnica de deposición que utiliza la radiación de un láser para vaporizar la superficie de un material blanco, por absorción fotónica, para luego ser depositado sobre un sustrato. Entre sus ventajas, permite en condiciones adecuadas, la evaporación congruente, virtualmente aplicable a casi todos los materiales [22, 23].

Este trabajo tiene como objetivo la preparación de películas delgadas de óxidos semiconductores, el estudio de sus propiedades estructurales y morfológicas y su caracterización funcional como películas sensibles a pequeñas cantidades de gases.

Utilizando la técnica de PLD, se ajustaron las condiciones necesarias para obtener películas de $LaFeO_3$, ZnO y WO_3 . Luego, se realizó la caracterización estructural y morfológica de estas películas utilizando las siguientes técnicas: Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM), Espectroscopia de Rayos X dispersiva en Energías (EDX), Espectroscopia Mössbauer y Espectroscopia de Absorción de Rayos X (XAS). Para estudiar las propiedades funcionales, se evaluó la variación de su respuesta eléctrica en presencia de diferentes mezclas gaseosas, como Dióxido de Nitrógeno (NO_2), Monóxido de Carbono (CO) y Benceno (C_6H_6); en diferentes concentraciones.

Este trabajo está presentado en dos partes. En la primera parte se desarrollan los fundamentos teóricos para la realización y el análisis de esta Tesis. En los primeros dos capítulos se presentan los contenidos necesarios para comprender qué es un sensor químico de gas, que tipo de sensores existen en el mercado, y cuáles son los mecanismos que intervienen en el proceso de sensado. En el Capítulo 3 se resumen las características principales de la técnica de Ablación Láser utilizada para realizar los depósitos de las películas sensibles. En el Capítulo 4 se describen las distintas técnicas experimentales que permitieron caracterizar estructural y morfológicamente las películas depositadas. La segunda parte comienza con el Capítulo 5, donde se presentan y analizan los resultados obtenidos en el depósito y caracterización tanto estructural como funcional de películas delgadas de $LaFeO_3$. El Capítulo 6 está dedicado a la preparación y caracterización de los

materiales que serán utilizados como películas sensibles en microsensores de silicio (ZnO , WO_3). En el Capítulo 7 se presenta la caracterización funcional de dichos sensores en presencia de diferentes mezclas oxidantes y reductoras y se analizan los resultados obtenidos teniendo en cuenta los mecanismos involucrados en el proceso de detección de gas. Finalmente, en el Capítulo 8, se exponen las conclusiones obtenidas a partir de cada uno de los casos analizados.

Referencias

- [1] M. H. Madhusudhana Reddy, A. N. Chandorkar; *Thin Solid Films* 349 (1999), pp. 260-265.
- [2] A. V. Tadeev, G. Delabouglise, M. Labeau; *Thin Solid Films* 337 (1999), pp. 163-165.
- [3] G. Sberveglieri, P. Nelli, G. P. Benussi, L. E. Depero, M. Zocchi, G. Rossetto, P. Zanella; *Sensors & Actuators B* 15-16 (1993), pp. 334-337.
- [4] Y. N. Kunishima, M. Miyayama, H. Yanagida; *Jpn. J. Appl. Phys.* 35 (1996), pp. 3478-3482.
- [5] R. Sanjinés, V. Demarne, F. Lévy; *Thin Solid Films* 193-194 (1990), pp. 935-942.
- [6] V. Lantto, P. Romppainen; *Surf. Sci.* 192 (1987), pp. 243-264.
- [7] H. Windischman, P. Mark; *J. Electroch. Soc.* 126, N° 4 (1979), pp. 627-633.
- [8] M. Gaidi, V. Chenevier, M. Labeau; *Sensors & Actuators B* 62 (2000), pp. 43-48.
- [9] D. H. Kim, J. Y. Yoon, H. C. Park, K. H. Kim; *Sensors & Actuators B* 62 (2000), pp. 61-66.
- [10] K. Tanabe, Y. Eonomoto, M. Suzuki, A. Yamaha; *Jpn. J. Appl. Phys.* 29 (1990), pp. L446-L469.
- [11] M. Radecka, K. Zakrzewska, M. Rçkas; *Sensors & Actuators B* 47 (1998), pp. 194-204.
- [12] V. Demarne, R. Sanjines, en: "Gas Sensors", Ed. G. Sberveglieri, Kluwer Acad. Press, London, pp. 89-116 (1992).
- [13] S. Matsushima, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe; *Chemistry Letters* (1989), pp. 1651.
- [14] J. O. Norris, en: "Solid State Gas Sensors", Ed. P. Moseley and B. Tofield, Adam Hilger, Bristol, pp. 124 (1987).

- [15] G. Heiland, D. Kohl; Chem. Sensor Technology Vol. 1, Ed. T. Seiyama, Elsevier, Amsterdam, pp.15 (1988).
- [16] M. Fleischer, H. Meixner; Sensors & Actuators B 52 (1998), pp. 179-187.
- [17] T. Minaya, T. Minami, K. Shimokawa, T. Kakumu, M. Ishii; J. Electroch. Soc. 144, N°7 (1997), pp. 2432-2436.
- [18] W. Göpel, K. D. Schierbaum; Sensors & Actuators B 26-27 (1995), pp. 1-12.
- [19] T. Miyata, T. Hikosaka, T. Minami; Surf. Coat. Tech. 126 (2000), pp. 219-224.
- [20] F. Yacinkaya, E. T. Powner; Sensor Review Vol. 16, N°2 (1996), pp. 32-37.
- [21] R. A. Lawes; Sensor Review Vol. 16, N° 2 (1996), pp. 16-22.
- [22] “Pulsed Laser Deposition of Thin Film”, Eds. D.Chrisey - G. Hubler, Wiley, N.Y., 1994.
- [23] C. Flamini, A. Giardini Guidoni, R. Teghil, V. Marotta. Appl. Surf. Sci. 138-139 (1999), pp. 344-349.

Capítulo 1: SENSORES QUÍMICOS DE GASES

Un sensor químico es un transductor que provee información directa acerca de la composición química del medio ambiente. Estos sensores deben ser capaces de producir una señal eléctrica de salida dependiente de la concentración de especies gaseosas presentes. Este proceso consiste en dos etapas: reconocimiento y amplificación. El reconocimiento está vinculado a una interacción química mientras que la amplificación, a un medio físico. De esta forma, un sensor químico consiste en un material químicamente selectivo y un transductor físico, el cual, de acuerdo al modo de transducción, puede clasificarse en térmicos, de masa, ópticos, electroquímicos y de efecto de campo.

Existen dos aspectos fundamentales en el funcionamiento de un sensor químico: la selectividad y la estabilidad. La selectividad es una característica de estos sensores que los aparta de los demás grupos y les confiere la propiedad de ser confiables; la estabilidad está relacionada con la constancia de la respuesta en el tiempo.

En este capítulo se presentan los distintos tipos de sensores químicos y las diferentes tecnologías que se utilizan en su fabricación.

1. Sensores Químicos en General

A continuación se detallan las características principales de los diferentes tipos de sensores químicos que en la actualidad continúan en proceso de desarrollo e investigación.

1.1) Sensores Térmicos (Sensores Calorimétricos)

Estos sensores determinan la presencia o concentración de una especie química midiendo el cambio de temperatura producido por la interacción de dicha especie con el elemento sensor. El cambio de temperatura es fácilmente traducido en una señal eléctrica. De esta forma,

$$\Delta V \approx Q_{react} = f(p_i)$$

donde ΔV es la diferencia de potencial medida y Q_{react} es el calor de reacción.

Como el calor generado se puede traducir de diferentes maneras en una señal eléctrica, los sensores calorimétricos se pueden clasificar en:

- **Sensores Catalíticos:** Estos sensores son los sensores calorimétricos más conocidos; se conocen también como *pellistores* y emplean una termometría basada en platino (Figura 1.1). Estos dispositivos favorecen la oxidación de gases combustibles en aire; entonces, como resultado de dicha oxidación, se libera calor, a partir del cual se calcula la concentración del gas que se ha oxidado.

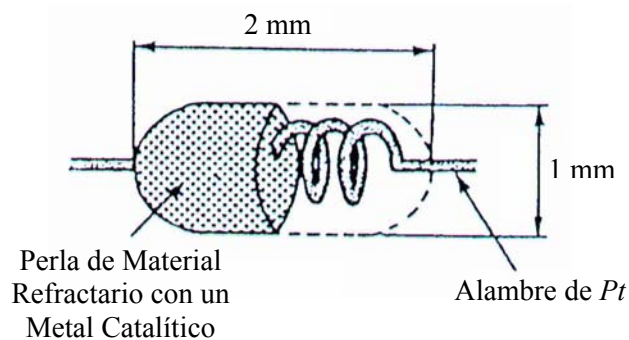


Figura 1.1: Diagrama de un Sensor Catalítico o *pellistor* [1].

- **Sensores Piroeléctricos:** Estos sensores están compuestos de materiales ferroeléctricos que poseen un momento dipolar permanente, en los que un cambio de temperatura produce un cambio en el momento dipolar, que puede detectarse fácilmente mediante un cambio en el campo, es decir, en la corriente.
- **Sensores de Efecto Seebeck:** En estos sensores se establece una temperatura diferencial entre diferentes regiones de un semiconductor dando como resultado una diferencia de potencial (Efecto Seebeck). Dicha diferencia de potencial es proporcional a la diferencia de temperatura.
- **Sensores de Conductividad Térmica:** Este tipo de sensor detecta la presencia de un gas en función de la relación de calor disipado por una resistencia calefactora y la conductividad térmica de la atmósfera ambiente.

Estos sensores son principalmente utilizados en aplicaciones industriales. Para su producción en masa, es necesario gran cantidad de mano de obra, lo cual se ve reflejado en el precio final del producto.

1.2) *Sensores de Masa*

El dispositivo más utilizado para la detección de especies a través de cambios de masa es el detector de ondas superficiales (*SAW*, Surface Acoustic Wave Sensor), que utiliza una membrana que absorbe en forma selectiva la especie que se quiere detectar (Figura 1.2). Cualquier cambio en las propiedades físicas de la membrana debido a la absorción de las especies químicas, produce cambios en las características de las ondas acústicas. Las propiedades físicas que producen la respuesta del sensor son la densidad de masa y la constante de elasticidad de la membrana.

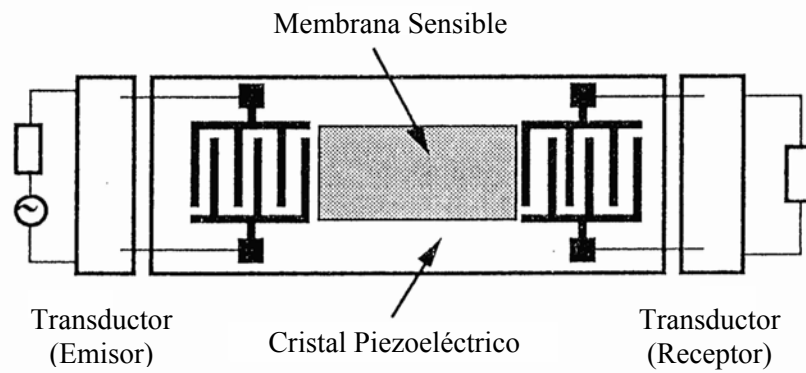


Figura 1.2: Diagrama de Detector de Ondas Superficiales (*SAW*) [1].

Para medir los cambios de masa, se utiliza un cristal piezoeléctrico (su compresión produce un potencial eléctrico o viceversa). La velocidad de las ondas y su frecuencia están influenciadas por muchos parámetros, incluyendo el cambio de masa en la superficie del piezoeléctrico. De esta forma, la detección del gas se produce cuando las partículas del gas son absorbidas por la película sensora, que al estar sobre el material piezoeléctrico provoca una variación de la frecuencia de resonancia, que resulta proporcional a la concentración de dicho gas:

$$\Delta f = k \cdot C$$

donde Δf es el cambio en la frecuencia, C es la concentración del gas y k es una constante.

1.3) *Sensores Optoquímicos*

Los sensores optoquímicos utilizan alguna propiedad óptica de los materiales para la detección de especies químicas. Dichas propiedades pueden ser: absorción de la luz,

fluorescencia, difracción, reflexión de la luz, cambio de índice de refracción, y cambio en la longitud de camino óptico.

Los sistemas más avanzados utilizan fibra óptica dentro del sistema óptico. Uno de los sensores de gas de fibra óptica más comunes utiliza un material que es sensible a un compuesto químico específico y da como resultado información óptica. Por ejemplo, un material que produce fluorescencia o sufre un cambio de color al estar en contacto con moléculas de gas conectado a una fibra óptica. En este tipo de sensores, el principal objetivo es desarrollar materiales sensibles y selectivos a un componente del gas en particular.

1.4) Sensores Electroquímicos

Este tipo de sensores detectan la presencia de un gas mediante una reacción de la especie gaseosa en la interfase conductor/conductor iónico de un electrolito, el cual puede ser líquido o sólido. De esta forma, la respuesta resulta de la interacción entre alguna reacción química y las propiedades eléctricas del material selectivo. Este proceso está cualitativamente relacionado con la actividad o la concentración de especies químicas bien definidas.

En función de la naturaleza de la señal eléctrica de salida, estos sensores pueden clasificarse en:

- **Sensores Potenciométricos:** Estos sensores basan su funcionamiento en la medición del potencial de equilibrio que se establece en la interfase del sensor que puede ser un electrodo o una membrana. De esta forma, se mide la diferencia de potencial entre dos electrodos sumergidos en una solución electrolítica, donde el potencial de uno de ellos es función de la concentración de la especie a determinar.
- **Sensores Amperométricos:** En este caso, la corriente que fluye por el sistema está relacionada con la concentración de la especie química que se quiere detectar. Cuando la tasa de difusión de especies químicas en el electrolito es la que determina la velocidad del proceso químico, la densidad de corriente que atraviesa el electrolito está dada por:

$$i_L = \frac{nFDC}{d} \equiv kC$$

donde D es el coeficiente de difusión de la especie electroactiva, n es el número de electrones, F es la constante de Faraday y d es el espesor de la capa de difusión. De esta forma, la corriente límite provee una medida cuantitativa de la concentración, mientras el potencial identifica la especie que reacciona.

Los sensores amperométricos proveen la información de esta relación entre la corriente y la concentración. Así, las transformaciones químicas entre los electrodos generadas por el paso de la corriente están dadas por la ley de Faraday, las ecuaciones de transferencia de masa y las relaciones entre la corriente y el potencial.

La diferencia entre los sensores potenciométricos y los amperométricos consiste en que en los primeros se establece un equilibrio en la interfase del sensor y se mide el potencial de un electrodo o una membrana; mientras que en los amperométricos la reacción es producida por el potencial del electrodo.

- ***Sensores Conductométricos:*** Estos sensores basan su modo de operación en mediciones de conductividad eléctrica. En general, se los suele dividir en varios grupos de acuerdo a si las mediciones se basan en medidas de la conductividad superficial de semiconductores, de resistores químicos, de sensores de bicapas o sensores de admitancia.

Los sensores electroquímicos han sido muy utilizados en el control de emisiones gaseosas de automóviles. Una ventaja intrínseca de estos sensores es la posibilidad de miniaturización, ya que en el caso de los sensores potenciométricos, las señales adquiridas son independientes del tamaño del sensor y en el caso de celdas amperométricas se obtienen señales suficientemente intensas en dispositivos reducidos. La fase conductora iónica de un sensor electroquímico puede ser tanto líquida como sólida; esto determina diversas posibilidades para su utilización. Los sensores de estado sólido pueden operar en un amplio rango de temperaturas y presiones. Otra ventaja aparente es la compatibilidad a largo plazo del electrolito con los electrodos y los componentes.

1.5) Sensores de Efecto de Campo

Estos dispositivos responden a la concentración o presión parcial de una especie química, cuando dicha especie afecta al campo eléctrico en el interior de un material aislante

integrado en el dispositivo sensor. Los dispositivos de efecto de campo son de dos tipos: capacitores metal-óxido-semiconductor (*MISCAP*) y transistores (*MISFET*). A estas estructuras, Figura 1.3; se las suele llamar dispositivos *MOS* (Metal-Óxido-Semiconductor).

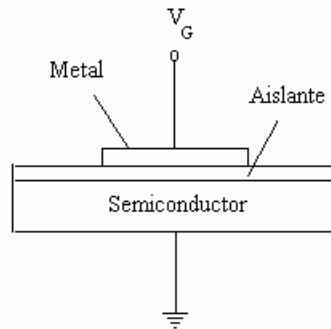


Figura 1.3: Esquema de un Dispositivo de Efecto de Campo [2].

En estos dispositivos, se puede controlar la distribución de cargas en la interfase aislante-semiconductor mediante la tensión eléctrica aplicada al metal. La corriente a través del transistor *MOS* o la tensión del capacitor es controlada por la tensión de puerta aplicada, V_G , al metal utilizado, también llamado “puerta metálica”.

Este tipo de sensores ha sido aplicado a la detección de hidrógeno. Sin embargo, estos dispositivos no han sido comercializados a gran escala.

2. Tecnologías

Actualmente, los dispositivos comerciales que se utilizan como detectores en sistemas de alarma destinados a ambientes industriales y domésticos presentan una falta de linealidad, sensibilidad y selectividad, lo que produce una gran cantidad de falsas alarmas en los sistemas de detección. Estos factores han promovido la investigación y el desarrollo tecnológico en los cerámicos semiconductores y las técnicas de microfabricación del silicio para lograr mejorar las características de selectividad, estabilidad y sensibilidad.

Las principales tecnologías de fabricación de sensores permiten la fabricación de tres clases de dispositivos:

- ***Sinterizado:*** Dispositivos en Volumen
- ***Película Gruesa:*** Dispositivos sobre sustratos cerámicos

- ***Película Delgada:*** Dispositivos sobre sustratos de silicio

La temperatura de la película sensible es determinante en la selectividad y sensibilidad de un sensor, debido a que algunos gases (por ejemplo, alcoholes o CO) se oxidan más fácilmente que otros (por ejemplo, CH_4). La diferencia entre estas tres clases de dispositivos radica en la forma en que la película sensible es mantenida a su temperatura de trabajo durante el proceso de sensado. En general, los niveles de potencia entregados a los sensores de película delgada son mucho menores que los correspondientes a sensores de película gruesa o materiales sinterizados.

2.1) Sensores de Volumen

Existen dos estructuras típicas de sensores cerámicos: sensores calentados directa e indirectamente (Figura 1.4). En los primeros, se utilizan dos resistencias calefactoras en contacto con la película sensora, mientras que en los otros el calentador y la película se encuentran separados por un sustrato tubular de alúmina [3, 4].

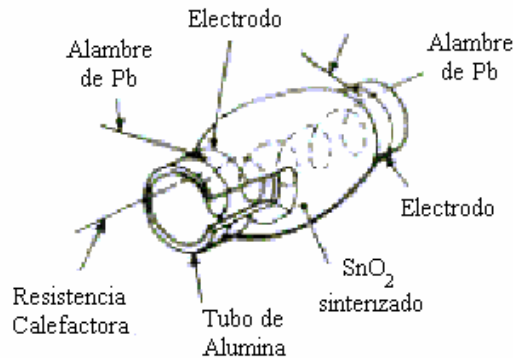


Figura 1.4: Diagrama de un Sensor *Taguchi* [3, 4].

Estos últimos se comercializan desde el año 1968 bajo el nombre de sensor *Taguchi*. Este sensor está compuesto de electrodos de Au depositados sobre un pequeño tubo cerámico. El exterior del tubo se encuentra recubierto por una pasta de polvo semiconductor. Dicha pasta se prepara con una serie compleja de pasos especiales, los cuales no permiten la reproducibilidad exacta de las características del sensor. En el interior del tubo se coloca un elemento calefactor que suministra al recubrimiento de óxido la temperatura de operación deseada.

2.2) Sensores de Película Gruesa

La tecnología de película gruesa permite fabricar, por medio de un proceso de serigrafía y sinterizado, microcircuitos híbridos sobre un sustrato aislado, generalmente cerámica, combinando componentes pasivos (resistores, capacitores e inductores), dispositivos semiconductores monolíticos y partes discretas. El carácter distintivo de esta tecnología no está dado por el espesor de las capas, sino en el método de impresión serigráfica.

La automatización y alta productividad que ofrece esta tecnología, los tiempos cortos necesarios para pasar de prototipos a productos, el nivel medio de integración que permite obtener dispositivos robustos, la alta confiabilidad y la habilidad de manejar corrientes y voltajes relativamente altos, son algunas razones del éxito de esta tecnología en el campo de la electrónica.

La técnica de fabricación de películas gruesas es esencialmente un proceso serigráfico, que se puede dividir en dos etapas fundamentales: de impresión y de secado y sinterizado. El proceso de impresión consiste en depositar la pasta sobre el sustrato por medio de un rodillo que es generalmente de goma y se desplaza transversalmente a través de una máscara. El rodillo fuerza la pasta a atravesar los orificios de la máscara que suele ser de acero inoxidable, poliéster o nylon. Esta se mantiene paralela al sustrato a una distancia llamada "snap-off" y que controla el espesor del depósito (Figura 1.5).

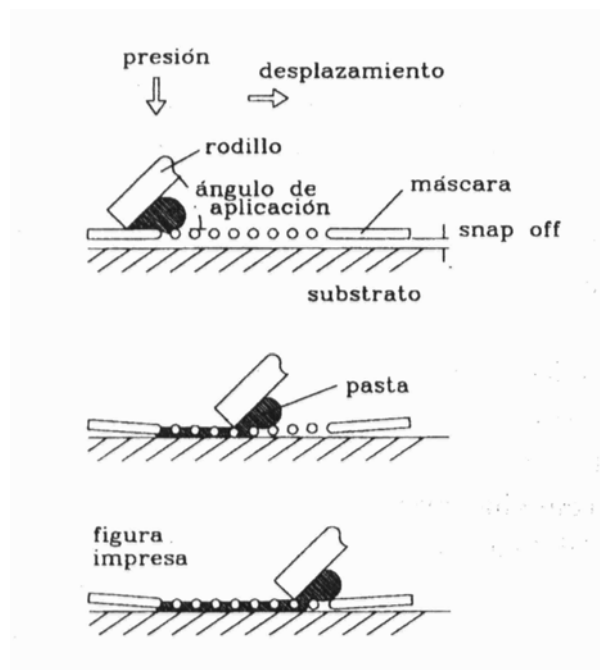


Figura 1.5: Esquema del Proceso de Impresión de un Sensor de Película Gruesa [5].

En el proceso de secado y sinterizado, una vez completada la etapa de impresión, los substratos son aireados a temperatura ambiente y secados a temperaturas entre 100 y 150°C durante aproximadamente 10 minutos con el objeto de remover los solventes orgánicos del substrato. A continuación sigue la etapa de sinterizados a altas temperaturas para remover los solventes remanentes, fijar las características eléctricas de las pastas y adherir los elementos al substrato. El tipo de sinterizado depende del tipo de pasta utilizada, alcanzando temperaturas pico de hasta 1000°C. En general se utilizan pastas dieléctricas, conductoras y resistivas, dependiendo del tipo de sensor que quiere lograrse [5].

2.3) Sensores de Película Delgada

Actualmente existe un gran interés en que las señales que detecta un sensor sean directamente compatibles con la electrónica asociada para poder ser utilizados en lazos de control y automatización. Por otro lado, se requiere que sean pequeños, confiables, de bajo costo y aptos para su producción masiva.

Estas razones hacen que la tecnología de película delgada ofrezca excelentes posibilidades para su fabricación. Esta tecnología involucra depósitos a partir de la fase vapor obtenida por procesos físicos, o por una reacción química, procesos fotolitográficos y evaporación de contactos.

La tecnología de fabricación de circuitos integrados en silicio también se utiliza para la preparación de sensores. Esta es una gran ventaja ya que la mayoría de las técnicas más usadas en este campo ya fueron perfeccionadas previamente, como la difusión selectiva de contaminantes de silicio a través del proceso de fotolitografía, el crecimiento epitaxial de capas de silicio, la implantación iónica, las técnicas de depósito de metales y capas finas en forma selectiva, el ataque anisotrópico del silicio, etc..

El hecho de que sean comúnmente utilizadas en la fabricación de circuitos integrados permite obtener bajos costos de fabricación y altos volúmenes de producción en tiempos relativamente cortos.

3. Microsensores (en General)

En el campo de la seguridad y el de protección ambiental, las especificaciones son cada vez más severas, y se requiere de reglamentaciones altamente sofisticadas y sistemas de

control. El desarrollo de sensores de gas asociados con la tecnología microelectrónica y el procesamiento de datos permiten la realización de sistemas que pueden utilizarse como alarmas para la detección de gas. El campo de sensores de gas, la realización de sistemas portátiles y la necesidad del desarrollo de sistemas de múltiples sensores (narices electrónicas) equipados con algoritmos capaces de realizar reconocimiento de señales, requieren dispositivos sensores de bajo costo y con bajo consumo de potencia. El desarrollo de sensores de gas de película delgada basados en óxidos de metales semiconductores se presenta como una posible alternativa debido a su compatibilidad con las técnicas de depósito actuales y con la tecnología utilizada en microelectrónica. Es decir, es posible realizar sensores de gas miniaturizados y, mediante la micromaquinación, desarrollar estructuras térmicamente aisladas con un bajo consumo de potencia. Además, el proceso de fabricación en serie asegura una buena reproducibilidad y un bajo costo.

En general, el término Microsensores se utiliza para designar a todos aquellos sensores que utilizan las Tecnologías de Micromaquinación de silicio. En la Figura 1.6 se muestra un chip de silicio que contiene 4 microsensors.

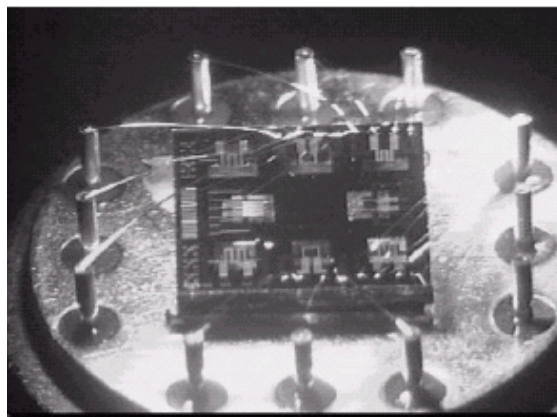


Figura 1.6: Fotografía de un Chip de 4 Sensores Realizado con Procesos de Micromaquinación de Silicio [6].

Un sensor de gas integrado debe ser capaz de responder a las necesidades específicas de resistencia mecánica y termomecánica. Además, por razones de cinética y reversibilidad, la temperatura de operación debe variar entre 200 y 450°C. Por esta razón, es necesario realizar una elección apropiada de los diferentes materiales para evitar problemas de interdifusión a altas temperaturas y elevadas fuerzas que pueden provocar la rotura de las membranas de aislamiento de las estructuras integradas.

El silicio es muy utilizado en sensores debido a la combinación de propiedades electrónicas, muy bien determinadas, con sus propiedades mecánicas. Por otro lado, presenta grandes ventajas ya que tanto sus dimensiones como su masa pueden reducirse drásticamente; además, se puede lograr una fabricación de sensores en gran escala que se integran fácilmente en circuitos electrónicos y microprocesadores. La solidez del silicio es tan alta como la del acero, pero no puede deformarse plásticamente. Es por esto, que en el silicio no existen fenómenos como deformación permanente e histéresis. Un sensor bien diseñado sometido a una sobrecarga excesivamente alta puede tanto fallar como continuar funcionando con las mismas especificaciones que antes.

La mayoría de los procesos de fabricación de microsensores son los que se utilizan en la tecnología de circuitos integrados, incluyendo el estampado por fotolitografía, la oxidación y difusión, el depósito de películas delgadas, la metalización y varias otras técnicas de depósito y ataques químicos. Algunos procesos fueron tomados directamente, y otros se fueron desarrollando de acuerdo a las necesidades. Uno de ellos es la modelación del silicio en tres dimensiones para obtener partes micromecánicas. Aunque los materiales son generalmente los mismos que se utilizan en la microelectrónica y se fabrican de la misma forma, tienen funciones completamente diferentes. Por ejemplo, el óxido de silicio (SiO_2) puede utilizarse como material para enmascarar para un ataque químico profundo o puede utilizarse como material de sacrificio en la micromaquinación de superficies; el nitruro de silicio (Si_3N_4) es también un excelente material para enmascarar, pero también se utiliza para suspensión mecánica. Por todo esto, en los procesos de micromaquinación para microsensores se presta mucha atención a las propiedades mecánicas de los materiales y películas delgadas. Como consecuencia, resulta necesario optimizar los parámetros de fabricación para reducir las tensiones. En microelectrónica, la reducción de tensiones es importante para lograr estabilidad a largo plazo y confiabilidad a los dispositivos, pero en microsensores esto afecta directamente la funcionalidad y la operación del dispositivo.

4. Narices Electrónicas

Una “*Nariz Electrónica*” o *e-nose* es un instrumento formado por un sistema de muestreo, un arreglo de sensores de gases químicos con diferente sensibilidad, y una computadora

equipada con un algoritmo de clasificación de patrones, capaz de realizar un análisis cualitativo y/o cuantitativo de gases simples o complejos, vapores y olores [7].

Las narices electrónicas equipadas con sensores electroquímicos se conocen como “narices electroquímicas”. Sin embargo, el término de narices electrónicas abarca también otros tipos de sensores: sensores con polímeros conductores, microbalanzas de cuarzo, sensores *SAW*, calorimétricos, y otras clases de sensores. El término *e-nose* significa olfato electrónico o artificial.

Es posible caracterizar una nariz electroquímica sin tener en cuenta el tema de narices biológicas y humanas ni los factores que llevan al desarrollo de la tecnología olfativa artificial. De los cinco sentidos, el olfato utiliza la mayor parte del cerebro y es una parte esencial de nuestra vida diaria. De hecho, la aceptación de la mayoría de los sabores está más relacionada con el olor que proviene de los vapores volátiles que con el gusto de las sustancias disueltas. Las narices electrónicas han evolucionado no solamente para mejorar el gusto sino para advertirnos en situaciones peligrosas. Con ellas, se puede detectar fácilmente ppb de H_2S en gas de red, y de esta forma, salvar vidas. El olfato está fuertemente relacionado al cerebro primitivo, y los olores pueden provocar emociones básicas como amor, cansancio o miedo.

El poder analítico de un conjunto de sensores fue ya apreciado en la década del 80 por investigadores de la Universidad Warwick (*UW*) de Gran Bretaña y por el Argonne National Labs. (*ANL*) de los EE.UU. Estos grupos utilizaron un conjunto de sensores para la detección de ciertos gases. Los investigadores de la *UW* liderados por K. Persaud orientaron los estudios en entender los procesos del olfato biológico utilizando un conjunto de sensores de óxidos metálicos semiconductores y posteriormente ampliaron su investigación a sensores basados en polímeros conductores. Liderados por J. Setter y W. Penrose, el grupo del *ANL* desarrolló un dispositivo para la detección de escapes gaseosos peligrosos en casos de emergencias; acuñaron el término *CPS* (espectroscopía química paramétrica) y utilizaron la “huella digital” olfativa para caracterizar las sustancias. El primer instrumento comercial conocido con el nombre de “*sniffer*” (olfateador) fue construido por Baccharach Inc. en la década del 60. Tenía un solo sensor de gas y si bien se utilizaba para oler no llegó a ser una nariz electrónica.

Sin embargo, el término “*Nariz Electrónica*” o *e-nose* se comenzó a utilizar a partir de su aparición en el título de la conferencia: “Primer Congreso Internacional de Narices Electrónicas” (*ISOEN 1*) realizada en Reikjavik, Islandia en 1991 (financiado por la *OTAN*).

4.1) *La e-nose vs. la Nariz Humana*

El término *e-nose* no es peyorativo. Existen varias analogías entre las narices artificiales realizadas por el hombre y la “*Nariz Biológica*” (Figura 1.7). La nariz humana utiliza los pulmones para llevar el olor a la capa del epitelio; la nariz electrónica tiene una bomba. La nariz humana tiene mucus, vellos, y membranas que actúan como filtros y concentradores, mientras que la *e-nose* tiene un sistema de admisión que proporciona una filtración de la muestra para proteger a los sensores y aumentar la selectividad. El epitelio humano contiene el epitelio olfativo, que posee millones de células sensibles, seleccionado de 100-200 genotipos diferentes que interactúa con las moléculas olorosas en formas extraordinarias. La *e-nose* tiene una variedad de sensores que interactúan en manera diferente con la muestra. Los receptores humanos convierten las respuestas químicas en impulsos electrónicos nerviosos. Los impulsos nerviosos se propagan por la red de neuronas hasta alcanzar el cerebro y realizar la interpretación. En forma semejante, los sensores químicos en la *e-nose* reaccionan con la muestra y producen señales eléctricas. Una computadora lee el patrón de señales generado, y lo interpreta con algún algoritmo inteligente de identificación de patrones. A partir de estas similitudes, se puede entender fácilmente la nomenclatura que se suele utilizar. Sin embargo, todavía existen diferencias fundamentales entre la instrumentación y el software. La nariz biológica puede realizar tareas fuera de alcance para la *e-nose*, pero la inversa también es verdad. Es interesante notar que las narices biológicas son todas narices electroquímicas en el sentido que utilizan pulsos de voltaje nerviosos y corrientes de iones para transmitir las señales en el cuerpo.

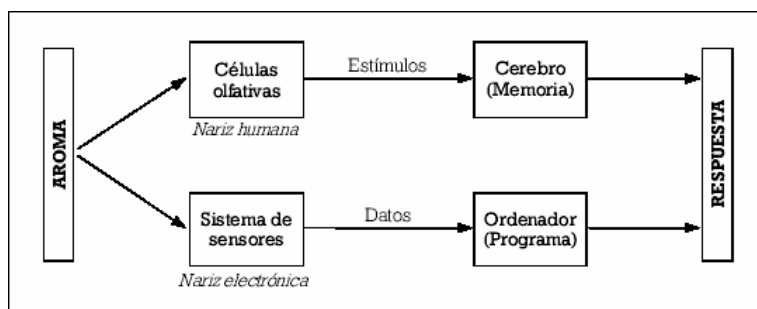


Figura 1.7: La Nariz Humana vs. la *e-nose*.

Existen algunas ventajas de la *e-nose* frente a las narices humana. Por ejemplo, aunque la nariz humana es sensible y se repara en forma automática, los sensores de la *e-nose* no se fatigan ni pueden “resfriarse”. Por otro lado, la *e-nose* se puede utilizar en situaciones tóxicas o peligrosas que los humanos pueden querer evitar; los sensores pueden detectar monóxido de carbono, CO , que es inodoro para los humanos. Sin embargo, existen habilidades que todavía no han sido alcanzadas por ningún diseño de *e-nose*.

Desde el punto de vista operacional, la *e-nose* es un “sistema de sensado” o un instrumento que consiste en un sistema de reconocimiento de muestras, una serie de sensores de gas, y un programa de clasificación de patrones que se opera mediante una computadora. Es decir, una nariz electrónica es un instrumento compuesto de tres partes: (a) un sistema de muestreo, (b) una serie de sensores químicos de gas que producen un conjunto de señales en presencia de un gas, vapor u olor, y (c) un sistema apropiado de clasificación de patrones.

4.2) La *e-nose* Comercial

A pesar de las capacidades analíticas interesantes que posee, la llegada al mercado de la *e-nose* ha sido muy difícil. Los primeros clientes se han quejado a menudo del bajo desempeño, es decir de su baja reproducibilidad y estabilidad. Las capacidades de los primeros dispositivos comerciales fueron exageradas, y las aplicaciones recomendadas no apuntaron solamente a los problemas de “olor” y “sabor” que eran insolubles con otros métodos.

En general, la *e-nose* fue utilizada para competir con técnicas y métodos analíticos bien establecidos, o fue mal utilizada debido a que los problemas de calibración e interpretación no eran comprendidos correctamente. Dependiendo de la aplicación, actualmente, muchos

de estos mismos problemas continúan y limitan el éxito de la *e-nose* hasta que puedan ser resueltos. No obstante, la *e-nose* puede realizar algunas tareas analíticas muy complejas que todavía no pueden ser logradas por los sistemas más grandes y más costosos, y es un tema de investigación, de continuo debate, y de nuevas aplicaciones. La tecnología de *e-nose* posee muchos desafíos por delante y deben resolverse problemas tales como la estabilidad, la calibración, y la identificación de patrones en ambientes diferentes en un amplio rango de aplicaciones, y así poder desplegar el potencial de esta tecnología.

4.3) Aplicaciones

Las narices electrónicas son utilizadas actualmente en una gran variedad de aplicaciones.

4.3.1) Industria Alimenticia

Las *e-noses* son particularmente útiles en el control de calidad de los productos alimenticios. Tradicionalmente la calidad de los alimentos estaba asignada a paneles de expertos humanos y complementados con instrumentación tradicional de la química analítica. La inserción de las narices electrónicas en este sector de aplicaciones está siendo impulsada por su confiabilidad, objetividad, costo y respuesta casi instantánea (tiempo real).

Entre las aplicaciones específicas dentro de la industria de la alimentación está la determinación de la calidad materias primas, evolución durante la producción, control de procesos de cocción, monitoreo de procesos de fermentación, inspección de pescado en almacén, chequeo de ranciedad, deterioro por envejecimiento, verificación de ingredientes para jugos, monitoreo de bebidas, graduación alcohólica de licores, inspección de olores en contenedores y “packaging” de alimentos y determinación del tiempo en que se produce la pérdida de calidades de aroma en productos conservados.

Entre las futuras aplicaciones se prevé un uso doméstico masivo integrados a electrodomésticos como refrigeradores y hornos de microondas, o en restaurantes, para evitar el riesgo de la utilización o ingestión del alimento vencido y para control adecuado de cocción justa.

En la actualidad, algunos productores de agua mineral, cerveza y café ya utilizan narices electrónicas en el control de la calidad de sus bebidas. Algunas vinerías las están

utilizando en sus laboratorios de ensayo para la identificación de contaminantes químicos no deseados en los vinos y su relación con los corchos y botellas utilizados.

4.3.2) Diagnóstico Médico

Antes del uso de los métodos de química analítica en el diagnóstico médico, que comenzaron en el siglo *XIX*, el olfato fue una técnica común de diagnóstico y los médicos eran entrenados para utilizarla. La evolución fue relegando estas prácticas aplicándolas sólo en casos aislados. Hoy, las narices electrónicas ofrecen un nuevo potencial para esta técnica debido a su reproducibilidad, objetividad y una aceptable aproximación analítica.

Las *e-noses* pueden examinar distintos olores del cuerpo humano presentes en: respiración, heridas, y fluidos corporales, entre otros, e incluso identificar posibles problemas. El análisis del aire exhalado puede ser usado para diagnosticar irregularidades gastrointestinales, sinusitis, infecciones respiratorias, fuentes bacterianas de mal olor bucal, diabetes e insuficiencias hepáticas. Las heridas infectadas o los tejidos emiten olores distintivos que pueden también detectarse. El olor de la orina puede indicar o detectar problemas en el hígado o en la vejiga, o bien detectar diabetes. También su uso es muy satisfactorio en detección de enfermedades de la piel o infecciones bacterianas, tales como las que acompañan las heridas más comunes o en quemaduras. Las narices electrónicas especializadas pueden poseer la capacidad para un control más exacto de un paciente en tiempo real durante la administración de la anestesia.

En muchas aplicaciones está probando ser una herramienta de diagnóstico más rápida y más exacta. Actualmente, la Universidad de Pennsylvania está utilizando una *e-nose* comercial en el análisis de la respiración para identificar neumonías y está extendiendo el análisis para la identificación de determinadas clases de bacterias. La Universidad “Tor Vergata” de Roma, en conjunto con el Departamento de Cirugía Torácica Hospital C. Forlanini de Roma, ha realizado estudios en pacientes con cáncer de pulmón; los olores que se han detectado son originados por colonias de bacterias anaeróbicas que crecen en los tejidos cancerígenos.

4.3.3) Aplicaciones Ambientales

En este campo de gran importancia se cuenta con la ventaja de la portabilidad de muchos sistemas y de su capacidad de identificar contaminantes. Se pueden utilizar para detectar

mezclas de combustibles, pérdidas de aceite, olores de efluentes industriales y urbanos, identificación de residuos tóxicos, monitoreo de la calidad de aire en ambientes urbanos abiertos o públicos cerrados (subterráneos, centros comerciales, etc.) y emisiones gaseosas de industrias. También encuentran aplicación en la detección de emisiones de automotores, en la verificación de solventes y en la determinación de los añadidos químicos para el mercado automotor.

En industrias químicas, las narices electrónicas sirven para establecer exactamente la localización de un olor potencialmente dañino en el ambiente de trabajo al identificar un sistema de mezclas de vapores y, de esta forma, detectar los escapes en tuberías y envases de almacenaje con riesgo ambiental.

4.3.4) Procesos Industriales

En muchas industrias se las integra con los exámenes de visión que se utilizan para el chequeo de la integridad visual de productos (color, dimensión de una variable, talla). El examen olfativo evalúa la integridad química (estado coherente, presencia de contaminantes) dando mayor seguridad a la calidad del producto.

Existe un servicio de venta de un automóvil europeo que se vale de un instrumento electrónico para eliminar el olor del auto nuevo, no deseado por compradores exigentes.

En la producción de detergentes, desodorantes y, en general en la industria del cosmético, también son utilizadas regularmente.

4.3.5) Seguridad y usos militares

Últimamente se están comenzando a utilizar en la detección de sustancias prohibidas, tales como: drogas, explosivos y materiales peligrosos. En estas aplicaciones suelen llamarse “*sniffers*” u olfateadores, especialmente cuando detectan trazas de explosivos o drogas ilícitas en aeropuertos o pasos fronterizos. Las trazas de estas drogas o sustancias ilícitas se encuentran en forma de vapor o de material particulado en pequeñas cantidades (ppm, ppb o ppt), en las personas (piel o vestimenta) o en las partes exteriores de los contenedores, valijas o elementos utilizados por los mismos.

4.4) Análisis de Datos

Como se dijo, las *e-noses* poseen diversas aplicaciones dentro de la industria alimenticia y de las bebidas. Por ejemplo, pueden utilizarse para determinar la calidad y tipo de cerveza. Si se toma una muestra de los vapores de la cerveza, dicha "inhalaación" contiene un conjunto extraordinario de compuestos volátiles representativos del líquido. Cuando éstos pasan por los sensores, producen un patrón de respuesta como, por ejemplo, el que se presenta en la Figura 1.8.

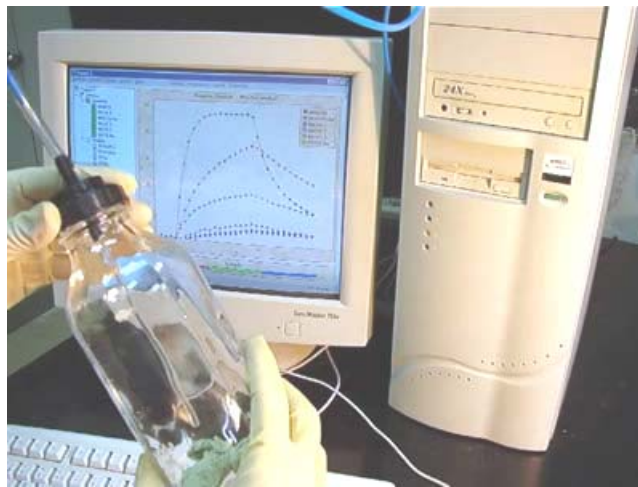


Figura 1.8: Gráfico de Señales Típicas [7].

Estas señales pueden ser analizadas por la computadora, tratadas como patrones y mostradas en un diagrama de componentes principales como el ilustrado en la Figura 1.9.

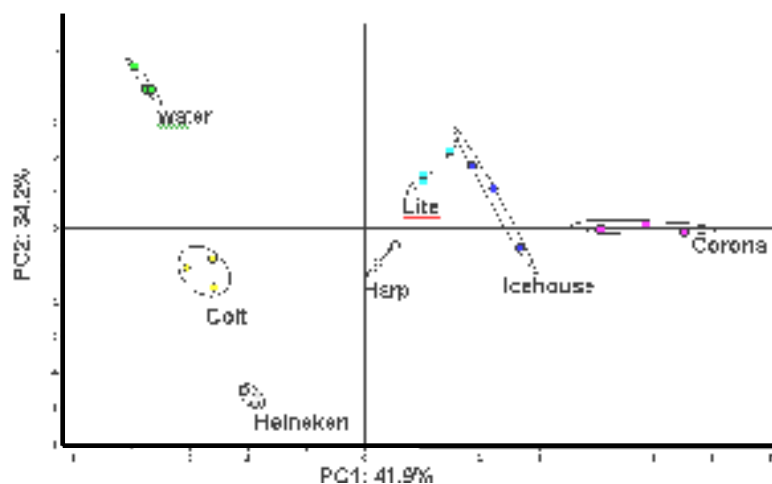


Figura 1.9: Análisis de Componentes Principales para Diferentes Clases de Cervezas utilizando una *e-nose* [8].

En esta Figura, cada marca de cerveza está determinada por 3 mediciones de diferentes envases. De esta forma, se grafican muestras similares dentro de cada círculo. En este ejemplo, se utiliza un método estadístico de tratamiento de datos: el *Análisis de Componentes Principales (PCA)*, que representa la diferencia en los patrones en un espacio característico N-dimensional en dos dimensiones como función de los primeros dos componentes principales de los datos introducidos. De esta forma, los datos de cada muestra son agrupados dentro de un círculo que agrupa con un 95% los límites de seguridad. Los patrones generados por los vapores de una cerveza de una marca determinada son diferentes para envases diferentes. De esta forma, con la *e-nose* se puede estimar la marca de la cerveza.

Actualmente, la “Ciencia de las *e-noses*” continúa. Los avances tecnológicos buscan conducir al desarrollo de dispositivos que produzcan una imagen visual de los olores de varias sustancias y mezclas químicas.

Referencias

- [1] J. Fouletier, J. I. Franco, E. Wälsoe de Reça; *Latin American Applied Research* 22 (1992), pp. 91-104.
- [2] *Semiconductor Sensors*, Ed. S. M. Sze, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1994. ???
- [3] I. Simon, N. Bârsan, M. Bauer, U. Weimar; *Sensors & Actuators B* 73 (2001), pp. 1-26.
- [4] Catálogo de Figaro Products, Figaro Engineering Inc, Düsseldorf, Alemania.
- [5] L. B. Fraigi, en: *Sensores Tecnologías y Aplicaciones*. Secretaría de Ciencia y Tecnología; Cap. 7. *Sensores de Película Gruesa*, Presidencia de la Nación, República Argentina, 2º Edición, 1996.
- [6] I. Gràcia, J. Santander, C. Cané, M. C. Horrillo, I. Sagayo, J. Gutierrez; *Sensors & Actuators B* 7 (2001), pp. 409-415.
- [7] <http://www.narizelectronica.com.ar>; Página de Internet perteneciente a Nuestro Grupo de Trabajo.
- [8] <http://www.iit.edu>; Página de Internet perteneciente al Departamento de Ciencias Biológicas, Químicas y Físicas del Instituto de Tecnología de Illinois, Chicago, USA.

Capítulo 2: SENSORES CONDUCTOMÉTRICOS DE PELÍCULA DELGADA

Dentro de los sensores químicos de gases, los conductométricos concentran una gran parte de la investigación científica, especialmente para la detección de gases reductores tales como el metano y el monóxido de carbono. Los sensores conductométricos de película delgada más difundidos son aquellos que basan su funcionamiento en la adsorción química de especies en la superficie de un semiconductor. En general, los sensores semiconductores poseen gran sencillez estructural, simplicidad en su operación, integración, robustez e independencia respecto de una atmósfera de referencia. Por otro lado, todos estos sensores son de bajo costo.

En este capítulo se presentan las características principales de los sensores conductométricos, se describen los procesos que tienen lugar tanto en el interior como en la superficie de los materiales semiconductores, la interacción de dichas superficies con los gases presentes en la atmósfera y los fenómenos de transporte involucrados en el proceso de detección.

1. Sensores Conductométricos

Los sensores de gas conductométricos son aquellos que presentan un cambio en su resistencia (conductancia) en función de la presión parcial del gas a detectar. La conductancia de la película depende de la concentración y el tipo de especies químicas atrapadas en la superficie, las cuales dependen a su vez de las presiones parciales de los distintos gases presentes en la atmósfera. Por lo tanto, un cambio en la presión parcial de los gases se ve reflejado en un cambio en la conductancia de la película. En general:

$$G = f(p_i)$$

donde G es la conductancia de la película, y $G \approx p_i^{n_i}$, donde p_i es la presión parcial de la componente i y n_i es un parámetro característico.

Entre los sensores de conductancia se pueden destacar:

- ***Sensores de Conductancia con curvas I-V óhmicas:*** Esto ocurre en los sensores semiconductores homogéneos, donde la conductancia no es función de la tensión. Cuando el semiconductor es un óxido metálico, estos sensores se conocen como sensores de gas cerámicos o de óxidos metálicos.
- ***Sensores de Conductancia con curvas I-V no lineales:*** En estos sensores, la conductancia es función de la tensión. Esto ocurre en los sensores semiconductores heterogéneos, como los diodos Schottky.

Los sensores de gases de película delgada más difundidos son aquellos que se basan en la adsorción química de especies en la superficie de un semiconductor. La detección de gases tales como CO , H_2 , alcoholes, propano y demás hidrocarburos en el aire con sensores semiconductores se realiza principalmente con óxidos de metales semiconductores. En el caso de un óxido semiconductor de metal, como el SnO_2 , la adsorción de moléculas gaseosas lleva a una disminución o a un aumento de portadores de carga superficiales, lo que se detecta a través de un cambio en la conductividad (resistividad) eléctrica del material. Para que la resistencia sea sensible a esa acción química, se deben elegir óxidos de metales con formas o propiedades específicas, y con aditivos especiales.

Estos sensores están disponibles comercialmente desde hace varios años. El fabricante más importante es la firma japonesa, Figaro Engineering. Su sensor de SnO_2 , se conoce como sensor *Taguchi*. Estos sensores tienen varios problemas, pero para muchas aplicaciones, éstos se compensan debido al bajo costo del sensor y a su buena sensibilidad en la detección de gases combustibles, como el H_2 o hidrocarburos en aire. El funcionamiento de estos sensores se basa en una disminución de la resistencia de la capa de SnO_2 cuando un gas combustible está presente en la atmósfera.

2. Comportamiento Eléctrico en Semiconductores

Los sensores conductométricos basan su modo de operación en mediciones de conductividad eléctrica. Por consiguiente, para comprender el funcionamiento de éstos es necesario considerar el comportamiento de los portadores tanto en el interior como en la superficie de los semiconductores.

2.1) Interior del Semiconductor

En general, cuando los orbitales electrónicos de varios átomos se solapan para formar un sólido, sus estados de energía discretos forman bandas de energía. En el caso de los metales forman un continuo de estados pero, en un semiconductor intrínseco, se forman dos bandas de energía: la de conducción (BC) y la de valencia (BV) (Figura 2.1). Ambos grupos de bandas están separados por un intervalo de energías prohibidas llamado “band gap”, donde no hay estados electrónicos disponibles.

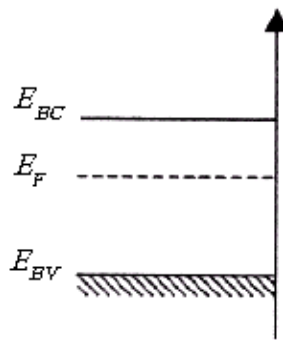


Figura 2.1: Esquema de las Bandas de Energía en un Semiconductor.

Así, a $T = 0$ K, la BV está completamente llena y la BC vacía, por lo que el material es aislante, pero a $T > 0$ K, algunos electrones se excitan térmicamente a la BC , dando al material una cierta conductividad eléctrica.

En general, la probabilidad de que un electrón ocupe un estado de energía E viene dada por la estadística de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}}$$

donde $k_B = 8.6 \cdot 10^{-5}$ eV/K es la constante de Boltzmann y E_F es la energía de Fermi.

En muchos casos, la concentración de cargas libres es pequeña, por lo que la energía de Fermi está en el “gap” de energías y a una distancia de, por lo menos algunas veces $k_B T$, con lo que:

$$f(E) = e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}}$$

es decir, se puede aproximar a una distribución de Maxwell-Boltzmann. Considerando semiconductores tipo n , la concentración de electrones en la BC es entonces:

$$n = N(E_c)f(E_c) = N_c e^{-\frac{E_c - E_F}{k_B T}}$$

donde N_c es la densidad de estados efectiva en el fondo de la BC . Como en semiconductores sólidos tipo n la conducción ocurre por el movimiento de electrones en la BC , la conductividad eléctrica depende así de la concentración de electrones.

2.2) Superficie de un Semiconductor

En un semiconductor de tipo n , las bandas de energía están separadas por una banda prohibida donde existen niveles localizados, tanto donores como trampas, que pueden ser ocupados por electrones.

Debido a la interrupción en la periodicidad de la red en la superficie, los átomos que la conforman presentan enlaces incompletos, lo que confiere a la superficie propiedades diferentes a las del volumen. Esta coordinación incompleta provoca una no-saturación electrostática en los átomos de la superficie, lo que introduce estados superficiales.

Al analizar el diagrama de energía de este semiconductor, las bandas se encuentran modificadas en la región cercana a la superficie debido a la presencia de estos estados localizados que inducen una carga espacial. Esta última produce una curvatura de dichas bandas. Al ser el material neutro en su totalidad, aparece una zona de carga espacial justo debajo de la superficie. Esta capa de carga igual y opuesta a la adsorbida puede tener una profundidad de 10^{-6} a 10^{-4} cm.

La variación de la concentración de electrones en la capa de carga espacial produce una variación de la conductividad eléctrica en la proximidad de la superficie.

La variación de densidad electrónica está dada por:

$$\Delta N = \int_0^d [n(z) - n_B] dz$$

donde d es la profundidad de la capa espacial, $n(z)$ y n_B son las concentraciones de electrones a una distancia z de la superficie y en el volumen del semiconductor, respectivamente.

La conductividad superficial puede definirse como:

$$\Delta\sigma = e\mu_s \Delta N$$

donde e es la carga del electrón y μ_s es la movilidad de los electrones superficiales.

Frecuentemente en una película delgada, el espesor de la misma es comparable al ancho de la capa de carga espacial, por lo que la conductividad está fuertemente modulada por la adsorción química.

3. Interacción de Especies Gaseosas en Superficies Semiconductoras

El mecanismo de operación de los sensores conductométricos de película delgada se basa en la interacción superficial del óxido semiconductor con los gases atmosféricos. La interacción de un gas con la superficie sólida de un óxido de metal puede presentarse básicamente como una sucesión de dos fenómenos: un intercambio de especies moleculares en la interface sólido-gas seguido por un movimiento y una redistribución de los iones y electrones en el sólido.

Cuando un semiconductor es expuesto a una atmósfera a temperaturas moderadas, pueden ocurrir dos cosas: adsorción del gas debido a la gran reactividad de la superficie o interacción de las moléculas del gas con las moléculas quimisorbidas en la superficie del material.

La adsorción de gas es una interacción química directa entre las moléculas del gas y la superficie del semiconductor que está acompañada por un intercambio de carga que, desde el punto de vista electrónico, se interpreta como la creación de un nivel en el “gap”, cuya probabilidad de ocupación está dada por la función de distribución de Fermi-Dirac. Su comportamiento como donador o aceptor dependerá del tipo de molécula adsorbida. De esta forma, los gases que capturan electrones del material masivo semiconductor cuando se adsorben, crean niveles aceptores, mientras que gases que dan electrones al material a través de la creación de una vacancia de oxígeno introducen niveles donadores. Por otro lado, la interacción de las moléculas del gas con las existentes en la superficie del semiconductor se puede interpretar como la aniquilación de los estados de “gap” previamente creados. Sin embargo, en muchos casos no hay una relación directa entre la presencia de un

determinado gas en el ambiente y el tipo de nivel creado o aniquilado, debido a que pueden ocurrir reacciones intermedias [1].

Existen dos tipos de adsorción: la fisisorción y la quimisorción, dependiendo de la fuerza del enlace de las moléculas del gas con la superficie del semiconductor. La fisisorción ocurre cuando la energía del enlace es del orden de 0.01-0.1 eV, mientras que en la quimisorción, las moléculas adsorbidas están enlazadas al semiconductor con energías de enlace de hasta 1 eV. La diferencia entre ambas es debida a las fuerzas de adsorción, ya que la fisisorción es causada por fuerzas de dispersión de naturaleza electrostática, mientras que la quimisorción está basada en las fuerzas covalentes, debidas al solapamiento entre las funciones de onda del adsorbato y el adsorbente y que, por tanto, son más fuertes y están conectadas con una transferencia electrónica parcial entre el adsorbente y el adsorbato [2]. La quimisorción puede también producir cambios en la movilidad superficial, ya que las moléculas quimisorbidas juegan un papel importante en la conducción electrónica como centros de dispersión de carga en la superficie [3].

Por tanto, es sólo después de una quimisorción cuando tiene lugar una transferencia de carga entre el gas y la superficie del semiconductor dando origen a la existencia de estados localizados en la superficie del semiconductor. Por ejemplo, si una molécula de O_2 adsorbida toma un electrón de la banda de conducción del semiconductor (quimisorción), el nivel de energía, debido a este electrón extra, crea un estado superficial. Esta transferencia de carga a través de la superficie crea un campo electrostático, debido a que los iones de signo opuesto permanecen cerca de la superficie. En consecuencia, dicho campo electrostático provoca una curvatura de las bandas de energía en la zona cercana a la superficie del material semiconductor. El espesor de la capa de vaciamiento o “*depletion layer*” y el potencial de la superficie V_s (barrera Schottky) dependen de la carga acumulada en los estados superficiales. Si los estados superficiales son principalmente estados donores ionizados, la capa de carga espacial es negativa y produce una curvatura de banda opuesta. Por otro lado, se pueden producir capas de acumulación, por ejemplo, mediante la adsorción de átomos de hidrógeno o moléculas de agua. Por lo tanto en la adsorción, las reacciones químicas y los mecanismos de desorción que se producen en la superficie de un semiconductor cambian la conductividad eléctrica.

El modelo más citado para explicar el cambio de resistencia en un sensor semiconductor de óxido de metal considera que, en aire, el oxígeno se adsorbe sobre la superficie y se disocia en forma de O^- , extrayendo un electrón del semiconductor. Esta extracción del electrón tiende a aumentar la resistencia (asumiendo un semiconductor de tipo n). En presencia de un gas combustible, por ejemplo H_2 , éste reacciona con el O^- adsorbido para formar agua y el electrón es devuelto al semiconductor, lo cual disminuye su resistencia. De esta forma, existe una competencia entre el oxígeno que remueve electrones y el gas combustible que los devuelve. Es decir, el valor del estado estacionario de la resistencia depende de la concentración del gas combustible. De esta forma, las reacciones que compiten son:



y cuanto mayor H_2 se encuentre presente, menor será la densidad de O^- adsorbido y mayor la densidad de electrones en el semiconductor y, por consiguiente, menor será la resistencia.

Otro modelo que puede existir o coexistir es aquel en el que el gas combustible, si es químicamente activo, extrae oxígeno de la red del óxido, dejando vacancias que actúan como donores. El oxígeno del aire tiende a reoxidar el óxido, removiendo las vacancias donoras. Entonces, existe una competencia entre el oxígeno ambiental que remueve vacancias donoras y el gas combustible produciéndolas. Por lo tanto, la densidad de vacancias donoras y, por ende la resistencia, depende sólo de la concentración del gas combustible debido a que la presión de oxígeno es constante (como cuando se opera en aire).

La interacción entre el sólido y el gas depende fuertemente de la temperatura, tanto en la secuencia sensitiva como en la de detección. Por ejemplo, al aumentar la temperatura, se produce una disminución de la concentración de oxígeno en la superficie del óxido, con lo que la película resulta menos sensitiva. Sin embargo, en la interacción gas-oxígeno, aparece el efecto opuesto ya que se trata de una reacción activada térmicamente. Es de esperar la existencia de una temperatura óptima de detección específica para cada gas

considerado, que depende de la naturaleza de ese gas y de las características del óxido semiconductor.

Para entender el funcionamiento de los sensores químicos basados en semiconductores se debe examinar en más detalle, cómo los gases adsorbidos afectan la resistencia del semiconductor, cómo los gases combustibles interactúan con el oxígeno adsorbido o con la red, cómo los catalizadores mejoran la reacción entre el gas combustible y el oxígeno, y, finalmente, cómo todos estos procesos químicos y físicos pueden controlarse para obtener un sensor de gas útil.

Resumiendo:

En equilibrio, sin campo eléctrico aplicado y sin exceso de carga en la superficie, las bandas de energía en un semiconductor son idealmente planas. En casos reales, la superficie introduce estados energéticos cuya consecuencia es la aparición de carga superficial denominada carga superficial intrínseca. Debido al principio de neutralidad eléctrica de los materiales, aparece una región de carga espacial en las capas adyacentes a la superficie. La profundidad de dicha región depende de las propiedades electrónicas del semiconductor.

Además de la carga superficial intrínseca del semiconductor, aparece una carga superficial modulada por la concentración de gases en la atmósfera. Esta carga está asociada a los efectos de adsorción química y reacción con las vacancias superficiales.

Dependiendo del signo de la carga almacenada en la superficie y del tipo de semiconductor (n o p) pueden aparecer tres tipos de regiones de carga espacial. En la Figura 2.2 se muestran el diagrama de bandas y la concentración de portadores para las diferentes situaciones.

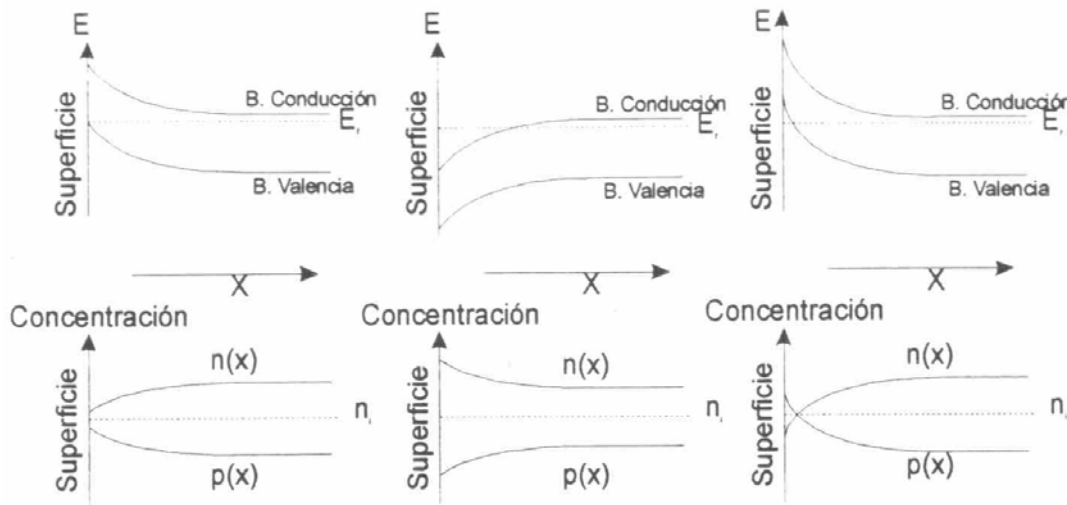


Figura 2.2: Diagrama de Bandas y Concentración de Portadores para los Diferentes Tipos de Regiones de Carga Espacial [4].

En el caso de un semiconductor de tipo n , se pueden distinguir las siguientes zonas:

- Zona de Vaciamiento: Se debe a la ocupación de los estados superficiales aceptores de electrones. En esta zona se ubican los donores ionizados inmovilizados, siendo la concentración de electrones substancialmente menor.
- Zona de Acumulación: Se debe a la ocupación de los estados superficiales por huecos. Existe un exceso de portadores mayoritarios y un déficit de portadores minoritarios respecto del volumen.
- Zona de Inversión: Al aumentar la cantidad de electrones acumulados en los estados superficiales, la concentración de portadores mayoritarios disminuye. Esto puede ocurrir por debajo del valor intrínseco n_i y, de esta forma, la zona de vaciamiento se convierte en zona de inversión.

4. Propiedades de Transporte Eléctrico en Películas Delgadas

Las películas delgadas utilizadas en dispositivos sensores de gas son generalmente policristalinas. Las propiedades de transporte de estas capas depende fuertemente de los bordes de grano. Los bordes de grano en semiconductores policristalinos generalmente contienen una alta densidad de estados superficiales. Estos estados pueden atrapar o

dispersar portadores libres, generar barreras de potencial o producir en los granos una disminución de portadores libres.

La barrera de potencial en el borde de grano, debida a la región de carga espacial, influye sobre la conducción en esta región del material semiconductor policristalino.

En el caso de un semiconductor de tipo n en presencia de oxígeno, éste es absorbido en la superficie y captura electrones, que son los portadores mayoritarios, dando origen a una zona de vaciamiento.

Se puede estimar la curvatura de las bandas de energía y la profundidad dicha zona debidas a la captura de especies de oxígeno partiendo de la ecuación de Poisson [5]:

$$\frac{d^2\varphi(x)}{dx^2} = -\frac{\rho(x)}{\varepsilon},$$

donde $\varphi(x)$ es el potencial electrostático a una distancia x del plano superficie/interface, $\rho(x)$ es la densidad volumétrica de carga formada por los electrones en la posición x y ε es la constante dieléctrica del material semiconductor.

Si se considera que los tamaños de grano son lo suficientemente grandes como para poseer regiones neutras en su interior, las condiciones de contorno son:

$$\varphi|_{x=0} = V_s \quad \text{y} \quad \left. \frac{d\varphi}{dx} \right|_{x=x_0} = 0$$

siendo V_s la altura de la barrera de potencial y x_0 la profundidad de la zona de carga espacial. Si la densidad de carga neta en la zona de vaciamiento ($0 < x < x_0$) es:

$$\rho(x) = eN_D,$$

siendo N_D la densidad de estados donores en el interior del semiconductor; de la ecuación de Poisson se obtiene que:

$$\varphi(x) = \frac{eN_D(x-x_0)^2}{2\varepsilon}.$$

Entonces, la profundidad de la zona de carga espacial está dada por:

$$x_o = \sqrt{\frac{2\varepsilon V_s}{eN_D}}$$

Por otro lado, la carga por unidad de área en la región de vaciamiento es:

$$Q_{zce} = \int_0^{x_o} \rho(x) dx = eN_D x_o = \sqrt{2\varepsilon e N_D V_s}$$

Considerando sólo los estados superficiales (sin considerar los potenciales de contacto entre dos granos) y aplicando la neutralidad de carga, la carga eléctrica atrapada en la zona de carga espacial está dada por:

$$Q_{sup} = -Q_{zce} = -\sqrt{2\varepsilon e N_D V_s}$$

lo que da como resultado la altura de barrera de potencial igual a:

$$\phi_B = eV_s = \frac{Q_{sup}^2}{2\varepsilon N_D}$$

El valor de la conductividad está determinado por el número de portadores y la movilidad, ya que:

$$\sigma = qN_o \mu_e,$$

donde μ_e es la movilidad de los electrones.

Los procesos de absorción involucrados en la detección de gases cambian la concentración de portadores libres, generan capas de vaciamiento y barreras de potencial entre granos provocando cambios en la conductividad. En general, se considera que los factores que influyen en la movilidad de los portadores son las impurezas ionizadas y las fronteras de grano [6].

Como se dijo, los bordes de grano en semiconductores policristalinos generalmente contienen altas densidades de estados superficiales. Estos estados pueden atrapar o liberar

electrones libres, generar barreras de potencial o disminuir el número de portadores en los granos. En tales situaciones se utiliza un modelo de borde de grano que permite interpretar las diferentes movilidades en las películas delgadas policristalinas [6-8]. Este modelo permite explicar los cambios de la banda de conducción en función de la densidad de carga superficial n_t , de la carga total presente en el interior del grano $N_D l$ (donde l es la dimensión del grano), y de la longitud de Debye L_D , que es un parámetro característico del material que da la distancia de penetración del campo eléctrico dentro del semiconductor. Los resultados más importantes de este modelo pueden resumirse de la siguiente manera. Si se supone un geometría idealizada de un material inhomogéneo, el modelo distingue tres situaciones [6, 7]. En la Figura 2.3 se muestran los perfiles de la banda de conducción para cada una de las situaciones contempladas en el modelo de borde de grano, para un semiconductor de tipo n .

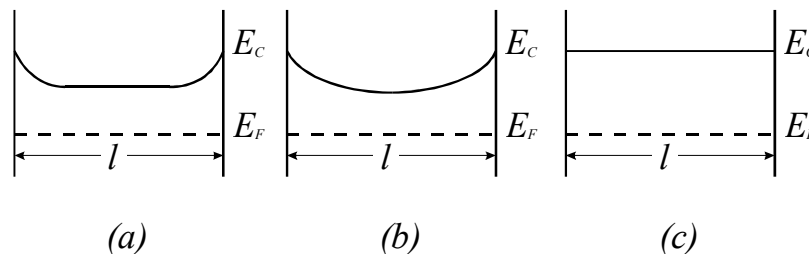


Figura 2.3: Esquema de la Variación de la Banda de Conducción de un Cristal Semiconductor, de Tipo n , en Diversas Situaciones. E_F , indica el Nivel de Fermi y E_c , el Nivel más Bajo de la Banda de Conducción [6].

Considerando que, como antes, N_D es la densidad de estados donores en el interior del semiconductor, ϕ_B es la altura de la barrera de potencial en el borde de grano y x_o es la profundidad de la zona de carga espacial, es decir el espesor de la capa de vaciamiento, y, además, n es la densidad de portadores libres dentro del grano, n_t es la densidad de carga atrapada en los estados superficiales y N_t es la densidad de estados superficiales en los bordes de grano, N_c es la densidad efectiva de estados en la banda de conducción, el modelo distingue las siguientes situaciones:

(a) $n_t < N_D l$: En este caso, la densidad de carga atrapada en superficie es mayor que la densidad de carga dentro de los granos. Esto resulta en una capa de vaciamiento delgada localizada en la superficie de los granos. Es decir, la mayor parte del grano posee las

propiedades eléctricas intrínsecas del material semiconductor. Como resultado de esta situación, la movilidad se activa térmicamente, y n se mantiene constante en el interior del grano:

$$n = N_D \quad y \quad \mu = \mu_o \exp\left(-\frac{\phi_B}{kT}\right)$$

donde la movilidad es función del tamaño de grano y de la masa efectiva de los portadores, m^* :

$$\mu_o = \frac{el}{(8\pi m^* kT)^{1/2}}$$

(b) $n_i \approx N_D l$ y $L_D < l/2$: En este caso, la densidad de carga atrapada en superficie es similar a la densidad de carga dentro de los granos y la capa de vaciamiento se extiende a lo largo de todo el grano. Como $L_D < l/2$, es decir la penetración del campo generado por las cargas en la superficie es menor que la mitad del tamaño de los granos, las bandas ya no son planas. Lo que provoca que n varíe continuamente a lo largo de cada grano. De esta forma, los granos están parcialmente vacíos y la movilidad está limitada por una barrera debido a la curvatura de bandas en los bordes de grano.

En este caso:

$$n = (2\pi)^{1/2} \frac{L_D}{l} \left[\frac{N_D N_c}{\left(\frac{N_i}{l}\right) - N_D} \right] \exp\left[-\frac{(E_c - E_i - \phi_B)}{kT}\right]$$

y

$$\mu = \mu_o \exp\left(-\frac{\phi_B}{kT}\right).$$

(c) $n_i \approx N_D l$ y $L_D > l/2$: Como en el caso anterior, la densidad de carga atrapada en superficie es similar a la densidad de carga dentro de los granos y la capa de vaciamiento se extiende a lo largo de todo el grano. Debido a que L_D es grande comparada con el tamaño de grano, los granos están prácticamente vacíos de portadores libres. Esto resulta en bandas de conducción y valencia planas a través de cada grano y, como consecuencia, a lo largo de toda la película. De esta forma, no existirá ningún tipo de barreras que impidan que la corriente fluya, la movilidad permanece inactiva y la concentración de portadores

será térmicamente activada debido a la excitación de los portadores del nivel de captura E_t a la banda de conducción. En este caso,

$$n = \frac{N_D N_c I}{N_t} \exp\left[-\frac{(E_c - E_t)}{kT}\right] \quad \text{y} \quad \mu = \mu_{mat}$$

donde μ_{mat} es la movilidad del material masivo.

En todo lo anterior, se puede ver que tanto el tamaño de grano como la densidad de estados superficiales, N_t , son parámetros importantes en las películas policristalinas.

En resumen, en la situación (a): una porción considerable del grano posee las propiedades eléctricas intrínsecas; en los casos (b) y (c): la región de carga espacial se extiende totalmente, o casi, por todo el grano. En estos últimos casos, las propiedades eléctricas están casi completamente gobernadas por los efectos debidos a la presencia del borde de grano [8].

Como las propiedades eléctricas del borde de grano dependen fuertemente de las características de la barrera y debido a que esta última depende de la presencia de especies gaseosas adsorbidas, un óxido metálico policristalino se podrá utilizar eficazmente como material sensible para el sensado de gases, sólo si exhibe una estructura de banda similar a las mostradas en la Figura 2.3 (b) o (c). Para lograr tal objetivo, es necesario obtener una dimensión del grano del material sensible y una densidad de portadores de carga de forma tal que la dimensión del grano sea aproximadamente el doble de la región de vaciamiento.

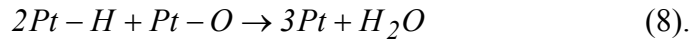
Por otro lado, para modificar las propiedades superficiales de las películas semiconductoras se suelen introducir aditivos o catalizadores, que son usualmente metales nobles o de partículas de óxidos de metal.

Un catalizador es un material que aumenta la tasa de reacciones químicas sin afectarlas. No cambia la energía libre de la reacción pero disminuye la energía de activación. Un ejemplo puede ser el *Pt* como catalizador en la oxidación del hidrógeno. Si no está presente el catalizador, las reacciones son las siguientes:





Las reacciones de las ecuaciones (3) y (4) requieren una gran energía para producirse y no sucederán a temperaturas moderadas. En verdad, la energía se recupera en la ecuación (5), pero la reacción se detiene cinéticamente por la "energía de activación", es decir, la energía para inducir las reacciones de las ecuaciones (3) y (4). Por otro lado, con un catalizador como *Pt* existen las siguientes posibilidades:



Las reacciones de las ecuaciones (6) y (7) necesitan muy poca energía para realizarse. Una molécula de hidrógeno es adsorbida sobre la superficie del *Pt* y se combina fácilmente para formar ligaduras de grupos *Pt-H*, como en la ecuación (6). El *Pt* efectivamente disocia la molécula de hidrógeno y deja al hidrógeno en su forma activa. De esta forma, toda la reacción tiene una energía de activación menor y puede realizarse a temperaturas relativamente bajas. Todo el cambio de la energía libre con las ecuaciones (3)-(5) y (6)-(7) es el mismo, pero la energía de activación que controla la cinética es más alta para la primera. Entonces, con la presencia del catalizador, la reacción se produce en forma más rápida. Si el sensor depende de esa reacción, el catalizador reducirá el tiempo de respuesta a un número aceptable de segundos [5].

Los efectos más importantes que surgen de esta adición son el aumento en la sensibilidad, así como la disminución de la temperatura a la que se presenta el máximo de sensibilidad [8-10]. Dicho aumento en la sensibilidad probablemente provenga de dos tipos de mecanismos de sensibilización: químico y electrónico [11]. En la Tabla 2.1 se resumen estos dos mecanismos de sensibilización.

Tabla 2.1: Rol del Catalizador en el Proceso de Sensibilización de la Película Sensible [12].

| Tipo | Químico | Electrónico |
|--|--|---|
| Modelo | | |
| Rol del metal | Activación y “ <i>spill-over</i> ” del gas | Donores y aceptores de electrones |
| Origen de la propiedad de sensibilización al gas | Cambio de la concentración del oxígeno adsorbido | Cambio del estado de oxidación del metal noble |
| Ejemplo | <i>Pt - SnO₂</i> | <i>AgO - SnO₂, PdO - SnO₂</i> |

En el primer caso, los procesos químicos sobre la capa sensible como la adsorción y las reacciones de superficie se favorecen con el agregado de aditivos. Este mecanismo se produce por medio de un efecto de esparcimiento (*spill-over*); es decir, las especies gaseosas son atrapadas por el catalizador y desplazadas hacia la película del material sensible. De esta forma, se produce una disminución de la concentración superficial de oxígeno de la película sensible que se traduce en un aumento de la conductividad. Es decir, la sensibilidad aumenta en la medida en que aumenta la cinética de las reacciones que se producen.

En el caso electrónico, los aditivos controlan la conductividad de la superficie del semiconductor a través de la interacción electrónica en el contacto metal-semiconductor. Este mecanismo, se obtiene por interacción directa entre el metal catalizador y la superficie de la película semiconductor. Los catalizadores electrónicos más conocidos (*Ag*, *Pd*) forman compuestos estables con el aire (*AgO*, *PdO*), los cuales son fácilmente reducidos a metales por gases inflamables. Esto conlleva a un cambio en el estado electrónico del semiconductor traducido en una variación de la zona de vaciamiento. De esta forma, la presencia de un agente catalizador produce un aumento de la variación de conductividad de la película sensible en las mismas concentraciones del gas inflamable.

Por otro lado, la incorporación de un aditivo a una película semiconductor puede a su vez variar sus características, por ejemplo, su tamaño de grano.

Se ha observado que la máxima sensibilidad depende, para un cierto aditivo, del método de adición y la respuesta está influida no solo por el estado químico del aditivo sino también por su estructura cristalina [12, 13].

Referencias

- [1] D. Kohl; *Sensors & Actuators* 18 (1989), pp. 71-113.
- [2] H. Geistlinger, *Sensors & Actuators B* 17 (1993), pp. 47-60.
- [3] M. Kanamori, K. Suzuki, Y. Ohya, and Y. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* 33 (1994), pp. 6680-6683.
- [4] Tesis de Doctorado del Ingeniero Santiago Miguel Olaizola Izquierdo: Crecimiento de Películas Delgadas de SnO_2 Mediante Pulverización Catódica Para el Desarrollo de Microsensores de Metano, Universidad de Navarra, Escuela Superior de Ingenieros Industriales, San Sebastián, España, Diciembre de 1999.
- [5] S. R. Morrison en: *Semiconductor Sensors*, Ed. S. M. Sze, Wiley-Interscience Publication, New York, 1994.
- [6] V. Demarne, R. Sanjinés; en: *Gas Sensors, Principles, Operation and Developments*, Ed. G. Sberbeglieri, Kluwer Academic Publishers Group, Holanda, 1992.
- [7] J. W. Orton, M. J. Powell; *Reports on Progress in Physics* 43, 11 (1980), pp. 1260-1307.
- [8] Y. Shimizu, M. Egashira; en: *MRS Bulletin* 24, N°6 (1999), pp. 18-24.
- [9] N. Yamazoe, Y. Kurokawa, T. Seiyama; *Sensors & Actuators* 4 (1983), pp. 283-289.
- [10] J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris, D. E. Williams, B. C. Tofield, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1* 84 (2) (1988), pp. 441.
- [11] N. Yamazoe; *Sensors & Actuators B* 5 (1991), pp. 7-19.
- [12] J. N. Carstens, S. C. Su, A. T. Bell, *J. Catal.* 176 (1998), pp. 136-142.
- [13] E. Garbowski, C. Feumi-Jantou, N. Mouaddib, M. Primet, *Appl. Catal. A* 109 (1994), pp. 277.

Capítulo 3: DEPÓSITO DE LA PELÍCULA SENSIBLE

ABLACIÓN LÁSER

En este capítulo se describirá la técnica de Ablación Láser utilizada para realizar el depósito de las películas sensibles. Se tratarán las características de la técnica y su diferencia con la modificación de superficies; se describirá el fenómeno físico involucrado y los parámetros críticos del proceso de ablación; se analizará la influencia de los distintos parámetros del proceso en el modo de crecimiento de las películas delgadas y, finalmente, se presentará el dispositivo experimental utilizado en este trabajo.

1. Ablación Láser

La técnica de Ablación Láser o *PLD (Pulsed Laser Deposition)* es una técnica muy simple y flexible que se utiliza para depositar películas delgadas de composición compleja donde es necesario realizar un control preciso de la estequiometría. En esta técnica se utiliza la radiación *UV* de un láser pulsado con pulsos de algunos nanosegundos de duración como fuente de energía para extraer, por absorción fotónica, el material de la superficie de un blanco. Sin embargo, cuando la radiación del láser interactúa con un blanco no siempre se logra la extracción del material. Existen diferentes mecanismos de interacción entre la radiación láser y el material del blanco.

1.1) Ablación vs. Modificación Superficial

Los mecanismos de interacción entre la radiación láser y la materia dependen de los parámetros del láser y de las propiedades físicas y químicas del material. Los parámetros del láser son la longitud de onda, la intensidad, la coherencia espacial y temporal, la polarización, el ángulo de incidencia, y la duración del pulso. El material está caracterizado por su composición química y su microestructura, las cuales determinan el tipo de excitaciones e interacciones que pueden producirse.

Si el procesamiento con láser se realiza principalmente con radiación infrarroja (*IR*), entonces, se pueden excitar electrones libres dentro de un metal, o vibraciones dentro de un

aislante; en semiconductores ambos tipos de excitaciones son posibles. En general, la energía de excitación se disipa en forma de calor en un tiempo corto comparado con los tiempos característicos de las interacciones que tienen lugar durante el proceso. En consecuencia, al trabajar con intensidades bajas o medias, el haz de láser puede considerarse simplemente como una fuente de calor que produce un incremento de temperatura sobre la superficie y en el interior del material masivo (Figura 3.1(a)). La distribución de temperaturas está determinada por las propiedades ópticas y térmicas del material y, cerca de las transformaciones de fase, por las energías de transformación para la cristalización, fusión, etc..

Cuando la intensidad de la radiación láser alcanza un determinado valor, I_u , que produce una vaporización significativa del material, se forma una pluma de vapor sobre la superficie del substrato (Figura 3.1(b)). Al aumentar la intensidad, el número de especies dentro de la pluma aumenta y las interacciones entre la radiación láser y la pluma misma resultan importantes, dando como resultado la ionización de especies; y en este caso, es más apropiado denominarla “pluma de plasma”.

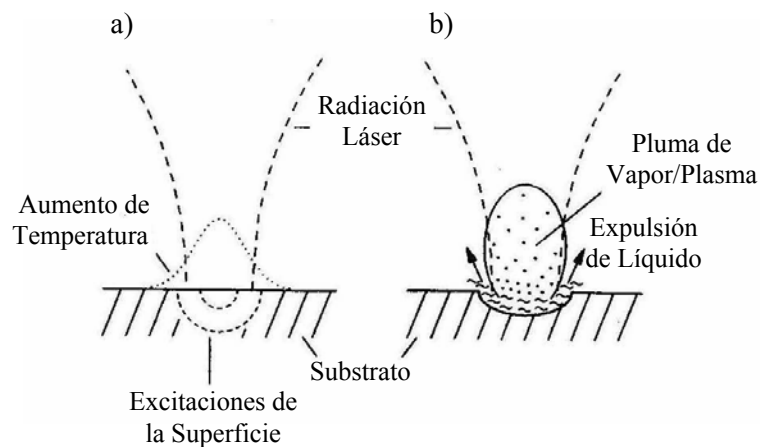


Figura 3.1: Esquema de Dos Regímenes de Interacciones entre la Radiación Láser y el Material que se Desarrollan en el Procesamiento Convencional con Láser.

(a) Tratamiento Superficial Cuando $I < I_u$, (b) $I > I_u$, [1].

Cuando $I < I_u$, la radiación absorbida produce un aumento de temperatura que puede llegar a producir la fusión del material. Este régimen se utiliza principalmente para producir modificaciones superficiales inducidas por láser. El régimen de $I > I_u$, se caracteriza por la expulsión de fase líquida, vaporización y la formación de plasma.

Como se dijo, el ciclo térmico que tiene lugar en el blanco depende de la densidad de energía del láser y la duración del pulso, del coeficiente de absorción óptico y de las propiedades térmicas del sólido, tal como la capacidad calorífica y la conductividad [2, 3]. Existen diversos factores que deben tenerse en cuenta cuando se trata de la modificación superficial:

- La temperatura máxima que se logra en el sólido y la profundidad de fusión, aumentan con la densidad de energía del láser.
- Los pulsos térmicos penetran más profundo en los sólidos con coeficientes de absorción bajos y conductividades térmicas altas.
- Cuánto más cortos sean los pulsos más altas serán las velocidades de fusión y solidificación.

En la Figura 3.2 se muestra un esquema básico del ciclo térmico que sufre un material al incidirle con pulsos provenientes de un láser: (a) el pulso láser es absorbido, y comienza la fusión y vaporización del material del blanco, la zona oscura indica el material fundido, mientras que las flechas indican el movimiento de la interface sólida-liquida; (b) el frente de material fundido se propaga hacia el interior del sólido acompañado de la vaporización; (c) dicho frente retrocede (la zona rayada indica el material resolidificado), y, finalmente, (d) el proceso de solidificación se completa y aparecen ondas capilares que alteran la topografía de la superficie. El siguiente pulso del láser interactuará con parte del material resolidificado.

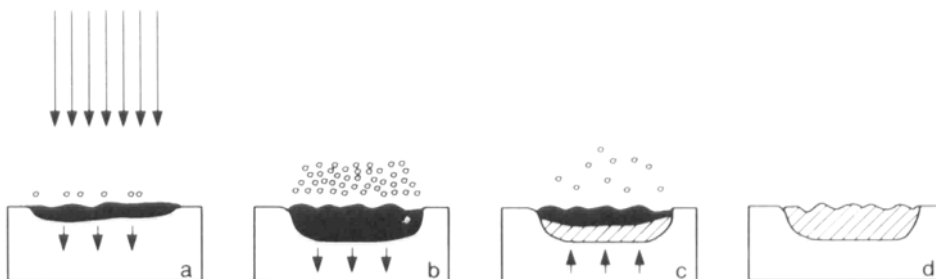


Figura 3.2: Esquema del Ciclo Térmico Inducido por un Pulso Láser.

1.1.1) Radiación con Baja Fluencia: Estructuras Periódicas Superficiales Inducidas por Láser (LIPSS)

Este tipo de estructuras periódicas se forman, por ejemplo, por efectos de difracción en los focos de las lentes (Figura 3.3). Los “ripples”, o estructuras periódicas, se observan como consecuencia de la interferencia entre el haz incidente y la radiación retrodispersada paralela a la superficie del material irradiado por polvo (basura) o grietas. Se pueden predecir dos tipos de períodos de estos rizados, dependiendo si la onda dispersada tiene componentes que viajan en la dirección o en contra del haz incidente. Estos LIPSS se producen en semiconductores, metales y dieléctricos, con láseres que van desde el visible hasta el infrarrojo. Los patrones son creados por luz lineal, circularmente polarizada y no polarizada.

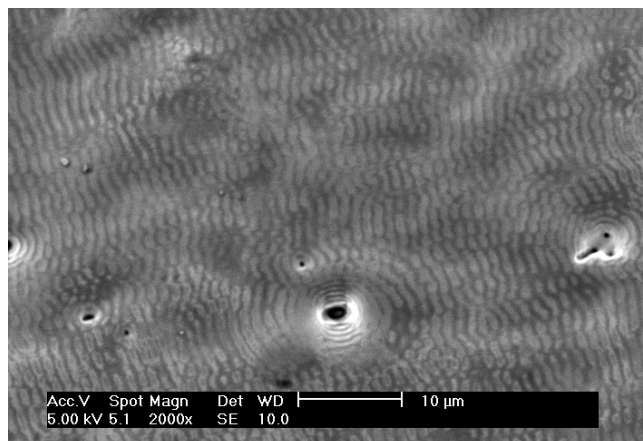


Figura 3.3: Micrografía de “Ripples” Formados en la Superficie de un Acero Irradiado con un Láser de *Nd:YAG* (1064 nm, 8 ns) y 1 J/cm^2 .

En la Figura 3.4 se muestra un esquema de la respuesta del sólido a tres niveles relevantes de fluencia. A baja fluencia, Figura 3.4(a), cercana al valor umbral para que ocurra la modificación superficial, aparecen zonas fundidas espaciadas periódicamente que llevan a la formación de los “ripples”; a fluencias más elevadas, la superficie es fundida uniformemente y aparecen ondas capilares. Finalmente, Figura 3.4(c), al trabajar con niveles de fluencia mayores al umbral de ablación, la profundidad del material fundido es mayor, la vaporización es importante y se atenúa la formación de ondas capilares.

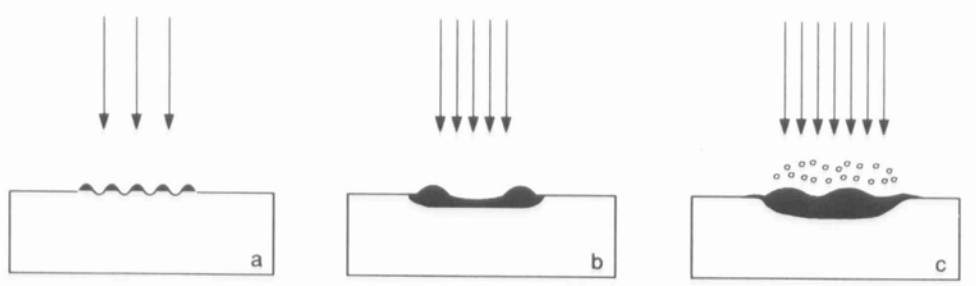


Figura 3.4: Esquema de la Respuesta de un Sólido a Tres Niveles de Fluencia.

1.1.2) Irradiación a Niveles de Fluencia de PLD: Formación de Conos

La formación de conos en general aparece cuando el blanco ha sido sometido a repetidas exposiciones al láser en una cierta fluencia. El proceso de ablación se realiza dentro de ese rango de fluencia ($1-10 \text{ J/cm}^2$), mientras que las *LIPSS* se observan generalmente entre $0.1-1 \text{ J/cm}^2$. En la Figura 3.5 se muestran dos micrografías de la superficie de un blanco de *YBCO* expuesto a la radiación de un láser de 308 nm y 1000 pulsos/sitio. En la micrografía de la Figura 3.5(a) se pueden observar tres regiones: comenzando desde la derecha, se muestra una región virgen del blanco y moviéndose hacia la izquierda un patrón de *LIPSS* producida por bajos niveles de fluencia, hasta llegar a la zona de conos donde la fluencia fue de 5.6 J/cm^2 . En la Figura 3.5(b) se muestra una ampliación de dicha región de conos sobre la superficie del blanco.

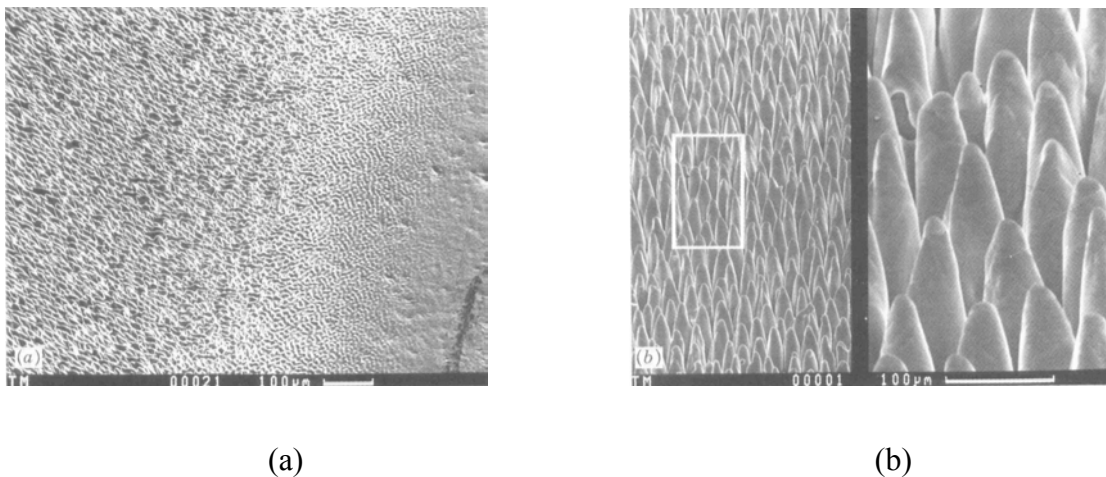


Figura 3.5: Micrografías de la Superficie de un Blanco de *YBCO* Impactado por Pulsos Láser Sucesivos. (a) Regiones con Diferentes Fluencias. (b) Ampliación de la Región con 5.6 J/cm^2 [4].

En general, los conos varían desde formas circulares hasta más irregulares, incluyendo columnas, clusters de conos y conos con glóbulos esféricos en las puntas, conos con puntas planas, etc. Tienen un tamaño del orden de 10 a 20 micrómetros de diámetro. Excepto por unas pocas excepciones, los conos se forman cuando el material es removido por los pulsos sucesivos del láser, y crecen en longitud a medida que la exposición con el láser aumenta, apuntando en la dirección incidente de la radiación del láser.

1.1.3) Efectos de la Modificación de la Superficie en PLD

La modificación de las superficies durante el proceso de *PLD* tiene influencia tanto en la composición como en la tasa de depósito de la película.

El estudio de la composición de las películas depositadas por *PLD* es importante ya que, en general, los blancos son severamente alterados por la acumulación de radiación, y, frecuentemente, es necesario mantener la estequiometría en la película. Estudios realizados muestran la aparición de conos sobre la superficie de las películas que se desprenden del blanco luego de realizar distintos depósitos; sin embargo, cabe aclarar que la composición resultó ser la misma para todas las películas [5].

La modificación de la superficie del blanco afecta la tasa de depósito de la película. En la Figura 3.6 se muestra como disminuye la tasa de depósito con la exposición de un blanco a la radiación.

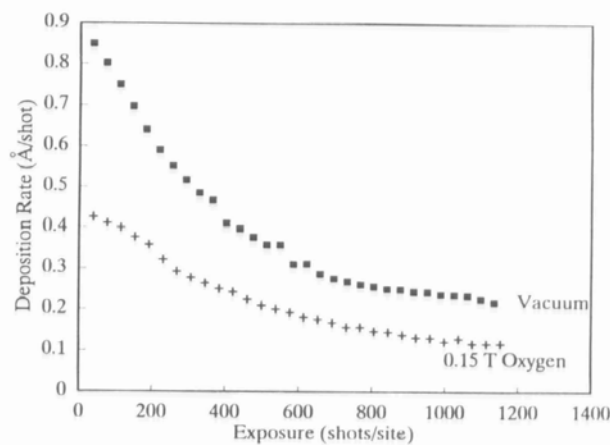


Figura 3.6: Tasas de Depósitos de *YBCO* con un Láser de 308 nm, 3.3 J/cm² y Diferentes Atmósferas Medidas con una Microbalanza de Cuarzo Ubicada en el Centro de la Pluma a ~ 6 cm del Blanco [5].

El decrecimiento en la tasa de depósito con la repetición de pulsos ocurre prácticamente en todos los materiales, y se suele observar como un decrecimiento en la luminosidad de la pluma. En vacío, el decrecimiento puede ser de un factor 4; mientras que en atmósfera de oxígeno dicho valor es menor debido a las colisiones y al ensanchamiento de la pluma por el gas de fondo. La tendencia se debe en parte a que existe menor cantidad de material para vaporizar, y se detiene cuando los conos están totalmente formados. Cuando la fluencia es mayor, la tasa decrece más gradualmente y satura a un valor mayor [6].

Esta dependencia de la tasa de depósito de un material con su exposición a la radiación láser se debe a que a medida que los conos se forman, o la zona irradiada toma algún tipo de estructura, la superficie expuesta aumenta, y la fluencia del láser promedio sobre la superficie decrece, extrayendo menor cantidad de material del blanco. Por otro lado, la superficie modificada puede afectar la tasa de depósito debido a la evaporación preferencial de alguno de los componentes del blanco.

El mayor efecto en la modificación de la superficie en *PLD* es la reducción de la tasa de depósito. Esto complica el control del espesor de las películas y es un obstáculo importante para lograr un proceso de producción eficiente. Una solución es hacer barrer el haz a lo ancho de todo el diámetro de un blanco rotante.

1.2) Procesos Involucrados en la Ablación

La absorción de la radiación electromagnética por parte de un material involucra diversos aspectos que van desde el calentamiento localizado del material irradiado hasta su fusión o su evaporación. El tipo de interacción entre la radiación y la materia depende fuertemente de las características del material irradiado, de la longitud de onda de la radiación incidente, de la duración del pulso y de la cantidad de energía depositada en el volumen de la interacción.

Cuando la densidad de fotones en el volumen irradiado es muy elevada, se establece un mecanismo de emisión de material de la superficie irradiada que compite con el fenómeno de vaporización térmica. Este fenómeno consiste en la rotura directa de las ligaduras del material y la expulsión de especies, generalmente iones, a velocidades elevadas.

Existen varios modelos en la literatura que explican la forma en que ocurre el proceso de interacción entre la radiación y el blanco y cómo se desarrolla la extracción de material del interior del blanco [7-9]. Uno de estos modelos [7] supone que el proceso es, esencialmente, un proceso fotoquímico donde la absorción de la radiación UV produce una rotura de las ligaduras químicas en el sólido. De esta forma, éstas presentan un volumen mayor respecto del volumen que ocupaban en el sólido y, por ende, este aumento del volumen produce una expulsión de fragmentos generados a partir de la rotura de las ligaduras. A partir de este modelo se pueden individualizar los fenómenos que guían este proceso: el aumento considerable del volumen en relación al volumen del sólido y el exceso de energía depositada por los fotones respecto de la energía necesaria para la rotura de las uniones. Este exceso de energía se convierte en energía de vibración, rotación y translación de las especies expulsadas.

Un modelo dinámico que ilustra el mecanismo de ablación se basa en la densidad de energía umbral. Cuando la densidad de energía es mayor a un cierto valor umbral, la relajación de los estados excitados alcanza el equilibrio y los fotones absorbidos en exceso se encuentran disponibles para producir la “fotofragmentación” del material. La densidad de energía umbral puede definirse como la concentración de fotones necesaria por unidad de tiempo para saturar cualquier modo de relajación. Se define la densidad de energía F , como el número de fotones absorbidos por unidad de tiempo y volumen. Es decir, F es proporcional a la intensidad luminosa del haz láser incidente. A cierta profundidad x , F puede expresarse como:

$$F(x,t) = I(x,t) \frac{\alpha}{h\nu}$$

donde

$$I(x,t) = (1 - R)I_0(t)e^{-\alpha x}$$

es la intensidad del haz láser efectiva disponible, h es la constante de Planck, ν es la frecuencia de la radiación, α es el coeficiente de absorción y R es la reflectividad del blanco.

La hipótesis anterior permite afirmar que todos los fotones absorbidos con una densidad de energía superior a la umbral, F_u , pueden romper una ligadura y producir la fragmentación.

Si $\theta(x,t)$ es la concentración de fotones absorbidos que supera el valor umbral en el instante t a la profundidad x , entonces:

$$\theta(x, t) = \int_0^t \phi[F(x, t') - F_u] dt'$$

donde

$$\phi(z) = \begin{cases} 0, & z < 0 \\ z, & z > 0 \end{cases}$$

Para que la extracción de material ocurra en forma espontánea es necesario que exista una cierta densidad de ligaduras rotas y que se alcance un valor crítico de fotones absorbidos, θ_S . De esta forma, se alcanzará la condición de extracción espontánea cuando $\theta(x, t) > \theta_S$. Luego, el aumento del volumen será suficiente para provocar la expulsión de los fragmentos.

Si la densidad de energía umbral F_u corresponde a una intensidad umbral I_u , la fracción de fotones por arriba del valor umbral I_u será absorbida y transformada en calor. Este calor representa la contribución térmica al proceso de ablación.

A partir de técnicas de análisis se ha demostrado que existe extracción de material debida al proceso de ablación luego de 4-6 nseg de la llegada del pulso. Como la duración del pulso es de alrededor de 10 nseg, también existe una interacción entre la radiación y el material expulsado. Esta interacción produce, inicialmente, la disociación de la especie molecular y de los agregados más grandes y, luego, la fotoionización del material que lleva a la formación de un plasma. El plasma puede absorber la radiación láser a través de la dispersión inelástica con los electrones libres presentes en el mismo o por efecto “*bremstrahlung*” inverso (absorción de un fotón por parte de un electrón difuso del núcleo), sufriendo así un último calentamiento.

El material removido y calentado en la proximidad del blanco puede asemejarse a un gas a alta presión contenido en un volumen pequeño rodeado del vacío. A causa del gradiente de presión, el gas se expande y se aleja del blanco llevando a la formación de una pluma de plasma perpendicular a su superficie. La pluma posee la forma de un cono y está caracterizada por una distribución espacial altamente direccionada hacia adelante.

2. Características Generales del Proceso de Ablación

Como se dijo anteriormente, la técnica de *PLD* utiliza la radiación *UV* de un láser pulsado con pulsos de algunos nanosegundos de duración como fuente de energía para extraer el

material de la superficie de un blanco. De esta forma, como la extracción del material se realiza fuera del equilibrio térmico, se produce la formación de un plasma parcialmente ionizado con especies altamente energéticas. El flujo del material removido posee una distribución angular estrecha y perpendicular a la superficie del blanco, de forma tal de que el material ablacionado puede ser depositado sobre un sustrato que, si se desea, puede mantenerse a una determinada temperatura. En la Figura 3.7, se muestra un esquema de una cámara de Ablación Láser típica. Por otro lado, se utiliza un conjunto de componentes ópticos para focalizar y barrer con el haz del láser toda la superficie del blanco. Para el crecimiento de películas de óxidos, se suele utilizar un gas de fondo para mantener un ambiente oxidante o reductor durante el proceso de ablación, lo que ayuda a formar y estabilizar la fase cristalina requerida a la temperatura de depósito. La total independencia que existe entre la fuente de energía y el sistema de depósito permite modificar una amplia variedad de parámetros del proceso.

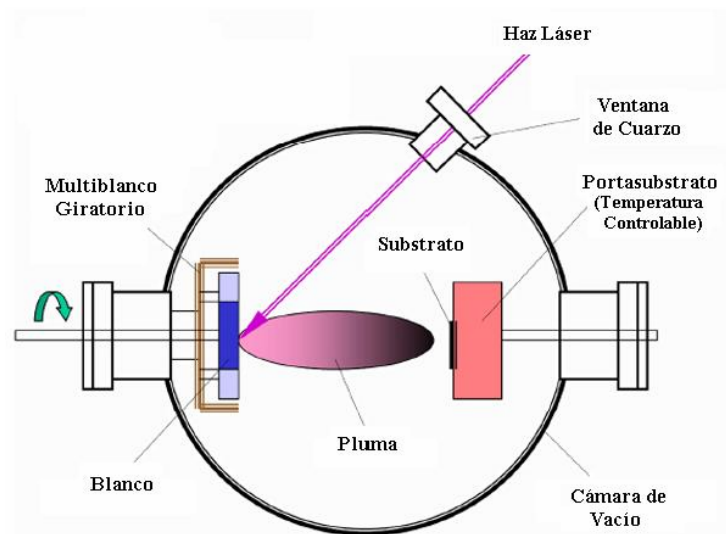


Figura 3.7: Esquema de una Cámara de Ablación Láser.

En esta técnica, la ablación ocurre en una escala de tiempo lo suficientemente corta como para suprimir la disipación de la energía de excitación fuera del volumen ablacionado durante el pulso. Solamente con esta condición, puede evitarse el daño en el blanco y su segregación en componentes distintos. En este régimen de interacciones, la concentración relativa de las especies dentro de la pluma permanece prácticamente inalterada para pulsos láser sucesivos y son prácticamente iguales a aquellas del interior del material del blanco.

Esta es la razón principal por la cual esta técnica es muy útil para el depósito de películas delgadas de estequiometría compleja. Entre los materiales más estudiados se encuentran compuestos semiconductores, aislantes, y superconductores de alta T_c .

Como todo proceso, la Ablación Láser tiene tanto ventajas como desventajas. *PLD* es una técnica muy confiable que ofrece una gran versatilidad experimental; además, es bastante simple y rápida (se pueden fabricar tanto películas de áreas pequeñas hasta áreas de varios cm^2). Por estas razones, la técnica de *PLD* es particularmente adecuada para la investigación y desarrollo de materiales. Los procesos fuera del equilibrio que ocurren con esta técnica permiten la síntesis de materiales metaestables que no pueden producirse con técnicas standard y la fabricación de películas a partir de especies generadas únicamente durante el proceso de ablación. En muchos casos, las propiedades físicas (microestructura, morfología, adhesión, ópticas, eléctricas, etc.) de las películas son superiores a las de aquellas fabricadas por evaporación standard, evaporación con haz de electrones, entre otras. Resumiendo, las características de la técnica de Ablación Láser son: flexibilidad, respuesta rápida, especies evaporadas energéticas y evaporación congruente.

Por otro lado, hay dos características que limitan el uso de esta técnica que son la generación de particulados micrométricos sobre el substrato y la superficie de las películas y la distribución angular angosta hacia adelante, que hace que no se puedan realizar depósitos uniformes en grandes áreas. Sin embargo, estas dos desventajas pueden eliminarse modificando el arreglo experimental clásico de esta técnica.

Existen diversas características que distinguen a esta técnica de otros métodos de obtención de películas, como ser:

- Si se elige un valor adecuado de la densidad de energía de la radiación incidente, las películas tendrán, en principio, la misma composición que el blanco.
- Durante el proceso de ablación se producen reacciones químicas entre los iones ablacionados y las moléculas del gas ambiente. De esta forma, esta técnica permite el depósito de óxidos y nitratos.
- Se pueden realizar depósitos de multicapas utilizando diferentes blancos y controlando los espesores de cada capa.

Entre los diversos parámetros que contribuyen a determinar las características del proceso de ablación, los más importantes son los siguientes:

- las características del haz del láser: la longitud de onda (λ), la duración del pulso (τ) y la densidad de energía depositada sobre el blanco
- la geometría del proceso de ablación, en particular: la distancia entre el blanco del material que se quiere depositar y el sustrato
- la presión, el flujo y el tipo de gas en la cámara de ablación
- la temperatura del sustrato durante el proceso
- la tasa de depósito.

2.1) Parámetros Críticos del Proceso

Como se dijo anteriormente, las propiedades de las películas obtenidas con esta técnica dependen fuertemente de las condiciones en las que fueron depositadas, que pueden ser controladas a través de los parámetros del proceso [10].

Uno de los parámetros más importantes es la *longitud de onda del láser* (λ) ya que determina la absorción de la energía por parte del blanco. En general, el rango de longitudes de onda utilizado para el crecimiento de películas delgadas por *PLD* está comprendido entre 200 y 400 nm ya que la mayoría de los materiales crecidos por esta técnica muestran una gran absorción en esta región del espectro.

Por otro lado, la *densidad de energía* del haz es el parámetro que controla la estequiometría y la calidad cristalina de la película. En la mayoría de los casos, la densidad de energía del haz del láser debe estar por encima de un valor mínimo umbral (0.6 - 0.8 J/cm²) para obtener películas con la misma estequiometría del blanco. A bajas densidades de energía, cercanas al valor umbral, se obtienen relaciones estequiométricas no adecuadas entre los elementos, mientras que estas relaciones mejoran para mayores densidades de energía. La fluencia del láser puede variarse modificando la potencia del láser o su focalización.

La densidad de potencia utilizada determina los *parámetros del plasma* generado en el proceso de ablación. Las características de la formación del plasma comienzan cuando la radiación láser interactúa con el blanco. Cuando se utilizan densidades de potencia de 10⁵-10⁸ W/cm², se llega al régimen de evaporación cuasi-estacionario del blanco, donde la

temperatura de la superficie que está siendo evaporada permanece constante. Otras características del plasma, determinadas por las condiciones experimentales, son su alto grado de ionización y la alta energía cinética de las especies eyectadas.

La presencia de un *gas de fondo* durante el proceso contribuye no sólo a disminuir y modificar la energía de las especies ablacionadas y producir una reducción significativa de la concentración de los iones expulsados del blanco que se dirigen al sustrato, sino también ayuda a compensar algunas pérdidas de los elementos constituyentes, tales como oxígeno o nitrógeno, en el caso de los cerámicos. Por otro lado, en el depósito de películas delgadas de compuestos como óxidos y nitruros, la interacción de la pluma con el gas de fondo reactivo juega un rol importante ya que produce los precursores atómicos y moleculares necesarios para el crecimiento de la fase del compuesto a la temperatura de depósito. Algunos óxidos (por ejemplo, CeO_2) que son extremadamente estables, aún a altas temperaturas, pueden depositarse fácilmente en un ambiente de vacío a partir de un blanco de la misma estequiometría. En general, en los casos en los cuales se utiliza un gas reactivo, se introduce dentro de la cámara de vacío en forma continua y con un flujo fijo, mientras al mismo tiempo, se bombea la cámara para mantener una presión de fondo constante durante el depósito. Además, la presencia de gas durante el proceso de depósito de la película tiene influencia sobre los tamaños de particulado nanométricos, y también modifica la tasa de depósito.

La *temperatura del sustrato* es otro parámetro muy importante no sólo para la estructura de la película, sino también para la preservación de la estequiometría de las películas depositadas. En general, el sustrato debe calentarse para producir buena adherencia y/o epitaxialidad. Para la mayoría de los materiales depositados por esta técnica, la temperatura de los sustratos se encuentra entre 200 y 800 °C. Además, la formación de óxidos de metales complejos epitaxiales requiere ambientes oxigenados y temperaturas altas.

La geometría del proceso de ablación, en particular la *distancia entre el blanco y el sustrato*, también determina las propiedades de las películas depositadas. En la mayoría de los trabajos realizados con esta técnica, la distancia blanco-sustrato se encuentra entre 3 y 15 cm, aunque se pueden utilizar distancias mayores (~ 20 cm) si se quiere aumentar el área en la cual el espesor es uniforme. La optimización de esta distancia depende, entre

otras cosas, de la densidad de energía del haz, la presión de la cámara y la morfología del blanco. Cuánto más alta es la densidad de energía, se pueden utilizar distancias más grandes. Por otro lado, para reducir la tasa de depósito es suficiente con aumentar dicha distancia sin cambiar la energía del haz. Cuando el depósito se realiza en vacío, el efecto de la distancia blanco-sustrato se refleja principalmente en el ancho angular del flujo expulsado.

Debido a que el haz del láser se enfoca en pequeñas áreas del blanco, la *distribución angular* del material en la pluma posee un máximo de materia en la dirección de propagación, con lo cual, producirá una película de espesor uniforme solamente en un rango angular estrecho. Para evitar esto, se debe mover la pluma de manera de "pintar" toda la superficie del sustrato.

3. El Blanco

La técnica de *PLD* se describe en general como un proceso de tres pasos: la evaporación del material del blanco, el transporte del plasma que forma la pluma y el crecimiento de la película sobre el sustrato. Esto se repite muchas veces en un experimento típico. Si cada pulso incidiera sobre un blanco virgen se cumplirían estos tres pasos sin inconvenientes, pero esto en general no es así. El pulso impacta en posiciones donde otros pulsos ya han impactado, por lo tanto, las superficies irradiadas cambian tanto física como químicamente. Los cambios morfológicos en la superficie hacen que se presente una topografía ondulada o en forma de conos como se explicó anteriormente, en la sección 1.1 de este capítulo. Estos cambios dependen principalmente de la densidad de energía del haz del láser. También puede cambiar la composición de la superficie respecto de la que tenía el blanco originariamente. Por lo tanto, durante el proceso de depósito, la morfología del blanco puede diferir bastante de la que se tenía inicialmente.

Se pueden obtener condiciones más uniformes durante tiempos de ablación más prolongados, utilizando blancos de polvos prensados, pastillas sinterizadas, materiales puros, cristales individuales y láminas metálicas. Las principales diferencias entre estas morfologías están en la naturaleza de la erosión del blanco y la generación de particulados. Una buena regla para obtener películas uniformes y de buena calidad es utilizar blancos de alta densidad y altamente homogéneos. Independientemente del ángulo de incidencia, la

pluma posee una orientación preferencial perpendicular a la superficie del blanco. Con fluencias muy altas, la pluma se tuerce hacia el haz incidente. Con una superficie no plana, la dirección de expansión de la pluma cambia continuamente. Esta es otra razón por la cual hasta la superficie de los mejores blancos debe retocarse en intervalos regulares para lograr una mejor optimización. De esta forma, para obtener una erosión uniforme los blancos deben rotarse y/o trasladarse durante el proceso de ablación.

Uno de los efectos indeseados en los depósitos por láser pulsado, es la generación de particulados en la superficie de las películas. Los particulados reducen la calidad de las películas: destruyen localmente la microestructura, disminuyen la suavidad de la superficie, reducen el ancho mínimo entre las estructuras de microfabricación, degradan las propiedades eléctricas, etc. Por estas razones, se han realizado grandes esfuerzos para eliminar los particulados o, por lo menos, reducir su tamaño y densidad. La naturaleza de los particulados, incluyendo la tasa de generación, la energía o velocidad, el tamaño, la química, y la microestructura, dependen de las condiciones del proceso y del tipo de material. En la Sección 6 de este capítulo se presentarán las diferentes características de los particulados generados en *PLD*.

4. La Pluma

En la Ablación Láser, el flujo del material que se quiere depositar se genera irradiando un determinado blanco con un haz láser pulsado de alta intensidad, y el film crece recolectando este flujo en un substrato cercano. Dicho flujo suele ser frecuentemente modificado por la presencia de un gas de fondo y posee una determinada distribución angular que da como resultado diferentes perfiles de espesor y composición de las películas resultantes. En general, la orientación de la pluma y su ancho angular dependen de los parámetros del láser (longitud de onda, fluencia, y duración del pulso), de la geometría del sistema (dimensiones del spot, distancia y orientación entre el blanco y el substrato), parámetros del blanco (material y topografía de la superficie) y del ambiente (vacío o presión de un gas de fondo).

Por otro lado, tanto la formación, la propagación, como las propiedades del plasma, se pueden obtener a través de diagnósticos de la fase gaseosa. Entre las técnicas diagnósticas

más utilizadas se encuentran la Espectroscopía de Masas de Tiempo de Vuelo (*TOFMS*), Espectroscopía Óptica de Emisión, y Técnicas de Fotografía e Imágenes.

4.1) Características Generales del Plasma

Cuando se utilizan fluencias bajas, se pueden detectar pequeñas cantidades de especies neutras y ionizadas con las técnicas de diagnóstico más sensibles. En general, la cantidad de las especies emitidas es una función fuertemente no lineal de la densidad de energía del láser. Este rango de densidades de energía se suele llamar régimen sub-umbral o “*below-threshold*”.

Para lograr el crecimiento de películas, se necesitan tasas de depósito razonables (≥ 1 Å/pulso). Para muchos materiales, las tasas de extracción significativas comienzan a altas temperaturas, las cuales necesitan densidades de energías altas. Este hecho puede utilizarse para definir el umbral para la Ablación Láser (es decir, la densidad de energía, J/cm^2 , a la cual comienza la extracción del material en forma apreciable). Al aumentar la energía del láser suelen aparecer dos efectos: la extracción significativa del material y la aparición de una pluma de plasma luminosa (Figura 3.8). Estos efectos umbrales se suelen describir mediante la evaporación y la subsiguiente absorción parcial del pulso láser por el vapor.

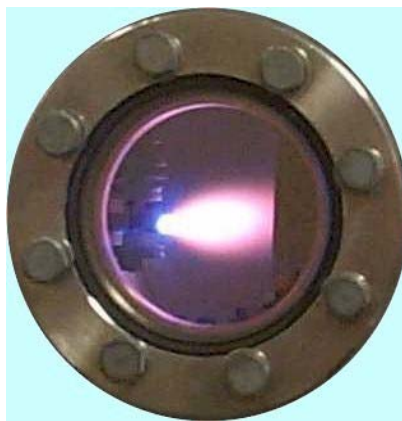


Figura 3.8: Fotografía de una Pluma Típica Durante el Proceso de Ablación.

Cuando se utilizan densidades de potencia entre 10^5 - 10^8 W/cm^2 , como en esta técnica, se alcanza un régimen de evaporación cuasi-estacionario del blanco, en el cual la temperatura de la superficie que está siendo evaporada, $T_o(\text{K})$, permanece constante [4]. Realizando una aproximación de primer orden, se obtiene que:

$$T_o = \frac{LM}{pR_c} \ln\left(\frac{s_o L}{q}\right)$$

donde q es la densidad de potencia de la radiación láser absorbida; L es el calor específico de sublimación; M es el peso molecular; p es la densidad de material del blanco; s_o es la velocidad del sonido en el blanco; y R_c es la constante universal de los gases.

La presión del vapor sobre la superficie del blanco, P_s , está relacionada con su temperatura mediante la ecuación de Clausius-Clapeyron, de forma tal que:

$$P_s(T_o) = P_o \exp\left(\frac{LM}{pR_c T_b} \frac{1 - T_b}{T_o}\right)$$

donde P_o es la presión ambiente y T_b es la temperatura de ebullición a dicha presión. A partir de investigaciones teóricas realizadas para láseres pulsados de nanosegundos se obtuvo que P_s es del orden de 10^6 mbar al utilizar densidades de potencia de $q \sim 10^8$ W/cm² [11].

Cuando la evaporación de material proviene de un punto (que es aproximadamente lo que sucede en *PLD*), la tasa de depósito sobre la superficie del substrato, R (cm⁻²s⁻¹), está dada por la siguiente expresión [12, 13]:

$$R(l, T_o(q)) = 26.4 \times 10^{21} \left(\frac{P_s(T_o)}{2nl^2(MT_o)^{1/2}} \right) \cos^n(j_b) \cos(j_s)$$

donde l es la distancia entre los puntos de evaporación y deposición; j_b y j_s son los ángulos entre l y las normales del blanco y la superficie del substrato respectivamente; n es un factor que varía entre 2 y 12, y depende de las condiciones experimentales. Para condiciones experimentales habituales de *PLD* ($q \sim 10^5$ - 10^8 W/cm², $l = 2$ - 15 cm), las tasas de depósito pueden variar entre 10^{14} y 10^{22} cm⁻²s⁻¹, superando, en algunos casos, en varios órdenes de magnitud a aquellas disponibles con otros métodos convencionales.

Para un gas en equilibrio termodinámico local, la relación entre los iones simples cargados ($Z = 1$) y las especies neutras en el plasma está dada por la ecuación de Saha:

$$\frac{n_i}{n_n} = 2.4 \times 10^{15} \frac{T^{3/2}}{n_i} e^{-U_i/kT}$$

donde n_i y n_n son las densidades de iones y especies neutras en cm^{-3} , T es la temperatura en K, y U_i es el potencial de ionización en eV. El factor exponencial mantiene muy pequeña la ionización fraccional, $n_i/(n_n + n_i)$, de la pluma hasta que la temperatura alcanza a U_i por sólo unos pocos kT . Luego, la ionización fraccional aumenta rápidamente y el vapor se convierte en plasma. Por ejemplo, la ionización fraccional de 10^{14} átomos de material con $U_i = 7$ eV confinados a un volumen típico de ablación de $A v \Delta t = (0.04 \text{cm}^2) (10^6 \text{cm/seg}) (50 \text{ns}) = 0.002 \text{ cm}^3$ ($n_n = 5 \cdot 10^{16} \text{ cm}^{-3}$) es sólo 0.0001 para una temperatura $T = 3000$ K, pero alcanza 0.80 a 10000 K. Las temperaturas típicas del plasma medidas por Espectroscopía de Emisión durante la expansión inicial son de $\sim 10^4$ K (~ 1 eV), muy superiores a los puntos de ebullición de la mayoría de los materiales (≤ 3000 K).

Los electrones son más móviles que los iones o las especies neutras, pero no pueden escapar del plasma denso debido al fuerte campo de carga espacial producido por el movimiento colectivo alejándose de los iones. De hecho, ésta es la base del modelo de aceleración de carga espacial para los iones en la pluma; la atracción coulombiana de los iones con los electrones que quieren escapar del contorno de la pluma, produce un campo de carga espacial que tiende a acelerar los iones de acuerdo con su carga, Ze . Los datos obtenidos de técnicas *TOF* sostienen este modelo, con múltiples iones cargados viajando más rápidamente que los átomos una vez ionizados o neutros. La existencia de estas especies neutras rápidas puede explicarse a través de la recombinación de iones con los electrones y/o con el intercambio resonante de carga entre los iones rápidos y los neutros lentos.

Otra característica específica de los flujos en *PLD* es su alto grado de ionización y la alta energía cinética de los iones, los cuales dependen de las condiciones experimentales, como ser la densidad de potencia del láser, la longitud de onda, el material del blanco, y la forma temporal del pulso del láser [14, 15]. Cuando se utilizan pulsos de nanosegundos, el espectro de energía de los iones se encuentra entre 0 y 2000 eV, con un pico de importante entre 100 y 400 eV, dependiendo de las condiciones experimentales (Figura 3.9).

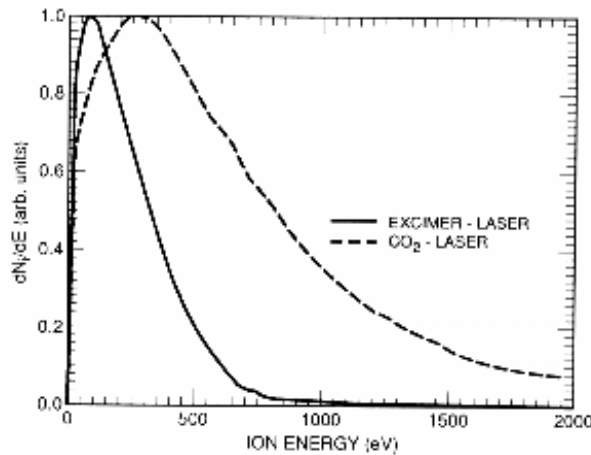


Figura 3.9: Distribución de Energía Típica de Iones en un Plasma de *Ti* Producido por un Láser Excímero (308 nm, 20 ns) y un Láser Pulsado de CO_2 (10.6 μm , 100 ns). La densidad de energía en ambos casos es 15 J/cm^2 [10].

El grado de ionización del plasma se encuentra entre 10 y 70%, y depende fuertemente de la energía y el espectro del láser utilizado (Figura 3.10). La componente neutra del flujo de plasma posee una energía media relativamente baja (~ 10 eV) y comprende entre el 30 y 90% del material evaporado, dependiendo de las propiedades térmicas y físicas del blanco y de los parámetros del láser.

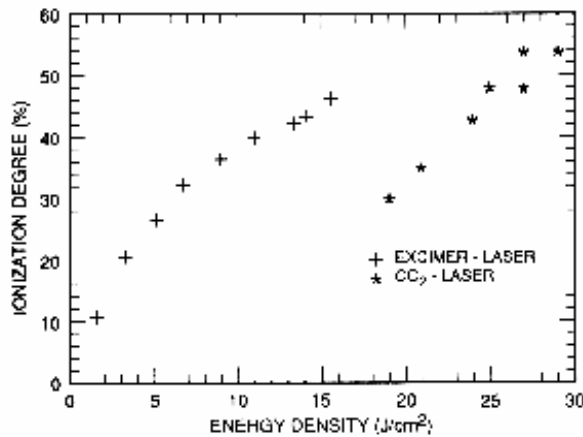


Figura 3.10: Grado de Ionización de un Flujo de Plasma de *Ti* Producido en Función de la Densidad de Energía de un Láser Excímero (308 nm, 20 ns) y un Láser Pulsado de CO_2 (10.6 μm , 100 ns) [10].

Es decir, este análisis muestra que los flujos de plasma en un proceso de ablación se caracterizan por la alta densidad (alta tasa de depósito) y ionización (hasta el 70%), y por la alta energía de las partículas (entre eV y 2000 eV). Estas características dependen de las

condiciones experimentales y pueden variarse en forma controlada modificando los parámetros del láser o el arreglo geométrico en el interior de la cámara de depósito.

4.2) Medición de la Distribución Angular de la Pluma

Existen dos distribuciones angulares asociadas con el proceso de depósito en vacío que se suelen tratar en forma indistinta: la distribución angular de la fuente y la de espesores de la película.

Partiendo del esquema de la Figura 3.11, suponiendo que $f(\theta)$ es la distribución angular de la fuente, donde θ es el ángulo polar de expulsión medido desde la dirección normal a la superficie del blanco (\hat{z}); y asumiendo que existe una adherencia directa del material sobre el sustrato, la relación entre $f(\theta)$ y el espesor de la película depende de la geometría experimental utilizada. Al utilizar un sustrato con un radio de curvatura igual a la distancia entre blanco y sustrato, h , un punto de la fuente con distribución angular del tipo $\cos^p \theta$ permanecerá inalterable con un perfil de espesores del tipo $\cos^p \theta$, ya que el flujo emitido en cada elemento de ángulo sólido $d\Omega$ será depositado sobre elementos de área de tamaños idénticos del sustrato $dA = h^2 d\Omega$. En la configuración más simple, el flujo de material generado por el láser es colectado sobre un sustrato plano paralelo al blanco.

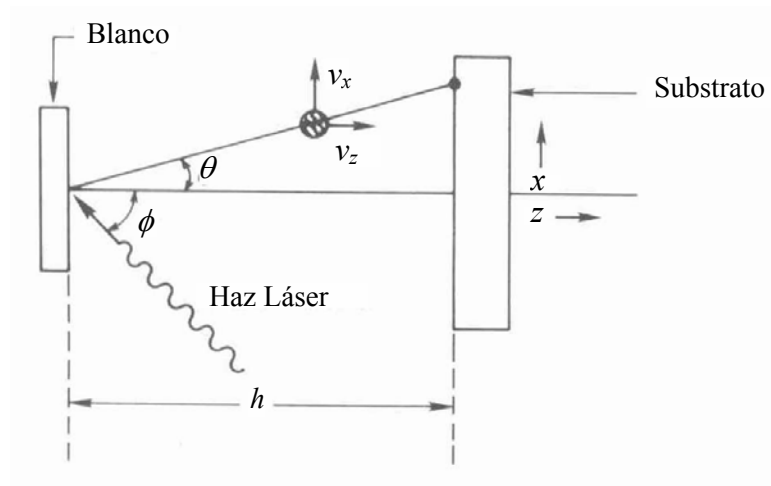


Figura 3.11: Geometría de Depósito PLD Típica.

De esta forma, una fuente puntual de distribución angular del tipo $f(\theta) = \cos^p \theta$ dará como resultado una película cuyo perfil de espesor será de la forma $D(\theta) = \cos^{p+3} \theta$, ya

que el flujo emitido dentro de un elemento de ángulo sólido $d\Omega$ será depositado en un elemento de área del substrato igual a $dA = h^2 d\Omega / \cos^3 \theta$. De esta forma, una distribución de la fuente igual a $f(\theta) = \cos \theta$, dará como resultado una película con un perfil de espesores de la forma: $D(\theta) = \cos^4 \theta$ [16, 17].

La distribución angular de la pluma puede verse afectada por distintos factores entre los cuales se encuentran: la topografía del blanco, la distancia blanco-substrato, las dimensiones del spot del láser, los parámetros del láser y efectos del gas ambiente.

La forma de la distribución angular puede ser afectada por la topografía del blanco; por ejemplo, a través de cráteres en el blanco [18]. Por otro lado, la distribución angular de la fuente puede cambiar con la distancia a la fuente [19]. Por ejemplo, la distribución puede ser ancha en distancias cercanas al blanco y luego ser independiente de éstas.

El efecto de las dimensiones del “spot” del láser sobre la distribución angular del material evaporado se ha estudiado utilizando “spots” de diferente tamaño y forma, y manteniendo la fluencia fija sobre el área del “spot”. De esta forma, los perfiles de espesores de la película son más pronunciados al aumentar las dimensiones del “spot” (siendo estas dimensiones más pequeñas que la distancia blanco-substrato).

Algunos parámetros del láser, tales como la fluencia (F), la longitud de onda (λ) y la longitud del pulso (τ), poseen distintos efectos en la distribución angular de la pluma para distintos blancos. Sin embargo, dichos efectos no pueden generalizarse ya que la variación de un sólo parámetro puede cambiar diversos aspectos del proceso de ablación en forma simultánea. Tal es el caso de un aumento de F , el cual puede aumentar las dimensiones de la zona del blanco de la cual se extrae material; una variación de λ puede cambiar tanto la densidad inicial de la pluma como su energía, debido a cambios de la absorbancia del blanco o de la pluma. Por otro lado, en algunos casos no se observan cambios en la distribución espacial con la duración del pulso del láser [20], mientras que en otros se pueden producir cambios en las propiedades de los materiales [21]. Se han observado distribuciones angulares más anchas al utilizar λ en el *IR*, en comparación con aquellas observadas para λ visibles o *UV* [20]; sin embargo, las distribuciones angulares no suelen cambiar con distintos valores de fluencia utilizados [19].

En vacío, la distribución angular de la pluma está determinada por las colisiones de las partículas de la pluma entre ellas. La mayoría de estas colisiones ocurren mientras la pluma es pequeña y está cerca del blanco. En presencia de un gas, la distribución angular de la pluma se ve perturbada por las colisiones adicionales de la pluma con dicho gas. Éstas dispersan las partículas de la pluma de sus trayectorias originales y ensanchan la distribución angular.

En general, para una cierta masa de las especies del gas de fondo y una cierta velocidad de las partículas en la pluma, se espera que los efectos dispersivos de las colisiones sean más severos para especies de la pluma de menor masa. A la inversa, un gas dispersivo de gran masa tendrá mayor efecto en la trayectoria de las partículas de la pluma en comparación con un gas de masa menor.

4.3) Estudios sobre la Orientación de la Pluma

Mediciones basadas en el estudio de las películas depositadas indican que el eje de la pluma generada en el proceso de ablación está siempre orientada en dirección normal a la superficie del blanco para ángulos normales de incidencia [18, 22, 23], y frecuentemente orientada a lo largo de la normal del blanco hasta en los casos en los que el ángulo de incidencia no es normal [20, 24-26]. Esto se debe a que la superficie calentada por el láser en un blanco perfectamente plano e isotrópico no retiene memoria de la dirección en la cual provienen los fotones absorbidos. Por otro lado, se observaron inclinaciones de la pluma cuando la incidencia del láser no es normal; generalmente la pluma se inclina en dirección del haz incidente [22].

4.4) Dependencia Angular de la Composición de la Película y la Pluma

Mientras que con esta técnica se pueden producir películas con una estequiometría *promedio* correcta, las mediciones más detalladas suelen mostrar que la estequiometría de la película varía con el ángulo de depósito, θ . Afortunadamente, la estequiometría de las películas suele ser prácticamente uniforme dentro de un rango pequeño de ángulos alrededor del eje del depósito. Si se asume que existe una adherencia directa del material sobre el sustrato, una variación angular en la composición de la película implicaría que distintos componentes de la pluma poseen distribución angular distinta. Las distribuciones angulares diferentes de las distintas especies componentes de la pluma deben asociarse con

diferencias en las cargas de las especies (iones o neutros) como también en las masas (pesadas o livianas). Por ejemplo, los iones positivos poseen distribuciones más marcadas hacia adelante que las especies neutras [27].

En conclusión, la orientación de la pluma para ángulos de incidencia no normales sobre el blanco está levemente inclinada (0-5°) hacia el haz incidente. La distribución angular del material ablacionado (en vacío) está fuertemente orientada hacia adelante. Este fenómeno está originado por las colisiones de las especies de la pluma entre ellas. Uno de los parámetros más importantes que afectan esto es el tamaño del “spot” del láser sobre el blanco. Otros parámetros, como la topografía del blanco, la longitud de pulso del láser y su fluencia tienen menor importancia. Para los blancos de algunos materiales, la fluencia del láser parece tener muy poco efecto sobre la distribución angular. La distribución angular del material ablacionado típicamente se ensancha en presencia de un gas de fondo debido a efectos de dispersión.

4.5) Técnicas de Diagnóstico

Existe una gran variedad de técnicas de diagnóstico para determinar las características de las plumas de *PLD*. Cada técnica provee una perspectiva diferente de la pluma, debido a sus limitaciones de detección propias. Como consecuencia, solamente a través del análisis de los resultados obtenidos con varias técnicas se puede encontrar un esquema de la pluma. A continuación se tratarán algunas de las técnicas más utilizadas: Espectroscopía de Masas de Tiempo de Vuelo (*TOFMS*), Espectroscopía Óptica de Emisión, y Técnicas de Fotografía e Imágenes.

4.5.1) Espectroscopía de Masas

La Espectroscopía de Masas de Tiempo de Vuelo (*TOFMS*) es muy sensible a los primeros iones expulsados de la superficie irradiada con láser. De esta forma, los iones, de carga Ze , son colectados utilizando campos eléctricos y luego acelerados por un potencial, V , por un tubo de deriva libre de campo, adquiriendo una energía ZeV . Los iones viajan a diferentes velocidades $v = (2ZeV/m)^{1/2}$, y arriban a un detector, a diferentes tiempos, a partir de los cuales se obtiene la relación m/Z . Desafortunadamente, la velocidad con la que los iones viajan a la región de colección está convolucionada con la

velocidad de deriva y se debe buscar una simulación matemática adecuada para lograr extraer la distribución de energía cinética de las especies fotoeyectadas.

Los resultados de estos estudios suelen mostrar: (a) una dependencia *no* lineal de la cantidad de material ablacionado respecto a la fluencia del láser, (b) la existencia de una fluencia umbral, (c) variaciones entre la cantidad de las distintas especies con la longitud de onda, (d) distribuciones no-Maxwellianas de las velocidades de las especies expulsadas, y (e) mayor velocidad de los iones respecto a las especies neutras. Por ejemplo, en la Figura 3.12 se presenta un espectro *TOFMS* para átomos neutros de *P* y iones P^+ de una muestra de *GaP* luego de la irradiación con 540 nm para distintas densidades de energía del láser. Al aumentar la densidad de energía, la señal de intensidad aumenta inmediatamente en forma *no* lineal y se observan distintas componentes de la distribución de velocidad de los átomos neutros de *P*. Las componentes más rápidas de los átomos neutros imitan la señal de los iones. Al realizar un ajuste con distribuciones Maxwellianas para los átomos neutros y los iones se obtienen temperaturas dispares entre 600 y 10000 K, respectivamente. A partir de estos resultados está claro que el umbral de ablación no es un efecto térmico, sino electrónico.

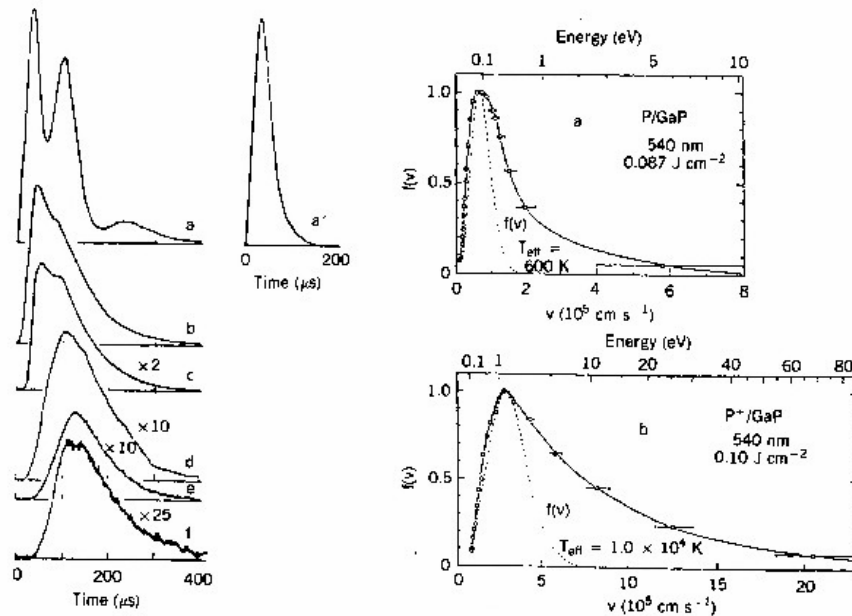


Figura 3.12: (i) Espectros *TOFMS* de Átomos *P* Expulsados a partir de la Irradiación de *GaP* con Pulsos Láser de 540 nm a Distintas Fluencias (J/cm^2): (a) 0.10, (b) 0.080, (c) 0.063, (d) 0.049, (e) 0.038 y (f) 0.029. La curva (a) muestra la señal debida solamente a los iones P^+ (obtenida de la irradiación con 0.10 J/cm^2). (ii) Distribuciones de Velocidades para (a) Átomos Neutros *P*, (b) Iones P^+ . Las curvas punteadas son distribuciones Maxwellianas, $f_M(v)$, con temperaturas efectivas de 600 K para los átomos neutros y 10000 K para los iones a las fluencias indicadas. [28, 29].

En general, al aumentar la densidad de energía, la distribución se ensancha inmediatamente. Este efecto se atribuye a los efectos de carga espacial que se está expandiendo debido a las densidades más altas de los iones. Si la densidad de energía sigue aumentando, se observa más cantidad de átomos neutros a energías cinéticas térmicas, y la energía cinética de los iones comienza a depender de la energía del láser. A densidades de energía muy altas, tanto los iones como los átomos neutros se aceleran. Cuando la densidad de energía continua subiendo, se forma un plasma y las distribuciones de velocidades muestran evidencia de colisiones de la fase gaseosa. Las longitudes de Debye tan cortas en la parte densa de la pluma de plasma hacen que la Espectroscopía de Masas no pueda utilizarse a distancias cercanas al blanco.

4.5.2) Espectroscopia Óptica

La Espectroscopía Óptica de Emisión puede utilizarse para obtener información *in situ* de las plumas durante el proceso de ablación y utiliza un fotodiodo que graba la emisión total visible de la pluma para cada pulso láser. Esta técnica es muy útil ya que las densidades de energía del láser necesarias para obtener tasas de depósito razonables producen la ignición del plasma y una pluma brillante que se extiende varios centímetros a partir del blanco (observable a simple vista). Se utiliza principalmente para identificar especies en la pluma a través de líneas atómicas tabuladas y bandas moleculares. Luego de la expansión a distancias de unos pocos milímetros, las plumas de *PLD* muestran generalmente un arreglo rico en líneas atómicas y iónicas, como se muestra en la Figura 3.13.

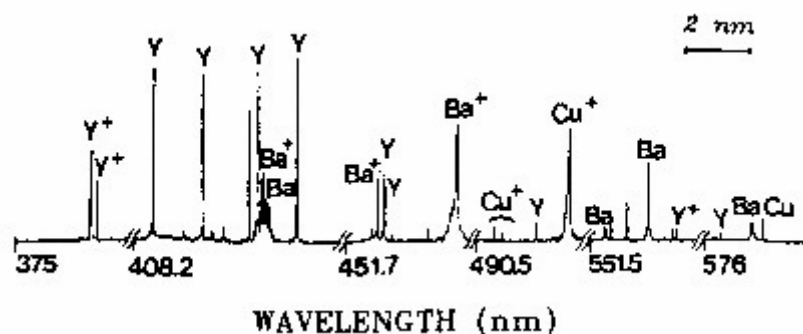


Figura 3.13: Espectro de Emisión de Alta Resolución (0.3 \AA) de un Plasma Producido por un Láser de *KrF* a Partir de un Blanco de *YBCO* [30].

Las intensidades espaciales cambian drásticamente con la distancia y el tiempo. Cabe aclarar que la mayoría de las transiciones atómicas observadas poseen tiempos de vida típicos de ~ 10 ns, entonces pueden ser observadas varios microsegundos después del pulso láser inicial. De esta forma, esta técnica de diagnóstico revela resultados de colisiones ocurridas dentro de ~ 10 ns de la observación de la emisión.

Resumiendo, la Espectroscopía Óptica de Emisión y Absorción de las plumas de *PLD* revelan que tanto la intensidad como la forma de las líneas espectrales varían en función de la distancia al blanco y el tiempo de retardo seguido al pulso láser.

4.5.3) Fluorescencia Inducida por Láser

Los átomos en estado fundamental y las moléculas también pueden observarse mediante fluorescencia inducida por láser (*LIF*). En esta técnica se utiliza un pulso láser sintonizado para “bombear” ópticamente las especies en el estado fundamental al estado excitado seleccionado. Esta absorción es seguida de una emisión espontánea de los niveles del estado excitado al de energía menor. De esta manera, se utiliza un espectrómetro sintonizado a una de esas longitudes de onda y se obtiene la intensidad de las señales *LIF*. Los pulsos láser sintonizados (FWHM ~ 10 ns) y los tiempos de vida de los estados excitados ($\tau \sim 10$ ns) son lo suficientemente cortos como para proveer información de una buena velocidad de tiempo de vuelo en las plumas de *PLD*.

4.5.4) Fotografía e Imágenes

Las técnicas de Fotografía e Imágenes agregan otra dimensión a las técnicas de diagnóstico de *PLD*. Esto permite lograr comprender hidrodinámicamente la propagación de la pluma y la dispersión reactiva. Se pueden utilizar cámaras de alta velocidad con llaves electrónicas y conversores de imágenes para obtener imágenes de la emisión de la pluma. Mientras que las técnicas de imágenes son extremadamente útiles para las plumas de ablación en vacío, son invaluable para estudiar los fenómenos hidrodinámicos complejos asociados con la propagación de la pluma en gases de fondo.

Los gases ambientes presentes durante el proceso de *PLD* dispersan, atenúan y termalizan la pluma, cambiando parámetros importantes en el crecimiento de las películas como la distribución espacial, la tasa de depósito y la distribución de energía cinética de las

especies depositadas. Por otro lado, la dispersión reactiva puede dar como resultado la formación de moléculas o clusters que pueden asistir a la incorporación del gas en la película mientras crece, como por ejemplo, la formación de YO en la ablación de Y en atmósfera de O_2 .

En general, al elevar la presión de fondo aparece tanto un aumento en la fluorescencia a partir de todas las especies debido a colisiones sobre el frente de expansión y las subsiguientes colisiones en la pluma como un afinamiento del contorno y una disminución de la pluma respecto a la propagación en vacío, dando como resultado un confinamiento espacial de la pluma. Esto se puede observar mediante imágenes tomadas con una cámara *ICCD*, que convierte una imagen de luz en fotoelectrones en un fotocátodo, luego los amplifica reconvirtiéndolos en luz sobre una pantalla de fósforo, y captura estas imágenes con un arreglo *CCD*. Este sistema posee una resolución ~ 5 ns. En la Figura 3.14 se observa una comparación directa entre la ablación de Y en vacío y la ablación en 200 mTorr de Ar en condiciones típicas de *PLD*.

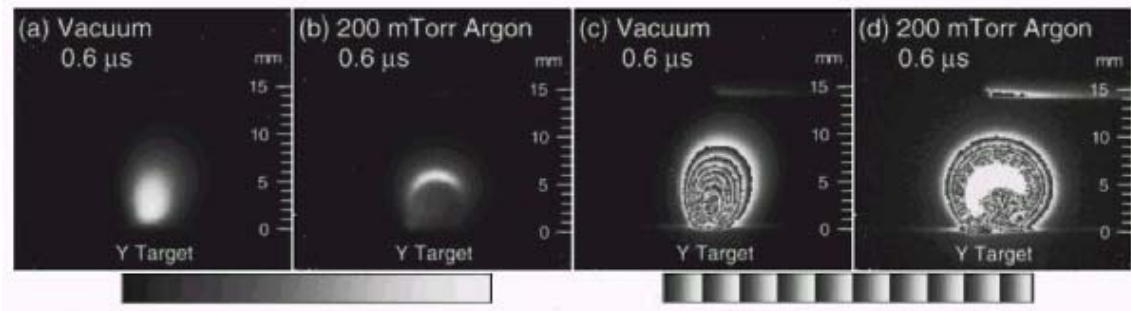


Figura 3.14: Fotografías *ICCD* de la Emisión Visible de un Plasma Siguiendo la Ablación de un Blanco de Y . [(a) y (c)] Vacío y [(b) y (d)] 200 mTorr de Ar en los Tiempos de Retardo Indicados a Partir de la Llegada del Pulso Láser.

En vacío, las fotografías tomaron una fluorescencia relativamente débil debido a las colisiones en el interior del haz, y muestran que la distribución espacial direccionada fuertemente hacia adelante *no* varía. En 200 mTorr de Ar , el plasma denso comienza a expandirse en la misma manera, luego las colisiones sobre el frente de expansión llevan a aumentar la fluorescencia en esa región; sin embargo, al mismo tiempo la emisión del resto de la pluma permanece imperturbada.

5. Nucleación y Crecimiento de Películas de Cerámicos Depositados por PLD

Para muchos materiales, *PLD* es una técnica que ofrece películas con propiedades, tanto físicas como estructurales, superiores respecto de películas obtenidas por otras técnicas de *PVD* (physical vapour deposition) [31, 32]. Teóricamente se ha sugerido que las propiedades de las películas depositadas por *PLD* provienen del hecho que el vapor tiene un alto grado de supersaturación (10^5 J mol^{-1}), un alto grado de ionización ($\sim 50\%$) y una energía cinética media alta ($\sim 1000 \text{ eV}$) [33]. Sin embargo, estas condiciones no son ciertas para todos los materiales que se obtienen por *PLD*.

Desafortunadamente, muchas de las técnicas típicamente utilizadas para el monitoreo *in situ* del crecimiento de películas no pueden utilizarse para estudiar el depósito por *PLD* de óxidos multicomponentes. Una de las principales ventajas de esta técnica para producir películas de óxidos multicomponentes estequiométricas, como ser las altas presiones de operación de oxígeno utilizadas para asegurar la oxidación de los metales depositados, resulta una desventaja para el uso, *in situ*, de técnicas de superficies, tales como la difracción de electrones. La mayoría de los estudios de crecimiento de películas en aquellas obtenidas por *PLD* involucran el uso de microscopía para su caracterización estructural en función de las condiciones de crecimiento y de su espesor, luego del depósito.

Las propiedades de las películas que se obtienen a partir de la técnica de Ablación Láser dependen fuertemente de las características del depósito y pueden ser controladas a través de los distintos parámetros del proceso como por ejemplo las características del plasma, el grado de ionización, la energía de los iones, la temperatura del sustrato, la distancia entre el blanco y el sustrato, etc. A continuación se presentan las características principales del crecimiento de las películas que se obtienen.

5.1) Nucleación y Crecimiento de las Películas

Para considerar la teoría general de nucleación y crecimiento de películas y su relación con la técnica de *PLD*, es conveniente separar el tratamiento en los tres modos convencionales de nucleación y crecimiento de películas:

1. Crecimiento Tridimensional de Islas (Volmer-Weber).
2. Crecimiento Bidimensional de Monocapas (Frank-van der Merwe).

3. Crecimiento Bidimensional de Monocapas seguido por Nucleación y Crecimiento de Islas Tridimensionales (Stranski-Krastinov).

La teoría convencional de nucleación y crecimiento de películas [34] sostiene que la selección de uno de estos modos de crecimiento depende de:

1. la termodinámica que relaciona las energías de la superficie (película y sustrato).
2. la energía de la interface película-sustrato.

A continuación se tratan brevemente los distintos modos de nucleación y crecimiento de películas.

5.1.1) Nucleación y Crecimiento de Volmer-Weber

La formación de clusters debido al depósito de los átomos sobre el sustrato involucra diversos procesos (Figura 3.15), tales como:

- a) Depósito del átomo sobre la superficie
- b) Reevaporación desde el sustrato
- c) Nucleación de cluster
- d) Difusión hacia el cluster
- e) Depósito del átomo sobre el cluster
- f) Reevaporación desde el cluster
- g) Disociación del cluster

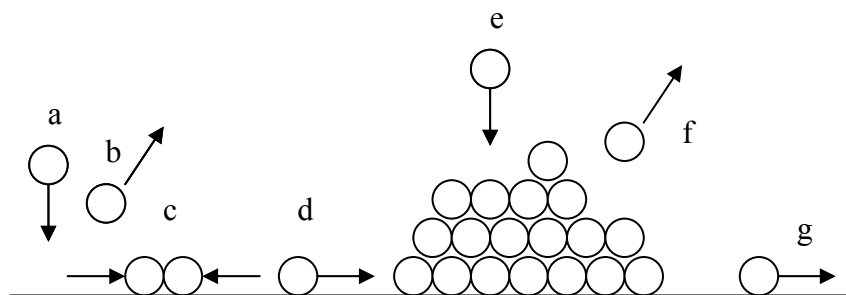


Figura 3.15: Diagrama de los Procesos Atómicos Involucrados en la Nucleación de Clusters Tridimensionales de los Átomos de la Película Depositada sobre la Superficie de un Sustrato.

Los átomos llegan tanto sobre áreas desnudas del sustrato como sobre clusters preexistentes de los átomos de la película a una tasa que depende de los parámetros del depósito. Estos átomos pueden luego difundir sobre la superficie del sustrato o la del cluster, encontrar otros átomos móviles de la película y formar clusters móviles o estacionarios, unirse a clusters preexistentes, ser reevaporados del sustrato o del cluster, o desprenderse del cluster y permanecer en la superficie del sustrato. El balance de energía entre los procesos de crecimiento y disolución para un dado cluster estará gobernado por la energía libre total del cluster, relativa al arreglo de átomos individuales.

5.1.2) Nucleación y Crecimiento de Frank-van der Merwe

Cuando las películas son depositadas sobre superficies limpias, la nucleación de una monocapa se ve favorecida por los enlaces fuertes entre el sustrato y la película, la baja energía de la superficie de la película y la alta energía de la superficie del sustrato. El crecimiento de una monocapa, también, involucra la nucleación y el crecimiento de islas, pero éstas son ahora sólo de una monocapa de espesor y crecen para completar la coalescencia antes de que se formen clusters importantes en la siguiente capa de la película. Bajo estas condiciones, se puede utilizar un modelo simple de nucleación de islas bidimensionales para relacionar la tasa de depósito y la temperatura del sustrato con la densidad de islas [35].

5.1.3) Nucleación y Crecimiento de Stranski-Krastinov

Esta clase de formación de películas se ha observado en una gran variedad de sistemas [36, 37]. La secuencia básica es tal que, inicialmente, los átomos de la película forman monocapas sobre el sustrato limpio y luego se nuclean en clusters tridimensionales sobre dichas capas, típicamente lo hacen luego de que se han depositado entre 1 y 5 monocapas. La nucleación de clusters tridimensionales sobre las monocapas puede producir un aumento de tensiones al aumentar el espesor de la capa debido al desajuste entre los espaciados de la red.

5.2) Modo de Crecimiento de la Película

El crecimiento de películas delgadas por *PLD* es un proceso que depende de varios factores, como la densidad, la energía, el grado de ionización y el tipo de partículas

condensadas, como también de la temperatura y las propiedades físico-químicas del sustrato. Los dos parámetros termodinámicos más importantes que determinan principalmente el mecanismo de crecimiento son la temperatura del sustrato, T , y la supersaturación, m , que están relacionadas mediante:

$$m = kT \ln \frac{R}{R_c}$$

donde k es la constante de Boltzmann, R es la tasa de depósito que se utiliza y R_c es su valor de equilibrio a temperatura T . Como en esta técnica, las tasas de depósito son extremadamente altas, la supersaturación del flujo de plasma alcanza un valor de 10^5 J/mol [38], el cual supera en varios órdenes de magnitud a las que se obtienen mediante técnicas de depósito estacionarias convencionales.

Una característica peculiar de esta técnica de depósito que está relacionada con el alto grado de supersaturación es el tamaño pequeño de los núcleos (prácticamente 1 átomo), lo que resulta en un crecimiento bidimensional de espesor monoatómico. Esta nucleación bidimensional favorece al modo de “crecimiento por capas” de la película [39]. El crecimiento de películas delgadas con la técnica de Ablación Láser fue estudiado en forma teórica sobre la base de una teoría de crecimiento de multicapas [33, 40], en la cual se asume que la formación de películas delgadas ocurre a través de un llenado simultáneo de varias monocapas.

5.2.1) Influencia de Distintos Parámetros

Las descripciones de los modos de nucleación y crecimiento de películas asumen que la nucleación ocurre en forma homogénea en ubicaciones al azar sobre la superficie del sustrato. Sin embargo, los defectos de dicha superficie (como escalones atómicos, defectos puntuales y dislocaciones) proveen de sitios de menor energía en los cuales ocurre preferentemente la nucleación. En presencia de esos sitios de nucleación heterogénea, la tasa de nucleación y la densidad de los núcleos estarán controladas por la distribución de sitios de menor energía para supersaturaciones bajas. A supersaturaciones lo suficientemente altas, la tasa de nucleación homogénea puede superar a la heterogénea.

Investigaciones realizadas sobre las propiedades estructurales y estequiométricas de distintos materiales depositados utilizando diferentes condiciones experimentales

(temperatura del sustrato, distancia blanco-sustrato, energía de láser) muestran que existe una temperatura crítica del sustrato, T_c , por debajo de la cual la estructura de las películas no es completamente monocristalina y su composición resulta muy diferente a la estequiométrica [38]. A partir del estudio de las propiedades eléctricas (movilidad Hall y concentración de portadores) de las capas obtenidas a temperaturas superiores a T_c , se observó que al aumentar la temperatura del sustrato y/o disminuir la energía por pulso del láser (tasa de depósito) se pueden obtener capas con menores concentraciones de portadores y mayores movilidades.

La temperatura del sustrato es muy importante no sólo para la estructura de la película, sino también para la preservación de la estequiometría de las películas policomponentes depositadas. Esta desviación de la estequiometría a temperaturas inferiores a T_c puede explicarse de la siguiente manera. La velocidad de cristalización depende fuertemente de la temperatura del sustrato. Esta temperatura determina la pérdida de calor del material condensado a través del sustrato. Cuanto mayor es la tasa de enfriamiento, menor es la velocidad de cristalización. La distancia media de difusión de cada ad-átomo es muy corta, entonces son pocos los ad-átomos que pueden formar cristalitas. De esta forma, la temperatura de esta capa aumenta cuando llega otro pulso de vapor. Y como resultado, los átomos no ligados de los elementos más volátiles se reevaporan y la película resulta más rica en los otros elementos. Si la temperatura del sustrato, T , es lo suficientemente alta ($T > T_c$), la tasa de enfriamiento disminuye y existen las condiciones para la cristalización completa de los ad-átomos. De esta forma, el nuevo pulso de vapor no lleva a la reevaporación de los elementos más volátiles, los que en este caso ya se encuentran formando la estructura cristalina.

Otra particularidad de la técnica de *PLD* es que se pueden depositar películas superdelgadas continuas sobre cualquier tipo de sustrato al utilizar densidades de flujo lo suficientemente altas [33].

6. Particulados Generados por PLD

La generación de particulados por *PLD* es muy importante en el depósito de películas y es uno de los factores más importantes que impiden que la aplicación de esta técnica se extienda. En realidad, la tolerancia específica de la densidad y tamaño del particulado

depende del uso específico de los materiales; haciendo una elección apropiada de los parámetros del proceso, el tamaño y la densidad del particulado pueden minimizarse. Sin embargo, existen aplicaciones en las que el agregado de particulados puede ser ventajoso.

6.1) Características de los Particulados

Los particulados que se generan por Ablación Láser pueden clasificarse en tres categorías. Cada tipo específico de particulado se distingue cuando la sustancia original, en el momento de ser expulsada del blanco, está en un estado sólido, líquido o de vapor. En general, el tamaño de los particulados formados a partir del estado de vapor está en el rango de los nanómetros, mientras que en los otros dos casos están en el rango del micrones y submicrones. La forma de los particulados generados a partir del líquido expulsado tiende a ser esférica, mientras que los particulados formados a partir del sólido tienden a poseer una forma irregular. Por otro lado, la forma de los particulados formados a partir de especies de vapor puede ser tanto esférica como poliédrica.

En general, cuando se habla de particulados se refiere a aquellos originados por gotas líquidas que son expulsadas por la presión de retroceso inducida por la radiación incidente. Este tipo de particulados se suelen observar cuando la densidad de potencia del láser es superior a 10^7W/cm^2 .

A continuación se presentan algunas particularidades acerca de la influencia de los distintos parámetros del proceso de depósito en las características de los particulados obtenidos por *PLD*.

Fluencia del Láser: Para una densidad de energía del láser constante, la densidad del particulado es generalmente más alta al utilizar un “spot” menor. En general, existe un umbral de fluencia, por debajo del cual los particulados son apenas observables. Por encima de este valor umbral, el número de particulados aumenta rápidamente al aumentar la fluencia. Sin embargo, la tasa en la que aumenta satura a una determinada fluencia [41].

Longitud de Onda del Láser: El efecto principal de la longitud de onda, λ , en la generación de particulado es debido probablemente a la diferencia en el coeficiente de absorción de los materiales cuando se utilizan diferentes λ . Estudios realizados en *YBCO* mostraron que la absorbancia decrece al aumentar λ y que las diferencias de absorbancia, o de la profundidad de penetración de la luz son de dos órdenes de magnitud entre la

radiación *UV* y la *IR* cercana [42]. Cuando la longitud de onda aumenta, el ancho y la profundidad de los surcos generados sobre la superficie ablacionada aumentan. Existe una concordancia entre el tamaño de las partículas expulsadas y la profundidad y el ancho de los surcos sobre la superficie de los blancos. La rugosidad de la superficie no lleva, a priori, a la formación de particulados aunque blancos de baja rugosidad comúnmente producen pocos particulados.

Presión de Gas Ambiente: El uso de un gas de fondo durante el proceso de ablación puede caracterizarse tanto como pasivo o activo. El uso pasivo es principalmente para compensar algunas pérdidas de los elementos constituyentes, tales como oxígeno o nitrógeno en cerámicos. Por otro lado, cuando un gas está presente durante la ablación, el tamaño típico del particulado cambia al variar la presión de gas ambiente.

Los orígenes de la formación de los particulados y los mecanismos por los cuales un elemento específico está enriquecido en los particulados son muy distintos cuando la ablación se realiza en vacío y en un ambiente de gas inerte. El efecto de la presión del gas inerte en la naturaleza del particulado está relacionado con el aumento en las colisiones entre las especies expulsadas y dicho gas, al aumentar la presión de este último. Cuando la ablación se realiza en vacío, no existen colisiones entre las especies expulsadas antes de llegar al sustrato y los particulados se forman predominantemente a partir de las gotas líquidas solidificadas que son expulsadas por el blanco debido a la presión de retroceso. En este caso, la composición de los particulados es idéntica a la concentración de las especies de vapor en la pluma. En el régimen de evaporación incongruente (10^4 - 10^6 W/cm²), se produce la evaporación preferencial de los elementos con menor temperatura y calores de evaporación en la superficie del blanco irradiado. Para que los particulados se formen a partir de las gotas expulsadas, se deben utilizar densidades de potencias mayores (10^7 - 10^9 W/cm²). De esta forma, al aproximarse al régimen de evaporación congruente, la pérdida de los elementos de presiones de vapor altas en las gotas líquidas expulsadas ocurre durante el vuelo desde el blanco hasta el sustrato. En este último caso, los particulados depositados están enriquecidos en los elementos con presiones de vapor bajas y la composición de los particulados depende de su tamaño, ya que una gota líquida pequeña sufre una mayor pérdida comparada con las más grandes debido a la mayor relación superficie-volumen.

El agregado de gases reactivos, como O_2 o N_2 , al gas inerte, permite el depósito de óxidos y nitratos a partir de blancos metálicos o dieléctricos. Los tamaños típicos de particulado producidos por *PLD* reactivo están dentro del rango de los nanómetros.

Distancia Blanco-Substrato: Cuando la ablación se realiza en vacío, el efecto de la distancia blanco-substrato se refleja principalmente en el ancho angular del flujo expulsado. Sin embargo, cuando la ablación se realiza en presencia de un gas de fondo, o a una distancia blanco-substrato substancialmente grande, pueden producirse particulados con marcadas diferencias, dependiendo de la posición del substrato. Si L es la longitud de la pluma, cuando la distancia blanco-substrato es menor que L , no hay una diferencia marcada entre el tamaño del particulado y su densidad. Pero cuando esta distancia aumenta, la proporción de particulados más pequeños disminuye y aparecen algunos particulados más grandes indicando la presencia de una posible fusión durante el vuelo.

6.2) Eliminación de Particulados

Para algunas aplicaciones tales como dispositivos ópticos y electrónicos, la calidad de las películas delgadas es muy importante y la incorporación de particulados puede degradarla. Un paso simple para reducir el número de particulados es reducir la densidad de potencia del láser por debajo del nivel umbral que causa la expulsión de la capa fundida. También es conveniente reducir la densidad de potencia del láser aumentando el tamaño del “spot” en lugar de reducir la potencia misma del láser.

Por otro lado, existen diversas técnicas mecánicas que se utilizan para reducir la densidad y tamaño del particulado, como por ejemplo, el uso de filtros de velocidades. Otra técnica, muy utilizada, consiste en hacer rotar el blanco sobre sí mismo a alta velocidad, mientras el láser se focaliza en una región del blanco fuera de su centro. De esta forma, los particulados pequeños son desviados de su trayectoria normal a causa de la fuerza centrífuga.

7. El Sistema de Ablación Láser

El sistema de Ablación Láser utilizado en este trabajo consiste en un láser pulsado *UV* de alta potencia, un sistema óptico de focalización y direccionamiento del haz, una cámara preparada para trabajar en vacío y en atmósferas gaseosas controladas, un sistema de

multiblancos giratorios y un horno programable donde se coloca el sustrato. En la Figura 3.16, se muestra una fotografía del sistema de ablación.



Figura 3.16: Fotografía del Sistema de Ablación Láser..

Se utilizó un láser de *Nd:YAG*, $\lambda = 266$ o 355 nm, 5 nseg de duración del pulso, con energía entre 45 y 60 mJ por pulso y frecuencia de repetición de 10 Hz. Las películas fueron depositadas con diferentes densidades de energía variando el tamaño del “spot” del láser sobre el blanco y a distintas temperaturas. El tiempo de depósito varió de acuerdo con el espesor deseado y se realizaron en vacío y atmósferas de O_2 o Ar .

7.1) Componentes del Sistema de Ablación

A continuación se presenta una breve descripción de los diferentes elementos que componen el sistema de ablación láser utilizado.

El láser utilizado es un láser *Nd:YAG* de estado sólido. Los iones de Nd^{3+} sirven como medio activo y están presentes como impurezas en un *YAG* (yttrium aluminium garnet). Dichos iones son llevados ópticamente a sus estados excitados mediante lámparas (flash lamps). De esta forma, se pueden obtener altas energías al utilizar dos varillas *YAG* en una configuración de oscilador/amplificador. La emisión principal de este tipo de láser ocurre en 1064 nm, bien fuera del rango que se utiliza normalmente para trabajar. El uso de

crisales no lineales hace que la salida de 1064 nm pueda ser duplicada en frecuencia dando una salida de 532 nm, reducida al 50% de la potencia inicial. Para producir radiación en el espectro *UV*, los 532 nm se mezclan con la luz residual de los 1064 nm o se duplican en frecuencia otra vez. Como resultado se obtienen longitudes de onda de 355 y 266 nm con eficiencias de alrededor de 20% y 15% respectivamente, relativas a la fundamental.

Entre la salida del haz del láser y su llegada a la cámara de ablación se ubica un sistema óptico con el fin de conducirlo y focalizarlo. Para focalizar el haz se utiliza una lente convergente doble menisco (cóncava-cóncava) de cuarzo, con una distancia focal de 90 cm. Variando su posición se puede ajustar el tamaño del spot del láser sobre la superficie del blanco, y por ende, la densidad de energía. Luego, para dirigir el haz hacia el interior de la cámara de ablación se utiliza un espejo con una multicapa dieléctrica adecuada para la longitud de onda que se utiliza (266 o 355 nm). Éste se encuentra montado sobre un sistema que lo mueve con el fin de que el haz pueda barrer la mayor superficie posible sobre el blanco incidiendo sobre éste con un ángulo de 45°. Por último, el haz ingresa a la cámara por una ventana de cuarzo. Todo el sistema óptico produce una disminución de la energía del 10%.

La cámara de ablación está construida en acero inoxidable y es de geometría cilíndrica, ya que de esta forma el calor se distribuye uniformemente sobre su superficie, minimizando la necesidad de enfriamiento externo (Figura 3.17). Posee varias ventanas y tapas de acceso, tanto fijas como móviles (para colocar el blanco y el sustrato). Las ventanas fijas poseen juntas de cobre (conflat), mientras que las de las otras son de viton. Las tapas móviles se encuentran enfrentadas; en una de ella se halla montado un sistema de multiblancos giratorios y en la otra un horno con un portamuestras sobre el que se coloca el sustrato. La temperatura del horno se monitorea a través de una termocupla de *Cr-Al*, que se encuentra conectada a un controlador de temperatura programable (*PID*) que ayuda a mantener el sustrato a la temperatura deseada y permite establecer rampas de calentamiento y enfriamiento.

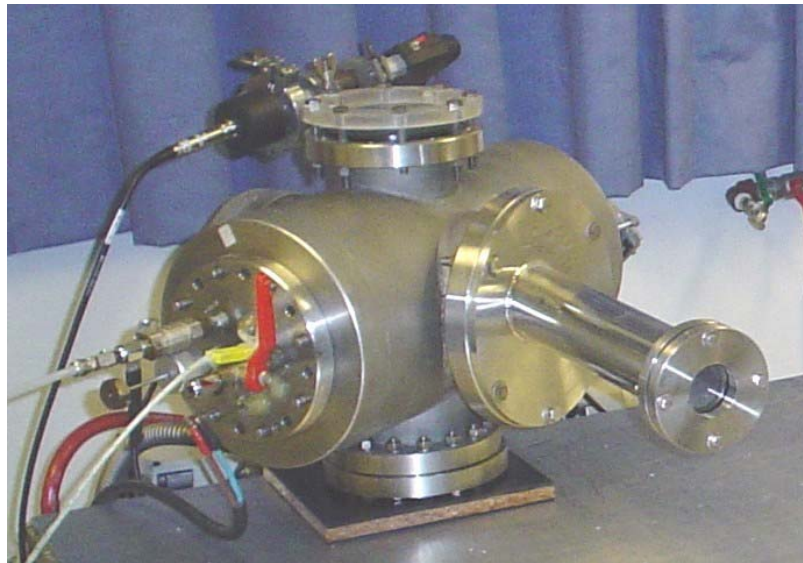


Figura 3.17: Fotografía de la Cámara de Ablación.

Para trabajar con diferentes atmósferas se utiliza un sistema de vacío que consiste en una bomba mecánica convencional conectada a través de una bomba turbomolecular a la cámara de ablación, consiguiendo presiones del orden de 10^{-6} mbar.

Referencias

- [1] D. Bäuerle; Laser Processing and Chemistry, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2nd. Edition, USA, 1996.
- [2] R. K. Singh, J. Narayan; Material Science Engineering B 3 (1989), pp. 217-230.
- [3] R. K. Singh, D. Bhattacharya, J. Narayan; Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 201 (1991), pp. 427-432.
- [4] Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Ed. D. B. Chrisey, G. K. Hubler, John Wiley & Sons, Inc., USA, 1992.
- [5] S. R. Foltyn, R. E. Muenchausen, R.C. Estler, E. Peterson, W. B. Hutchinson, K. C. Ott, N. S. Nogar, K. M. Hubbard, R. C. Dyer, K. D. Wu; Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 191 (1990), pp. 205-209.
- [6] S. R. Foltyn, R. C. Dyer, K. C. Ott, E. Peterson, K. M. Hubbard, W. B. Hutchinson, R.C. Estler, K. D. Wu; Appl. Phys. Lett. 59, 5 (1991), pp. 594-596.
- [7] R.Srinivasan; J. Vac. Sci. Technology B 1 (1983), pp. 923-926.
- [8] R.Srinivasan, M.A.Smirtic, S.U.Babu; J. Appl. Phys. 59 (1986), pp. 3861-3867.

- [9] R. Srinivasan, E. Suctcliffe; *J. Appl. Phys.* 60 (1986), pp. 3315-3322.
- [10] S. Metev en: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, ed. D. B. Chrisey, G. K. Hubler, Wiley-Interscience, USA, 1994.
- [11] V. Veiko y colab.; *Journal of Physics D: App. Physics* 13 (1980), pp. 1565.
- [12] L. Landau, E. Lifshitz; *Statistical Physics*, Nauka, Moscú, 1976.
- [13] R. Glang, *Thin Film Technology*, Soviet Radio, Moscú, 1977.
- [14] S. Metev, en: *Laser Processing and Diagnostics (II)*, Eds. D. Bäuerle, K. L. Kompa and L. Laude, European Research Society Symposium Proceedings, Les Ulis Cedex, France, 1986, pp. 143.
- [15] S. Metev y M. Sendova en: *Trends in Quantum Electronics 1033* (1988), SPIE, Bellingham, pp. 260.
- [16] K. L. Saenger, en: *Pulsed Laser Deposition of Thin Films*, Edited by D. B. Chrisey and G. K. Hubler, Wiley-Interscience, USA, 1994.
- [17] K. L. Saenger; *J. Appl. Phys.* 70 (1991), pp. 5629-5635.
- [18] E. Fogarassy, C. Fuchs, J. P. Stoquert, P. Siffert, J. Perriere, F. Rochet; *J. Less Common Metals* 151 (1989), pp. 249-256.
- [19] A. A. Gorbunov, V. I. Konov; *Sov. Phys. Tech. Phys.* 34 (1989), pp. 77-83.
- [20] S. G. Hansen, T. E. Robitaille; *Appl. Phys. Lett.* 50 (1987), pp. 359-361.
- [21] O. B. Vorob'ev, V. I. Koslov, V. V. Korneev, V. N. Okhrimenko, B. V. Seleznev, O. Yu. Tkachenko; *Supercond. Phys. Chem. Technol.* 4 (1991), pp. 1935-1937.
- [22] F. E. Davanloo, M. Juengerman, D. R. Jander, T. J. Lee, C. B. Collins, E. Matthias; *Appl. Phys. A: Solids Surf* A 54 (1992), pp. 369-372.
- [23] D. Lubben, S. A. Barnett, K. Suzuki, S. Gorbatkin, J. E. Greene; *J. Vac. Sci. Technol. B* 3 (1985), pp. 968-974.
- [24] R. E. Muenchausen, K. M. Hubbard, S. Foltyn, R. C. Estler, N. S. Nogar, C. Jenkins; *Appl. Phys. Lett.* 56 (1990), pp. 578-580.
- [25] R. A. Neifeld, S. Gunapala, C. Liang, S. A. Shaheen, M. Croft, J. Price, D. Simons, W. T. Hill; *Appl. Phys. Lett.* 53 (1988), pp. 703-704.
- [26] T. Venkatesan, X. D. Wu, A. Inam, J. B. Wachtman; *Appl Phys. Lett.* 52 (1988), pp. 1193-1195.
- [27] G. Ulmer, B. Hasselberger, H. G. Busmann, E. E. B. Cambell; *Appl. Surf. Sci.* 46 (1990), pp. 277-278.
- [28] T. Nakayama; *Surface Science* 133 (1983), pp. 101.

- [29] D. B. Geohegan, en: Pulsed Laser Deposition of Thin Films, Edited by D. B. Chrisey and G. K. Hubler, Wiley-Interscience, USA, 1994.
- [30] C. Girault, D. Damiani, J. Aubreton, A. Catherinot, Appl. Phys. Lett. 55 (1989), pp.182.
- [31] J. T. Cheung, H. Sankur, *CRC Crit. Rev. Solid State Mater.* 15 (1988), pp 63.
- [32] D. C. Paine, J. C. Bravman, en: Laser Ablation for Material Synthesis, Materials Research Society Symposium Proceedings 191 (1990), Pittsburgh.
- [33] S. Metev, K. Meteva; Appl. Surf. Sci. 43 (1989), pp. 402.
- [34] J. E. Green en: *Multicomponent and Multilayered Thin Films for Advanced Microtechnologies*; Eds. O. Auciello, J. Engermann, NATO/ASI Series E 234, Kluwer Academic Publishers, The Netherlands, 1993.
- [35] J. A. Venables; Phys. Rev. B 36 (1987), pp. 4153.
- [36] J. A. Venables; J. Vac. Sci. Technol. B 4 (1986), pp. 870.
- [37] C. J. Tsai, H. A. Atwater; Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 268 (1992), pp. 127.
- [38] S. Metev, M. Sendova; en: Trends in Quantum Electronics 1033 (1988), SPIE, Bellingham, pp. 260.
- [39] J. A. Venables, G. D. T. Spiller, M. Hanbuecken, Rep. Prog. Phys. 47 (1984), pp. 399.
- [40] D.Kashchiev; J. Crys. Growth 40 (1977), pp. 29.
- [41] G. A. Smith, L. C. Chen, M. C. Chuang; Mater. Res. Soc. Symp. Proc. 235 (1992), pp. 843-848.
- [42] W. Kautek, B. Roas, L. Schultz; Thin Solid Films 191 (1990), pp. 317-334.

Capítulo 4: TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE LAS PELÍCULAS DELGADAS

El seguimiento de las características de las películas delgadas obtenidas es muy importante ya que proporciona información sobre sus propiedades estructurales y morfológicas y permite verificar su comportamiento sensor en presencia de gases.

En este capítulo se presentan las distintas técnicas de caracterización utilizadas para realizar el análisis estructural, morfológico y de composición química de las películas, como así también estudiar su comportamiento eléctrico frente a la presencia de diferentes gases.

1. Caracterización Estructural, Morfológico y de Composición Química

En esta sección se presentan las técnicas de caracterización utilizadas para obtener información sobre la estructura cristalina de las películas delgadas depositadas y de los blancos utilizados durante el proceso de Ablación Láser, sobre la morfología de la superficie y la composición química de dichas películas. También se presenta el equipo utilizado para estimar el espesor de los depósitos.

1.1) Difracción de Rayos X (XRD)

Para estudiar la estructura cristalina por técnicas de difracción es necesario utilizar una longitud de onda comparable al espaciado interatómico en los cristales ($\sim \text{Å}$), es por eso que se emplean rayos X , neutrones y electrones. De esta forma, cuando un cristal es alcanzado por un haz de rayos X se produce una dispersión que puede dar lugar a interferencias tanto constructivas como destructivas, debido a que la distancia entre los centros de dispersión son del mismo orden de magnitud que la longitud de onda de la radiación incidente. W. L. Bragg, en 1913, consideró que un cristal estaba constituido por una serie de planos paralelos de átomos, separados por una distancia d . De forma tal que, para obtener máximos de la intensidad de difracción dispersada, los rayos X deben ser reflejados especularmente por los átomos en los planos y los rayos reflejados en los planos

paralelos sucesivos deben interferir en forma constructiva. En la Figura 4.1 se muestra la reflexión de un haz de rayos X por los planos sucesivos de un cristal.

La diferencia de camino entre dos de estos rayos es $2d \sin\theta$, donde θ es el ángulo de incidencia, y, para que los rayos interfirieran constructivamente, la diferencia de camino debe ser múltiplo entero de la longitud de onda λ . Así resulta que,

$$n\lambda = 2d \sin\theta,$$

donde n es el orden de los máximos de intensidad en el diagrama de difracción. Esta condición es conocida como la Ley de Bragg [1].

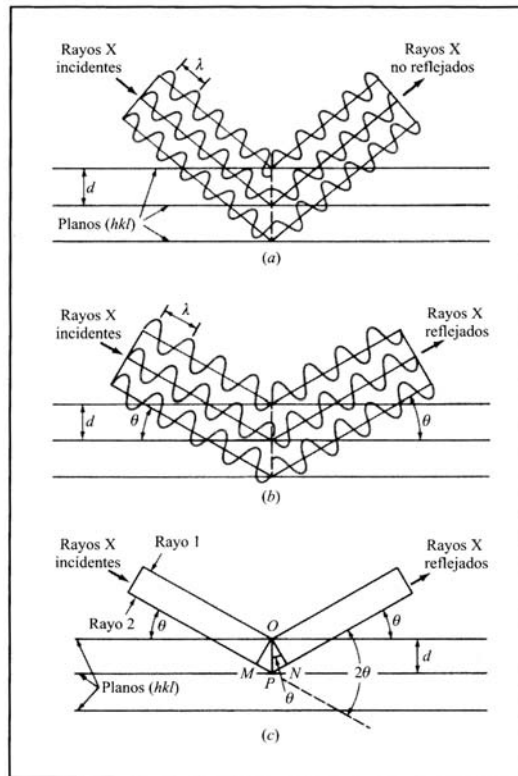


Figura 4.1: Reflexión de un Haz de Rayos X por los Planos (hkl) de un Cristal: (a) Para ángulos arbitrarios de incidencia, la reflexión es destructiva - la intensidad de haz reflejado es muy baja, (b) Para el ángulo de Bragg, los rayos reflejados están en fase y se refuerzan mutuamente, (c) Similar a (b) con la excepción de que se ha omitido la representación de la onda.

Existen tres métodos que permiten determinar los máximos de difracción:

- Método de Laue, con λ variable y θ fija,
- Método de Cristal Giratorio, con λ fija y θ variable,

- Método de Polvos, con λ fija y θ variable.

Los dos primeros requieren monocristales, mientras que el método de polvos ideado por Debye-Scherrer, se utiliza en polvos cristalinos. En las muestras policristalinas (polvo), los granos son enormes respecto de la escala atómica y, por ello, son capaces de sostener la difracción. Además, debido a que los ejes cristalinicos de los granos individuales están orientados al azar, el diagrama de difracción producido por el polvo es el mismo que el que se produciría por la combinación de diagramas de difracción para todas las orientaciones posibles de un cristal único. En la práctica, para que esto último sea válido el tamaño de las partículas debe ser lo suficientemente pequeño en comparación con el volumen irradiado, de modo que todas las familias de planos (hkl) estén en condiciones de difractar.

El difractómetro es un instrumento formado por una fuente de rayos X , un goniómetro, un mecanismo de detección y una computadora con el software necesario para el control del goniómetro, de los detectores y para procesar los datos obtenidos.

El goniómetro mide los ángulos de difracción con gran precisión y las partes electrónicas combinadas con él permiten la detección de intensidades en función del ángulo con mayor rapidez y eficiencia que en las técnicas fotográficas. De esta forma, el haz incidente y el difractado forman el mismo ángulo θ con la superficie plana de la muestra y son coplanares con la normal a la misma, por lo que el difractómetro trabaja por reflexión, Geometría Bragg-Brentano (Figura 4.2). En esta geometría, la muestra está fija y la fuente y el detector se mueven un ángulo θ y 2θ , respectivamente.

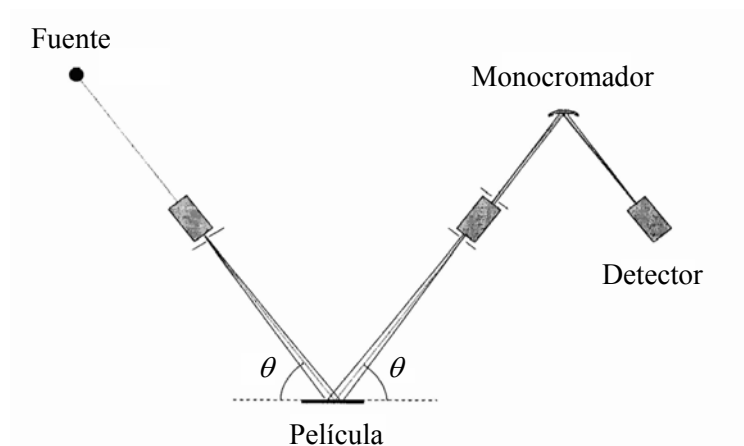


Figura 4.2: Geometría de Bragg-Brentano.

Como los máximos de difracción ocurren cuando los planos atómicos son paralelos a la muestra, la información que se obtiene de los difractogramas permite estimar el grado de orientación o textura de la muestra. Es decir, si el crecimiento es orientado con el eje c perpendicular a la superficie del sustrato, los espectros de rayos X deben presentar reflexiones correspondientes a la serie $(00l)$ únicamente.

Se llama “diagrama de difracción”, a la representación gráfica de la intensidad en función del ángulo de barrido 2θ . Las posiciones de los picos, en un diagrama de difracción, están determinadas por la simetría y dimensiones de la celda unidad en el cristal. El ancho de los picos depende tanto de la muestra como del instrumental y la intensidad de los picos está determinada por el arreglo de átomos dentro de la celda y por factores instrumentales.

Cualquier sustancia cristalina produce siempre un patrón de difracción característico. Si la muestra está constituida por una mezcla de diferentes sustancias, el diagrama de difracción expresará la suma de los efectos individuales de cada una de ellas, ponderados por el volumen de cada especie. La identificación de las fases se hace más difícil a medida que aumenta el número de fases presentes en el material.

Generalmente para identificar las diferentes fases cristalinas se utilizan los patrones de difracción que se encuentran en bases de datos tales como el *Powder Diffraction File (PDF)*. En estas fichas se encuentran los ángulos, las intensidades de las reflexiones, los espaciados reticulares, los índices de Miller correspondientes a los planos, etc., así como otras características del material y las condiciones en que se hizo la difracción.

Para realizar la caracterización estructural por rayos X se utilizó un difractómetro Rigaku con goniómetros horizontal y vertical y “soller slits”, montado sobre un equipo generador de rayos X Philips PW 1730 utilizando radiación K_{α} de cobre, trabajando bajo la geometría de Bragg-Brentano anteriormente mencionada.

1.2) Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía de Rayos X Dispersiva en Energías (EDX)

Para analizar la morfología, el tamaño de grano y la presencia de fases secundarias en las películas delgadas es necesario realizar un análisis superficial de las mismas. Los microscopios electrónicos de barrido permiten obtener imágenes de las superficies de las muestras, mientras que el microanálisis dispersivo en energías provee información acerca

de su composición química. A continuación, se presentan las características principales de estas dos técnicas de caracterización.

1.2.1) SEM

El análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*) y la microsonda electrónica permiten obtener información sobre volúmenes de hasta alrededor de $1 \mu\text{m}^3$.

En un *SEM*, un haz de electrones, acelerados por medio de una diferencia de potencial (entre 5 y 50 kV), es enfocado sobre la superficie de la muestra que se quiere analizar mediante un sistema de lentes condensadoras. El sistema posee una serie de bobinas deflectoras que permiten barrer dicha superficie (Figura 4.3). De esta forma, el diámetro del haz puede reducirse a decenas de nanómetros.

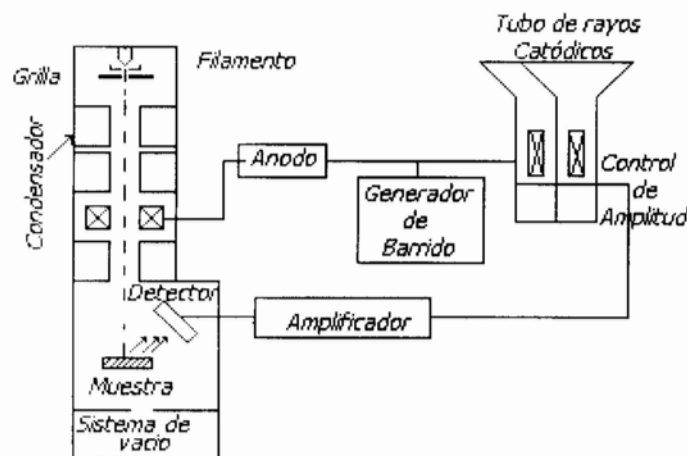


Figura 4.3: Esquema Típico de un Microscopio Electrónico de Barrido.

Cuando los electrones del haz incidente interactúan con la materia se originan emisiones de electrones secundarios y retrodifundidos, rayos X característicos y fotones de diversas energías entre otros, que proporcionan información característica de la muestra. Estas emisiones son detectadas, convertidas en señales electrónicas y amplificadas.

Si con alguna de estas señales amplificadas se modula la intensidad del haz del tubo de rayos catódicos, se obtiene un registro de las variaciones de la señal elegida, para la región de la muestra barrida por el haz de electrones. De esta forma, la variación de la intensidad sobre la pantalla proporciona sensaciones de relieve que corresponden a la morfología de la superficie analizada.

Debido a la gran profundidad de campo y la alta resolución de esta clase de equipos es posible obtener información sobre el tamaño de grano y fases presentes. Dependiendo del equipo, se pueden obtener imágenes con aumentos entre 12 y 70000 x y resolución entre 50 y 120 Å.

1.2.2) EDX

Al analizar los rayos X provenientes de una muestra irradiada con un haz de electrones de un *SEM* o una microsonda electrónica se pueden identificar los elementos que la componen. Para poder identificar dichos elementos se deben determinar las energías o longitudes de onda de los fotones X característicos emitidos. Ambas magnitudes caracterizan la radiación emitida por los elementos presentes en la muestra y están relacionadas mediante la expresión:

$$E(keV) = \frac{12.398}{\lambda(\text{Å})}.$$

En el caso del microanálisis dispersivo en energías (*EDX*), los rayos X característicos emitidos por la muestra son detectados por un sistema que produce pulsos de altura proporcional a la energía de cada fotón incidente. Estos pulsos electrónicos son procesados por un analizador multicanal y, finalmente, forman parte de un espectro de número de pulsos en función de la energía característica de cada pulso.

A través de este análisis se pueden identificar los elementos presentes en la muestra cuando la concentración es superior al 1% y el número atómico se encuentra entre 10 y 92. Este tipo de sistema es muy eficiente ya que permite la colección simultánea de los fotones X emitidos por todos los elementos presentes y, además suele estar adosado a un *SEM*. Si luego se mide la intensidad de los rayos X característicos, por medio de programas de cálculo, es posible obtener una información cuantitativa de la composición de la región analizada de la muestra.

1.3) Espectroscopía Mössbauer

La espectroscopía Mössbauer consiste en una absorción resonante de radiación gama, γ , de alto poder de resolución. Esta técnica es capaz de detectar pequeños cambios en los niveles de energía nuclear producto de las interacciones del núcleo con la estructura electrónica de

las moléculas. La absorción resonante entre los núcleos se produce sin pérdida de energía por retroceso y sin ensanchamiento de la línea debido al efecto Doppler térmico [2].

Un núcleo radioactivo decae emitiendo radiación gamma, γ . Otro núcleo idéntico puede absorber esa radiación si se encuentra en un estado energético que lo permita. En particular, en la desexcitación del Co^{57} a Fe^{57} (Figura 4.4), el Co^{57} se desexcita al núcleo estable de Fe^{57} mediante una captura electrónica, seguida de una emisión de radiación γ (fluorescencia de rayos γ). Otro núcleo de Fe^{57} puede absorber la radiación γ emitida en forma resonante. Debido al tiempo de vida finito asociado al estado excitado, existe una incerteza en la energía de la radiación γ emitida o absorbida. Esta incerteza, Γ , recibe el nombre de ancho de línea y está relacionada con el tiempo de vida media τ del estado excitado, a través del principio de incerteza de Heisemberg:

$$\Gamma\tau \geq \eta.$$

Para seleccionar el núcleo Mössbauer se debe tener en cuenta que la energía de retroceso no debe ser mayor que la de enlace químico (1-10 eV). Estos argumentos acotan la energía de radiación a valores bajos para que sea posible observar el efecto Mössbauer. Esto significa que no en todos los núcleos es factible que se produzca dicho efecto. Éste se ha detectado en 88 transiciones de 72 isótopos de 42 elementos distintos. Sin embargo, debido a los tiempos de decaimiento, sólo se utilizan algunos isótopos tales como: Fe^{57} , Sn^{119} , Au^{197} entre otros.

En el caso del Fe^{57} , se utiliza la radiación γ proveniente del decaimiento MI de 14.4 keV, con $I_{exc} = -3/2$ a $I_{fund} = -1/2$, donde I es el número cuántico de spin nuclear para el estado excitado y fundamental, respectivamente. A continuación se presenta el esquema correspondiente a este decaimiento, que parte del Co^{57} (Figura 4.4).

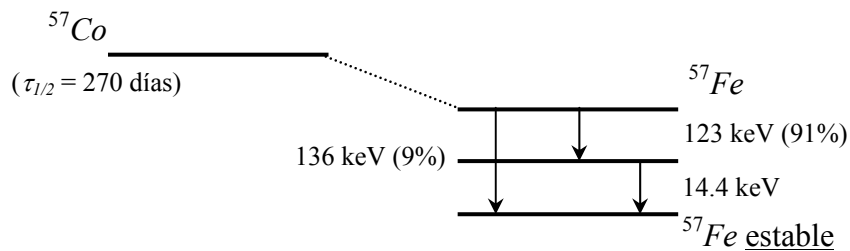


Figura 4.4: Esquema del Decaimiento del Co^{57} a Fe^{57} .
La transición MI de 14.4 keV es la transmisión Mössbauer.

1.3.1) Interacciones Hiperfinas

Como se dijo, los núcleos se encuentran bajo la acción de campos eléctricos y magnéticos creados por los electrones del átomo y por las cargas vecinas. El núcleo Mössbauer, además de estar cargado positivamente, tiene un momento nuclear que interactúa con los campos eléctricos y magnéticos del entorno, produciendo alteraciones de los niveles nucleares. Estas perturbaciones son llamadas *Interacciones Hiperfinas* y poseen un ancho de alrededor de 10^{-8} eV que puede ser detectable por la Espectroscopía Mössbauer, ya que es una técnica de gran sensibilidad en energías.

Las interacciones hiperfinas principales que son observables mediante Espectroscopía Mössbauer, son tres: la Monopolar Eléctrica (Corrimiento Isomérico (*IS*)), la Cuadrupolar (Desdoblamiento Cuadrupolar (*QS*)) y la Dipolar Magnética Nuclear o Efecto Zeeman.

Si se considera la interacción electrostática entre una distribución de carga nuclear $\rho_n(r)$ y un potencial $V(r)$ creado por las cargas electrónicas que la rodean, la energía se puede expresar como:

$$U = \int \rho_n(r)V(r)d^3r$$

donde r es la distancia desde el centro del núcleo. Mediante un desarrollo en serie alrededor del origen, resulta que:

$$U = V(0)\int \rho_n(r)d^3r + \nabla V(0)\int r\rho_n(r)d^3r + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int x_i x_j \rho_n(r)d^3r + \dots$$

El primer término no contiene información sobre las constantes hiperfinas ya que no depende del estado energético nuclear; el segundo término es nulo ya que el núcleo carece de momento dipolar, y el tercer término se puede describir de la siguiente forma:

$$\frac{1}{6} \nabla^2 V(0) \int r^2 \rho_n(r)d^3r + \frac{1}{2} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int \left[x_i x_j - \frac{r^3}{3} \delta_{ij} \right] \rho_n(r)d^3r \quad (1)$$

El primer término de esta expresión corresponde a la interacción monopolar nuclear con el campo coulombiano o *Corrimiento Isomérico (IS)*, y el segundo término corresponde a la interacción cuadrupolar eléctrica o *Desdoblamiento Cuadrupolar (QS)* [3].

1.3.1.1) Interacción Monopolar Nuclear - Corrimiento Isomérico (IS)

La interacción electrostática entre el núcleo y sus electrones circundantes puede desplazar los niveles de energía nuclear. Para un núcleo esférico con una distribución de carga uniforme, el primer término de la ecuación (1) puede integrarse, obteniéndose el desplazamiento de energía [3, 4]:

$$\delta E = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\phi(0)|^2 R^2$$

donde Z es el número atómico, e es la carga del electrón, R es el radio del núcleo y $\phi(0)$ es la función de onda electrostática en el núcleo. Como sólo los electrones s tienen una función de onda no nula en el núcleo, los p y los d no producen desplazamiento de los niveles de energía. La fuente y el absorbente pueden tener distintas funciones de onda y además, los radios del núcleo en el estado excitado y el fundamental no son iguales, entonces se debe introducir una modificación en la condición de resonancia. La energía emitida por la fuente, E_f , y la absorbida por el absorbente E_a , están dadas por:

$$E_f = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\phi_f(0)|^2 (R_{exc}^2 - R_{fund}^2) + E_o \quad \text{y} \quad E_a = \frac{2}{5} \pi Z e^2 |\phi_a(0)|^2 (R_{exc}^2 - R_{fund}^2) + E_o$$

donde R_{exc} y R_{fund} son los radios del núcleo en el estado excitado y el fundamental, respectivamente.

La diferencia de energía entre el absorbente y la fuente resulta:

$$\delta = E_a - E_f = \frac{2}{5} \pi Z e^2 \left\{ |\phi_a(0)|^2 - |\phi_f(0)|^2 \right\} (R_{exc}^2 - R_{fund}^2).$$

Esta diferencia será observada cuando las configuraciones electrónicas en las inmediaciones de los núcleos son diferentes en la fuente y en el absorbente (Figura 4.5).

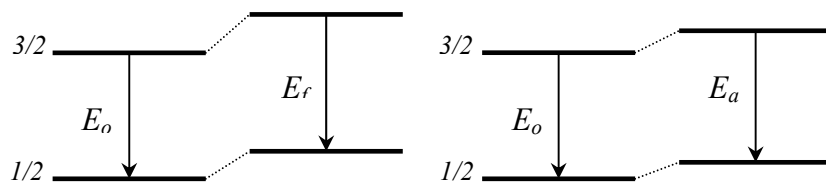


Figura 4.5: Esquema del Desplazamiento de los Niveles de Energía en la Fuente y en el Absorbente.

Se define *Corrimiento Isomérico*, IS , a la velocidad a la que ocurrirá la resonancia:

$$IS = c \frac{\delta}{E_o}$$

De esta forma, el IS es una magnitud relativa ya que se compara con otro núcleo (E_o es la energía de la radiación γ). En la Figura 4.6 se presenta un espectro Mössbauer típico donde se indica el corrimiento isomérico, IS .

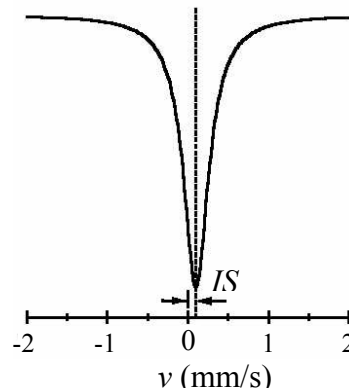


Figura 4.6: Espectro Mössbauer Típico donde se Indica el Corrimiento Isomérico (IS).

El IS provee información sobre la densidad electrónica en el núcleo, y permite determinar el carácter de las ligaduras e incluso el estado de oxidación del ión absorbente.

1.3.1.2) Interacción Cuadrupolar Eléctrica - Desdoblamiento Cuadrupolar (QS)

La interacción cuadrupolar eléctrica se produce cuando el núcleo está sometido a un gradiente de campo eléctrico no simétrico. Esta interacción está descrita por el segundo término de la ecuación (*), y el hamiltoniano que la describe se puede escribir como:

$$H_{QS} = -\frac{1}{6} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} \int [3x_i x_j - r^3 \delta_{ij}] \rho_n(r) d^3 r = -\frac{1}{6} \sum_{i,j} \frac{\partial^2 V(0)}{\partial x_i \partial x_j} Q_{ij}$$

donde $Q_{ij} = \int [3x_i x_j - r^3 \delta_{ij}] \rho_n(r) d^3 r$ es el *tensor de momento cuadrupolar nuclear* que puede escribirse en términos del spin nuclear I . Este término es *no nulo* cuando $I \geq 3/2$, ya que en esos casos la distribución de cargas no es esférica. De esta forma, el hamiltoniano de interacción se puede describir como:

$$H_{QS} = \frac{eQ}{2I(2I-1)} (V_{zz}\hat{I}_z^2 + V_{xx}\hat{I}_x^2 + V_{yy}\hat{I}_y^2)$$

donde $\hat{I}_x, \hat{I}_y, \hat{I}_z$ son los operadores de spin, tales que: $\hat{I}_x^2 + \hat{I}_y^2 + \hat{I}_z^2 = I(I+1)$; y V_{xx} , V_{yy} y V_{zz} son las componentes diagonales del gradiente de campo eléctrico que cumplen con las siguientes condiciones: $|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}|$ y por la ecuación de Laplace: $V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0$.

Se define el parámetro de asimetría η como:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}}$$

En consecuencia, para poder determinar completamente el gradiente de campo eléctrico sólo son necesarios dos parámetros: V_{zz} y η .

La forma del hamiltoniano muestra que se produce una ruptura de la degeneración de los niveles, produciendo un desdoblamiento de líneas. Así, los autovalores de energía que son solución de H_{QS} , están dados por [3]:

$$E_{QS} = \frac{eQV_{zz}}{4I(2I-1)} \left[3\hat{I}_z^2 - I(I+1) \right] \left[1 + \frac{\eta^2}{3} \right]^{1/2}$$

Por ejemplo, si el núcleo de Fe^{57} en el absorbente está sometido a un gradiente de campo eléctrico no esféricamente simétrico, el nivel de energía excitado que corresponde a $I = 3/2$ se desdoblará en dos, obteniéndose un espectro de dos líneas (Figura 4.7).

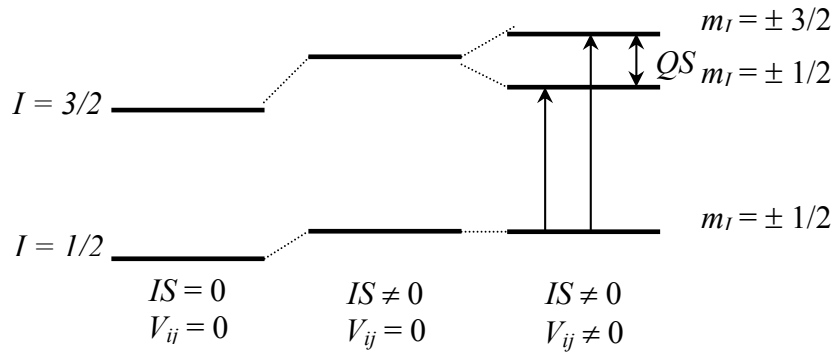


Figura 4.7: Esquema del Desdoblamiento de los Niveles de Energía del Fe^{57} debido a la Interacción Cuadrupolar.

La separación entre líneas se conoce como *Desdoblamiento Cuadrupolar*, QS . Es decir, el desdoblamiento cuadrupolar se calcula evaluando la diferencia de energías entre los estados degenerados con $m_I = \pm 3/2$ y $m_I = \pm 1/2$, es decir $QS = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2)$. En la Figura 4.8 se presenta un espectro Mössbauer típico donde se indican tanto el desdoblamiento cuadrupolar, QS , como el corrimiento isomérico, IS .

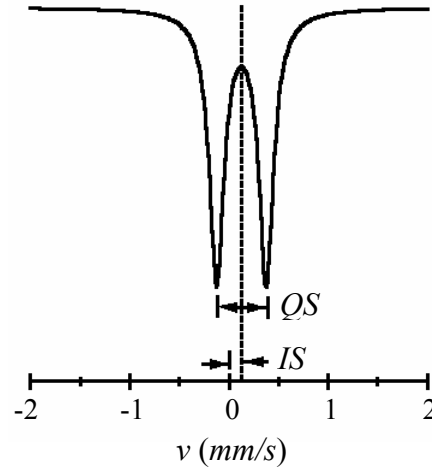


Figura 4.8: Espectro Mössbauer Típico donde se Indica el Desdoblamiento Cuadrupolar (QS) y el Corrimiento Isomérico (IS).

1.3.1.3) Interacción Dipolar Magnética - Efecto Zeeman Nuclear

Además del desdoblamiento de niveles producido por la interacción cuadrupolar eléctrica, la presencia de un campo magnético sobre el núcleo también puede producir desdoblamientos de los niveles de energía nuclear. El campo magnético puede ser generado en forma interna dentro del mismo átomo, en la red vía interacciones de intercambio, o bien puede ser un campo externo.

Cuando sobre el núcleo actúa un campo magnético \vec{B} , cuya dirección define el eje principal z , el hamiltoniano que describe la interacción está dado por:

$$H_M = -\vec{\mu} \cdot \vec{B} = -g\mu_N \vec{I} \cdot \vec{B}$$

donde $\vec{\mu}$ es el momento magnético nuclear, μ_N es el magnetón de Bohr, \vec{I} es el spin nuclear y g es el factor nuclear ($g = \mu/\mu_N I$).

Entonces, los autovalores están dados por:

$$E_M = -\frac{\mu B m_I}{I} = -g\mu_N B m_I$$

donde m_I es el número cuántico magnético y representa la proyección de \vec{I} en la dirección paralela al campo \vec{B} , $-I < m_I < I$.

De esta forma, la interacción del momento dipolar magnético nuclear $\vec{\mu}$ con el campo magnético que actúa en el núcleo produce un desdoblamiento del estado nuclear de spin I en $2I+1$ subniveles equiespaciados, no degenerados. Las reglas de selección indican que las transiciones permitidas entre estados de diferente I son aquellas en que $\Delta m = 0, \pm 1$ y en algunos casos: ± 2 . En la Figura 4.9 se muestra el desdoblamiento de los niveles de energía para el Fe^{57} debido a esta interacción magnética, el nivel nuclear $I = 3/2$ se desdoblará en 4 niveles $m_I = \pm 3/2$ y $\pm 1/2$, y el nivel $I = 1/2$ se desdoblará en 2 niveles $m_I = \pm 1/2$. De acuerdo a las reglas de selección, sólo son posibles las transiciones $\Delta m = 0, \pm 1$, por lo tanto se observará 6 líneas espectrales (Figura 4.10) [3].

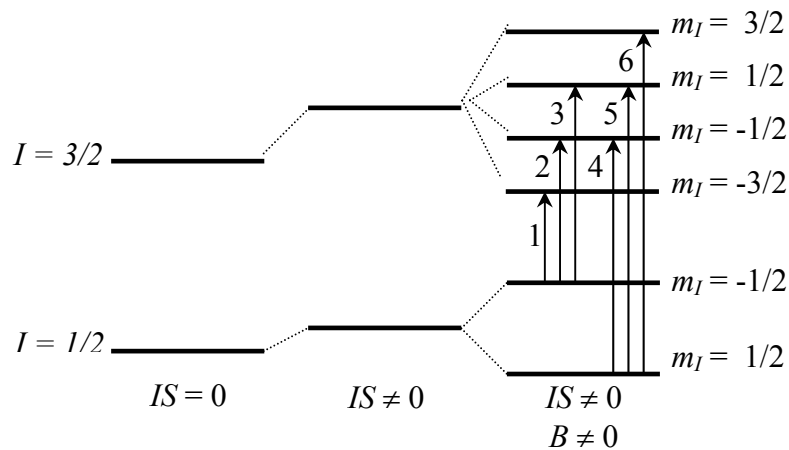


Figura 4.9: Esquema del Desdoblamiento de los Niveles de Energía del Fe^{57} debido a la Interacción Magnética Nuclear.

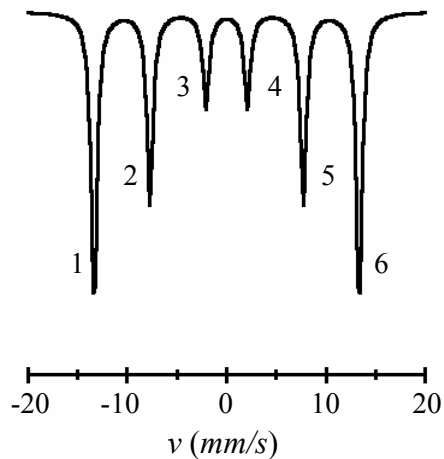


Figura 4.10: Espectro Mössbauer Típico donde se Indican las Distintas Transiciones.

1.3.2) Modo de Medición

La espectroscopía Mössbauer consiste en el registro de una absorción resonante de fotones γ sin retroceso, correspondiente a una transición entre un estado nuclear excitado y el fundamental. En la Figura 4.11 se muestra un esquema del espectrómetro Mössbauer en modo transmisión.

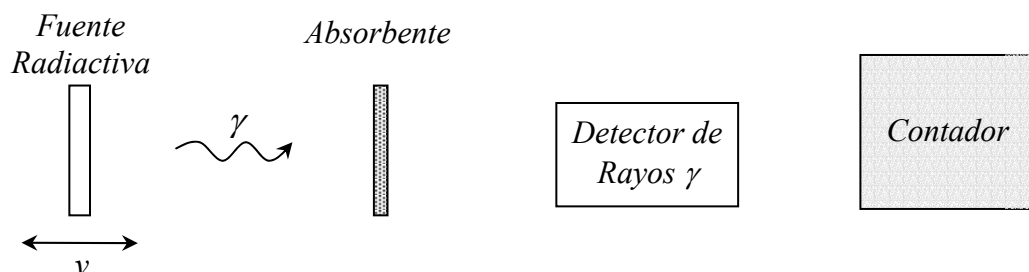


Figura 4.11: Configuración Básica de un Espectrómetro Mössbauer en Geometría de Transmisión.

Para obtener la línea de absorción es necesario poder variar la energía de emisión, debido a que la separación de los niveles de energía de la fuente es ligeramente distinta al del absorbente debido a la diferencia en la configuración electrónica de cada uno de ellos; esto se logra utilizando el efecto Doppler. Para alterar la energía de emisión, la fuente radioactiva vibra en la dirección del absorbente impulsada por una función de onda dada por un generador de funciones, y se registra la intensidad de la radiación transmitida por

el absorbente en función de la velocidad. Las velocidades relativas son del orden de mm/s, suficientes para compensar las perturbaciones del entorno.

Comúnmente se utilizan detectores proporcionales cuya eficiencia de alrededor de 14.4 keV, valor correspondiente a la radiación γ proveniente del decaimiento MI de Fe que se utiliza, es satisfactoria. Sin embargo, parte de la radiación de alta energía interactúa con la muestra produciendo radiación ionizante, la cual se registra en el espectro Mössbauer como parte del fondo.

Luego se registra la radiación no resonante para distintos intervalos de velocidades Δv . Cabe mencionar que el espectro Mössbauer registrado aparece conjunto con su imagen especular (una vez cuando el vibrador se dirige hacia la fuente y otra cuando vuelve), por lo cual el espectro debe ser plegado, es decir, se deben sumar los espectros de “ida” y “vuelta” para obtener un espectro único.

La velocidad del vibrador es calibrada utilizando los valores de velocidad para las posiciones de los picos de una muestra de Fe metálico.

1.3.3) Ajuste de los Espectros

La información del espectro Mössbauer debe ser extraída calculando los parámetros hiperfinos al deconvolucionar el espectro. De esta forma, se realiza un análisis numérico donde se propone un modelo y se iteran los parámetros hasta obtener un ajuste adecuado de los datos experimentales.

Cada sitio cristalino está caracterizado por los valores únicos de los parámetros y la suma de todos los sitios iguales dará origen a un subespectro descrito por los valores de dichos parámetros. Cuando la muestra presenta un grado de cristalización variable y/o sustituciones, los valores de los parámetros hiperfinos no son únicos sino que cubren un cierto rango de valores y, por lo tanto, el ajuste por un subespectro único para dicho compuesto no es satisfactorio. En tal caso es más conveniente utilizar programas que aplican distribuciones de valores de los parámetros.

1.4) Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XAS)

Para realizar Espectroscopia de Absorción de Rayos (XAS) se utiliza un haz de rayos X duros (2.5-24 KeV) proveniente de partículas aceleradas a velocidades relativistas en un

acelerador sincrotrón. En este trabajo se realizaron mediciones en el acelerador circular perteneciente al Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (*LNLS*) en Campinas, Brasil, que cuenta con diversas líneas de luz, a partir de las cuales se pueden realizar análisis con diferentes técnicas de caracterización que utilizan los distintos rayos del espectro.

Esta técnica consiste en una sonda de especificidad elemental que puede ser utilizada para determinar la estructura local alrededor de un dado ión, aún en baja concentración (≥ 1000 ppm).

En una experiencia de Absorción de Rayos X , se mide el espectro de absorbancia de una muestra frente a un haz de fotones de rayos X incidentes. De esta forma, la absorbancia se expresa como el coeficiente de absorción μ o μX (X corresponde el espesor de la muestra) en función de la energía de dichos fotones (E). Es decir, el espectro experimental está dado por:

$$\mu(E)X = \ln\left(\frac{I}{I_0}\right),$$

donde I_0 e I corresponden a las intensidades de la luz incidente y transmitida, respectivamente.

El proceso básico de *XAS* consiste en la excitación de electrones localizados en las capas electrónicas cercanas al núcleo (niveles $1s$ y $2p$) a través de la absorción de rayos X [5]. La energía de un fotón de rayos X es del orden de la energía de ligadura de un electrón de una capa profunda del átomo. El espectro de fotones absorbidos por la materia se obtiene variando la energía del fotón incidente; de esta forma, los fotoelectrones que surgen poseen una energía cinética (E_c) dada por la diferencia entre la energía de los fotones ($h\nu$) y la energía de ligadura del electrón dentro del átomo (E_o):

$$E_c = h\nu - E_o,$$

donde h corresponde a la constante de Planck.

Las transiciones electrónicas provocadas por la absorción de energías menores que la energía de ligadura E_o ocurrirán sólo cuando el átomo absorbente posea orbitales vacíos. Esa franja de energías caracteriza la región de baja absorción, denominada pre-borde. Luego, cuando la energía absorbida es suficiente como para extraer electrones del átomo absorbente produciendo oscilaciones en el coeficiente de absorción de rayos X , más allá del

borde de absorción se observa un aumento brusco de la absorción, denominado borde de absorción (Figura 4.12(a)).

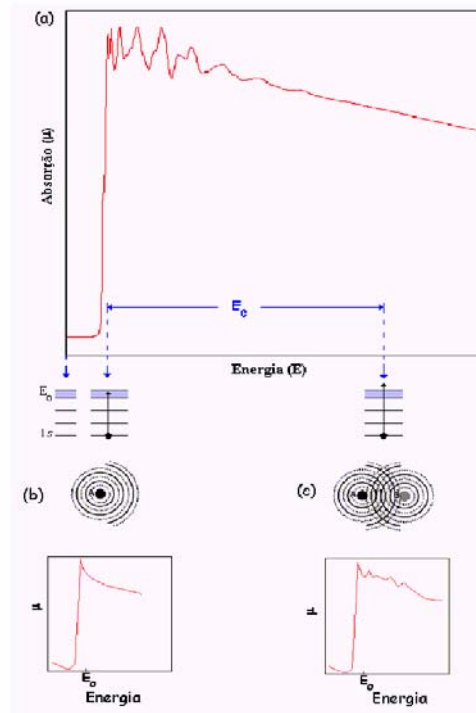


Figura 4.12: Esquema de un Espectro Típico de *XAS* mostrando las Transiciones Electrónicas correspondientes y las Características Básicas del Espectro (a); Espectro de absorción de un Átomo Aislado (b) y Espectro de Absorción de una Molécula Diatómica *AB* (c).

Para entender un poco más que información se puede extraer de este tipo de análisis se debe considerar el espectro de absorción de un átomo aislado (Figura 4.12(b)) y de una molécula diatómica *AB* (Figura 4.12(c)). En ambos casos, *A* es el átomo central o absorbente, y sus niveles electrónicos se encuentran representados, en la Figura 4.12(b). Para absorción de energías superiores a E_0 , ocurren transiciones en los estados del continuo no localizados en los átomos absorbentes, y el exceso de energía es transferida al fotoelectrón en forma de energía cinética, E_c . Si el átomo absorbente no posee ningún vecino lo suficientemente cerca, el espectro de absorción tendrá un aumento brusco en el borde de absorción (salto) y, luego de esto, una caída suave (Figura 4.12(b)). Las modulaciones en el coeficiente de absorción μ aparecen al considerar una molécula diatómica. El fotoelectrón emitido por *A* es suficientemente rápido, y puede ser tratado como un electrón libre, y su función de onda, para el nivel *s*, posee una simetría esférica.

En este caso, sobre él actúa el potencial del átomo B , y la onda es dispersada en todas las direcciones con una amplitud que depende de la dirección y de la energía cinética del electrón. La onda retrodispersada vuelve al absorbente A con una diferencia de fase total dada por el camino óptico recorrido (ida y vuelta) hasta B y, también, por atravesar dos veces el potencial del átomo central A (Figura 4.12(c)).

El espectro de absorción de un elemento se puede dividir en dos regiones de energía, denominadas *XANES* (*X-Ray Absorption Near Edge Structure*) y *EXAFS* (*Extended X-Ray Absorption Fine Structure*). La diferencia entre *XANES* y *EXAFS* yace en la energía cinética del fotoelectrón en estas dos regiones. *XANES* comprende la región desde el borde de absorción a 50 eV. En esa región, la longitud de onda del fotoelectrón es del orden de las distancias interatómicas y, por lo tanto, posee gran información cristal-química del átomo absorbente como, por ejemplo, el estado de oxidación y densidad de estados ocupados en el que se encuentra dicho átomo. En ese sentido, el espectro *XANES* es considerado una impresión digital de la estructura local tridimensional [6]. El análisis de *XANES* se realiza a través del arreglo geométrico de los átomos, por lo cual los espectros de los metales de transición, que poseen una misma configuración electrónica, son semejantes y, de esta forma, el borde de absorción evidenciará su estado de oxidación.

El término *EXAFS* se refiere a las oscilaciones en el coeficiente de absorción de rayos X de energías por encima del borde de absorción. La espectroscopia *EXAFS* provee información estructural acerca de las dos o tres primeras capas atómicas alrededor del átomo central. Es una técnica complementaria a la difracción de rayos X ya que permite, debido a su especificidad elemental, obtener información con respecto a la estructura local alrededor de cationes que pueden ocupar un único tipo de sitio cristalográfico [7].

1.5) Medición de Espesores

Existe una gran variedad de técnicas para medir espesores de películas. Entre ellas, una de las más utilizadas es la técnica de medición por sonda. Esta técnica utiliza un instrumento llamado perfilómetro, que además puede medir la rugosidad y el acabado superficial de las películas. En este trabajo, se utilizó un perfilómetro Tencor, modelo “Alpha-Step”.

El método de medición consiste en una punta, o sonda, que se desplaza sobre la superficie de la película, de forma tal que los desplazamientos verticales de la misma son convertidos en señales eléctricas por un transductor. Esta señal es luego amplificada y graficada, Figura

4.13. Debido a que este instrumento posee una amplia gamma de amplificaciones es posible medir espesores entre 10 nm y 10 μm .

Para poder medir los espesores es necesario tener bordes bien marcados en la película. Para ello, se debe enmascarar parte del sustrato durante el proceso de depósito.

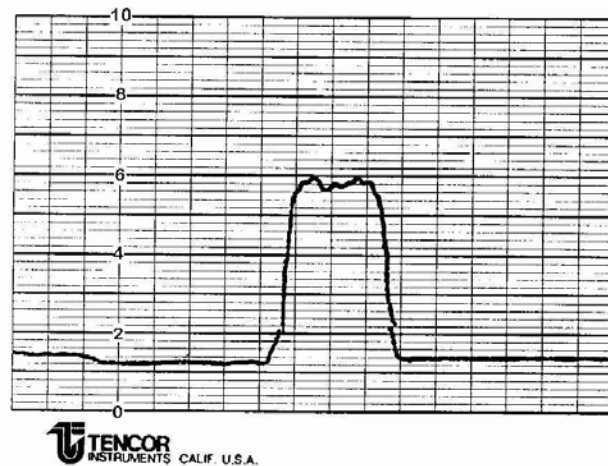


Figura 4.13: Medición del Espesor de una Película Delgada con un Perfilómetro.

2. Caracterización Eléctrica

Para realizar la caracterización funcional de los dispositivos sensores en presencia de una atmósfera controlada se suele utilizar un banco de gases. Este tipo de sistema se compone de tres unidades fundamentales: el sistema de la administración de gases, la unidad de potencia y de control de la temperatura de los sensores, y la unidad del control y adquisición de las mediciones. En este trabajo se utilizaron diferentes bancos de gases pertenecientes a: Laboratorios de *Siemens AG* de Munich, Alemania; Instituto *CNR-LAMEL* de Bologna, Italia; y al Grupo *MEMS*, en la Comisión Nacional de Energía Atómica.

A continuación, se describen los componentes de un banco de gases típico.

2.1) Sistema de Administración de Gases

Para poder caracterizar funcionalmente los sensores en presencia de diferentes mezclas gaseosas es necesario poder controlar en forma precisa la concentración de dichas mezclas

dentro de la cámara de medición, como así también la humedad ambiente y la temperatura durante las distintas mediciones.

En el Figura 4.14 se presenta un esquema del arreglo experimental típico utilizado para realizar la caracterización funcional de los sensores.

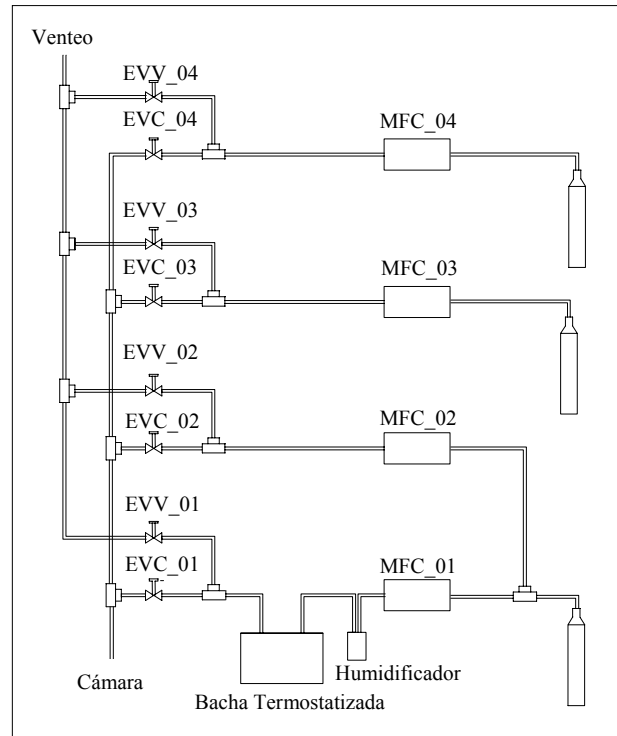


Figura 4.14: Esquema de un Banco de Gases Típico.

En el sistema de administración de gas, mostrado en la Figura 4.14, existen cuatro líneas de gases, de las cuales dos están diseñadas para el ingreso de aire sintético a la cámara (mezcla de 81% N_2 y 19% O_2) y las otras dos, para las especies gaseosas que se quieren monitorear. Los gases que contienen dichas especies poseen concentraciones predeterminadas diluidas en aire sintético. De forma tal que, para obtener la concentración que se desea monitorear, se debe mezclar dicho gas con aire sintético previo a su ingreso dentro de la cámara de mediciones. Cada una de estas líneas está conectada a un regulador de flujo másico que establece la cantidad de gas que se envía a la cámara de medición. Dependiendo del tipo de gas y de la concentración inicial de las especies gaseosas se utilizan diferentes tipos de reguladores de flujo másico. Estas líneas pueden ser operadas tanto en forma manual como automatizada, permitiendo el ingreso de los diferentes gases con el valor de flujo deseado dentro de la cámara de medición. A la salida de cada

regulador de flujo másico existen dos líneas que permiten dirigir el gas proveniente del controlador de flujo másico hacia una línea de venteo o hacia la cámara de medición. La línea de venteo es necesaria para poder evacuar el gas de la línea previo a su inserción dentro de la cámara y poder así controlar la cantidad de gas que se introduce. Esto permite realizar un control preciso de la mezcla reduciendo la posibilidad de contaminación y evitando el transitorio debido a la variación del flujo de gas hasta que alcanza el valor deseado.

Como se dijo anteriormente, dos de las líneas cuatro líneas principales se utilizan para el ingreso de aire sintético dentro de la cámara de medición: una de ellas llega directamente a la cámara y la otra conduce el aire hasta un sistema de humidificación que, a su salida, genera aire sintético humidificado. De esta forma, combinando ambas líneas es posible variar en forma precisa la humedad en el interior de la cámara de medición.

2.1.1) La Cámara de Medición

La Figura 4.15 muestra una cámara de medición. Esta cámara está formada a partir de recipiente en vidrio y posee una tapa de acero inoxidable. En general, las cámaras de medición suelen ser de vidrio, acero inoxidable o teflon.

En este caso, la tapa posee un soporte con conectores en los cuales se ubican los sensores en la parte interna de la cámara. Cada conector administra la potencia necesaria para que cada sensor pueda operarse a la temperatura deseada y permite realizar la medición funcional de los mismos. Por otro lado, en el mismo soporte donde se ubican los sensores, también se suele ubicar un sensor de humedad que permite conocer la humedad relativa en el interior de la cámara.

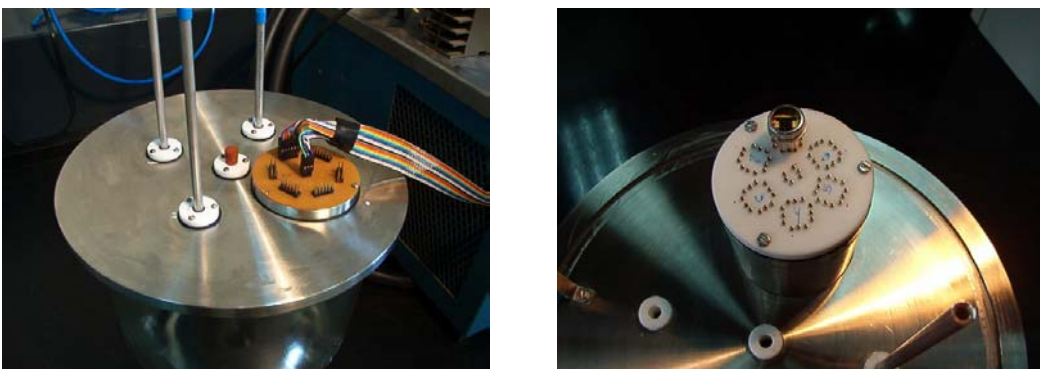


Figura 4.15: Fotografías de una Cámara de Medición.

A continuación, en la Figura 4.16, se muestra una fotografía de uno de los banco de gases utilizados en este trabajo. En ella, también se pueden apreciar la cámara de medición, el baño termostatzado, y las fuentes de corriente y tensión con las que se alimentan los controladores de flujo másico y los elementos calefactores de los sensores.

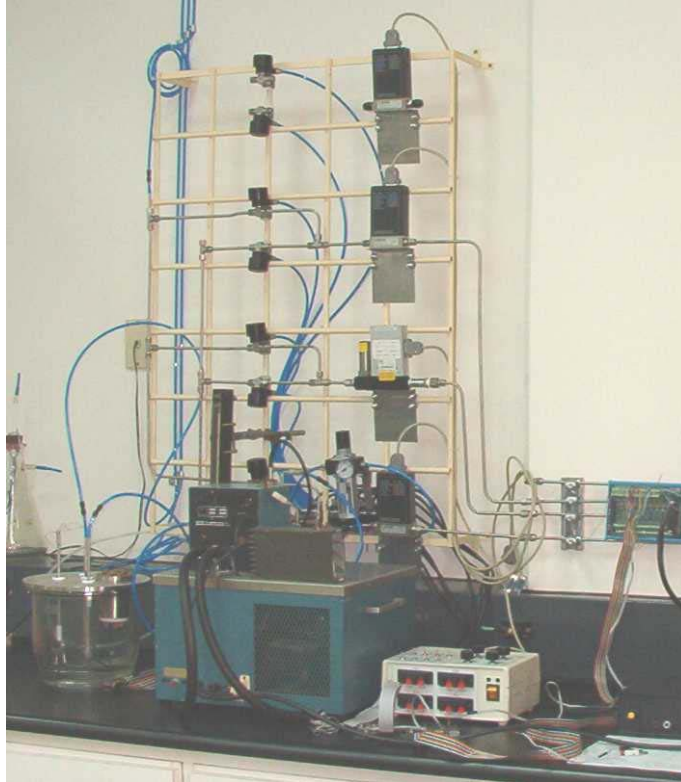


Figura 4.16: Fotografía del Banco de Gases perteneciente al Grupo *MEMS*, *CNEA*.

2.2) Unidad de Potencia y Control de la Temperatura de los Sensores

Para poder controlar la temperatura de trabajo de los sensores se utiliza un módulo que permite alimentar las resistencias calefactoras de los mismos. De esta forma, a partir de una curva de calibración de dichas resistencias se aplica la tensión correspondiente para lograr la temperatura deseada, que puede ser diferente para cada uno de los sensores que se quieren medir.

Para permitir realizar las mediciones de los sensores presentes en la cámara, se suele utilizar una tarjeta de expansión que funciona como escáner y permite medir en forma alternada la caída de la tensión en cada calefactor. Todos estos dispositivos se conectan a

una computadora por medio de plaquetas y se comandan a través de un programa de computación a partir del cual se adquieren los datos.

2.3) Unidad de Control y Adquisición de las Mediciones

Para medir la respuesta de los sensores, en general, se utilizan una fuente de tensión y de corriente de alta precisión y un multímetro. De esta forma, el generador aplica una diferencia del potencial a la película (en general $\sim 1V$) y se mide la corriente que circula. Finalmente, una computadora, a través de una interfase, sincroniza todos los instrumentos y adquiere las mediciones efectuadas.

Referencias

- [1] N. W. Ashcroft, N. D. Mermin; Solid State Physics, Saunders College Publishing, 1976.
- [2] N. N. Greenwood, T. C. Gibb; Mössbauer Spectroscopy, Chapman and Hall Limited, London 1971.
- [3] G. K. Wertheim; Mössbauer Effect: Principles and Applications, Academic Press Inc., New York, 1968.
- [4] H. Frauenfelder; The Mössbauer Effect, W. A. Benjamin, Inc., New York, 1962.
- [5] B. K. Teo, en: Extended X-ray Absorption Fine Structure (*EXAFS*) Spectroscopy: Techniques and Applications. *EXAFS Spectroscopy Techniques and Applications*, Plenum Press, New York, pp. 13-53.
- [6] P. Behrens, TrAC Trends in Analytical Chemistry 11, vol. 7 (1992), pp. 234-244.
- [7] G. E. Brown, Jr; C. J. Chisholm, G. A. Parks, K. F. Hayes, J. O. Leckie, A. L. Roe; Abstracts of Papers of the Am. Chem. Soc. 196 (1988), pp. 66.

Capítulo 5: SENSORES DE $LaFeO_3$

Como se dijo anteriormente, existen diversas tecnologías para la realización de los sensores de gases, tanto para el depósito de las películas sensibles como para la fabricación de los dispositivos sensores. Una de las tecnologías muy estudiadas para la fabricación de sensores de película delgada utiliza sustratos de alúmina como soporte del dispositivo sensor conteniendo electrodos y resistencias calefactoras depositadas por diversas técnicas. En esta sección se presentan los parámetros utilizados y los resultados obtenidos en la preparación de blancos, el depósito de películas delgadas por Ablación Láser y la caracterización funcional de dispositivos sensores que utilizan $LaFeO_3$ como material sensible. En primer lugar, se presentan las características generales del material sensible y luego, el análisis de las características estructurales y morfológicas tanto de los blancos como de las películas delgadas a partir de las técnicas de Difracción de Rayos X (XRD), Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y Espectroscopía Mössbauer, y la caracterización funcional de los sensores obtenidos a partir de las películas depositadas.

1. El $LaFeO_3$ - Características Generales

Debido a sus propiedades funcionales, los óxidos $LnTO_3$ de tipo perovskita, con Ln = tierra rara y T = metal de transición, son materiales muy estudiados para aplicaciones en tecnologías avanzadas como óxidos sólidos en celdas de combustible [1], catalizadores [2], materiales para electrodos [3] y para sensores químicos [4, 5]. En particular, se ha mostrado que películas gruesas [6] y delgadas [7] de $LaFeO_3$, poseen la habilidad de detectar NO_2 en niveles de concentración entre 1-10 ppm.

Las perovskitas son materiales cerámicos (óxidos mixtos con cationes metálicos y no metálicos) que tienen una disposición atómica particular. La perovskita ideal se describe mediante la fórmula ABX_3 , donde A , B son cationes metálicos y X aniones no metálicos (O a algún halógeno). La estructura es cúbica, con el catión A (el de mayor tamaño) ubicado en el centro del cubo, los cationes B ocupan los vértices y los aniones X están en los puntos medios de las doce aristas del cubo. En la perovskita ideal, el catión B está coordinado con 6 aniones X , los cuales están ubicados en los vértices de un octaedro. Cuando el catión A es

pequeño con relación los aniones X , los octaedros, cuyos ejes están alineados en una perovskita ideal, se inclinan y giran; la estructura colapsa alrededor de los cationes A , bajando la simetría y alterando las propiedades físicas del material [8]. En particular, el $LaFeO_3$ cristaliza en una estructura de perovskita ortorrómbicamente distorsionada, como el que se muestra en la Figura 5.1 [9].

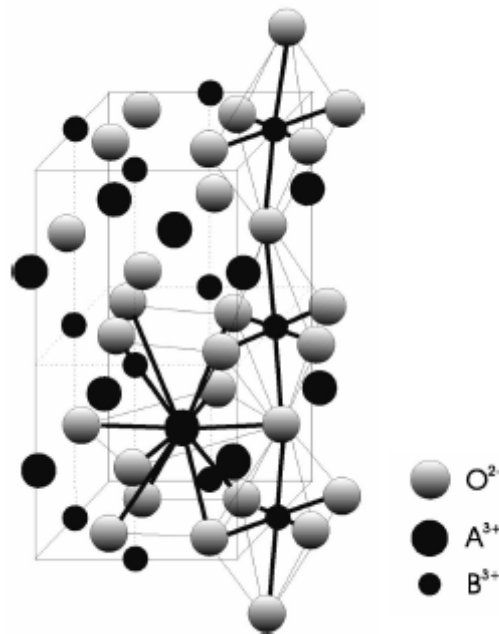


Figura 5.1: Esquema de una Perovskita Ortorrómbicamente Distorsionada del Tipo ABO_3 [9].

La ortoferrita de lantano, $LaFeO_3$, es un óxido con un comportamiento semiconductor [7, 10]. Se sabe que la conductividad eléctrica de los semiconductores de tipo p aumenta (o disminuye) cuando gases oxidantes (o reductores) son adsorbidos sobre su superficie (opuesto a lo que ocurre en semiconductores de tipo n) [11]. Como el $LaFeO_3$ es un óxido semiconductor de tipo p , su uso es más conveniente que el uso de óxidos de tipo n , para la detección de NO_2 , ya que éste es un gas oxidante.

2. Obtención y Caracterización de los Blancos

Para la preparación de los blancos de $LaFeO_3$ se realizaron distintos tipos de síntesis. Las síntesis de los polvos para la preparación de los blancos de $LaFeO_3$ fueron realizadas por el Dr. Mario Cervera en el Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la

Universidad de La Plata y por la Dra. Silvia Jacobo en Laboratorio de Físicoquímica de Materiales Cerámicos Electrónicos (*LAFMACEL*) perteneciente al Departamento de Química de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires. Se ensayaron diversos métodos para la obtención de los mismos que involucran sucesivos pasos de síntesis: obtención de polvos, compactación y posterior sinterizado de las pastillas. Finalmente, los blancos se obtuvieron a partir de polvos comerciales de Fe_2O_3 y La_2O_3 . Luego de sucesivos pasos de molienda y mediante un prensado uniaxial (200 MPa) a temperatura ambiente se formó una pastilla de 15 mm de diámetro y 2 mm de espesor, aproximadamente. Por último, para completar el proceso de elaboración de los blancos se realizó el sinterizado de las pastillas a 1300°C durante 7 horas con velocidades de calentamiento de 2°C por minuto.

Todos los blancos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X. En la Figura 5.2, se muestra un espectro *XRD* del blanco de $LaFeO_3$ utilizado para el depósito de las películas.

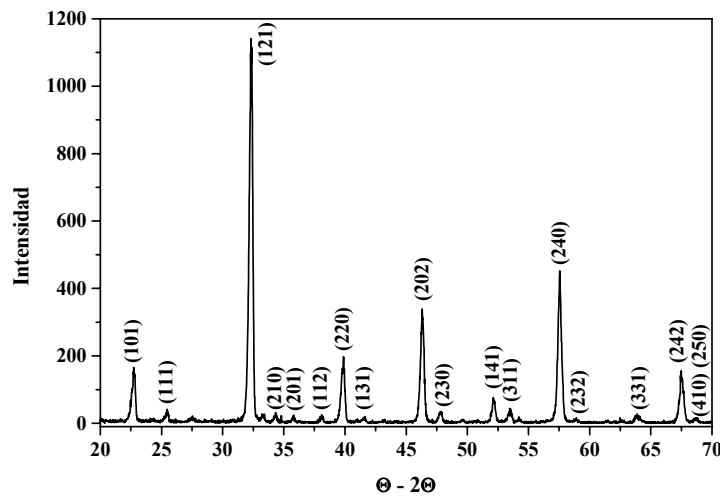


Figura 5.2: Espectro *XRD* del Blanco de $LaFeO_3$ Utilizado para el Depósito de las Películas por *PLD*.

El análisis por Difracción de Rayos X indicó la presencia de la fase ortorrómbica de $LaFeO_3$. A partir de los espectros *XRD* se estimaron los parámetros de celda del blanco anterior (Tabla 5.1).

Tabla 5.1: Parámetros de Celda del Blanco Utilizado
Obtenidos a partir del Espectro *XRD*.

| | a (Å) | b (Å) | c (Å) |
|-----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| $LaFeO_3$ | 5.55 ± 0.03 | 7.85 ± 0.03 | 5.53 ± 0.07 |

Los parámetros de celda obtenidos son similares a los que se encuentran en las bases de datos para el $LaFeO_3$ ($a = 5.5669$ Å, $b = 7.8547$ Å, $c = 5.5530$ Å; *PDF* N° 37-1493).

Por otro lado, el blanco fue caracterizado por Espectroscopía Mössbauer en el Instituto de Física La Plata (*IFLP*) perteneciente al Departamento de Física de la Facultad de Ciencias Exactas de la Universidad de La Plata. Se utilizó una fuente de ^{57}Co (matriz de *Rh*) para obtener los espectros en aceleración constante y a temperatura ambiente. En la Figura 5.3, se muestra el espectro Mössbauer obtenido del blanco utilizado en los depósitos y el correspondiente ajuste.

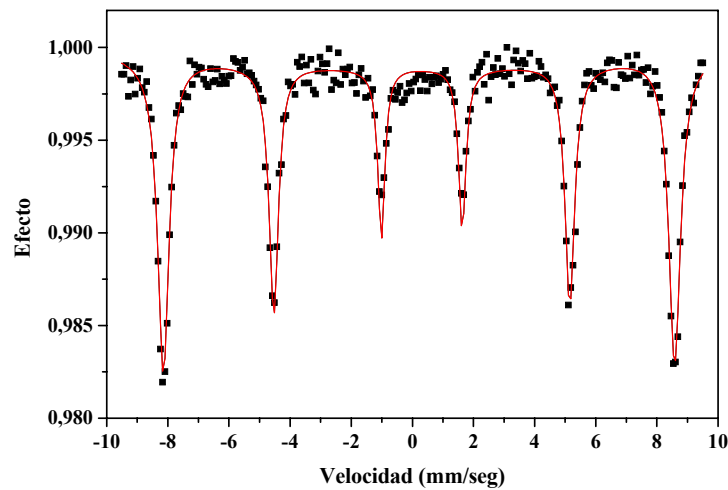


Figura 5.3: Espectro Mössbauer y Ajuste Realizado para el Blanco de $LaFeO_3$ Utilizado.

El espectro consiste en un sexteto antiferromagnético, lo que indica que el *Fe* ocupa solamente un sitio cristalino. A continuación, Tabla 5.2, se presentan los valores del Corrimiento Isomérico (*IS*), del Desdoblamiento Cuadripolar (*QS*) y del Campo Hiperfino (*H*) obtenidos a partir del ajuste realizado. El valor del *IS* está referido al $\alpha-Fe$.

Tabla 5.2: Parámetros Mössbauer del Blanco de $LaFeO_3$ Obtenidos a partir del Ajuste Realizado.

| IS (mm/seg) | QS (mm/seg) | H (kG) |
|-----------------|------------------|-------------------|
| 0.37 ± 0.01 | -0.09 ± 0.01 | 519.54 ± 0.23 |

El valor del IS obtenido es característico del Fe trivalente (Fe^{3+}) con coordinación octaédrica. El valor pequeño del QS indica la presencia de una celda perovskita de simetría cercana a cúbica. Cabe aclarar que, los resultados de los tres parámetros hiperfinos del $LaFeO_3$ concuerdan con los obtenidos por otros autores para este compuesto [12-14].

3. Depósito de las Películas Delgadas de $LaFeO_3$

Se depositaron muestras gemelas para realizar los diferentes tipos de análisis. Para realizar el análisis morfológico y estructural se utilizaron las películas depositadas sobre sustratos de silicio recubierto con nitruro de silicio, Si_3N_4/Si ; mientras que para la caracterización funcional, los depósitos se realizaron sobre sustratos de alúmina ($3 \times 3 \text{ mm}^2$) conteniendo electrodos interdigitales de Pt con interlineados de $30 \mu\text{m}$ y una resistencia calefactora de Pt de $2 \mu\text{m}$ de espesor, obtenidos por fotolitografía seguida de "ion etching" y por sputtering, respectivamente. Estos sustratos fueron realizados en los laboratorios de *Siemens AG*, Munich, Alemania. En la Figura 5.4, se presenta un esquema de estos últimos sustratos.

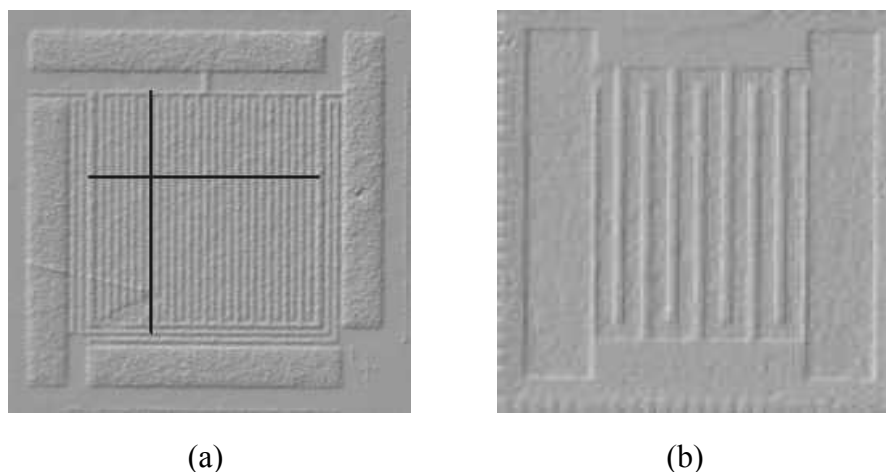


Figura 5.4: Esquemas del Substrato de Alúmina Utilizado para Realizar la Caracterización Funcional de las Películas Delgadas: (a) Frente, Electrodo Interdigitales ($2 \times 2 \text{ mm}^2$) y (b) Cara Posterior, Resistencia Calefactora.

Las películas de $LaFeO_3$ se depositaron por *PLD* a partir del blanco anteriormente caracterizado, con temperaturas de depósito que variaron entre 500 y 700°C. Los depósitos se realizaron en atmósfera de O_2 (4 Pa) manteniendo fija la distancia entre el blanco y el sustrato (4 cm). Luego del depósito, las películas se enfriaron dentro de la cámara lentamente hasta llegar a temperatura ambiente ($\sim 2^\circ C/min$). A continuación se presentan las condiciones de depósito de las películas delgadas de $LaFeO_3$ obtenidas por Ablación Láser (Tabla 5.3).

Tabla 5.3: Parámetros y Condiciones de Depósito de las Películas de $LaFeO_3$ obtenidas por *PLD*.

| <i>Película</i> | <i>T</i> (°C) | <i>t</i> (min) | <i>F</i> (J/cm ²) |
|-----------------|------------------|-------------------|----------------------------------|
| LFO1 | 500 | 30 | 1.37 |
| LFO2 | 700 | 30 | 1.36 |

3.1) *Análisis Estructural y Morfológico de las Películas*

Las películas delgadas fueron caracterizadas por *XRD* y *SEM*. Los espesores de las películas se midieron con un perfilómetro Tencor Alpha-step y variaron entre 120 y 150 nm, espesor que corresponde a un tiempo de depósito de 30 minutos.

3.1.1) *Análisis por Difracción de Rayos X (XRD)*

Se estudió cómo se modificaba la orientación cristalina de las películas depositadas a diferentes temperaturas. Para ello, se depositaron películas sobre sustratos de Si_3N_4/Si en atmósfera de oxígeno (4 Pa) variando la temperatura del sustrato, entre 500 y 700°C, aproximadamente. A pesar de que los depósitos se realizaron a temperaturas elevadas todas las películas resultaron amorfas, independientemente de la temperatura del sustrato durante el proceso de ablación. A partir de este resultado, se decidió realizar un tratamiento térmico a las películas con el fin de estimar la temperatura a la cual dichas películas comenzaban a presentar una estructura cristalina. En la Figura 5.5, se muestran los espectros *XRD* pertenecientes a una muestra depositada a 700°C en 4 Pa de O_2 antes y después de realizar un tratamiento térmico a 700°C durante 4 hs.

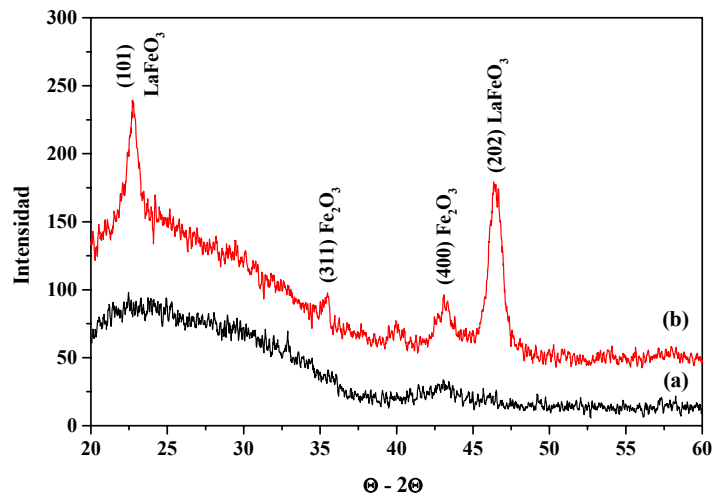


Figura 5.5: Espectros *XRD* de una Película de $LaFeO_3$ Depositada a $700^\circ C$ en 4 Pa de O_2 (a) Antes y (b) Después de Realizar un Tratamiento Térmico a $700^\circ C$ Durante 4 hs.

Se puede observar que, luego de realizar el tratamiento térmico, las películas comenzaron a cristalizar parcialmente. Al igual que en el blanco, las películas presentan reflexiones pertenecientes a la fase ortorrómbica de $LaFeO_3$; sin embargo, en el espectro *XRD* también aparecen reflexiones correspondientes a la fase cúbica de Fe_2O_3 . Posteriormente al depósito de las películas, se realizó un análisis del blanco utilizado y se encontró la presencia de dicha fase de Fe_2O_3 ; lo que indica que esta fase podría formarse como consecuencia de la interacción entre la radiación del láser y el blanco durante el proceso de ablación [15]. Con respecto a la fase ortorrómbica de $LaFeO_3$, las películas presentan una orientación preferencial en la dirección (101). Cabe aclarar que debido a esta orientación preferencial no se pudieron determinar los parámetros de red pertenecientes a esta estructura cristalina. Sin embargo, como las reflexiones que se observan en el espectro *XRD* de las películas se encuentran ubicadas a ángulos mayores, con respecto a las correspondientes al blanco utilizado para el depósito de las películas, se podría decir que los parámetros de red son menores que los del blanco utilizado.

3.1.2) Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y EDX

Se observó la superficie de las películas depositadas a través de un Microscopio Electrónico de Barrido. Todas las películas presentaron una morfología similar

independientemente de la temperatura de depósito utilizada. En la Figura 5.6 se presenta una micrografía de una película de $LaFeO_3$ depositada a $700^\circ C$.

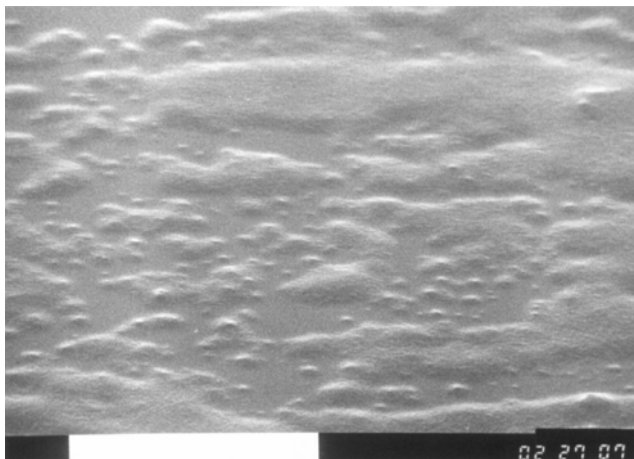


Figura 5.6: Micrografía de una Película de $LaFeO_3$ Depositada en 4 Pa de O_2 a $700^\circ C$ (5000x).

Se observa que el sustrato está perfectamente recubierto por una película uniforme; sin embargo, también se aprecia la presencia de aglomerados de particulados micrométricos esparcidos sobre la superficie. No se pudo determinar la presencia de granos en la microestructura de las películas.

En general, para la utilización de estas películas como material sensible, es importante el tamaño de grano ya que cuanto más pequeños son, mayor es la superficie específica donde pueden ocurrir las reacciones con las moléculas gaseosas; lo que resulta en una mayor señal en el proceso de detección de gas. Sin embargo, la presencia de estas aglomeraciones podría también contribuir en el proceso de detección.

Cabe aclarar que al realizar el tratamiento térmico anteriormente mencionado no se observó ningún cambio significativo en la morfología de las películas. Esto puede estar vinculado a que la temperatura del tratamiento térmico fue similar a la de depósito de las mismas.

4. Caracterización Funcional de los Sensores de $LaFeO_3$

Se realizó la caracterización funcional de los sensores realizados utilizando $LaFeO_3$ como material sensible. Dichos dispositivos fueron obtenidos al depositar la película sensible de

$LaFeO_3$ por PLD sobre sustratos de alúmina conteniendo electrodos interdigitales y una resistencia calefactora de Pt , cada uno en los lados opuestos del sustrato, descritos en la Sección 3.

Como se dijo en la Sección 1, los óxidos de tipo perovskita con estructura ABO_3 , como el $LaFeO_3$, forman un importante grupo de materiales utilizados en muchas aplicaciones diferentes. En particular, los polvos nanocristalinos ABO_3 han sido estudiados como sensores químicos para detectar gases tóxicos y combustibles, tales como CO , NO_x , alcohol, acetona, gasolina y LPG [16-18]. Estos sensores poseen una sensibilidad alta y una buena selectividad.

Se conoce como *vapores nitrosos* (NO_x) a los óxidos de nitrógeno más estables, NO y NO_2 . El NO es un gas incoloro e inodoro a temperatura ambiente, poco soluble en agua y difícilmente licuable; por otro lado, es ligeramente más denso que el aire. El NO_2 es un líquido pardo amarillento a temperatura normal; es muy volátil y el gas tiene una coloración parda rojiza. Por encima de $200^\circ C$, el NO_2 se disocia en NO y oxígeno. El NO_2 es más denso que el aire. El NO es un compuesto poco reactivo de por sí, pero se combina rápidamente con el oxígeno del aire para formar NO_2 , incluso a temperatura ambiente. A temperaturas elevadas actúa como agente oxidante. El NO_2 es un agente oxidante muy fuerte, y actúa como comburente frente a materiales combustibles. El NO_2 a altas temperaturas se descompone en NO y oxígeno.

En particular, en este caso se evaluará la respuesta eléctrica de los sensores de película delgada de $LaFeO_3$ en presencia de NO_x .

En general, para estudiar la sensibilidad de un sensor frente a un determinado gas, se considera la relación $\Delta I/I_o$ donde ΔI es la variación de corriente sobre la película sensible en presencia del gas que se quiere sensar en la atmósfera de base e I_o es la corriente en dicha atmósfera solamente. Para evaluar el comportamiento de un sensor se deben tener en cuenta: la estabilidad en el tiempo de la corriente de base (I_o), el valor de la cantidad $\Delta I/I_o$ y su estabilidad en el tiempo, la selectividad; es decir, la diferencia de la respuesta del sensor frente a la presencia del gas que se desea sensar y el tiempo de respuesta a la variación de la concentración del gas a sensar. Estas mediciones fueron realizadas con un banco de perteneciente a los laboratorios de *Siemens AG*, Munich, Alemania. De esta

forma, se obtuvieron las variaciones de las señales de los sensores en presencia de los gases de prueba al aplicarles una tensión constante.

Para poder realizar una elección de la temperatura de trabajo de los sensores en presencia de los distintos gases se deben realizar mediciones a diferentes temperaturas y con diferentes valores de humedad relativa, de forma tal de lograr obtener buenas señales. Sin embargo, también se debe tener en cuenta que, cuando se estudia el comportamiento de un sensor también es importante definir en qué circunstancias o ambientes se lo pretende utilizar. En este caso, se trabajó con 80% *RH*, ya que este sensor se diseñó para su utilización en ambientes húmedos, como en esta región de nuestro país. De esta forma, los sensores fueron expuestos a NO_x utilizando N_2 como atmósfera base operando a diferentes temperaturas de trabajo y en humedad ambiente. Se realizaron distintas clases de mediciones con el fin de poder establecer el punto del trabajo óptimo del sensor. En primer lugar, se realizó la fase de estabilización del sensor; y luego una evaluación de la respuesta del mismo al gas de prueba.

4.1) Estabilización del Sensor

Esta fase del proceso de caracterización funcional se realiza para observar el comportamiento del sensor al variar la temperatura de operación. De esta forma, para realizar la estabilización, se tomaron mediciones de su respuesta variando la temperatura de la película sensible en presencia de la atmósfera base. En este caso, se escogieron temperaturas de operación de 200, 350 y 600°C, y se trabajó a 80% *RH*. Se debió realizar el proceso de estabilización para cada temperatura previo a su evaluación funcional en presencia del gas de prueba. En cada caso, el proceso de estabilización se realizó durante varias horas de forma tal que el valor de la señal resultara estable.

4.2) Comportamiento de los Sensores Frente al Gas de Prueba

Para evaluar el comportamiento del sensor, se realizaron las mediciones de la respuesta del mismo en presencia de 300 ppm de NO_x utilizando N_2 como atmósfera base operando a diferentes temperaturas de trabajo (200, 350 y 600°C) y en humedad ambiente (80% *RH*). Previo a la introducción del gas de prueba dentro de la cámara de medición, los sensores se encontraban en presencia de la atmósfera base (N_2). En cada medición el gas de prueba fue

introducido en la cámara de medición durante 1 hora y luego fue extraído de la misma mediante la incorporación de N_2 .

En la Figura 5.7, se muestran las curvas de Sensibilidad obtenidas para un sensor de $LaFeO_3$ cuya película sensible fue depositada por Ablación Láser con los parámetros similares a la película LFO2.

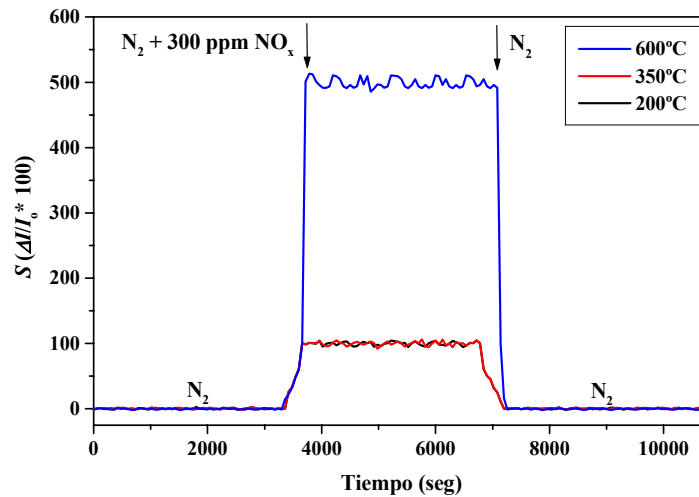


Figura 5.7: Curvas de Sensibilidad de un Sensor de $LaFeO_3$ Frente 300 ppm de NO_x Utilizando N_2 como Atmósfera Base, Operando a 80% RH y con Temperaturas de Trabajo de: 200°C, 350°C y 600°C.

Como se puede observar, la interacción entre el oxígeno quimiadsorbido y el NO_x (gas oxidante) sobre la superficie del material sensible (semiconductor de tipo p), da como resultado un aumento en la conductividad del material. El proceso se puede describir de la siguiente manera: el oxígeno ambiente, quimiadsorbido sobre la superficie del material de tipo p , captura los electrones de la banda de conducción; cuando se agrega un gas oxidante, en este caso NO_x , éste reacciona con las especies superficiales de oxígeno y los electrones retornan nuevamente a la banda de conducción, aumentando la conductancia del semiconductor.

En la Figura 5.7, se observa que la Sensibilidad de las películas al NO_x aumenta al aumentar la temperatura de operación del sensor, alcanzando un valor muy alto a 600°C ($S \sim 500\%$). Cabe destacar que la temperatura de operación óptima en estos ensayos resultó ser 600°C y que dicho valor es cercano a la temperatura de cristalización encontrado para las películas de $LaFeO_3$, mostrado en la Sección 3.1, a partir de la caracterización

estructural. Por consiguiente, puede decirse que un aumento en la cristalinidad de las películas mejora la sensibilidad de las mismas frente al NO_x .

Por otro lado, se puede observar que la respuesta de las películas retorna a los valores iniciales cuando el gas de prueba es eliminado de la cámara de medición y la atmósfera base vuelve a ser la misma que la inicial, lo que indica que se trata de un proceso reversible.

Es importante tener en cuenta cuánto tiempo tarda el sensor en detectar la presencia o ausencia del gas de prueba dentro de la cámara de medición. Para ello, se define como “*Tiempo de Respuesta*” (t_{resp}) al tiempo en el cual el sensor alcanza el 90% del valor máximo de la variación de conductividad; y se conoce como “*Tiempo de Recuperación*” (t_{recup}) al tiempo en que la conductividad decrece hasta llegar a un 10% del valor de la línea de base [15, 19]. A partir del análisis de la información obtenida de los valores de Sensibilidad de los sensores frente al NO_x para diferentes temperatura de trabajo y con 80% RH, se estimaron los t_{resp} y los t_{recup} . En la Tabla 5.4, se presentan los t_{resp} y los t_{recup} de un sensor en presencia de NO_x (300 ppm) diluido en N_2 operando a diferentes temperaturas y 80% RH. Cabe aclarar que, a causa del tiempo entre mediciones, estos valores de t_{resp} y t_{recup} poseen una incerteza de 1 minuto.

Tabla 5.4: Tiempos de Respuesta y Recuperación de un Sensor de $LaFeO_3$ en Presencia de NO_x (300 ppm) en N_2 a Diferentes Temperaturas y 80% RH.

| 200°C | | 350°C | | 600°C | |
|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| t_{resp} | t_{recup} | t_{resp} | t_{recup} | t_{resp} | t_{recup} |
| 5' | 6' | 5 | 6' | 7' | 2' |

En presencia de la mezcla con NO_x , el sensor presenta tiempos de respuesta altos para todo el rango de temperaturas evaluado ($t_{resp} \sim 5-7$ min). Sin embargo, la recuperación del sensor es mucho más rápida cuando la temperatura de operación es mayor. Es decir, aunque el tiempo de respuesta es lento ($t_{resp} \sim 7$ min) cuando la temperatura de operación es 600°C; su recuperación es aceptable ($t_{recup} \sim 2$ min).

Resumiendo:

Los sensores de $LaFeO_3$ resultaron sensibles a la mezcla con 300 ppm de NO_x en N_2 , trabajando con temperaturas de operación entre 200 y 600°C. La sensibilidad más alta se

obtiene cuando la temperatura de operación es cercana a la de cristalización de la película sensible. Todos los sensores evaluados, mostraron tiempos de respuesta altos entre 200 y 600°C. Sin embargo, la recuperación de los sensores a temperaturas altas (600°C) es aceptable (~ 2 min). En todos los casos, estos resultados surgen de trabajar con un valor de humedad ambiente del 80%.

Referencias

- [1] N. Q. Minh; *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993), pp. 563-588.
- [2] A. E. Giannakas, A. K. Ladavos, P. J. Pomonis; *Applied Catalysis B: Environmental* 49 (2004), pp. 147-158.
- [3] J. W. Yoon, M. L. Grilli, E. Di Bartolomeo, R. Polini, E. Traversa; *Sensors & Actuators B* 76 (2001), pp. 483-488.
- [4] S. Zhao, J. K. O. Sin, B. Xu, M. Zhao, Z. Peng, H. Cai; *Sensors & Actuators B* 64 (2000), pp. 83-87.
- [5] C. Xiangfeng, P. Siciliano; *Sensors & Actuators B* 94 (2003), pp. 197-200.
- [6] G. Martinelli, M. C. Carotta, M. Ferroni, Y. Sadaoka, E. Traversa; *Sensors & Actuators B* 55 (1999), pp. 99-110.
- [7] E. Traversa, S. Matsushima, G. Okada, Y. Sadaoka, Y. Sakai, K. Watanabe, *Sensors & Actuators B* 24-25 (1995), pp. 661-664.
- [8] F. S. Galasso; *Structure, Properties and Preparation of Perovskite-Type Compounds*, Pergamon Press, 1969.
- [9] R. Dogra, A. C. Junqueira, R. N. Saxena, A. W. Carbonari, J. M. Filho, M. Moralles, *Phys. Rev. B* 63 (2001), art. 224104.
- [10] N. N. Toan, S. Saukko, V. Lantto, *Physica B* 327 (2003), pp. 279-282.
- [11] S. R. Morrison; *Sensors & Actuators* 2 (1982), pp. 329-341.
- [12] U. Russo, L. Nodari, M. Faticanti, V. Kuncser, G. Filoti; *Solid State Ionics* 176 (2005), pp. 97-102.
- [13] A. Delmastro, D. Mazza, S. Ronchetti, M. Vallino, R. Spinicci, P. Brovotto, M. Salis; *Materials Science and Engineering B* 79 (2001), pp. 140-145.
- [14] X. Li et al, *Hyperfine Interactions* 69 (1991), pp. 851.
- [15] M. F. Vignolo, S. Duhalde, M. Bormioli, G. Quintana, M. Cervera, J. Tocho; *Applied Surface Science* 197-198 (2002), pp. 522-526.

- [16] G. Martinelli, M. C. Carotta, M. Ferroni, Y. Sadaoka, E. Traversa; *Sensors & Actuators B* 55 (1999), pp. 99-110.
- [17] L. Kong, Y. Shen; *Sensors & Actuators B* 30 (1996), pp. 217-221.
- [18] H. Suo, F. Wu, Q. Wang, G. Liu, F. Qiu, B. Xu, M. Zhao; *Sensors & Actuators B* 45 (1997), pp. 245-249.
- [19] B. T. Marquis, J. F. Vetelino; *Sensors & Actuators B* 77 (2001), pp. 100-110.

Capítulo 6: MATERIALES SENSIBLES PARA MICROSENSORES

Actualmente, la investigación en nuevos materiales y técnicas de deposición se ve impulsada por la creciente demanda de técnicas de análisis de la calidad del aire de mayor precisión y menor costo, para monitoreo ambiental, aplicaciones automotrices, aire acondicionado en aviones, naves espaciales y hogares, redes de sensores, ambientes domésticos e industriales, etc.

Los sensores semiconductores de gas parecen ser los candidatos más adecuados para el desarrollo de sensores de gases, debido a su sensibilidad a muchos gases de interés y a la posibilidad de fabricarlos en muchas configuraciones (material masivo, películas delgadas y gruesas, etc.). Los sensores de gas de película delgada, en particular, tienen la ventaja de poseer tiempos de respuesta rápidos y facilidad de miniaturización, por medio de la integración con la tecnología utilizada en los circuitos integrados (*IC*). Esto lleva a consumos de baja potencia, mejor selectividad mediante el uso de arreglos y bajo costo. Por otro lado, las técnicas de micromaquinación han permitido la miniaturización de estos arreglos de sensores, incluyendo los demás componentes asociados. Esto también ha impulsado la investigación de óxidos semiconductores para su incorporación en arreglos de sensores basados en la tecnología del silicio.

En este capítulo se presentan las características generales de dos materiales semiconductores que fueron utilizados como material sensible en dispositivos micromaquinados de silicio: el Óxido de Zinc (*ZnO*) y el Trióxido de Tungsteno (*WO₃*); como así también los parámetros utilizados y los resultados obtenidos en la preparación de blancos y el depósito de películas delgadas de estos materiales por Ablación Láser. Para ello, se realizó un análisis de las características estructurales y morfológicas tanto de los blancos como de las películas delgadas depositadas, utilizando Difracción de Rayos *X* (*XRD*), Microscopía Electrónica de Barrido (*SEM*), Espectroscopía de Rayos *X* Dispersiva en Energías (*EDX*) y Espectroscopía de Absorción de Rayos *X* (*XAFS*).

1. El Óxido de Zinc

El óxido de zinc (ZnO) es un material que posee múltiples aplicaciones. Debido a su alta estabilidad química, baja constante dieléctrica, coeficiente de acople electromecánico alto y su alta transmitancia, el ZnO se utiliza en dispositivos acústicos, ópticos y microelectrónicos, como por ejemplo: dispositivos de ondas acústicas superficiales (SAW) [1], arreglos de transductores ultrasónicos [2], sensores químicos [3-5], electrodos conductores transparentes en celdas solares [6], guías de ondas [7], etc.

Fue uno de los primeros materiales utilizado para el sensado de gases en 1962 [8, 9] y es el óxido más aplicado como material sensible. Es sensible a muchos tipos de gases, y su estabilidad es satisfactoria. La selectividad frente a los distintos gases puede mejorarse mediante el agregado de dopantes y catalizadores.

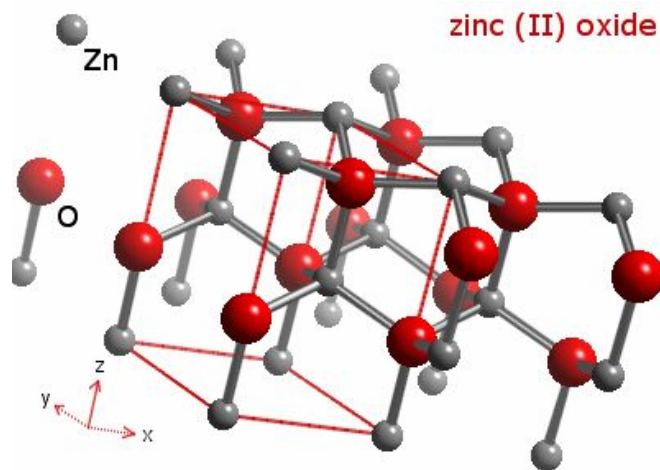


Figura 6.1: Celda de ZnO . Su estructura es tipo wurtzita, con parámetros de celda $a = b = 3.2498 \text{ \AA}$ y $c = 5.2066 \text{ \AA}$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ y $\gamma = 120^\circ$ (PDF N°36-1451).

El óxido de zinc (ZnO) es un material abundante, no-tóxico y de bajo costo. Es un semiconductor ($II-VI$) de tipo n de amplio “band gap”, 3.3 eV, a temperatura ambiente y posee una estructura cristalina hexagonal de tipo wurtzita que consiste en planos de átomos de Zn y O ubicados en forma alternada a lo largo del eje c (Figura 6.1) [10]. Su conductividad eléctrica de tipo n se debe a desviaciones en la estequiometría que dan como resultado vacancias de oxígeno, O^{-2} , y átomos de Zn intersticiales, provocando un nivel donador superficial por debajo de la banda de conducción [11-13].

1.1) Obtención y Caracterización de los Blancos

Como se explicó anteriormente, para obtener películas delgadas por *PLD*, es necesario partir de blancos de los materiales que se quieren depositar. En este trabajo se estudió tanto el *ZnO* puro como el *ZnO* dopado con diferentes concentraciones de cobalto (*Co*). La síntesis de los polvos de *ZnO* fue realizada por el Dr. Diego G. Lamas en el Centro de Investigaciones en Sólidos (*CINSO*) perteneciente al Centro de Investigaciones Científicas y Técnicas de las Fuerzas Armadas (*CITEFA*). Para su obtención, tanto puro como dopado con *Co*, se utilizó el método de gelificación-combustión nitrato-citrato [14, 15]. En este método se disuelven los metales de interés (*Zn* para el caso del blanco de *ZnO* puro, y *Zn* y *Co* para el blanco de $Zn_{1-x}Co_xO$) en ácido nítrico y se agrega ácido cítrico en una proporción de 6 moles por cada mol de metal disuelto. Luego, se agrega hidróxido de amonio para llevar el *pH* lo más cercano posible a 7, sin causar precipitados, y se obtiene una solución. Esta solución se concentra lentamente en una placa calefactora, hasta obtenerse un gel oscuro, el cual finalmente sufre un proceso de combustión debido a la reacción exotérmica entre los iones nitrato (que son muy oxidantes) y el ácido cítrico (reductor, que hace las veces de combustible de la reacción de combustión). En este proceso, se produce la autocombustión del gel liberándose gases en forma muy violenta, lo que permite obtener partículas nanocristalinas. Luego, se realiza una calcinación a 600°C durante 1 hora para eliminar los residuos carbonosos. De esta forma, se obtiene un polvo cristalino de tamaño nanométrico, que luego es compactado mediante un prensado uniaxial (125 MPa) a temperatura ambiente formando una pastilla de 20 mm de diámetro y 4 mm de espesor, aproximadamente. Por último, para completar el proceso de elaboración de los blancos se realiza el sinterizado de las pastillas a 1300°C durante 6 horas.

Con el procedimiento descripto anteriormente, se obtuvieron blancos de *ZnO* puro y dopados con *Co* en diferentes concentraciones (5 y 15 %wt.).

Todos los blancos fueron caracterizados por Difracción de Rayos *X* (*XRD*). En la Figura 6.2 se muestran los espectros *XRD* de un blanco de *ZnO* puro y de los blancos de *ZnO* dopado con *Co* en diferentes concentraciones (5 y 15% wt).

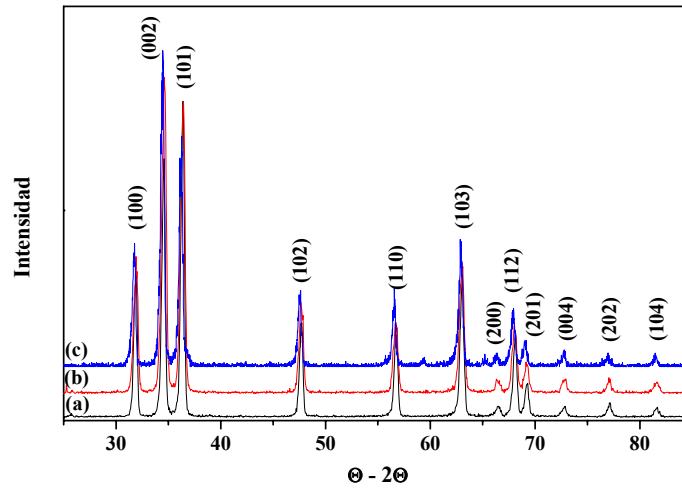


Figura 6.2: Espectros *XRD* de los Blancos Obtenidos por el Método de Gelificación-Combustión Nitrato-Citrato: (a) *ZnO*, (b) *ZnO:Co* (5% wt.) y (c) *ZnO:Co* (15% wt.) [14, 15].

El análisis por Difracción de Rayos *X* indicó que tanto el blanco de *ZnO* puro como los dopados con *Co* podían indexarse con la estructura tipo wurtzita, típica del *ZnO* (*PDF* N°36-1451); es decir, no se observaron diferencias substanciales entre los blancos dopados entre sí, independientemente del porcentaje del dopaje, ni con el blanco de *ZnO* puro, lo que indicaría la incorporación mayoritaria de los dopantes en dicha estructura.

A partir de los espectros *XRD* se estimaron los parámetros de celda de los distintos blancos (Tabla 6.1). Para ello, se utilizó un método de extrapolación que minimiza los errores provenientes del método de Debye-Scherrer (Apéndice 1).

Tabla 6.1: Parámetros de Celda de los Blancos Utilizados Obtenidos a partir de los Espectros *XRD*.

| Blancos | a, b (Å) | c (Å) |
|-------------------------|-------------------|-------------------|
| <i>ZnO</i> | 3.252 ± 0.002 | 5.207 ± 0.003 |
| <i>ZnO:Co</i> (5% wt.) | 3.247 ± 0.003 | 5.196 ± 0.003 |
| <i>ZnO:Co</i> (15% wt.) | 3.259 ± 0.002 | 5.209 ± 0.002 |

Todos los blancos presentan parámetros de celda similares entre sí, y, as su vez, similares a los del *ZnO* masivo ($a = b = 3.24983$ Å, $c = 5.20661$ Å; *PDF* N°36-1451). Debido al hecho de que el porcentaje de los dopantes es pequeño, no se puede asegurar que las ligeras

diferencias obtenidas entre los parámetros se deban a la inclusión de los distintos dopantes en la red del ZnO .

1.2) Depósito de las Películas Delgadas de ZnO

Las películas obtenidas por *PLD* se realizaron a partir de los blancos mencionados en la sección anterior con temperaturas de depósito que variaron entre temperatura ambiente y $650^{\circ}C$. Los depósitos se realizaron en presencia de diferentes atmósferas: en vacío, O_2 o Ar . Las presiones residual de O_2 y Ar variaron entre 0.1 y 40 Pa. Luego de ensayar diferentes distancias entre el blanco y el sustrato se trabajó fijándola entre 3.5 - 4 cm. Las películas se enfriaron dentro de la cámara lentamente ($\sim 2^{\circ}C/min$) hasta llegar a temperatura ambiente.

Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio, zafiro o silicio recubierto con nitruro de silicio, Si_3N_4/Si .

1.2.1) Películas de ZnO Puro

A partir del blanco de ZnO puro, se obtuvieron películas delgadas por Ablación Láser con las condiciones de depósito que se muestran en la Tabla 6.2.

Tabla 6.2: Parámetros y Condiciones de Depósito de las Películas de ZnO Obtenidas por *PLD*.

| <i>Película</i> | <i>Sustrato</i> | T ($^{\circ}C$) | <i>t</i> (min) | <i>F</i> (J/cm^2) | <i>Atmósfera de Depósito</i> | <i>P_{dep}</i> (Pa) |
|-----------------|-----------------|----------------------|-------------------|--------------------------|------------------------------|--------------------------------|
| 1 | Si_3N_4/Si | 200 | 15 | 3.40 | O_2 | 4 |
| 2 | Si_3N_4/Si | 200 | 15 | 3.65 | Vacío | $2 \cdot 10^{-3}$ |
| 3 | Vidrio | 200 | 15 | 3.63 | O_2 | 4 |
| 4 | Si_3N_4/Si | 250 | 30 | 1.82 | Ar | 0.2-0.4 |
| 5 | Si_3N_4/Si | 250 | 15 | 3.06 | Ar | 4 |

1.2.1.1) Análisis Estructural y Morfológico de las Películas

Las películas delgadas fueron caracterizadas por *XRD*, *SEM* y *EDX*. Los espesores de las películas se midieron con un perfilómetro Tencor Alpha-step y variaron entre 100 y 400 nm, dependiendo de la duración del depósito.

1.2.1.1a) Análisis por Difracción de Rayos X (XRD)

En primer lugar, se evaluó la influencia de la atmósfera utilizada en el proceso de ablación sobre la estructura cristalina de las películas depositadas. La Figura 6.3 muestra los espectros de Difracción de Rayos X de películas de *ZnO* depositadas a la misma temperatura, variando la naturaleza de la atmósfera utilizada durante el proceso. Se observa que el *ZnO* cristalizó en todas las películas con la estructura de tipo wurtzita. Las películas depositadas en 4 Pa de O_2 o *Ar* presentaron un crecimiento orientado en la dirección (001), mientras que en los espectros correspondientes a las películas depositadas en vacío se observan reflexiones correspondientes a otros planos cristalinos.

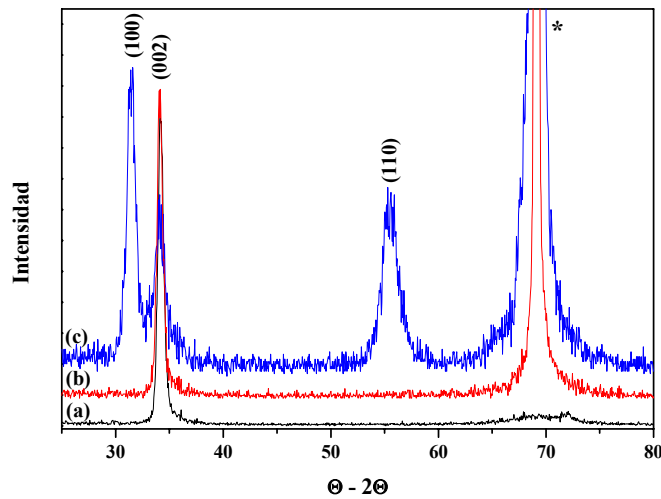


Figura 6.3: Espectros *XRD* de Películas Delgadas de *ZnO* Puras Obtenidas por *PLD* Utilizando Diferentes Atmósferas: (a) 4 Pa O_2 , (b) 4 Pa *Ar* y (c) Vacío. El * indica una reflexión perteneciente al sustrato de *Si* utilizado.

También se analizó la influencia del valor de la presión de la atmósfera utilizada en el crecimiento de las películas delgadas ya que, como se explica más adelante (Capítulo 7 - Sección 2.2), se observó que la resistencia de las películas varía con la presión utilizada durante el depósito. Para ello, se depositaron películas a la misma temperatura pero a diferentes valores de presión de la atmósfera de *Ar*. En la Figura 6.4, se muestran los espectros *XRD* de películas obtenidas a 0.4 y 4 Pa de argón manteniendo el sustrato a 250°C.

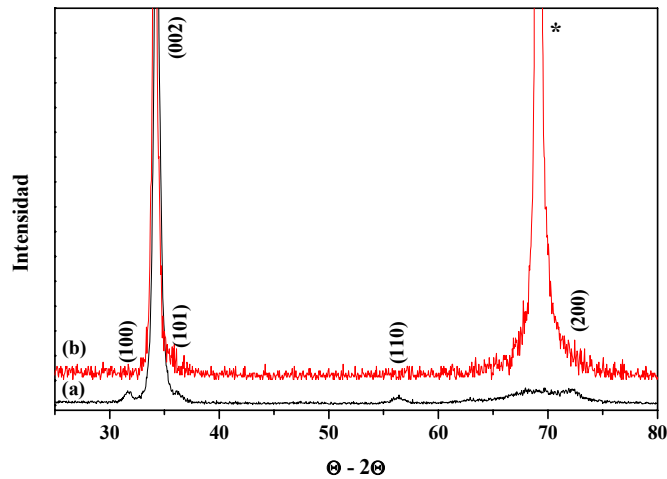


Figura 6.4: Espectros *XRD* de Películas Delgadas de *ZnO* Puras Obtenidas por *PLD* a 250°C en Atmósferas de *Ar* con Diferentes Presiones: (a) 0.4 Pa y (b) 4 Pa. El * indica una reflexión perteneciente al sustrato de *Si* utilizado.

En este caso, el *ZnO*, también, cristalizó con la estructura de tipo wurtzita. Las películas depositadas en 4 Pa de *Ar* presentaron un crecimiento orientado en la dirección (001), mientras que en el espectro correspondientes a la películas depositada en 0.4 Pa se observan reflexiones correspondientes a otros planos cristalinos.

Por otro lado, a partir de estos espectros se calcularon los parámetros de celda en cada uno de estos casos (Tabla 6.3). Para ello, se utilizó la Ley de Bragg ya que para aplicar el método de extrapolación anteriormente mencionado (Apéndice 1) es necesario contar con determinadas reflexiones. Cabe aclarar que en algunas películas no se pudieron determinar los parámetros de celda *a* y *b*, debido a las pocas reflexiones observadas (crecimiento orientado en la dirección (001)).

Tabla 6.3: Parámetros de Celda de las Películas de *ZnO* Puro.

| <i>Película</i> | <i>a, b</i> (Å) | <i>c</i> (Å) |
|-----------------|--------------------|-----------------|
| 1 | - | 5.24 ± 0.02 |
| 2 | 3.32 ± 0.02 | 5.28 ± 0.02 |
| 3 | - | 5.24 ± 0.02 |
| 4 | 3.31 ± 0.02 | 5.26 ± 0.02 |
| 5 | - | 5.23 ± 0.02 |

Todas las películas presentan parámetros de celda a y c mayores que los correspondientes al blanco utilizado. Por otro lado, el parámetro c es mayor en las películas obtenidas en vacío o baja presión de Ar .

De los resultados obtenidos de las películas depositadas en vacío y en baja presión de Ar se puede concluir que, valores de presión menores a 10^{-1} Pa dan como resultados películas policristalinas de mayor parámetro de celda c y que no poseen una orientación cristalina preferencial.

1.2.1.1b) Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y EDX

En la Figura 6.5, se muestra el espectro obtenido por *EDX*. Este análisis de composición química realizado en todas las películas de ZnO obtenidas a distintas temperaturas reveló solamente la presencia de Zn y de Si (substrato); el O no es detectado por esta técnica. Lo que indica la ausencia de contaminación durante el proceso de ablación. Cabe aclarar que los picos correspondientes a Au que se encuentran en este espectro provienen de la metalización realizada sobre las muestras para su posterior análisis por Microscopía Electrónica.

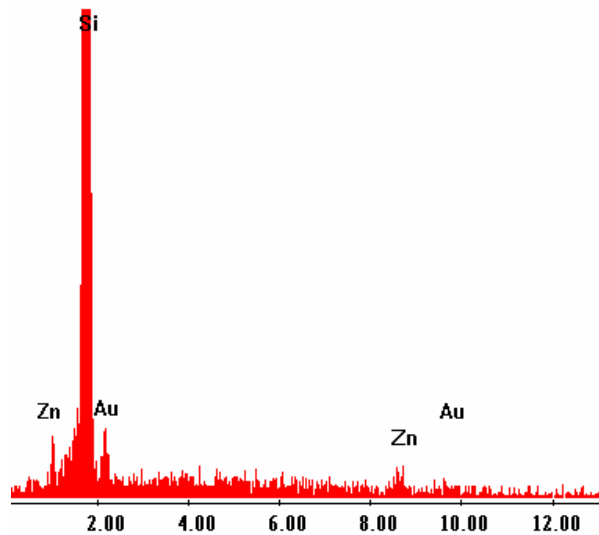


Figura 6.5: Espectro *EDX* de una Película de ZnO .

Al tratar de analizar las películas de ZnO con diferentes microscopios electrónicos de barrido pertenecientes a diferentes centros de investigación de nuestro país, no se pudo observar ninguna morfología particular debido a que las imágenes que se obtuvieron resultaron poco nítidas.

1.2.2) Películas de ZnO dopadas con Co

Con el fin de promover la sensibilidad y selectividad de las películas en presencia de diferentes gases, se depositaron películas delgadas de ZnO dopadas Co en diferentes proporciones. Para ello, se prepararon los blancos de ZnO dopados mencionados anteriormente, con concentraciones de Co del 5 y 15% wt.

En la Tabla 6.4, se resumen las condiciones utilizadas para la obtención de las películas delgadas de ZnO dopadas con Co por Ablación Láser.

Tabla 6.4: Parámetros y Condiciones de Depósito de las Películas de ZnO Dopadas con Co Obtenidas por PLD.

| Película | Blanco (%wt.Co) | Substrato | λ (nm) | T (°C) | t (min) | F (J/cm ²) | Atmósfera de Depósito | P (Pa) |
|----------|-----------------|------------------------------------|----------------|------------------|---------|------------------------|-----------------------|------------------|
| 7 | 5 | Si ₃ N ₄ /Si | 355 | 600 | 20 | 3 | O ₂ | 4-5 |
| 8 | 5 | Si ₃ N ₄ /Si | 355 | 500 | 20 | 3 | O ₂ | 5-6 |
| 9 | 5 | Si ₃ N ₄ /Si | 355 | 400 | 20 | 3 | O ₂ | 4-5 |
| 10 | 5 | Si ₃ N ₄ /Si | 355 | T _{amb} | 20 | 3 | O ₂ | 4-5 |
| 11 | 5 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | T _{amb} | 15 | 3.74 | O ₂ | 4-5 |
| 12 | 5 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 400 | 20 | 3.76 | O ₂ | 4 |
| 13 | 5 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 200 | 20 | 3.89 | O ₂ | 4-6 |
| 14 | 5 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 100 | 17 | 3.76 | O ₂ | 2-6 |
| 15 | 5 | Vidrio | 266 | 200 | 14 | 3.59 | O ₂ | 4-6 |
| 16 | 5 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 300 | 20 | 3.41 | Ar | 6 |
| 17 | 5 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 200 | 15 | 3.37 | Ar | 6 |
| 18 | 5 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 200 | 20 | 3.41 | Vacío | 10 ⁻³ |
| 19 | 5 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 300 | 20 | 3.37 | O ₂ | 4 |
| 20 | 5 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 250 | 20 | 3.11 | Ar | 4 |
| 21 | 5 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 250 | 20 | 1.94 | Ar | 40 |
| 22 | 5 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 250 | 20 | 1.78 | O ₂ | 20 |
| 23 | 5 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 250 | 30 | 1.62 | Ar | 0.2-0.4 |
| 24 | 15 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | T _{amb} | 20 | 3.4 | O ₂ | 4 |
| 25 | 15 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 200 | 20 | 3.5 | O ₂ | 4 |
| 26 | 15 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 100 | 9 | 3.54 | O ₂ | 4 |
| 27 | 15 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 400 | 20 | 3.54 | O ₂ | 4 |
| 28 | 15 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 200 | 20 | 3.43 | Ar | 4 |
| 29 | 15 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 300 | 20 | 3.41 | Ar | 4-6 |
| 30 | 15 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 300 | 20 | 3.21 | O ₂ | 4 |
| 31 | 15 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 400 | 20 | 3.41 | Ar | 4 |
| 32 | 15 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 250 | 11 | 3.11 | Ar | 4 |
| 33 | 15 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 250 | 20 | 3.06 | Ar | 4 |
| 34 | 15 | Si ₃ N ₄ /Si | 266 | 350 | 20 | 3 | Ar | 4 |
| 35 | 15 | Zafiro | 266 | 400 | 20 | 3 | Ar | 4 |
| 36 | 15 | Zafiro | 266 | 500 | 45 | 2.9 | Ar | 4 |

En primer lugar, se analizarán los resultados obtenidos en las películas de *ZnO* dopadas con *Co* en un 5% wt., sobre sustratos de *Si₃N₄/Si* y luego las películas dopadas en un 15% wt. depositadas sobre sustratos de *Si₃N₄/Si* y zafiro (*h00*).

1.2.2.1) *ZnO:Co* (5% wt.): Análisis Estructural y Morfológico de las Películas

Las películas delgadas fueron caracterizadas por *XRD*, *SEM* y *EDX*. Los espesores de las películas se midieron con un perfilómetro Tencor Alpha-step y variaron entre 100 y 400nm, dependiendo del tiempo de duración del depósito.

1.2.2.1a) Análisis por Difracción de Rayos X (*XRD*)

En primer lugar, se evaluó la influencia de la longitud de onda del láser (λ) utilizado para realizar el depósito de las películas mediante *PLD*. Para ello, se depositaron las películas utilizando el láser con longitudes de onda de 266 y 355 nm, variando la temperatura del sustrato (Temperatura Ambiente - 600°C) y manteniendo el valor y la naturaleza de la atmósfera utilizada (4 Pa *O₂*) durante el proceso de ablación. En la Figura 6.6 se comparan los espectros de Difracción de Rayos X correspondientes a los depósitos obtenidos a temperatura ambiente y atmósfera de *O₂* con distintas longitudes de onda.

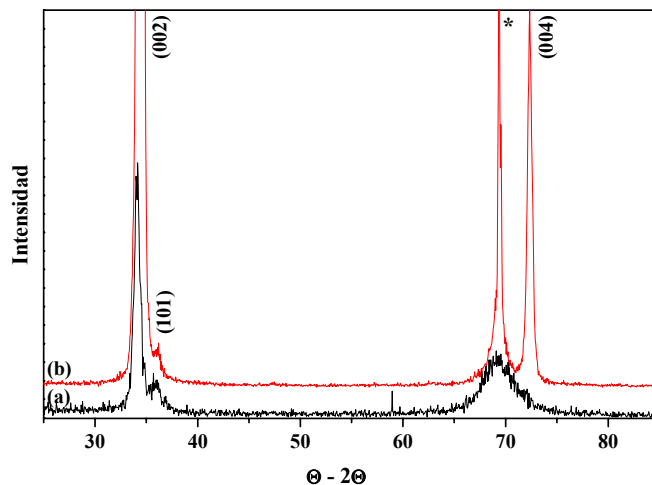


Figura 6.6: Espectros *XRD* de Películas de *ZnO:Co* (5% wt.) Depositadas por *PLD* a Temperatura Ambiente en 4 Pa de *O₂* Utilizando (a) $\lambda = 266$ nm y (b) $\lambda = 355$ nm. El * indica una reflexión perteneciente al sustrato de *Si* utilizado.

Las películas depositadas a temperatura ambiente con ambas longitudes de onda resultaron policristalinas, y presentan una orientación preferencial en la dirección (001). Por otro lado, se depositaron películas delgadas a temperaturas superiores y a la misma presión, variando la longitud de onda del láser. En la Figura 6.7 se muestran los espectros de películas depositadas a 400°C .

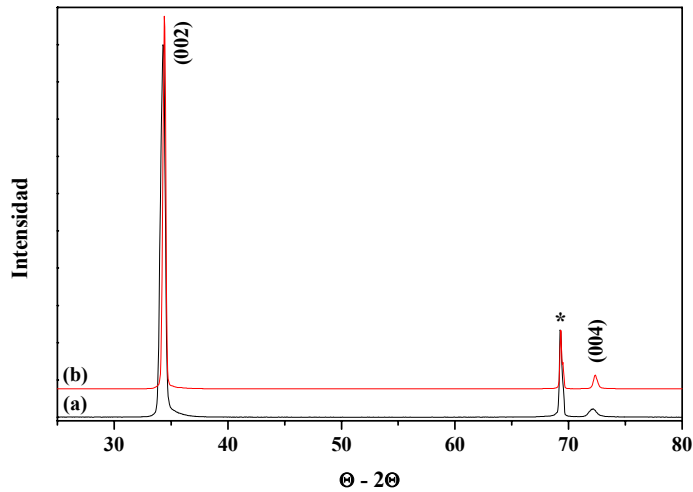


Figura 6.7: Espectros *XRD* de Películas de *ZnO:Co* (5% wt.) Depositadas por *PLD* a 450°C en 4 Pa de O_2 Utilizando (a) $\lambda = 266$ nm y (b) $\lambda = 355$ nm. El * indica una reflexión perteneciente al sustrato de *Si* utilizado.

Las películas depositadas a 400°C con ambas longitudes de onda poseen una estructura cristalina de tipo wurtzita y presentan un crecimiento orientado en la dirección (001). Cabe aclarar que las películas depositadas a temperaturas intermedias entre la temperatura ambiente y 400°C y temperaturas superiores, también presentaron un crecimiento orientado en la dirección (001), independientemente de la longitud de onda del láser utilizada en el proceso de ablación.

Al observar que la estructura cristalina de las películas delgadas era independiente de la longitud de onda del láser utilizada, se resolvió trabajar con la longitud de onda más baja, 266 nm, para minimizar los efectos térmicos sobre el blanco.

Por otro lado, se estudió cómo variaba la estructura cristalina de las películas en función de la temperatura utilizada. Para ello, se compararon las películas delgadas bajo

atmósfera de oxígeno (4 Pa), manteniendo el sustrato a diferentes temperaturas (Figura 6.8).

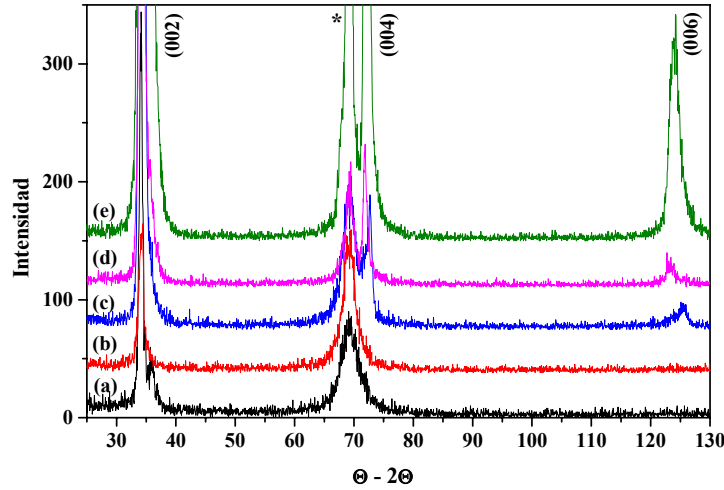


Figura 6.8: Espectros *XRD* de Películas de $ZnO:Co$ (5% wt.) Depositadas en 4 Pa de O_2 Utilizando Diferentes Temperaturas: (a) T_{amb} , (b) $100^\circ C$, (c) $200^\circ C$, (d) $300^\circ C$ y (e) $400^\circ C$. El * indica una reflexión perteneciente al sustrato de *Si* utilizado.

Las películas depositadas en atmósfera de oxígeno resultaron policristalinas, independientemente de la temperatura del sustrato durante el proceso de ablación. Las películas depositadas a temperaturas superiores a la temperatura ambiente presentan un crecimiento orientado en la dirección $(00l)$, mientras que las depositadas a temperatura ambiente presentan otras reflexiones aunque de muy baja intensidad. En este caso, las intensidades de los espectros no fueron normalizadas para poder apreciar que a medida que aumenta la temperatura del depósito aumenta el grado de cristalinidad de las películas; esto resulta evidente al observar el crecimiento de la reflexión (004) y la aparición de la (006) .

A partir de los espectros de Difracción de Rayos *X* se calcularon los parámetros de celda por medio del mismo ajuste utilizado para las películas de ZnO puras (Apéndice 1), o utilizando la Ley de Bragg. Como el crecimiento es fuertemente orientado en la dirección $(00l)$ puede estimarse un único parámetro de celda (c).

Tabla 6.5: Parámetros de Celda de Películas de $ZnO:Co$ (5% wt.) Depositadas por PLD a Distintas Temperaturas en Atmósfera de O_2 .

| Temperaturas de Depósito | c (Å) |
|--------------------------|-------------------|
| T_{amb} | 5.27 ± 0.02 |
| 100 °C | 5.24 ± 0.02 |
| 200°C | 5.216 ± 0.003 |
| 300°C | 5.258 ± 0.003 |
| 400°C | 5.242 ± 0.003 |

Se puede observar que, excepto la película depositada a 220°C, todas las demás películas poseen parámetros de celda superiores a los del blanco utilizado, $c = (5.196 \pm 0.003) \text{ \AA}$, y al del material masivo ($c = 5.20661 \text{ \AA}$; PDF N° 36-1451). A partir de este resultado, se decidió trabajar con las películas depositadas alrededor de este valor de temperaturas (220°C) debido a que poseen un parámetro de red cristalina c más cercano tanto al del material masivo como al del blanco utilizado.

Con los resultados obtenidos en el crecimiento de las películas en atmósfera de oxígeno se decidió comprobar si el tipo de atmósfera modifica el crecimiento cristalino de las películas. De esta forma, se estudió como varía la orientación cristalina de las películas al depositarlas en diferentes atmósferas manteniendo la temperatura del sustrato alrededor de 200°C. En la Figura 6.9 se muestran los espectros XRD de las películas de $ZnO:Co$ (5% wt.) obtenidas utilizando diferentes atmósferas durante el proceso de ablación.

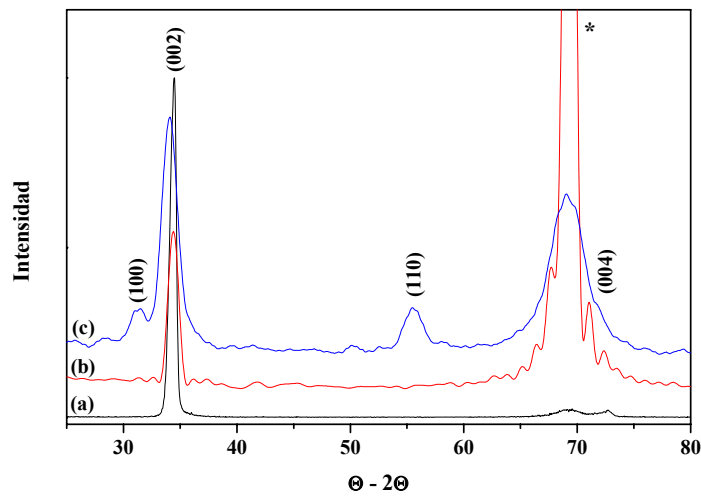


Figura 6.9: Espectros de XRD de Películas de $ZnO:Co$ (5% wt.) Obtenidas por PLD Utilizando Diferentes Atmósferas: (a) 4 Pa O_2 , (b) 4 Pa Ar y (c) Vacío. El * indica una reflexión perteneciente al sustrato de Si utilizado.

Todas las películas obtenidas resultaron policristalinas y cristalizaron en estructura wurtzita. Las películas depositadas a presiones parciales de O_2 o Ar presentan un crecimiento orientado en la dirección $(00l)$, mientras que en el caso de las películas depositadas en vacío el crecimiento no se encuentra orientado en ninguna dirección preferencial.

A partir de los espectros XRD se calcularon los parámetros de celda con los mismos procedimientos que se utilizaron en los blancos y en películas de ZnO puras (Tabla 6.6).

Tabla 6.6: Parámetros de Celda de Películas de $ZnO:Co$ (5% wt.) Depositadas por PLD a $200^\circ C$ Utilizando Diferentes Atmósferas.

| Atmósfera de Depósito | c (Å) |
|-----------------------|-------------------|
| 6 Pa O_2 | 5.216 ± 0.003 |
| 6 Pa Ar | 5.23 ± 0.02 |
| 10^{-3} | 5.24 ± 0.02 |

Las películas depositadas tanto en atmósfera de oxígeno como en argón presentan un parámetro c similar entre ellas y algo superior al del material masivo, mientras que cuando el depósito se realiza en vacío, dicho parámetro aumenta. Es posible que esto sea una consecuencia de la generación de vacancias aniónicas en el film.

1.2.2.1b) Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y EDX

El análisis de composición química por EDX , realizado en las películas de ZnO dopadas obtenidas a distintas temperaturas y naturaleza de atmósfera y valores de presión, reveló solamente la presencia de Zn , Co y de Si (substrato); el O no es detectado por esta técnica. En la Figura 6.10, se muestra uno de los espectros EDX obtenidos; en este caso, las mediciones dieron como resultado la presencia de 4.6% wt. Co y 95.4% wt. Zn . Cabe aclarar que, como ocurre en el caso de las películas de ZnO puro, los picos correspondientes a Au que se encuentran en este espectro provienen de la metalización realizada sobre las muestras para su posterior análisis por Microscopía Electrónica.

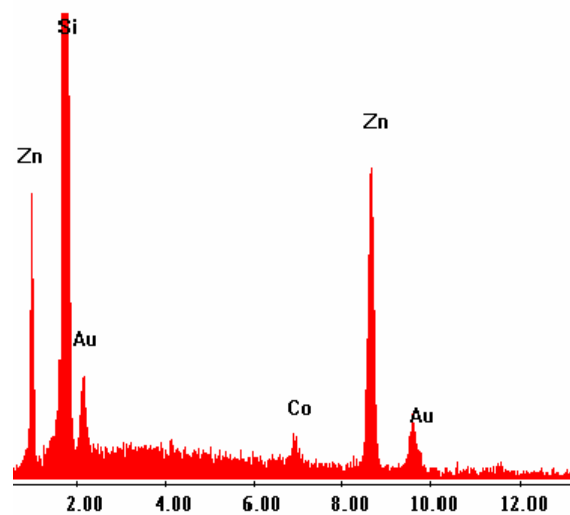


Figura 6.10: Espectro *EDX* de una Película de *ZnO:Co* (5% wt.).

Con respecto al análisis por Microscopía Electrónica de Barrido, fue muy difícil lograr obtener imágenes por esta técnica ya que resultaban poco nítidas. Sin embargo, en la Figura 6.11, se muestra una micrografía de una película de *ZnO:Co* (5% wt.) depositada en 0.2-0.4 Pa de *Ar* a 250°C.

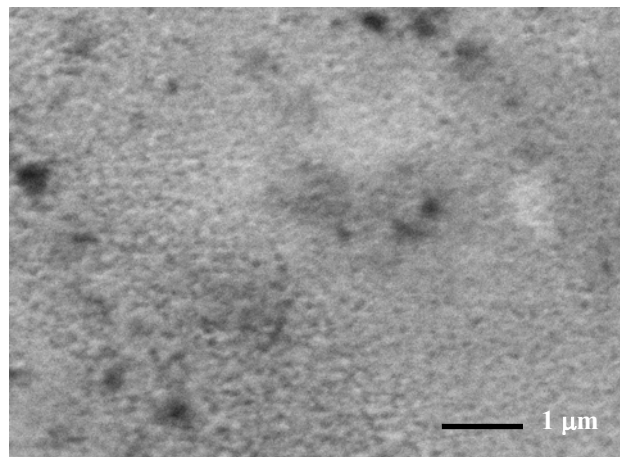


Figura 6.11: Micrografía de una Película de *ZnO:Co* (5% wt.) Depositada en 0.2-0.4 Pa de *Ar* a 250°C (14800x).

Aunque en la micrografía se observa la presencia de cierta microestructura en la película, no se puede determinar con certeza el tamaño de los granos presentes. Sin embargo, se podría decir que los granos son de tamaño nanométrico. Esto es muy importante para la utilización de estas películas como material sensible en un sensor de gas, ya que cuanto más pequeños son los granos, mayor es la superficie específica donde pueden ocurrir

reacciones con las moléculas gaseosas, lo que resulta en una mayor señal en el proceso de detección de gas.

1.2.2.2) ZnO:Co (15% wt.): Análisis Estructural y Morfológico de las Películas

En forma similar, se analizaron las películas obtenidas a partir del blanco con el mayor porcentaje de dopaje (15% wt.). Estas películas delgadas también fueron caracterizadas por XRD, SEM, EDX y XAS. Los espesores de las películas se midieron con un perfilómetro Tencor Alpha-step y, al igual que en los casos de ZnO puro y dopado con 5% wt. de Co, variaron entre 100 y 400nm, dependiendo de la duración del depósito.

1.2.2.2a) Análisis por Difracción de Rayos X (XRD)

Se comenzó estudiando cómo se modifica la orientación cristalina de las películas depositadas bajo diferentes tipos de atmósferas. Para ello, se depositaron películas tanto en atmósfera de oxígeno como de argón variando la temperatura del sustrato, entre temperatura ambiente y 400°C, aproximadamente.

En primer lugar, se analizarán las películas depositadas en atmósfera de oxígeno manteniendo el sustrato de Si_3N_4/Si a diferentes temperaturas. En la Figura 6.12, se muestran los espectros de Difracción de Rayos X correspondientes a las películas dopadas con 15% wt. de Co depositadas en 4 Pa de O_2 a diferentes temperaturas.

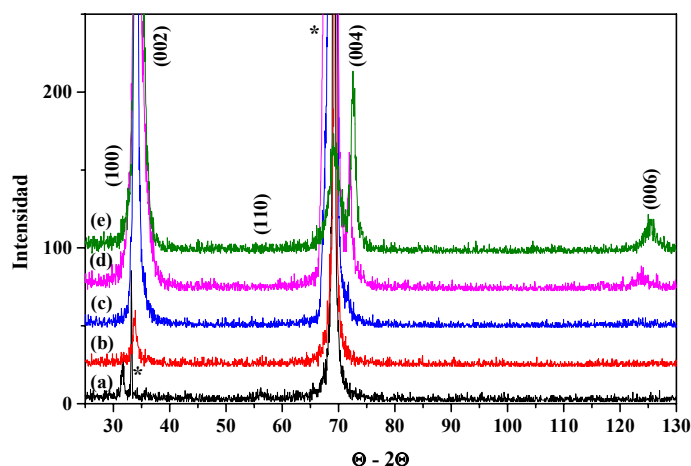


Figura 6.12: Espectros XRD de Películas de ZnO:Co (15% wt.) Obtenidas por PLD a Distintas Temperaturas en Atmósfera de Oxígeno: (a) T_{amb} , (b) 100°C, (c) 200°C, (d) 300°C y (e) 400°C. El * indica una reflexión perteneciente al sustrato de Si utilizado.

Es decir, todas las películas dopadas con *Co* (15% wt.) depositadas a diferentes temperaturas en atmósfera de oxígeno también cristalizaron en estructura wurtzita. Las películas depositadas a temperaturas superiores a la temperatura ambiente presentan un crecimiento orientado en la dirección (001), mientras que las depositadas a temperatura ambiente presentan reflexiones correspondientes a otros planos cristalinos. En este caso, al igual que en el caso de las películas de *ZnO:Co* (5% at.) depositadas en atmósfera de *O*₂ a diferentes temperaturas, las intensidades de los espectros no fueron normalizadas para poder apreciar que a medida que aumenta la temperatura del depósito aumenta el grado de cristalinidad de las películas; esto resulta evidente al observar el crecimiento de la reflexión (004) y la aparición de la (006). En la Tabla 6.7, se presentan los parámetros de celda de las películas obtenidas con los mismos procedimiento utilizados anteriormente.

Tabla 6.7: Parámetros de Celda de Películas *ZnO:Co* (15 % wt.) Depositadas por *PLD* a Distintas Temperaturas en Atmósfera de *O*₂ (4 Pa).

| Temperaturas de deposición | <i>a, b</i> (Å) | <i>c</i> (Å) |
|----------------------------|--------------------|-----------------|
| <i>T</i> _{amb} | 3.26 ± 0.02 | - |
| 100°C | - | 5.31 ± 0.02 |
| 200°C | - | 5.28 ± 0.02 |
| 300°C | - | 5.236 ± 0.003 |
| 400°C | - | 5.206 ± 0.003 |

Aparentemente, en las películas depositadas en atmósfera de oxígeno (4 Pa), el parámetro de celda *c* disminuye al aumentar la temperatura del depósito acercándose al valor del parámetro del blanco utilizado y al del material masivo.

Por otro lado, también se depositaron películas en atmósfera de argón bajo las mismas condiciones. En la Figura 6.13 se muestran los espectros de Difracción de Rayos *X* correspondientes a las películas dopadas con 15% wt. de *Co* depositadas sobre substratos de *Si*₃*N*₄/*Si* en atmósfera de argón (4 Pa) a diferentes temperaturas.

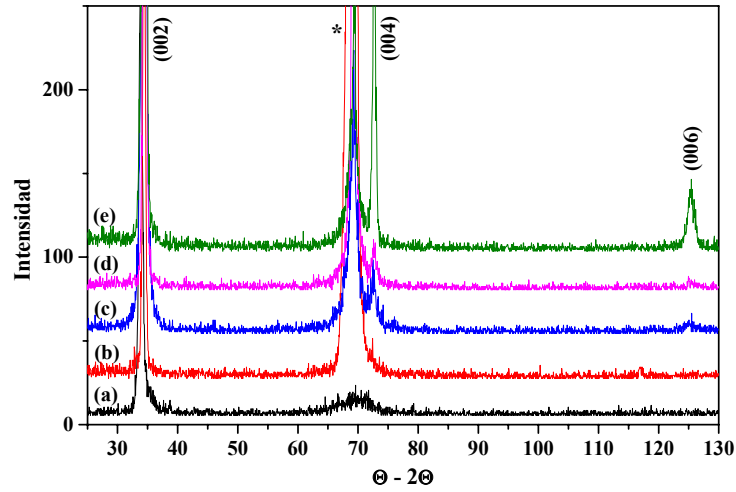


Figura 6.13: Espectros *XRD* de Películas de *ZnO:Co* (15% wt.) Obtenidas por *PLD* a Distintas Temperaturas en Atmósfera de *Ar* (4 Pa): (a) 200°C, (b) 250°C, (c) 300°C, (d) 350°C y (e) 400°C. El * indica una reflexión perteneciente al sustrato de *Si* utilizado.

Al igual que en el caso de las películas depositadas en atmósfera de oxígeno, las películas dopadas con *Co* (15% wt.) depositadas a temperaturas superiores a 200°C también cristalizaron en la estructura de tipo wurtzita, y mostraron un crecimiento orientado en la dirección (00*l*). Se observa que el grado de cristalinidad aumenta con la temperatura, al igual que en las películas depositadas en atmósfera de oxígeno.

A partir del análisis de los espectros de Difracción de Rayos *X*, se estimaron los parámetros de celda (Tabla 6.8).

Tabla 6.8: Parámetros de Celda de Películas *ZnO:Co* (15 % wt.) Depositadas por *PLD* a Distintas Temperaturas en Atmósfera de *Ar* (4 Pa).

| Temperaturas de Depósito | <i>c</i> (Å) |
|--------------------------|---------------|
| 200°C | 5.29 ± 0.02 |
| 250°C | 5.22 ± 0.02 |
| 300°C | 5.217 ± 0.003 |
| 350°C | 5.202 ± 0.003 |
| 400°C | 5.209 ± 0.003 |

Las películas depositadas en atmósfera de argón (4 Pa) a menor temperatura presentan un parámetro de celda *c* mayor. Cuando la temperatura del sustrato durante el proceso de ablación es mayor ($T > 300^\circ\text{C}$), las películas depositadas poseen un parámetro *c* más

cercano al del blanco utilizado, $c = (5.209 \pm 0.002) \text{ \AA}$, y al valor correspondiente al material masivo ($c = 5.20661 \text{ \AA}$; PDF N°36-1451).

Asimismo, se estudió como se modifica la estructura cristalina al variar la atmósfera de depósito durante el proceso de ablación para un mismo valor de temperatura del sustrato. Para ello, se compararon los espectros de Difracción de Rayos X de películas depositadas en atmósferas de 4 Pa de argón y de oxígeno manteniendo el sustrato a la misma temperatura durante el proceso de ablación. En la Figura 6.14 se muestran los espectros *XRD* de las películas obtenidas a 400°C. Cabe aclarar que si se comparan los espectros correspondientes a las películas depositadas en las mismas condiciones que las anteriores, pero a otro valor de temperatura, se obtienen los mismos resultados.

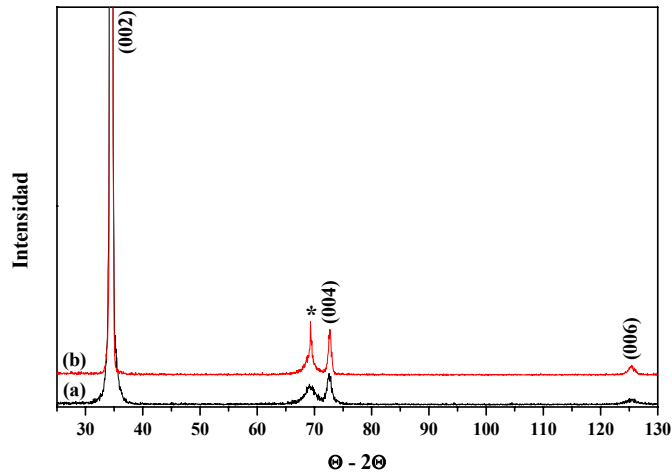


Figura 6.14: Espectros *XRD* de Películas de *ZnO:Co* (15% wt.) Depositadas a 400°C en Diferentes Atmósferas (a) 4 Pa de O_2 y (b) 4 Pa de *Ar*.

El * indica una reflexión perteneciente al sustrato de *Si* utilizado.

Nuevamente, las películas presentan una estructura cristalina del tipo wurzita con una orientación preferencial en la dirección (001). Ambas películas poseen un alto grado de cristalinidad que se evidencia en la intensidad de las reflexiones obtenidas en los espectros. Respecto de los parámetros de celda, las películas depositadas tanto en atmósferas de argón como de oxígeno presentan valores de c que disminuyen a medida que aumenta la temperatura del sustrato durante el proceso de ablación, acercándose al valor correspondiente al material masivo y al del blanco utilizado.

Por otro lado, se estudió la influencia del sustrato utilizado en el crecimiento cristalino de las películas. Para ello, se depositaron películas de ZnO dopadas con Co sobre sustratos de Si_3N_4/Si y sobre sustratos de zafiro con orientación (100) . En la Figura 6.15 se muestran los espectros de Difracción de Rayos X de películas obtenidas en atmósfera de argón (4 Pa) a $400^\circ C$ sobre los dos sustratos mencionados.

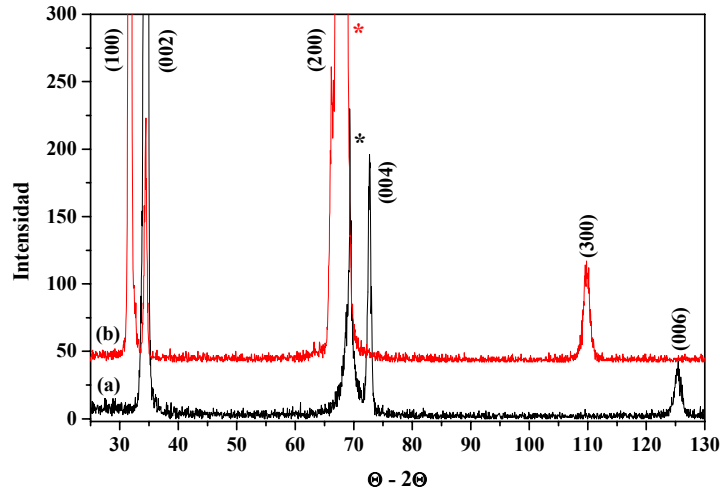


Figura 6.15: Espectros XRD de Películas de $ZnO:Co$ (15% wt.) Depositadas a $400^\circ C$ en 4 Pa de Ar sobre Diferentes Sustratos: (a) Si_3N_4/Si y (b) Zafiro (100) . En cada caso, el * indica una reflexión perteneciente al sustrato utilizado.

En ambos casos las películas cristalizaron con la estructura de tipo wurtzita, característica del ZnO . Sin embargo, las películas depositadas sobre los sustratos de zafiro, presentaron diferente orientación preferencial que las depositadas sobre los sustratos de Si_3N_4/Si . Las películas depositadas sobre Si_3N_4/Si presentan un crecimiento orientado en la dirección $(00l)$, mientras que las películas depositadas sobre sustratos de zafiro (100) presentan un crecimiento fuertemente orientado en la dirección (100) . Es decir, la orientación preferencial de las películas depende del sustrato utilizado. El ZnO posee parámetros de celda $a = b = 3.2498 \text{ \AA}$, y $c = 5.2066 \text{ \AA}$ (PDF N°36-1451), y el sustrato de zafiro utilizado (Al_2O_3 , Corundum con orientación $(h00)$) posee $a = b = 4.7588 \text{ \AA}$ y $c = 12.992 \text{ \AA}$ (PDF N°42-1468). Considerando las reflexiones $(h00)$ obtenidas del ZnO y sus parámetros de celda con respecto a los del sustrato de zafiro, se puede pensar (considerando al film "fully compressed" en los ejes b y c) que sobre los plano $(h00)$ del zafiro, se ubicarían 4 celdas de ZnO de orientación $(h00)$ en la forma que indica la Figura 6.16.

Con lo cual, el parámetro de celda c del ZnO se reduciría de 5.2066 \AA a 4.7588 \AA aproximadamente. Esto no ocurre en la película depositada sobre el sustrato de Si_3N_4/Si , donde existe un crecimiento orientado en la dirección $(00l)$. La presencia de la reflexión (002) en el espectro de la película depositada sobre zafiro revela la presencia de cristales con orientación $(00l)$, además de la mayoritaria $(h00)$.

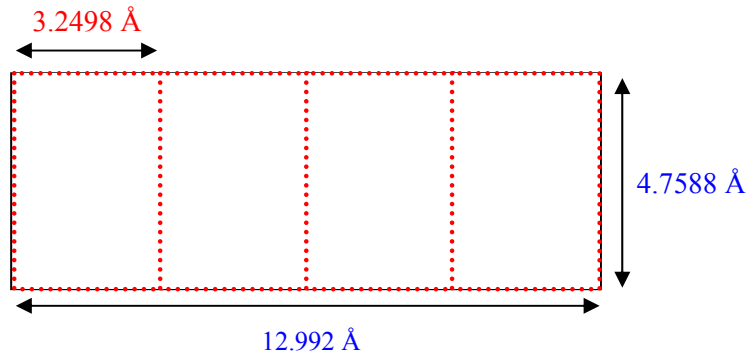


Figura 6.16: Esquema de la Posible Ubicación de las Celdas del ZnO sobre el Sustrato de Zafiro Utilizado.

A partir de los espectros de Difracción de Rayos X , se estimaron los parámetros de celda por medio del mismo ajuste utilizado para los blancos de ZnO (Apéndice 1) (Tabla 6.9).

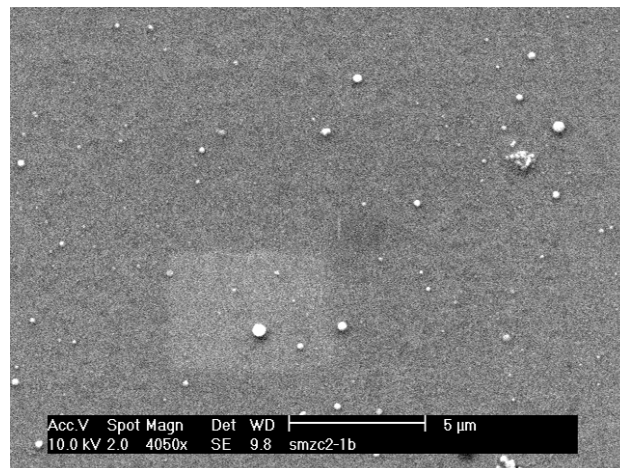
Tabla 6.9: Parámetros de Celda de Películas $ZnO:Co$ (15 % wt.) Depositadas por PLD a $400^\circ C$ y 4 Pa Ar sobre Diferentes Sustratos.

| Substrato | Parámetro de Celda (\AA) |
|------------------|-------------------------------------|
| Si_3N_4/Si | $c = 5.211 \pm 0.003$ |
| Zafiro ($h00$) | $a = 3.269 \pm 0.003$ |

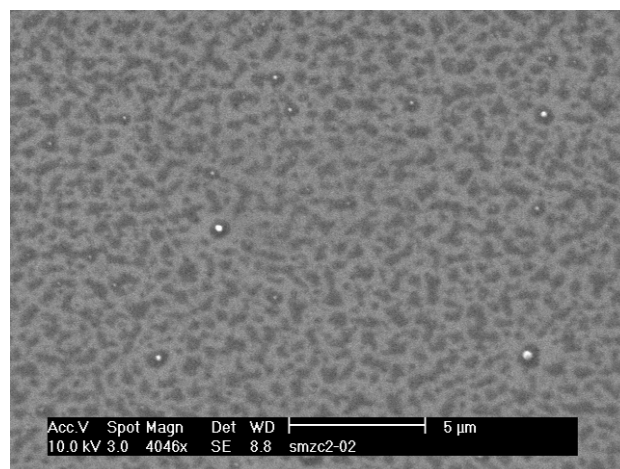
Tanto la película depositada sobre el sustrato de Si_3N_4/Si como la depositada sobre zafiro, presentan parámetros de celda c y a similares a los parámetros del ZnO masivo. Cabe aclarar que debido a la orientación preferencial de la película depositada sobre zafiro, no se puede determinar el parámetro de celda c correspondiente.

1.2.2.2b) Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y EDX

Las películas fueron analizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido. En la Figura 6.17 se muestran las micrografías de películas depositadas en atmósfera de Ar (4 Pa) a diferentes temperaturas.



(a)



(b)

Figura 6.17: Micrografías de Películas de $ZnO:Co$ (15% wt.) Depositadas en Atmósfera de Argón a Diferentes Temperaturas: (a) 250°C y (b) 350°C (4050x).

La película depositada a mayor temperatura (350°C) presenta una estructura granular muy evidente que no presenta la película obtenida a 250°C. Sin embargo, las micrografías revelan la presencia de microestructura en esta última. Es decir, el análisis por SEM mostró que las películas presentan una baja rugosidad, y no se observan bordes de grano

en escalas micrométricas. Los Análisis realizados por *EDX* confirmaron que las películas retienen la estequiometría de los blancos en forma homogénea sobre su superficie.

1.2.3) Comparación de Películas de ZnO Puras y Dopadas con Co

En general, todas las películas delgadas poseen una estructura cristalina de tipo wurtzita. Las películas depositadas en vacío o en baja presión (10^{-1} Pa) dan como resultados películas policristalinas que no poseen una orientación cristalina preferencial; mientras que las películas depositadas en 4 a de O_2 u Ar presentan un crecimiento orientado en la dirección ($00l$). Por otro lado, la estructura cristalina de las películas delgadas es independiente de la longitud de onda del láser utilizada durante el proceso de ablación.

Los parámetros de red de las películas obtenidas con los blancos puros y dopados no son muy diferentes entre sí y se van acercando a los valores correspondientes a los blancos utilizados y a los del *ZnO* masivo ($a = b = 3.2498$ Å y $c = 5.2066$ Å) a medida que disminuye la temperatura de los substratos en el proceso de ablación, alcanzándose un valor similar para temperaturas alrededor de 250°C .

Como se ha mostrado, en todos los espectros de Difracción de Rayos *X* obtenidos no se observaron diferencias substanciales entre las películas dopadas y las puras, lo que, teniendo en cuenta la similitud de los radios iónicos del Zn^{2+} (~ 0.74 Å) y del Co^{2+} (~ 0.72 Å), podría indicar la incorporación de los dopantes en la estructura del *ZnO*. Se realizaron simulaciones de espectros de Difracción de Rayos *X* en las cuales se colocaron los átomos de *Co* en las posiciones de los átomos de *Zn* en la red cristalina del *ZnO*. En los espectros simulados se observó la presencia de las reflexiones pertenecientes solo al *ZnO*, lo que sugiere que solo esta fase se encuentra presente o que, de existir otra, ésta se encontraría por debajo del límite de resolución de esta técnica ($\approx 1\%$ en volumen). Por otro lado, se analizaron muestras de *ZnO* dopado con *Co* en un 15% wt. mediante la técnica de Espectroscopía de Absorción de Rayos *X* (*XAS*). En primer lugar, se compararon las señales de *XANES* de las películas delgadas de *ZnO:Co* (15% wt.) con muestras *Co* metálico y *CoO* para verificar el estado de oxidación (valencia) del *Co* en el *ZnO* (Figura 6.18). La coincidencia de la posición del borde de absorción del espectro de la película delgada con el correspondiente al del *CoO* sugiere que en la película, el *Co* se encuentra con valencia 2^+ .

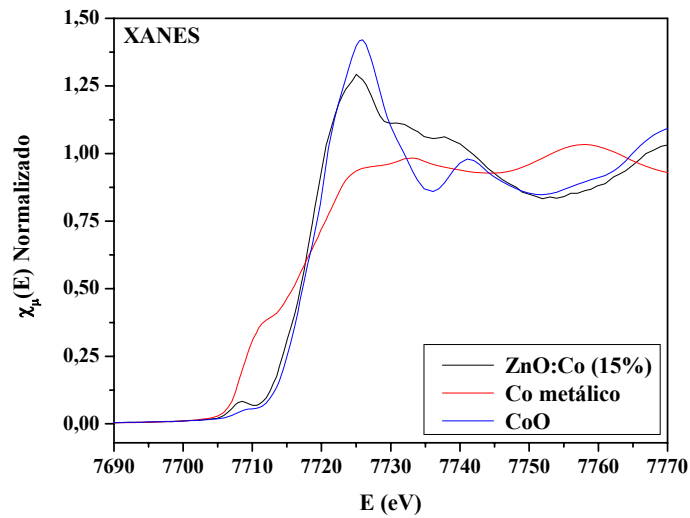


Figura 6.18: Espectros *XANES* Obtenidos de una Película de *ZnO:Co* (15% wt.), de *Co* Metálico y de *CoO*.

Luego, mediante *EXAFS* se analizó el entorno de los átomos de *Co*. De esta forma, se compararon las señales de una película de *ZnO:Co* con las correspondientes a *Co* metálico, *CoO*, *CoO₃* y *Zn(Co)O*. Para realizar dicha comparación se obtuvieron las señales de la películas delgada, de *Co* metálico, de *CoO* y de *CoO₃*, mientras que la de *Zn(Co)O* debió ser simulada con el programa *FEFF 7*. La diferencia en la amplitud de la señal, especialmente para valores de *k* altos que se observa entre la señal simulada y la medida se debe a que en la simulación no se tuvieron en cuenta algunos parámetros como desordenes químicos y/o estructurales que atenúan la señal real. En la Figura 6.19 se muestra la comparación de las señales de una película delgada de *ZnO:Co* (15% wt.) con la señal simulada de *Zn(Co)O* ya que entre ellas se observa la mejor concordancia.

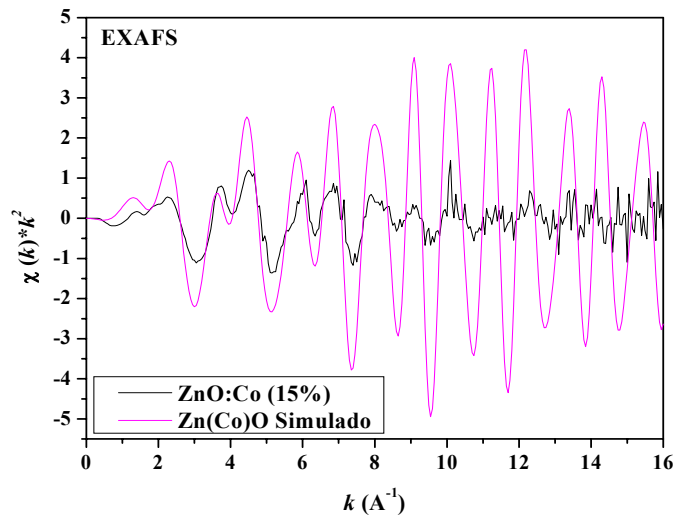


Figura 6.19: Comparación Entre la Señal *EXAFS* Obtenida de una Película de *ZnO:Co* (15% wt.) y la Simulada de *Zn(Co)O*.

Es decir, las mediciones con *XANES* y *EXAFS* verificaron lo sugerido por las simulaciones realizadas: el *Co* se encuentra en estado de oxidación 2^+ y su entorno es como el del *Zn* en el *ZnO*; es decir que, efectivamente los átomos de *Co* están reemplazando a los átomos de *Zn*.

Las imágenes obtenidas de las películas dopadas con *Co* con 5 y 15% wt. mostraron que, a pesar que las películas depositadas a mayor temperatura (350°C) muestran una estructura granular, carecen de la microestructura que se encuentra presente en las películas depositadas a 250°C .

2. El Trióxido de Tungsteno

El trióxido de tungsteno (WO_3) posee propiedades físicas interesantes para una gran variedad de aplicaciones en películas delgadas y gruesas. Este material ha sido muy utilizado debido a que posee propiedades tanto electroópticas, como electrocrómicas, ferroeléctricas y semiconductoras [16-18]. Inicialmente, se estudió el WO_3 para dispositivos transparentes electrocrómicos y catalizadores para reacciones tanto de oxidación como de reducción [19, 20]. Por otro lado, como otros óxidos de metal, las propiedades físicas del WO_3 , como por ejemplo: la conductividad eléctrica, dependen de la atmósfera que lo rodea debido a la adsorción física, química y a reacciones catalíticas entre las especies gaseosas y la superficie del material [21].

El WO_3 es un compuesto que, a pesar de poseer una estequiometría simple, posee deformaciones estructurales y transiciones de fase bastante complejas. Todas las formas cristalinas del WO_3 se pueden describir como deformaciones de la estructura cúbica del tipo ReO_3 , que consiste en una red tridimensional de octaedros que comparten aristas. Cada octaedro contiene un ión W en el centro (Fig. 6.20 y 6.21).

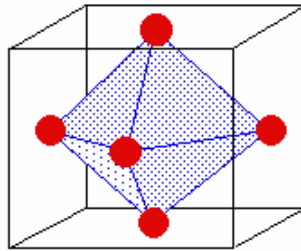


Figura 6.20: Esquema de un Octaedro de WO_3 .

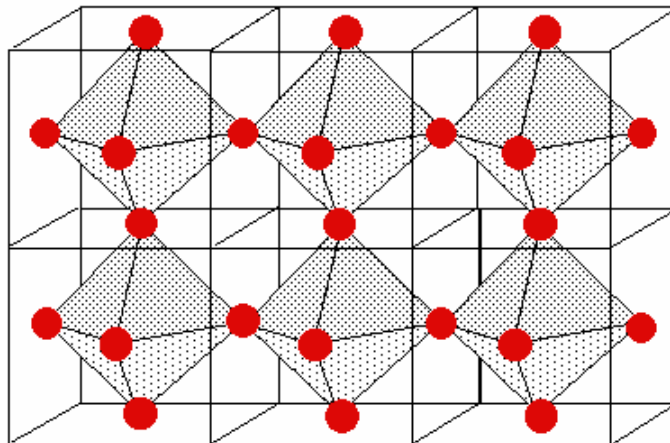


Figura 6.21: Esquema de una Red Tridimensional de Octaedros de WO_3 .

El WO_3 experimenta, por lo menos, cuatro transiciones de fase, cada una de las cuales resulta de un cambio en la inclinación de los octaedros y/o en corrimientos del átomo de tungsteno del centro de su octaedro. De esta forma, la estructura del WO_3 sufre una serie de transiciones de fase debido a procesos de calentamiento: monoclinica ($\varepsilon-WO_3$) a temperaturas menores que -40°C \rightarrow triclinica ($\delta-WO_3$) entre -40 y 17°C \rightarrow monoclinica ($\gamma-WO_3$) entre 17 y 320°C \rightarrow ortorrómbica ($\beta-WO_3$) entre 320 y 720°C \rightarrow tetragonal ($\alpha-WO_3$) por encima de 720°C [22, 23]. Los cambios en la inclinación del sistema de octaedros acompañan las transiciones de fase de δ a γ , de γ a β , y de β a α , mientras que los cambios

bruscos en el dirección de los desplazamientos del tungsteno acompañan las transiciones de ε a δ y α y β . Los desplazamientos del tungsteno se pueden describir aproximadamente como hacia una esquina del octaedro en α - WO_3 , hacia una arista en β , en γ , y en δ - WO_3 , y hacia una cara del octaedro en ε - WO_3 . Es importante notar que para cada fase la componente c del desplazamiento del tungsteno es considerablemente más grande que la componente en el plano ab [24]. En este trabajo, como se verá en la próxima sección, la estructura cristalina que se encontró en las películas delgadas de WO_3 depositadas por *PLD* es la estructura ortorrómbica, con parámetros de celda: $a = 7.384 \text{ \AA}$, $b = 7.512 \text{ \AA}$ y $c = 3.846 \text{ \AA}$ (*PDF* N° 20-1324).

El WO_3 es un semiconductor de tipo n con un amplio band-gap, cuya concentración de electrones está principalmente determinada por la concentración de defectos estequiométricos, tales como vacancias de oxígeno, como ocurre en otros semiconductores de óxido de metal. El primer trabajo en películas delgadas de WO_3 para sensores de gases fue realizado por P. J. Shaver [25], en el cual estudió el comportamiento de la conductividad eléctrica de dichas películas frente a su exposición a una atmósfera conteniendo H_2 . A partir de este trabajo, se reportaron muchos estudios de las propiedades estructurales y eléctricas, y las características sensoras de las películas delgadas de WO_3 [26-30].

2.1) Obtención y Caracterización de los Blancos

Se obtuvieron blancos de 20 mm de diámetro y 5 mm de espesor a partir del prensado y posterior sinterizado de un polvo comercial de WO_3 de tamaño de grano entre 80 y 100 nm. Tanto el prensado como el proceso de sinterizado fue similar al realizado para los blancos de ZnO .

Los distintos blancos obtenidos fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (*XRD*). En la Figura 6.22, se muestra el espectro correspondiente a uno de los blancos preparados.

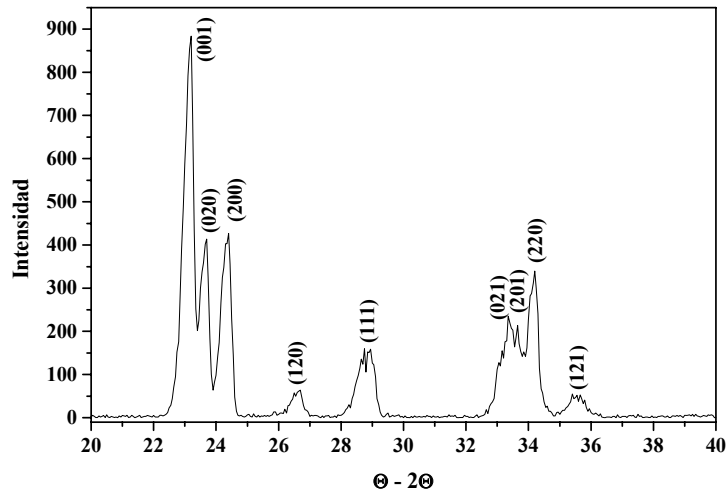


Figura 6.22: Espectro *XRD* de un Blanco de WO_3 .

El análisis por *XRD* indicó que los mismos podían indexarse con una estructura ortorrómbica; una de las estructuras típicas del WO_3 (*PDF* N° 20-1324).

A partir de los espectros *XRD* se estimaron los parámetros de celda de los distintos blancos. En la Tabla 6.10, se muestran los parámetros correspondientes al blanco utilizado para el depósito de las películas delgadas.

Tabla 6.10: Parámetros de Celda del Blanco de WO_3 utilizado para el Depósito de Películas Delgadas.

| a (Å) | b (Å) | c (Å) |
|-----------------|-----------------|-----------------|
| 7.31 ± 0.02 | 7.52 ± 0.02 | 3.85 ± 0.02 |

En realidad, todos los blancos obtenidos presentaron parámetros de celda similares entre sí, y, a su vez, similares a los del WO_3 masivo ($a = 7.384$ Å, $b = 7.512$ Å y $c = 3.846$ Å; *PDF* N°20-1324).

2.2) Depósito de las Películas Delgadas de WO_3

Las películas de WO_3 se depositaron en el Instituto *LAMEL CNR* - Bologna. En este caso, el arreglo experimental de *PLD* utilizado consiste en un láser excímero de *KrF* ($\lambda = 248$ nm, $\tau = 23$ ns, $\nu = 20$ Hz,) y una cámara de depósito de características similares a la

utilizada en nuestro laboratorio. Las películas se depositaron utilizando una distancia de 8 cm entre el blanco y el sustrato, y manteniendo el sustrato a una temperatura de 550°C, en presencia de un flujo continuo de O_2 a 300 Pa y con una densidad de energía de 3.26 J/cm². En este caso, las películas también se enfriaron lentamente hasta llegar a temperatura ambiente (2°C/min). Todas las películas fueron depositadas sobre sustratos de silicio recubierto con nitruro de silicio, Si_3N_4/Si .

En la Tabla 6.11, se presentan las condiciones en que se realizaron las películas delgadas de WO_3 . Cabe aclarar que las películas se depositaron a 550°C por ser ésta la temperatura óptima en la cual se lograron obtener películas de WO_3 con la estructura cristalina y estequiometría deseada.

Tabla 6.11: Parámetros y Condiciones de Depósito de las Películas de WO_3 Obtenidas por PLD.

| <i>Película</i> | T (°C) | <i>t</i> (min) | <i>Pulsos</i> (N°) | <i>F</i> (J/cm ²) | <i>Tipo de</i> <i>Atmósfera</i> | <i>P</i> (Pa) |
|-----------------|-----------|-------------------|-----------------------|----------------------------------|------------------------------------|------------------|
| WO1 | 550 | 13 | 15700 | 3.26 | O_2 | 300 |
| WO2 | 550 | 26 | 31500 | 3.26 | O_2 | 300 |
| WO3 | 550 | 26 | 31500 | 3.26 | O_2 | 300 |
| WO4 | 550 | 52 | 63000 | 3.26 | O_2 | 300 |

2.2.1) Análisis Morfológico y Estructural de las Películas

Las películas delgadas fueron caracterizadas por XRD, y SEM, y los espesores de las películas se midieron con un perfilómetro Tencor Alpha-step. Al utilizar un tiempo de depósito de 13 minutos (WO1), se obtuvieron películas de 250 nm de espesor, mientras que al duplicar dicho tiempo (WO2 y WO3), el espesor resultó de 300 nm y al cuadruplicar el primer intervalo de tiempo (WO4), el espesor alcanzó los 600 nm mostrando una reducción en la tasa de depósito debida a los efectos explicados en el Capítulo 3 - Sección 1.1.3.

2.2.1a) Análisis por Difracción de Rayos X (XRD)

La Figura 6.23 muestra los espectros de Difracción de Rayos X de películas depositadas por PLD bajo las mismas condiciones, pero variando el número de pulsos.

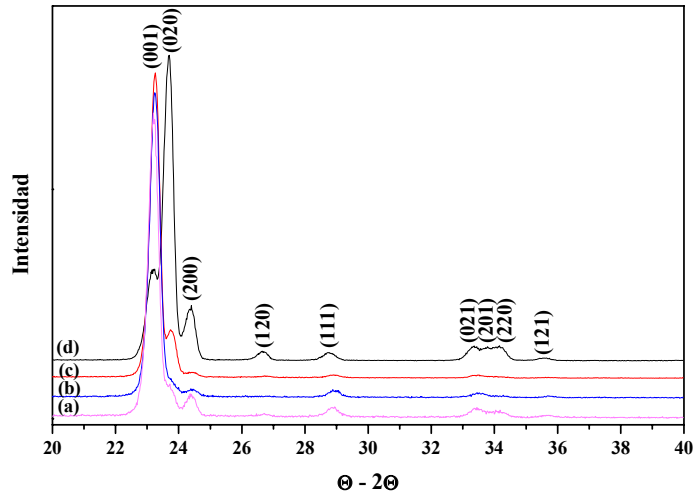


Figura 6.23: Espectros *XRD* de Películas Delgadas de WO_3 Obtenidas por *PLD* Utilizando Diferente Número de Pulsos: (a) WO1 (250nm), (b) WO2 (300 nm), (c) WO3 (300 nm) y (d) WO4 (600 nm).

El WO_3 cristalizó en todas las películas con la estructura ortorrómbica. La película más gruesa (WO4) presenta un crecimiento fuertemente orientado en la dirección $(0k0)$, mientras que en las demás películas se evidencia un crecimiento orientado en la dirección $(00l)$. Por otro lado, puede observarse que el proceso de depósito es repetible ya que las películas WO2 y WO3, depositadas en las mismas condiciones, presentan espectros similares.

A partir de los espectros de Difracción de Rayos X, se calcularon los parámetros de celda (Tabla 6.12). Debido a la baja definición de las reflexiones en los espectros, los parámetros de celda de las películas se obtuvieron utilizando la Ley de Bragg.

Tabla 6.12: Parámetros de Celda de las Películas Delgadas de WO_3 .

| Película | a (Å) | b (Å) | c (Å) |
|----------|-----------------|-----------------|-----------------|
| WO1 | 7.30 ± 0.02 | 7.49 ± 0.02 | 3.84 ± 0.02 |
| WO2 | 7.29 ± 0.02 | 7.48 ± 0.02 | 3.83 ± 0.02 |
| WO3 | 7.29 ± 0.02 | 7.46 ± 0.02 | 3.83 ± 0.02 |
| WO4 | 7.30 ± 0.02 | 7.52 ± 0.02 | 3.84 ± 0.02 |

En general, todos los parámetros de celda son similares a los del WO_3 masivo; sin embargo, los correspondientes a la película más gruesa (WO4) son los más grandes y los que más se acercan a éstos ($a = 7.384 \text{ \AA}$, $b = 7.512 \text{ \AA}$ y $c = 3.846 \text{ \AA}$, *PDF* N°20-1324).

Esto podría deberse a dos factores: por un lado, al ser la película más gruesa, las reflexiones del espectro *XRD* están mejor definidas y por otra parte, como la orientación preferencial es diferente al aumentar el espesor, se podría decir que la estructura está más relajada, con respecto a las películas más delgadas, y se asemeja más a la del material masivo.

2.2.1b) Análisis por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

En la Figura 6.24 se muestran las micrografías de las películas de WO_3 con diferentes espesores. Se observa que todas las películas presentan una estructura de granos interconectados entre sí que difieren de tamaño independientemente del tiempo de depósito. En el caso de la película de mayor espesor, el tamaño de grano observado es de alrededor de 100 nm; mientras que en las películas más delgadas, el tamaño de grano resulta ser la mitad de dicho valor.

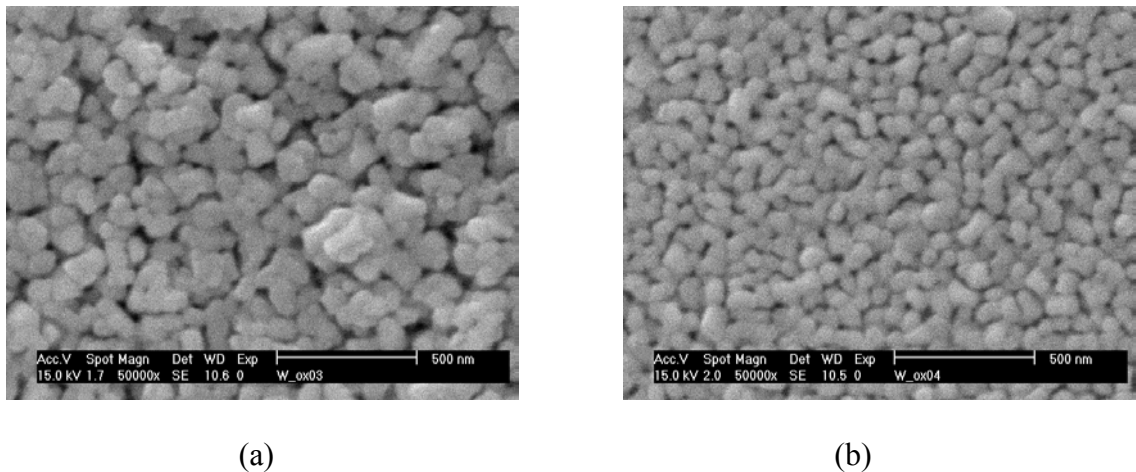


Figura 6.24: Imágenes *SEM* de Películas de WO_3 con Diferentes Espesores (50000x).
 (a) Película de 600 nm de espesor,
 (b) Película de 300 nm de espesor.

Es decir, utilizando las mismas condiciones de depósito durante el proceso de ablación, las películas de mayor espesor poseen mayor tamaño de grano. Esto puede estar relacionado con el tiempo en el cual estuvieron a alta temperatura.

En resumen, todas las películas de WO_3 presentan una estructura cristalina ortorrómbica, con parámetros similares a los del material masivo; y poseen una microestructura con granos de tamaños nanométricos. Sin embargo, las películas más gruesas (600 nm)

presentan una orientación cristalina preferencial diferente a las otras (~ 250-300 nm) y tamaño de grano mayor.

Referencias

- [1] T. Mitsuyu, S. Ono, K. Wasa; *Journal of Applied Physics* 51, 5 (1980), pp. 2464-2470.
- [2] Y. Ito, K. Kushida, K. Sugawara and H. Takeuchi; *IEEE Transactions on Ultrasonics, Ferroelectrics, and Frequency Control* 42, 2 (1995), pp. 316-324.
- [3] X. Lou; *J. Sens. Trans. Technol.* 3 (1991), pp. 1-5.
- [4] T. Yamazaki, S. Wada, T. Noma, T. Suzuki; *Sensors & Actuators B* 14 (1993), pp. 594-595.
- [5] E. Shanthi, A. Banerjee, K. Chopra; *Thin Solid Films* 108 (1983), pp. 333-340.
- [6] W. W. Wenas, A. Yamada, K. Takahashi; *Journal of Applied Physics* 70 (1991), pp. 7119-7123.
- [7] W. S. Hu, Z. G. Liu, X. L. Guo C. Lin, S. N. Zhu, D. Feng; *Mater. Lett* 25 (1995), pp. 5-8.
- [8] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Negatani; *Anal. Chem.* 34 (1962), pp. 1502-1503.
- [9] T. Seiyama, S. Kagawa; *Anal. Chem.* 38 (1966), pp. 1069-1073.
- [10] D. R. Lide; *Handbook of Chemistry and Physics*, Ed. 71st, CRC, Boca Raton, Florida, 1991.
- [11] H. L. Hartnagel, A. L. Dawar, A. K. Jain, C. Jagadish; en: *Semiconducting Transparent Thin Films*, London: Institute of Physics Publishing, 1995, pp. 17-19.
- [12] Y. Igasaki, H. Saito; *J. Appl. Phys.* 69 (1991), pp. 2190-2195.
- [13] F. R. Blom, F. C. M. Van de Pol, G. Bauhuis, Th. J. A. Popma; *Thin Solid Films* 204 (1991) pp. 365-376.
- [14] Tesis Doctoral, Diego Germán Lamas. Facultad de Ciencias Exactas y Naturales, Universidad de Buenos Aires, 1999.
- [15] L. Fraigi, D. G. Lamas and N. E. Walsöe de Reca, "Novel Method to Prepare Nanocrystalline SnO₂ Powders by a Gel-Combustion Process", *Nanostructured Materials* 11 (1999), pp. 311-318.
- [16] E. Salje, K. Viswanathan; *Acta Crystallogr. Sec. A* 31, (1975), pp. 356-359.
- [17] Ph. Labbe, en: C. Boulesteix (Ed.), *Diffusionless Phase Transitions and Related Structures in Oxides*, Trans. Tech. Publications, Switzerland, 1992.

- [18] A. Hjelm, C.G. Granqvist, J. M. Wills; *Phys. Rev. B* 54 (1996), pp. 2436-2445.
- [19] J. S. E. M. Svensson, C. G. Granqvist; *Solar Energy Materials* 12 (1985), pp. 391-402.
- [20] F. A. Cotton, G. Wilkinson; *Advances in Organic Chemistry*, 5th ed., Ed. Wiley, 1988, pp. 829.
- [21] A. Chiorino, F. Boccuzzi, G. Ghiotti; *Sensors & Actuators B* 5, (1991), pp. 189-192.
- [22] L. E. Depero, S. Gropelli, I. Natali-Sora, L. Sangaletti, G. Sberveglieri, E. Tondello; *J. Solid State Chem.* 121 (1995), pp. 379-387.
- [23] P. M. Woodward, A. W. Sleight, T. Vogt; *J. Solid State Chem.* 131 (1997), pp. 9-17.
- [24] T. Vogt, P. M. Woodward, B. A. Hunter; *Journal of Solid State Chemistry* 144 (1999), pp. 209-215.
- [25] P. J. Shaver; *Applied Physics Letters* 11 (1967), pp. 255-257.
- [26] M. D. Antonik, J. E. Schneider, E. L. Wittman, K. Snow, J. F. Vetelino, R. J. Lad; *Thin Solid Films* 256 (1995), pp. 247-252.
- [27] D. Manno, A. Serra, M. Di Giulio, G. Micocci, A. Tepore; *Thin Solid Films* 324 (1998), pp. 44-51.
- [28] T. S. Kim, Y. B. Kim, K. S. Yoo, G. S. Sung, H. J. Jung; *Sensors & Actuators B* 62 (2000), pp. 102-108.
- [29] M. Gillet, A. Al-Mohammad, C. Lemire; *Thin Solid Films* 410 (2002), pp.194-199.
- [30] H. Kawasaki; T. Ueda, Y. Suda, T. Ohshima; *Sensors & Actuators B* 100 (2004), pp. 266-269.

Capítulo 7: MICROSENSORES DE PELÍCULAS DELGADAS

Los microsensores de gas surgieron como la evolución de los sensores de gas hacia los microsistemas de silicio. La tecnología utilizada en los microsistemas de silicio ofrece muchas ventajas sobre los sensores Taguchi, realizados mediante sinterización, y los sensores de película gruesa, ya que los microsensores poseen un consumo reducido de potencia de 10 a 100 veces menor. Además, existe la posibilidad de implementar en un mismo chip un arreglo de sensores, de forma tal de procesar las distintas señales para discriminar los diferentes gases de la atmósfera.

Basados en todas estas razones, se depositaron películas delgadas de ZnO y WO_3 por *PLD* sobre soportes micromaquinados de silicio. Dichos dispositivos fueron desarrollados en el Instituto *CNR-LAMEL* de Bologna, a partir de silicio monocristalino utilizando una membrana de material dieléctrico extremadamente delgada (200 nm) que se utiliza como aislante térmico entre el silicio y la película sensible.

En este capítulo se describe el microsensor de silicio utilizado en este trabajo y se presentan los resultados obtenidos en la caracterización funcional de los sensores.

1. El Microsensor

En la Figura 7.1 se muestran los componentes principales de la estructura del microsensor utilizado en este trabajo.

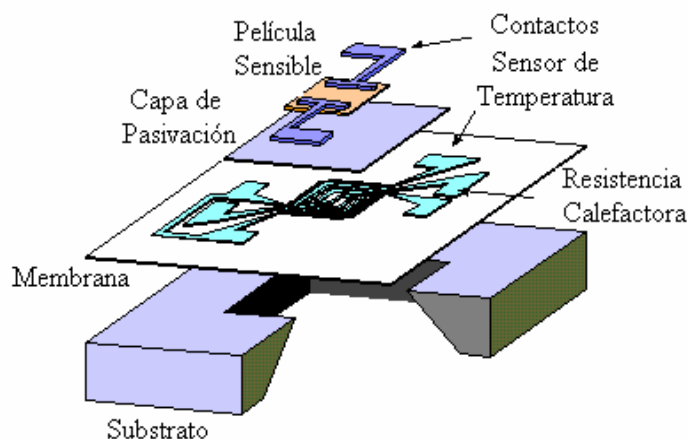


Figura 7.1: Esquema del Microsensor de Silicio.

De esta forma, el microsensor está compuesto por:

- una membrana delgada sobre el substrato de silicio micromaquinado
- una resistencia calefactora y un sensor de temperatura
- una capa de pasivación
- la película sensible
- contactos eléctricos

A continuación, se describen cada uno de las componentes del microsensor utilizado.

1.1) Membrana

La membrana está compuesta por una película delgada de material dieléctrico, nitruro de silicio (Si_3N_4) que ocupa toda la superficie del dispositivo ($4.5 \times 4.5 \text{ mm}^2$). Esta película, de alrededor de 220 nm de espesor, se fabrica por deposición química de fase vapor a baja presión (*LPCVD*). Los gases que se utilizan en este proceso son: diclorosilano (*DCS*) y amoníaco (NH_3); y la temperatura de depósito es cercana a 800°C . De esta forma, se obtiene una película estequiométrica de Si_3N_4 .

La elección del Si_3N_4 como material de la membrana se basa en su alta inercia química frente a todos los agentes químicos utilizados en el proceso de fabricación del microsensor (en particular, al *KOH*, utilizado para remover el silicio de la parte posterior de la oblea); y sus óptimas propiedades como aislante dieléctrico. Asimismo, posee una baja conductividad térmica que garantiza una baja dispersión térmica cerca del substrato de silicio, limitando así el consumo de potencia a la máxima temperatura de trabajo.

A pesar de ser una película muy delgada, esta membrana es muy robusta y presenta una elevada resistencia térmica. La resistencia mecánica de la membrana se evaluó mediante un test de blister [1-3].

La parte suspendida de la membrana ($1.5 \times 1.5 \text{ mm}^2$) constituye el soporte físico de todo los componentes que forman parte del microsensor y posee una masa térmica extremadamente pequeña. Esta característica le confiere a la estructura una propiedad muy importante que le permite operar no sólo en modo continuo sino también en modo pulsado. Para llevar al sensor de temperatura ambiente a 450°C , sólo hacen falta 30 milisegundos.

1.2) Resistencia Calefactora y Sensor de Temperatura

La resistencia calefactora (necesaria para llevar a la película sensible a la temperatura de trabajo) y el sensor de temperatura (para poder controlar la temperatura de la zona calefaccionada), poseen una resistencia de alrededor de 80 y 300 Ω , respectivamente. Ambas resistencias están realizadas en platino (*Pt*) y son depositadas mediante la técnica de *Magnetron Sputtering*, con espesores de aproximadamente 300 nm. Para definir la estructura del *Pt* en el dispositivo se utilizan procesos litográficos que hacen uso de otras películas como máscaras depositadas por la técnica *PE-CVD* (*Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition*). La elección del *Pt* se debe a su alta estabilidad en el tiempo y a su elevado coeficiente de temperatura (positivo) que permite realizar un control muy preciso de la temperatura del elemento calefactor y, por consiguiente, de la película sensible [1, 3]. La geometría del elemento calefactor y la superficie de la membrana en relación al área calefaccionada fueron optimizadas utilizando un programa de simulación con elementos finitos desarrollado para estudiar el comportamiento termomecánico de estructuras realizadas sobre silicio. Mediante las simulaciones se logró optimizar la geometría del calefactor de forma tal de que existiera una temperatura uniforme en el área activa del microsensor, realizando una geometría de espiral doble caracterizada por un gradiente radial de temperatura < 0.2 $^{\circ}\text{C}/\mu\text{m}$. En la Figura 7.2 se puede observar la zona central (activa) de la membrana calefaccionada uniformemente y la zona circundante fría.

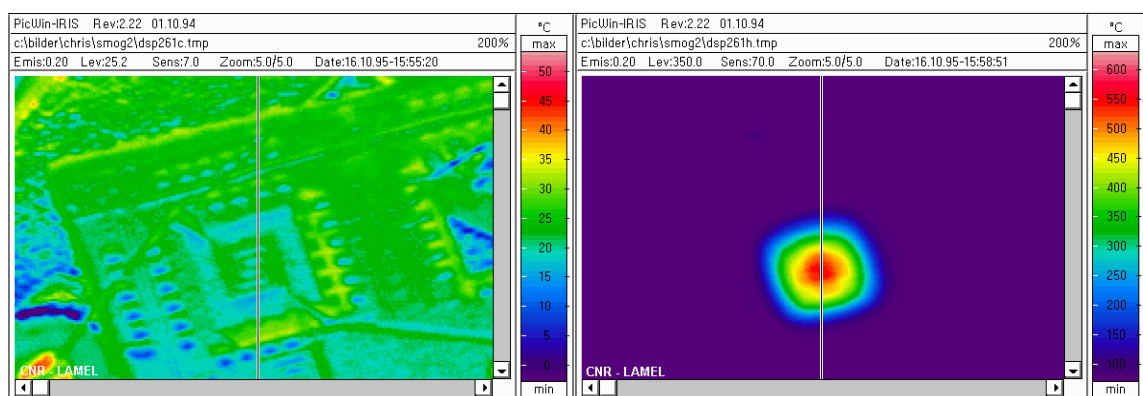


Figura 7.2: Análisis Termográfico de una Membrana dotada de una Resistencia Calefactora y un Sensor de Temperatura de Doble Espiral.

La distribución de temperaturas en la zona activa se muestra en la Figura 7.3, en función de la potencia aplicada a la resistencia calefactora, para dos valores del coeficiente k que tiene en cuenta la contribución de la parte fría del elemento calefactor.

La temperatura de la parte calefaccionada, el coeficiente de temperatura, α , del material utilizado como elemento calefactor y el coeficiente k se relacionan de la siguiente forma:

$$\Delta T = \frac{R_T - R_{T_{amb}}}{\alpha [R_{T_{amb}} - R_l (1 - k)]}$$

donde ΔT es la diferencia entre la temperatura del elemento calefactor y la del ambiente, R_T es la resistencia de dicho elemento a la temperatura T , $R_{T_{amb}}$ es la resistencia del elemento calefactor a temperatura ambiente, α es el coeficiente de temperatura del Pt a temperatura ambiente (2.71 ± 0.06) $^{\circ}\text{C}^{-1}$, R_l es la contribución de la componente fría del elemento calefactor a la resistencia total (interconexión entre el pad y el elemento calefactor), k es el coeficiente que vincula la temperatura (T_l) de la parte fría a ΔT , ya que $T_l = k\Delta T$ (el valor de k debe ser pequeño). De hecho, la temperatura de la parte del elemento calefactor fuera de la zona activa del sensor es mucho más baja que la temperatura de dicha zona. Como se observa en la Figura 7.3, el comportamiento de ΔT en función de la potencia aplicada no parece depender fuertemente de k , al menos para los valores considerados.

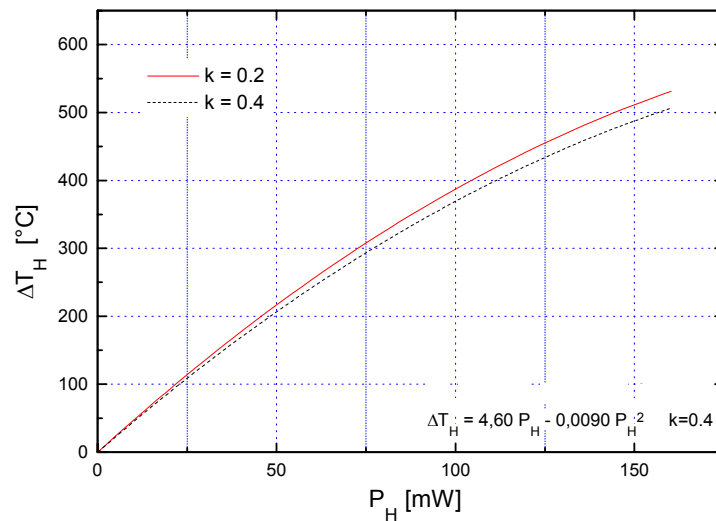


Figura 7.3: Comportamiento de la Temperatura en la Zona Activa en función de la Potencia Aplicada sobre el Elemento Calefactor de Pt .

La realización del sensor de temperatura separado del elemento calefactor es muy conveniente ya que permite una mayor flexibilidad y simplificación de la electrónica de control.

El sensor de temperatura, consiste en una pista en forma de "guarda griega" que se ubica alrededor del elemento calefactor. El valor de la resistencia varía desde $5 \cdot 10^2 \Omega$ cuando el dispositivo no está siendo alimentado, a $10^3 \Omega$ cuando está en régimen.

La definición litográfica del *Pt* sobre el sustrato presenta una serie de dificultades debido a su pobre adherencia sobre el Si_3N_4 . Es por esto que se decidió utilizar una capa de nitruro de titanio (*TiN*) para mejorar dicha adherencia. Dicha capa se obtiene a partir del proceso de *Magnetron Sputtering* de *Ti* a temperatura ambiente, para evitar una posible contaminación, ya que el *Ti* es muy reactivo. Luego, se realiza un proceso de nitruración en amoníaco que se realiza en varias etapas y, finalmente, se obtiene la película de *TiN*.

Resumiendo, los pasos principales para la definición del *Pt* son los siguientes [3]:

- depósito de *Ti* (25 nm), mediante *Magnetron Sputtering*
- definición litográfica del *Ti*
- nitruración del *Ti* en amoníaco para formar *TiN*
- depósito de *Pt* (300 nm), mediante *Evaporación*
- definición litográfica del elemento calefactor y del sensor de temperatura.

1.3) Capa de Pasivación

Con el fin de aislar eléctricamente el elemento calefactor y la película sensible se coloca una capa de pasivación entre ambos. De esta forma, si se aplica un potencial entre estos dos elementos, la corriente de fuga no debe ser mayor a la décima del pA.

En general, se suele buscar que la resistencia de la capa de pasivación sea al menos 3 órdenes de magnitud superior a la de la película sensible que, normalmente, suele ser del orden de algunos M Ω . Para lograr esto, es necesario que la técnica de depósito de la película dieléctrica produzca, en primer lugar, una ruptura uniforme de todos los intersticios presentes dentro de la microestructura y que contribuya a definir la verdadera capa de pasivación.

El dieléctrico utilizado en este caso es el dióxido de silicio (SiO_2). El espesor final de la capa de pasivación es superior al micrómetro. Para lograrlo, es necesario realizar una sucesión de dos técnicas diferentes de depósito, y de dos precursores químicos del SiO_2 distintos. La técnica utilizada para depositar la primera película de óxido de silicio (SiO) se conoce como *Spin-on-glass*. Con esta técnica se produce el relleno de los intersticios en las pistas metálicas de Pt , y se hace plana la superficie de la estructura. Luego, mediante deposición química de fase vapor a baja presión (*LPCVD*) a $400^\circ C$, se forma la verdadera capa de pasivación.

Sobre la capa de pasivación se deposita la película sensible por Ablación Láser.

1.4) Contactos Eléctricos

Para concluir con el proceso de fabricación del microsensor se deben depositar los contactos eléctricos sobre la película sensible. En este caso, los contactos de Au (~ 300 nm) se depositan por evaporación utilizando una máscara metálica que determina la forma de dichos contactos. Uno de los extremos de los contactos finaliza en la parte masiva del silicio. Concluido el depósito de los contactos es posible medir la corriente que fluye a través de la película sensible comprendida entre los pads opuestos del contacto, aplicando una tensión de polarización de aproximadamente 1V.

1.5) Proceso de Fabricación del Microsensor

El proceso completo para realizar toda la estructura del microsensor consta de 25 pasos. En la Figura 7.4 puede verse el orden secuencial de los pasos más significativos para obtener la microestructura con una membrana aislante térmica.

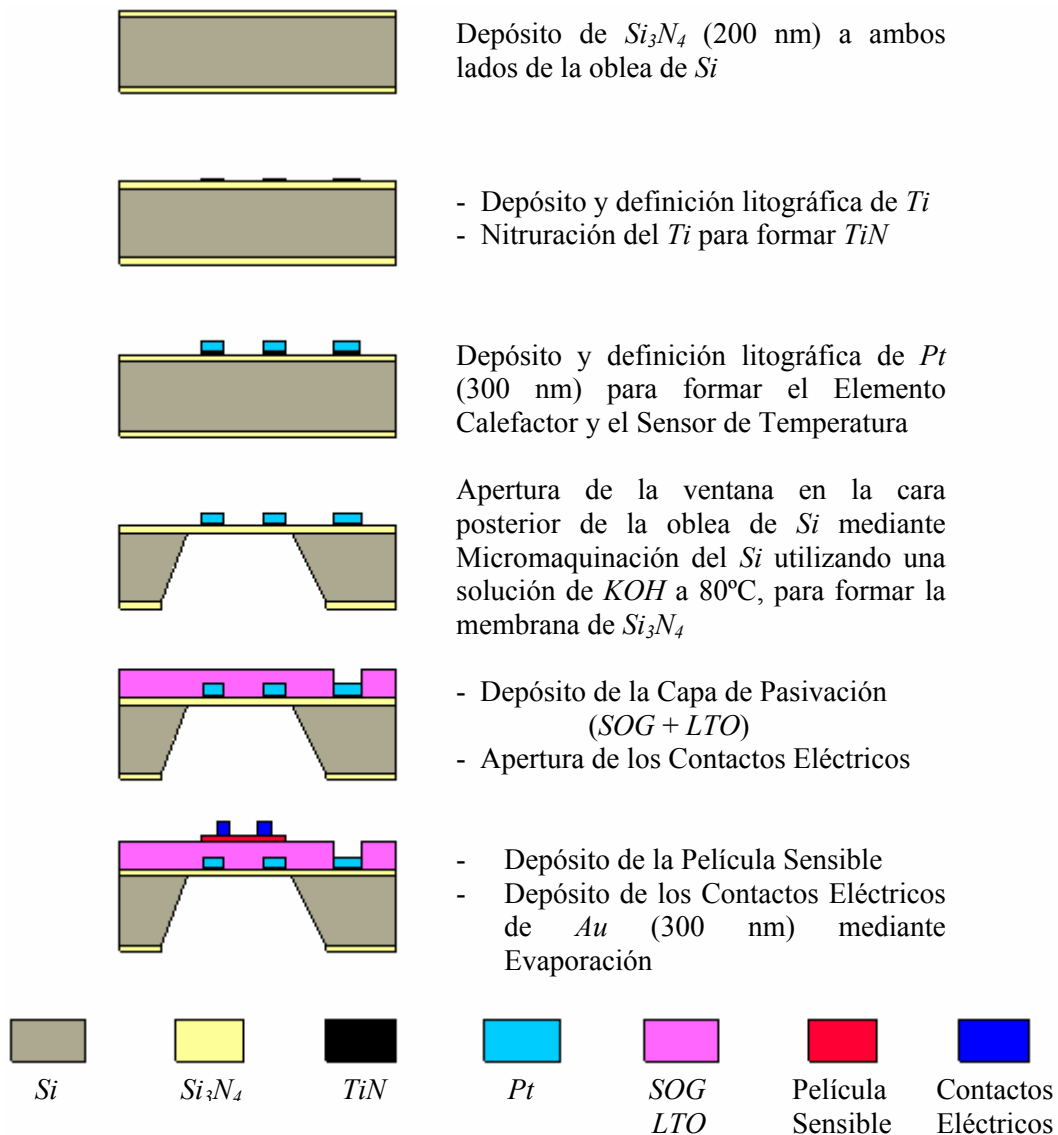


Figura 7.4: Secuencia del Proceso y Materiales utilizados para la Fabricación del Microsensor.

1.6) Conexión y Encapsulado del Microsensor

Para poder utilizar el dispositivo sensor, debe fijárselo a una cápsula. En este caso se utilizó un $TO-8$, que posee 12 terminales.

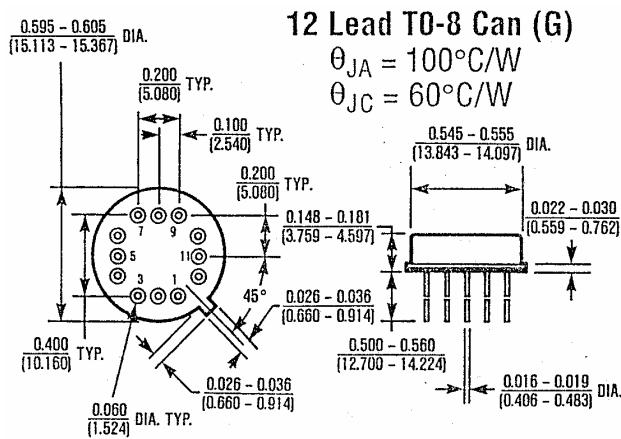


Figura 7.5: Esquema Técnico de la Cápsula *TO-8* utilizada.

Para evitar que durante el calentamiento del sensor la expansión térmica del aire en el volumen debajo de la membrana produzca la ruptura de la misma, se realiza un orificio en la base del conector *TO-8*. De esta forma, el dispositivo sensor se adhiere al *TO-8* con una pequeña cantidad de cinta adhesiva que generalmente es utilizada en equipos de microscopía óptica. Luego, se conectan cada uno de los elementos del sensor a los distintos terminales del conector *TO-8* utilizando soldadura ultrasónica con un hilo de *Au* de 25 μm de diámetro.

En la Figura 7.6 se muestra la forma que adquiere el dispositivo sensor al finalizar todo el proceso.

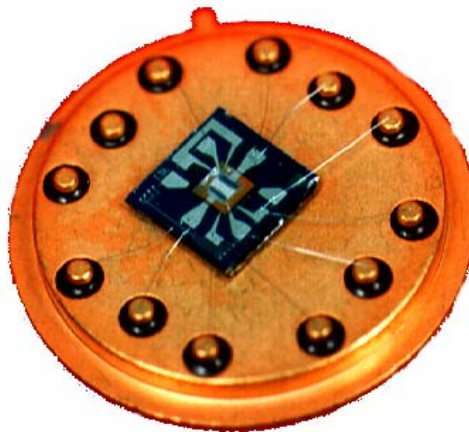


Figura 7.6: Sensor Realizado montado sobre el Conector *TO-8*.

2. Caracterización Funcional de los Sensores de ZnO

La caracterización funcional de los microsensores de silicio utilizando *ZnO* como material sensible fue realizada con un banco de gases armado e instalado a través del proyecto *PID 131* financiado por la *ANPCyT*.

El óxido del zinc es un material muy utilizado en sensores de gases de películas delgadas. Se han realizado muchos estudios para su aplicación en la detección de oxígeno [4], hidrógeno [5], monóxido de carbono [6], ozono [7] y NO_x [8]. En este trabajo se evaluó la respuesta eléctrica de los microsensores de *ZnO* en presencia de distintos gases reductores: Monóxido de Carbono (*CO*) y Benceno (C_6H_6). En realidad, el gas a sensar se mezcla en pequeñas proporciones en un gas de base o "*carrier*" que comúnmente es aire sintético o N_2 . En este caso, las mezclas gaseosas utilizadas fueron 15 ó 30 ppm de *CO* y 2.5 ó 5 ppm de C_6H_6 , diluidos en aire sintético.

Para poder establecer el punto del trabajo óptimo de un sensor es necesario realizar diferentes clases de mediciones. En primer lugar, se suele realizar una fase de estabilización del sensor en presencia del gas de base y luego la evaluación de la respuesta del mismo en presencia del gas de prueba (contaminante diluido en el gas de base).

Como se explicó en el Capítulo 4 - Sección 2.3, para evaluar la respuesta de los sensores, se aplica una diferencia del potencial a la película (en general $\sim 1V$) y se mide la corriente que circula. De esta forma, para estudiar la sensibilidad del sensor frente a un determinado gas, se considera la relación $\Delta I/I_o$ donde ΔI es la variación de corriente sobre la película sensible en presencia del gas que se quiere sensar en la atmósfera de base e I_o es la corriente en dicha atmósfera solamente.

2.1) Estabilización del Sensor

Esta fase del proceso de caracterización funcional se realiza para observar el comportamiento del sensor al variar las condiciones de operación; es decir, la temperatura de operación y la humedad ambiente. En general, se fija un valor de temperatura y humedad relativa, y el proceso se realiza durante varias horas de forma tal que el valor de la señal resultara estable.

Para definir las condiciones de operación de un sensor es importante considerar en qué circunstancias o ambientes se lo pretende utilizar. En este caso, para fijar el valor de temperatura de operación se consideraron las limitaciones del banco de gases utilizado y

las temperaturas de trabajo que suelen utilizarse para este tipo de sensores semiconductores (300-500°C) [8, 9]. De esta forma, teniendo en cuenta que el banco de gases permite evaluar temperaturas hasta 400°C, los ensayos fueron realizados a 350°C. Respecto del valor de humedad relativa utilizado, los ensayos se realizaron con 70% RH considerando su posible utilización en ambientes húmedos, como en esta región de nuestro país.

A partir de los resultados obtenidos de la caracterización estructural y morfológica de las películas de ZnO puras y dopadas con Co (Capítulo 6) se depositaron películas sensibles a 250°C, ya que a esta temperatura las películas poseen una estructura cristalina bien definida; en atmósfera de Ar, dado que las películas presentan mejor grado de cristalinidad y durante 20 minutos de depósito ya que de esta forma las películas presentan un espesor del orden de las distintas capas del sensor (200-300 nm).

Serie 1: Se depositaron películas de ZnO puro y dopado con Co (5 y 15%) a 250°C, 40 Pa de Ar, 20 minutos de depósito y una densidad de energía de $\sim 3 \text{ J/cm}^2$. En la Figura 7.7, se presenta la curva de estabilización obtenida para uno de los sensores evaluados. Las señales de corriente obtenidas en los tres casos fueron del orden del error del sistema de medición utilizado ($\sim \text{nA}$). Posteriormente, se verificó que los microsensores presentaban resistencias muy altas, superiores a 20 M Ω .

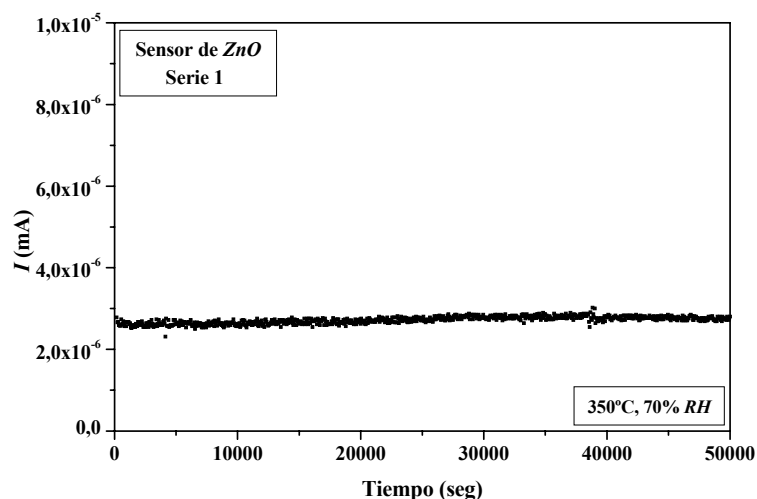


Figura 7.7. Curva de Estabilización del Sensor de ZnO Correspondiente a la Serie 1 a 350°C y 70% RH.

Serie 2: Con el fin de disminuir la resistencia de las películas sensibles, se depositaron películas variando diferentes parámetros. En primer lugar, se modificaron la presión de Ar

utilizada durante el depósito por *PLD* y el tiempo de depósito para evitar que el espesor de la película resultante fuese muy delgado. De esta forma, se depositaron películas a 0.4 Pa de *Ar* durante 30 minutos de depósito, manteniendo el valor de temperatura utilizado anteriormente. Es decir, la presión es dos órdenes de magnitud menor que la utilizada en la primera serie de microsensores evaluados y el tiempo de depósito se elevó teniendo en cuenta que al aumentar el espesor de la película su resistencia eléctrica suele ser menor [9]. Sin embargo, a pesar de los cambios realizados no fue posible adquirir las señales eléctricas de los sensores. Una vez más, se verificó que los microsensores presentaban resistencias muy altas, superiores a 20 M Ω , dando como resultado corrientes muy bajas (\sim nA) que no pueden ser medidas con el instrumental utilizado.

Serie 3: En este caso, se decidió mantener el mismo tiempo de depósito que el utilizado en la primer serie de mediciones, pero aumentando la presión utilizada durante el depósito de la película sensible. De esta forma, se depositaron películas de *ZnO* puro y dopado a 4 Pa de *Ar*, durante 20 minutos manteniendo todos los demás parámetros del proceso.

En esta oportunidad, se observó un comportamiento totalmente opuesto a lo que se había obtenido anteriormente. Las señales adquiridas fueron de $I \sim 280-295 \mu\text{A}$, pero dichas señales se encuentran dentro del límite superior al valor posible de corriente medible por el instrumental utilizado. Es decir, las resistencias de las películas resultaron varios órdenes menores a la resistencia de los depósitos anteriores.

Serie 4: A partir del resultado de la Serie 3, en esta serie se disminuyó el tiempo de depósito. De esta forma, se depositaron películas de *ZnO* puro y dopadas a 250°C, 4 Pa de *Ar*, $\sim 3 \text{ J/cm}^2$, y tiempo de depósito de 10 minutos. Sin embargo, se obtuvo el mismo resultado que las series 1 y 2: valores de corriente del orden del error del sistema de medición utilizado (\sim nA).

En vista a los resultados anteriormente presentados y teniendo en cuenta que al estabilizar un sensor a una determinada temperatura la corriente suele disminuir en función del tiempo de estabilización [10], se continuó con la fase de estabilización del sensor de *ZnO* correspondiente a la Serie 3 para verificar si éste estabilizaba en un valor de corriente medible con el instrumental utilizado. En la Figura 7.8 se presenta el resultado obtenido al dejar estabilizar el sensor de *ZnO* puro durante 48 horas.

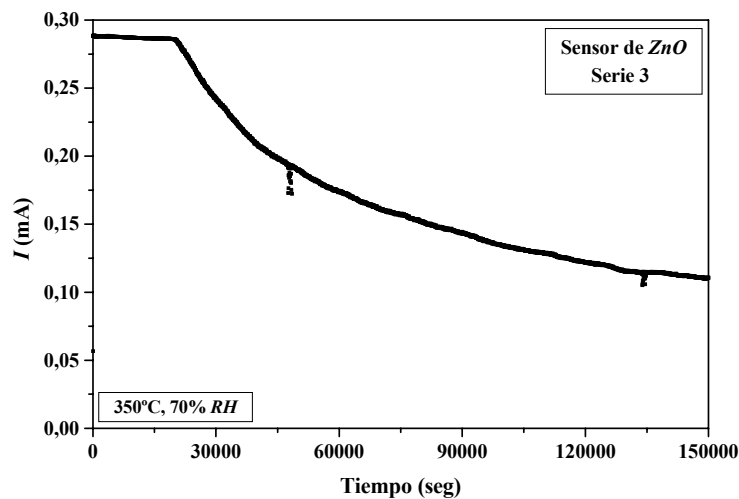


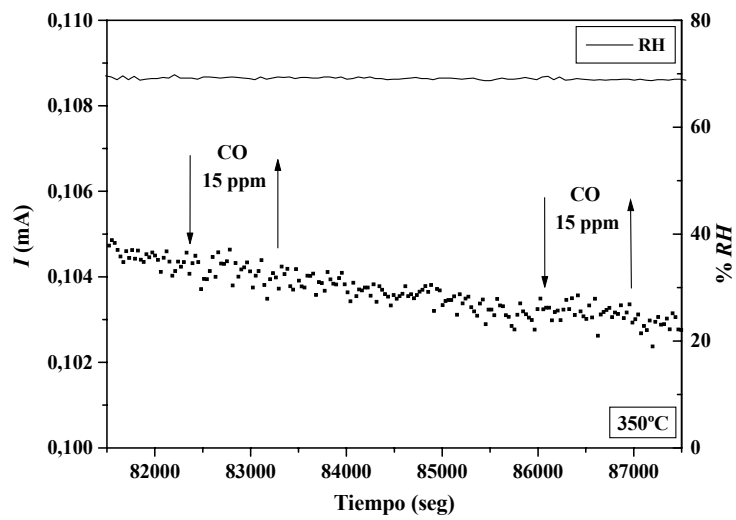
Figura 7.8: Curva de Estabilización del Sensor de ZnO Correspondiente a la Serie 3 a $350^{\circ}C$ y $70\% RH$.

Es decir, la señal correspondiente al sensor evaluado a $350^{\circ}C$ y $70\% RH$ tiende a disminuir, mostrando un aumento en la resistencia de la película. Esta señal se estabilizó en $\sim 100 \mu A$.

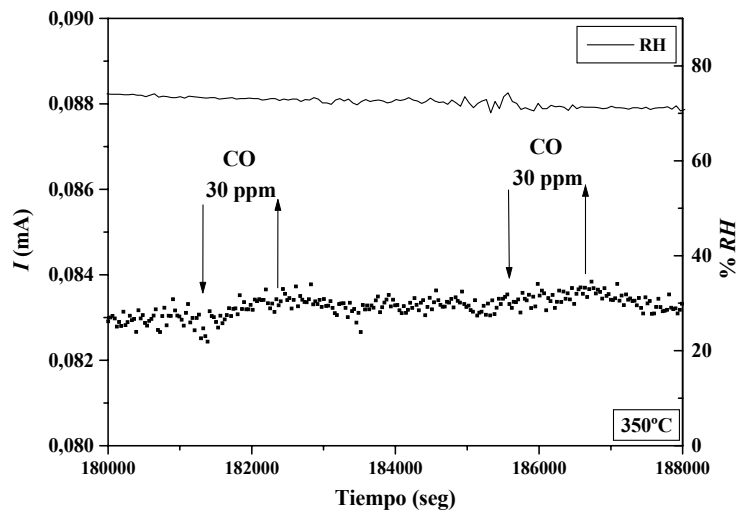
A partir de este resultado, se evaluó la respuesta eléctrica de este sensor en presencia de mezclas con Benceno y Monóxido de Carbono.

2.2) Comportamiento de los Sensores Frente a Diferentes Gases

Se evaluó el comportamiento del sensor de ZnO correspondiente a la Serie 3 en presencia de distintas mezclas gaseosas: 15 ó 30 ppm de CO y 2.5 ó 5 ppm de C_6H_6 , diluidos en aire sintético respetando los valores de temperatura de operación y humedad ambiente que se utilizaron en el proceso de estabilización ($350^{\circ}C$, $70\% RH$). Para realizar esta medición, se ingresa la mezcla contaminante, una vez estabilizado el sensor en aire sintético, durante 15 minutos y luego dicha mezcla se desplaza mediante el ingreso del gas base (45 minutos); luego se repite el proceso. En primer lugar se presentan las curvas de corriente en función del tiempo adquiridas en presencia de las mezclas con 15 y 30 ppm de CO (Figura 7.9).



(a)



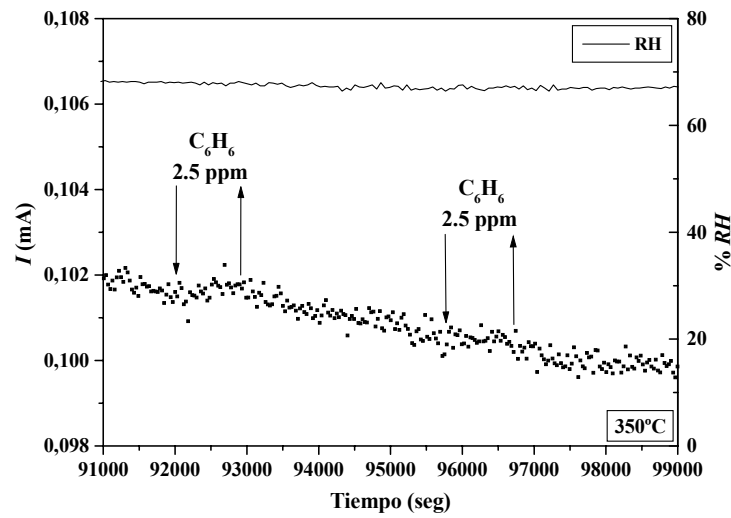
(b)

Figura 7.9: Comportamiento Eléctrico del Sensor de ZnO Correspondiente a la Serie 3 en Presencia de las Mezclas con CO a $350^{\circ}C$ y $70\% RH$:

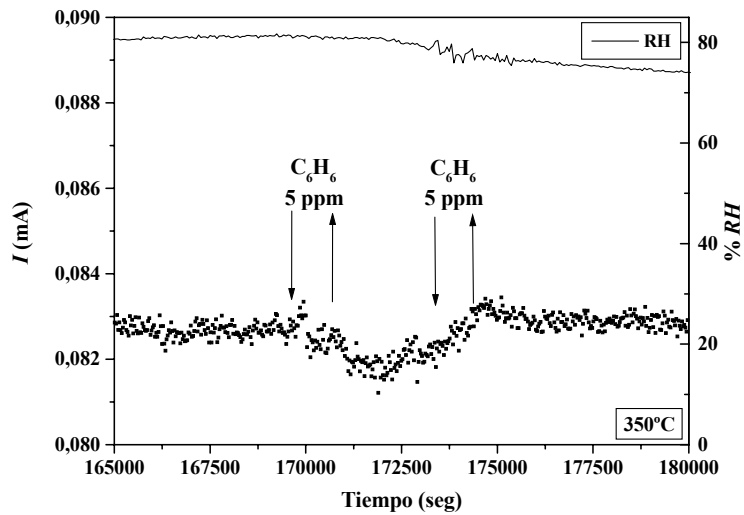
(a) 15 ppm y (b) 30 ppm .

En la Figura 7.9 se observa que el sensor no parece detectar la presencia de CO en ninguna de las concentraciones utilizadas.

A continuación se presentan los resultados obtenidos en presencia de las mezclas con C_6H_6 (Figura 7.10).



(a)



(b)

Figura 7.10: Comportamiento Eléctrico del Sensor de ZnO Correspondiente a la Serie 3 en Presencia de las Mezclas con C_6H_6 a $350^\circ C$ y $70\% RH$:
(a) 2.5 ppm y (b) 5 ppm.

El sensor no detecta la presencia de benceno en la mezcla con 2.5 ppm. Sin embargo, a diferencia de lo que ocurre con las mezclas con CO , el sensor parece detectar la presencia de benceno cuando la concentración es de 5 ppm.

2.3) Análisis de la Respuesta Eléctrica los Sensores de ZnO

A partir del comportamiento eléctrico mostrado por el sensor de ZnO perteneciente a la Serie 3 se puede concluir que, bajo las condiciones evaluadas, las películas de ZnO

depositadas bajo las condiciones descritas no sirven como material sensible para detectar la presencia de CO y C_6H_6 . Esto puede atribuirse a diferentes razones:

- Es muy difícil obtener películas delgadas de ZnO con resistencias del orden de algunas decenas de $k\Omega$, de forma tal de poder adquirir curvas razonables con el instrumental que se cuenta.
- Considerando los resultados obtenidos en la caracterización estructural de las películas de ZnO , éstas mostraron una superficie con muy baja rugosidad y no se observan bordes de grano a escalas micrométricas (Capítulo 6 - Sección 2.2.2b). Esto indicaría que estas películas no poseen la morfología granular característica que facilita la adsorción de gases gracias a una alta superficie específica (relación superficie - volumen). Esto resulta en una señal por debajo del límite de detección de los equipos utilizados, y por lo tanto descartando su posible utilización.
- Por otro lado, de los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X , las películas depositadas en atmósfera de Ar a temperaturas superiores a la temperatura ambiente presentan una estructura de tipo wurtzita fuertemente orientada en la dirección $(00l)$ sobre Si_3N_4/Si (material que compone la membrana suspendida del microsensor). Esta estructura fuertemente orientada presenta una superficie "pareja" carente prácticamente de granos con superficie específica lo suficientemente grande como para adsorber los gases del ambiente.

En adelante, se deberá probar con otras condiciones de depósito que generen una topografía adecuada para mejorar su Sensibilidad.

3. Caracterización Funcional de los Sensores de WO_3

Para estudiar la Sensibilidad del sensor frente a los distintos gases, se debe considerar la relación $\Delta I/I_0$ (*Sensibilidad*) donde ΔI es la variación de corriente sobre la película sensible en presencia del gas a sensor (en la atmósfera de base) e I_0 es la corriente en aire sintético puro. En general, el gas a sensor se mezcla en pequeñas proporciones en un gas de base o "carrier" que comúnmente es aire sintético o N_2 .

Para evaluar el comportamiento de un sensor se deben tener en cuenta: la estabilidad en el tiempo de la corriente de base (I_0), el valor de la cantidad $\Delta I/I_0$ y su estabilidad en el tiempo, la selectividad; es decir, la diferencia de la respuesta del sensor frente a la

presencia del gas que se desea sensor y la interferencia de otros gases, y el tiempo de respuesta a la variación de la concentración del gas a sensor.

Para poder establecer el punto del trabajo óptimo del sensor se deben realizar diversas clases de mediciones. En primer lugar, se debe realizar una fase de estabilización del sensor; y luego una evaluación de la respuesta del sensor frente a diferentes gases.

3.1) Estabilización del Sensor

Esta fase del proceso de caracterización funcional se realiza para observar el comportamiento del sensor al variar la humedad relativa dentro de la cámara de medición y la temperatura de operación del mismo. De esta forma, para realizar la estabilización del sensor, se tomaron mediciones de su respuesta variando la temperatura de la película sensible y la humedad relativa ambiente (*RH*). En esta fase se seleccionan diferentes temperaturas de operación del sensor y diferentes valores de humedad relativa ambiente. Se escogieron temperaturas entre 250 y 400°C con variaciones de 50°C y valores de humedad relativa de 30, 50 y 70%. Estos valores fueron elegidos de acuerdo al rango de temperaturas de operación para las cuales se diseñó el microsensado utilizado y para analizar la factibilidad de utilizar estos microsensados en un amplio rango de valores de *RH*. El proceso de estabilización se realiza de la siguiente manera: en primer lugar se selecciona un valor de humedad relativa (*RH*) y, manteniendo dicho valor, se realizan mediciones variando la temperatura (1 hora de medición para cada valor de temperatura elegido); luego, se cambia el valor de *RH* y se realiza el mismo procedimiento con los mismos valores de temperaturas seleccionados; y, por último, se vuelve a repetir la medición para un tercer valor de *RH*. Finalmente, se repite todo el ciclo completo.

En la Figura 7.11, se muestran las mediciones realizadas sobre cinco sensores con una película sensible de WO_3 de características similares a la WO_2 . En tres de ellos (1, 3 y 5), luego de depositar la película de WO_3 y previo al depósito de los contactos, se realizó un depósito de una película delgada de Au (20-25 Å) mediante la técnica de *Sputtering*. Este depósito de Au se realiza para comprobar si dicho metal actúa como catalizador en el proceso de sensado de gases.

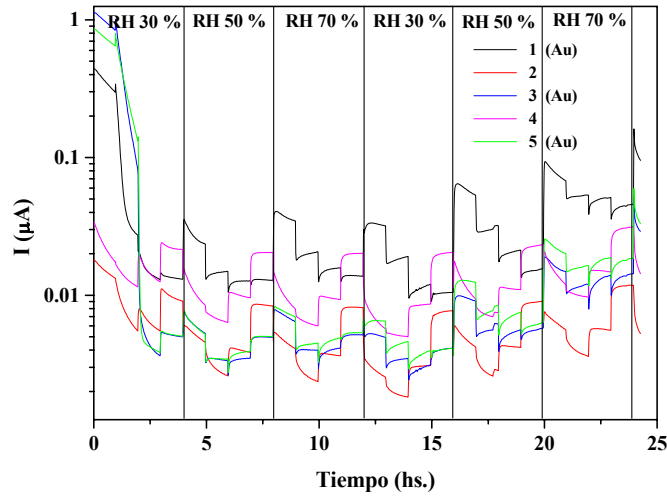


Figura 7.11: Mediciones Correspondientes a la Fase de Estabilización de Sensores de WO_3 . Los sensores 1, 3 y 5 poseen un depósito de Au sobre la película sensible.

Se puede observar que en todos los sensores operando a la misma temperatura, la corriente que circula es similar, pero para diferentes valores de humedad relativa. Además, los sensores que poseen el depósito de Au , muestran un aumento de la corriente que por ellos circula mientras alcanzan el valor de estabilización; esto se observa para cada uno de los valores de temperatura e independientemente del valor de humedad relativa. Contrariamente, los sensores que poseen sólo las películas de WO_3 , presentan un comportamiento inverso; es decir, en ellos, la corriente que circula disminuye al querer alcanzar el valor de estabilización para los distintos valores de temperatura, independientemente del valor de RH .

3.2) Comportamiento de los Sensores Frente a Diferentes Gases

Luego, para evaluar el comportamiento de los sensores, se realizan las mediciones de la respuesta del mismo en presencia de distintas concentraciones de diferentes gases diluidos en aire sintético. En este caso, para los sensores de WO_3 se utilizaron: Benceno (1 ppm), Monóxido de Carbono (30 ppm) y Dióxido de Nitrógeno (0.2 ppm); todos diluidos en aire sintético. Para poder realizar una elección de la temperatura de trabajo de los sensores se deben realizar mediciones a diferentes temperaturas y con diferentes valores de humedad relativa de forma tal de lograr obtener buenas señales. Para ello, se realizó la caracterización funcional de los sensores a las mismas temperaturas de estabilización y variando los valores de humedad relativa. En la Figura 7.12, se muestra una curva típica de

las mediciones obtenidas utilizando el banco de gases. A partir de éstas se obtienen las curvas y valores de Sensibilidad para cada caso.

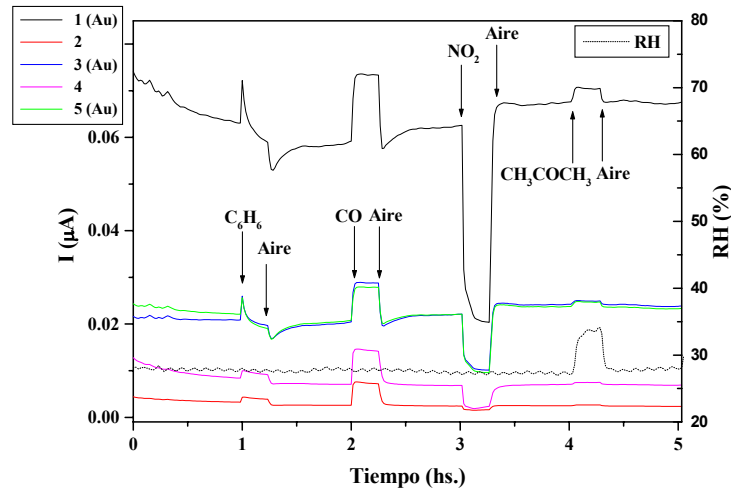
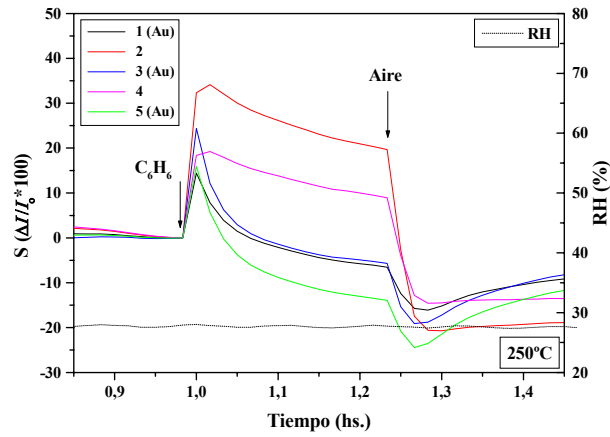
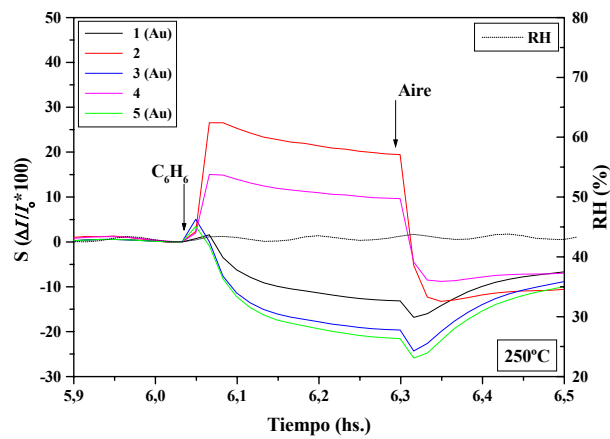


Figura 7.12: Curva Típica de Corriente en Función del Tiempo para Sensores de WO₃ en Presencia de Diferentes Mezclas Gaseosas a una Temperatura de Trabajo de 250°C y 30% RH.

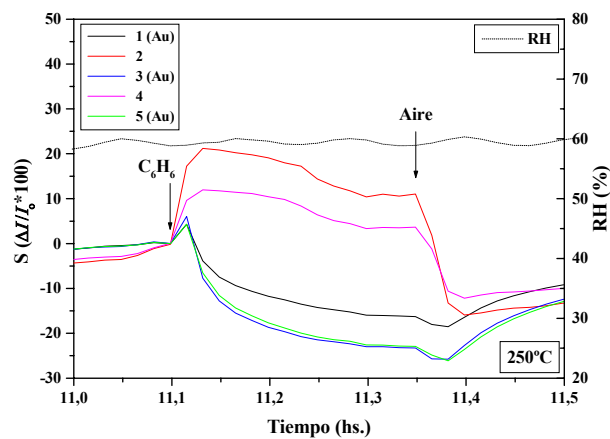
En primer lugar, se evaluó la respuesta de los sensores a 250°C en 30, 50 y 70% RH para las mezclas de gases mencionadas. A continuación, Figuras 7.13, se presentan las curvas de Sensibilidad de los sensores a la mezcla con benceno en las condiciones mencionadas.



(a)



(b)



(c)

Figura 7.13: Curvas de Sensibilidad de los Sensores de WO_3 frente a la Mezcla con C_6H_6 (1 ppm) Operando a $250^\circ C$ con Diferentes Valores de Humedad Relativa: (a) 30%, (b) 50% y (c) 70%.

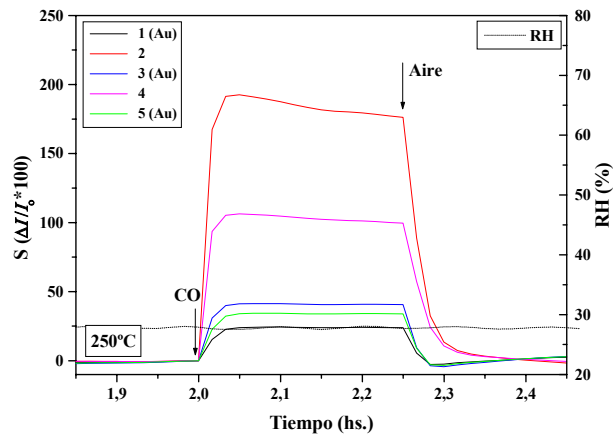
Los sensores con depósito de *Au* presentan un comportamiento muy inestable frente a la mezcla con C_6H_6 , mientras que la respuesta que muestran los otros se parece más a la esperable en los sensores semiconductores. A partir de la Figura 7.13 se puede obtener una medida de la Sensibilidad de los sensores frente a la mezcla utilizada (Tabla 7.1). Los valores presentados poseen una incerteza del 25% producto de la inestabilidad de las mediciones en las condiciones de trabajo utilizadas.

Tabla 7.1: Sensibilidad de los Sensores de WO_3 en Presencia de la Mezcla con Benceno (C_6H_6) a $250^\circ C$ y Diferentes Valores de Humedad Relativa.

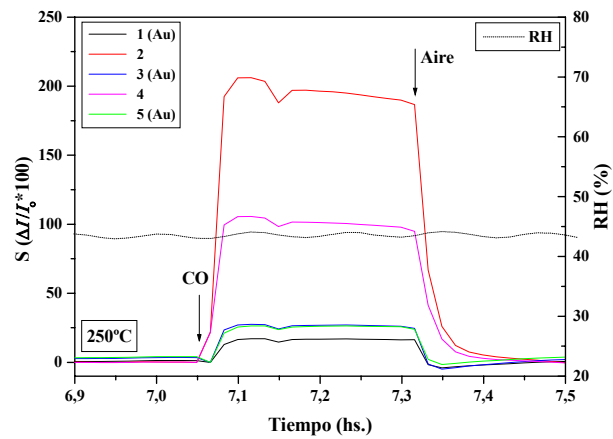
| Sensores | $\Delta I/I_o$ (%) (C_6H_6 - 1 ppm) | | |
|----------|---|------------------|------------------|
| | 30% <i>RH</i> | 50% <i>RH</i> | 70% <i>RH</i> |
| 1 (Au) | - | - | - |
| 2 | 27 | 23 | 16 |
| 3 (Au) | - | - | - |
| 4 | 14 | 12 | 8 |
| 5 (Au) | - | - | - |

Como se observa en la Figura 7.13, dada la falta de estabilidad que presentan los sensores con depósito de *Au* frente a la mezcla con C_6H_6 , no tiene sentido dar un valor de Sensibilidad. Por otro lado, los sensores que poseen solamente WO_3 como material sensible muestran una Sensibilidad que disminuye al aumentar el valor de humedad relativa. Sin embargo, la respuesta de estos últimos no es muy alta y, además, es poco estable ($S < 30\%$).

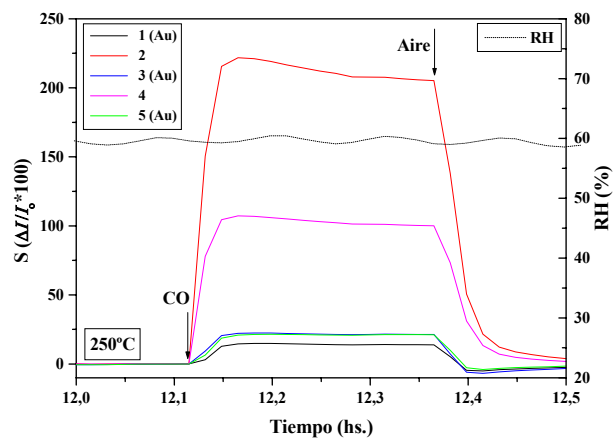
En la Figura 7.14 se presentan las curvas de Sensibilidad de los sensores correspondientes a la mezcla con CO operando a $250^\circ C$ para diferentes valores de humedad relativa.



(a)



(b)



(c)

Figura 7.14: Curvas de Sensibilidad de los Sensores de WO_3 frente a la Mezcla con CO (30 ppm) Operando a $250^\circ C$ con Diferentes Valores de Humedad Relativa: (a) 30%, (b) 50% y (c) 70%.

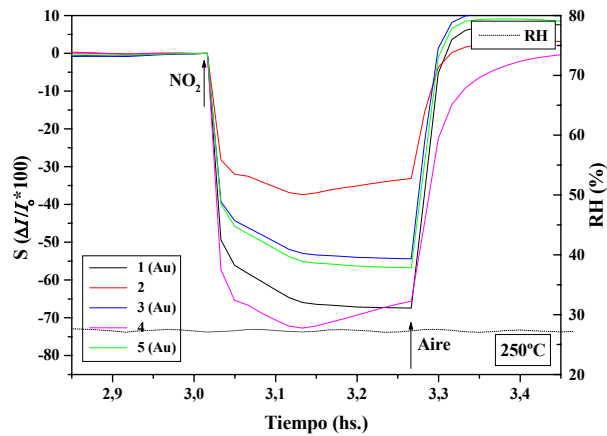
En este caso, en contraste con lo observado anteriormente, todos los sensores presentan el comportamiento característico de este tipo de sensores. En la Tabla 7.2 se presentan los valores de Sensibilidad de los sensores frente a la mezcla utilizada. Los valores poseen una incerteza del 5% debido a la inestabilidad de las mediciones en estas condiciones de trabajo.

Tabla 7.2: Sensibilidad de los Sensores de WO_3 en Presencia de la Mezcla con CO a $250^\circ C$ y Diferentes Valores de Humedad Relativa.

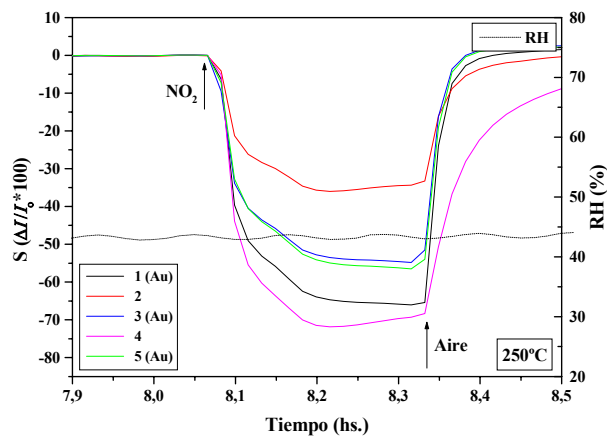
| Sensores | $\Delta I/I_o$ (%) ($CO - 30$ ppm) | | |
|----------|--|------------------|------------------|
| | 30% <i>RH</i> | 50% <i>RH</i> | 70% <i>RH</i> |
| 1 (Au) | 24 | 17 | 15 |
| 2 | 184 | 198 | 214 |
| 3 (Au) | 41 | 27 | 22 |
| 4 | 103 | 102 | 104 |
| 5 (Au) | 34 | 26 | 21 |

Con respecto a la mezcla con CO , la Sensibilidad de los sensores con Au disminuye al aumentar los valores de RH , mientras que los sensores que poseen solamente WO_3 son mucho más sensibles que éstos frente a dicha mezcla; sin embargo, en estos últimos, no es claro como influye la RH en los valores de Sensibilidad obtenidos.

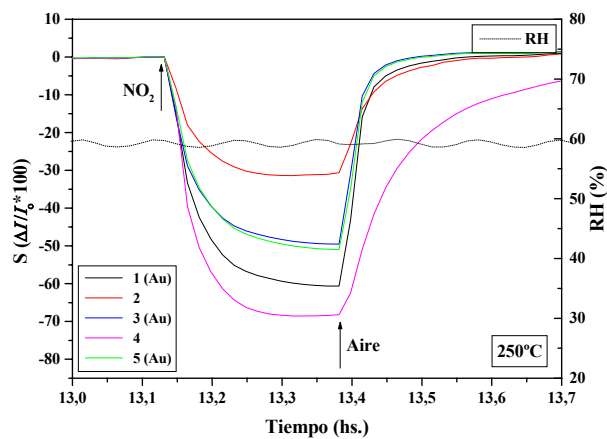
Finalmente, en la Figura 7.15 se muestran las curvas de Sensibilidad correspondientes a la mezcla con NO_2 operando a $250^\circ C$ para diferentes valores de humedad relativa.



(a)



(b)



(c)

Figura 7.15: Curvas de Sensibilidad de los Sensores de WO_3 frente a la Mezcla con NO_2 (0.2 ppm) Operando a $250^\circ C$ con Diferentes Valores de Humedad Relativa: (a) 30%, (b) 50% y (c) 70%.

En las curvas de Sensibilidad se observa que las mediciones son más estables para los sensores que contienen la capa de *Au* para cualquier valor. Sin embargo, es notable que cuanto mayor es el valor de la humedad ambiente mayor es la estabilidad de todos los sensores. Los valores de Sensibilidad obtenidos a partir de la Figura 7.15, se encuentran en la Tabla 7.3. Los valores presentados poseen una incerteza del 3% producto de la inestabilidad de las mediciones en las condiciones de trabajo utilizadas.

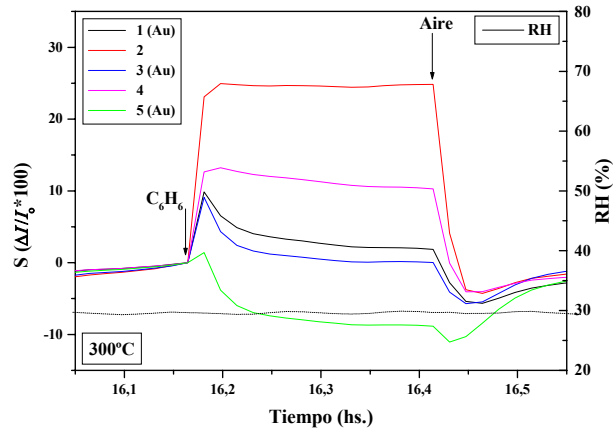
Tabla 7.3: Sensibilidad de los Sensores de WO_3 en Presencia de la Mezcla con NO_2 (0.2 ppm) a $250^\circ C$ y Diferentes Valores de Humedad Relativa.

| Sensores | $\Delta I/I_0$ (%) (NO_2 - 0.2 ppm) | | |
|----------|---|------------------|------------------|
| | 30% <i>RH</i> | 50% <i>RH</i> | 70% <i>RH</i> |
| 1 (Au) | 67 | 66 | 60 |
| 2 | 35 | 35 | 31 |
| 3 (Au) | 54 | 54 | 48 |
| 4 | 69 | 70 | 69 |
| 5 (Au) | 56 | 56 | 51 |

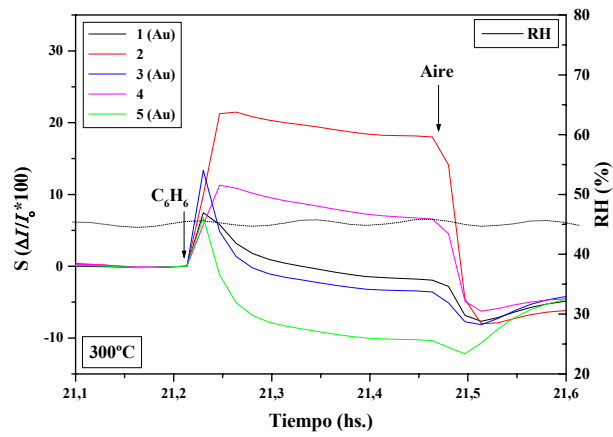
Finalmente, ambos tipos de sensores no varían su Sensibilidad en forma significativa al modificarse la humedad ambiente en presencia de la mezcla con NO_2 utilizada.

Resumiendo, de las mediciones realizadas a $250^\circ C$ se observa que, independientemente de la humedad ambiente, todos los sensores son sensibles a las tres mezclas gaseosas utilizadas, especialmente a las mezclas con CO y con NO_2 . En particular, en los sensores que poseen el depósito de *Au*, la Sensibilidad a la mezcla con NO_2 es mayor que frente a las demás mezclas utilizadas e independiente de la *RH*, mientras que los sensores que poseen solamente WO_3 son claramente más sensibles a la mezcla con CO .

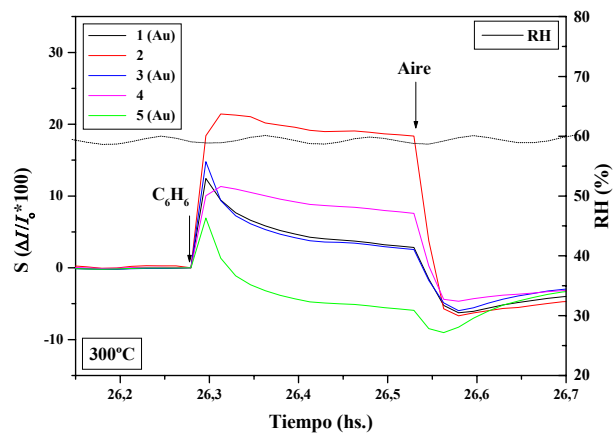
En segundo lugar, se realizó el mismo tipo de mediciones pero a una temperatura de operación de $300^\circ C$ repitiendo los mismos valores de *RH* y las mezclas de gases anteriormente utilizadas. En la Figura 7.16, se muestran las señales adquiridas en este caso para la mezcla con C_6H_6 .



(a)



(b)



(c)

Figura 7.16: Curvas de Sensibilidad de los Sensores de WO_3 frente a la Mezcla con C_6H_6 (1 ppm) Operando a $300^\circ C$ con Diferentes Valores de Humedad Relativa: (a) 30%, (b) 50% y (c) 70%.

Al igual que lo que ocurre cuando la temperatura de operación es de 250°C, los sensores con depósito de *Au* presentan un comportamiento muy inestable frente a la mezcla con *C₆H₆*.

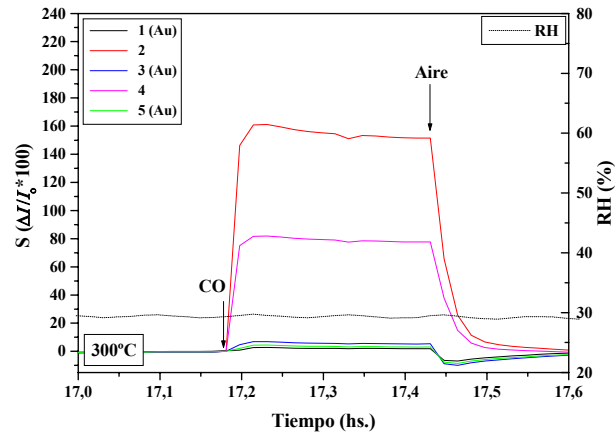
Para poder sacar conclusiones de estas mediciones se debe evaluar la Sensibilidad de los sensores frente a las mezclas utilizadas. En la Tabla 7.4, se presentan los valores de Sensibilidad obtenidos en los sensores operados a 350°C. Los valores poseen una incerteza del 15% proveniente de la inestabilidad de las mediciones en estas condiciones de trabajo.

Tabla 7.4: Sensibilidad de los Sensores de *WO₃* en Presencia de la Mezcla con Benceno (*C₆H₆*) a 300°C y Diferentes Valores de Humedad Relativa.

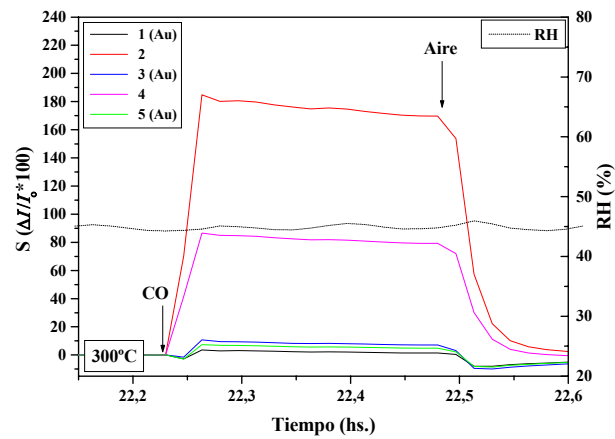
| Sensores | $\Delta I/I_0$ (%) (<i>C₆H₆</i> - 1 ppm) | | |
|----------|--|------------------|------------------|
| | 30% <i>RH</i> | 50% <i>RH</i> | 70% <i>RH</i> |
| 1 (Au) | - | - | - |
| 2 | 25 | 20 | 20 |
| 3 (Au) | - | - | - |
| 4 | 12 | 9 | 9 |
| 5 (Au) | - | - | - |

El comportamiento de los sensores a 300°C es similar al que se observa cuando la temperatura de operación es 250°C. Es decir, los sensores con depósito de *Au* son muy inestables, y los otros sensores presentan una baja Sensibilidad que permanece prácticamente constante al variar la humedad relativa.

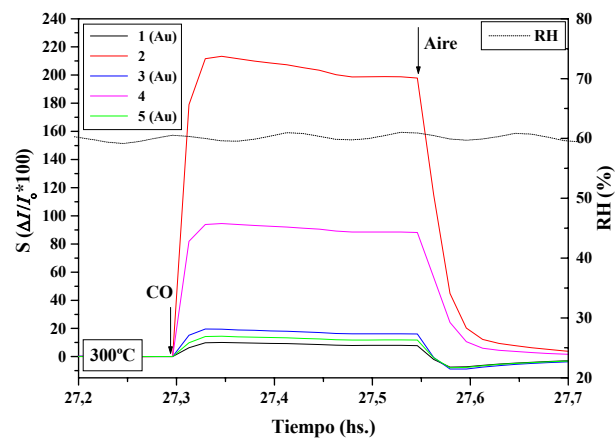
A continuación, en la Figura 7.17, se presentan las curvas de Sensibilidad de los sensores correspondientes a la mezcla con *CO* operando a 300°C para diferentes valores de humedad relativa.



(a)



(b)



(c)

Figura 7.17: Curvas de Sensibilidad de los Sensores de WO_3 frente a la Mezcla con CO (30 ppm) Operando a $300^\circ C$ con Diferentes Valores de Humedad Relativa: (a) 30%, (b) 50% y (c) 70%.

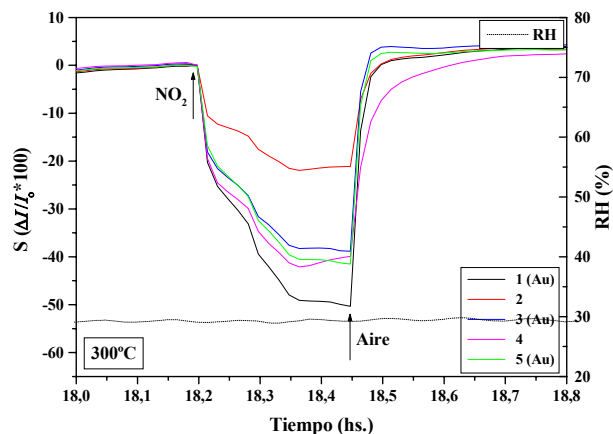
En la Figura 7.17 se puede observar que los sensores que sólo poseen WO_3 muestran una mejor respuesta en comparación con los sensores que poseen el recubrimiento de Au . En la Tabla 7.5, se presentan los valores de Sensibilidad obtenidos. Los valores poseen una incerteza del 5% en el caso de los sensores que poseen solamente WO_3 , mientras que en los que poseen el recubrimiento de Au , la incerteza es del 20%. Estas incertezas provienen de la inestabilidad de las mediciones en las condiciones de trabajo.

Tabla 7.5: Sensibilidad de los Sensores de WO_3 en Presencia de la Mezcla con CO a $300^\circ C$ y Diferentes Valores de Humedad Relativa.

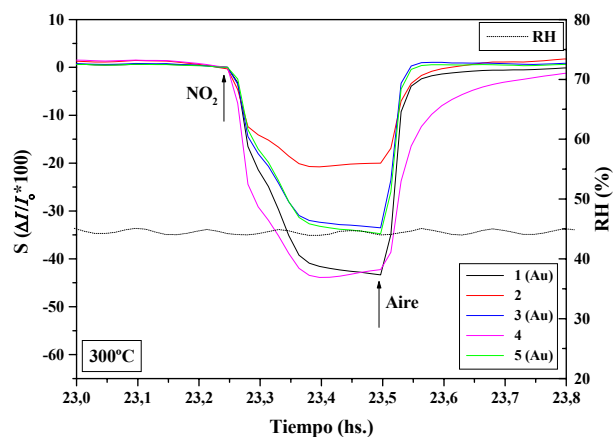
| Sensores | $\Delta I/I_0$ (%) ($CO - 30$ ppm) | | |
|------------|--|------------------|------------------|
| | 30% <i>RH</i> | 50% <i>RH</i> | 70% <i>RH</i> |
| 1 (Au) | 2 | 2 | 9 |
| 2 | 156 | 177 | 206 |
| 3 (Au) | 6 | 9 | 18 |
| 4 | 80 | 83 | 91 |
| 5 (Au) | 4 | 6 | 13 |

En este caso, al igual que cuando la temperatura de trabajo es $250^\circ C$, se observa que los sensores sin el depósito de Au poseen una Sensibilidad muy alta con respecto a la que presentan los otros sensores. En ambos tipos de sensores, se puede decir que, el valor de S aumenta con el valor de la humedad relativa.

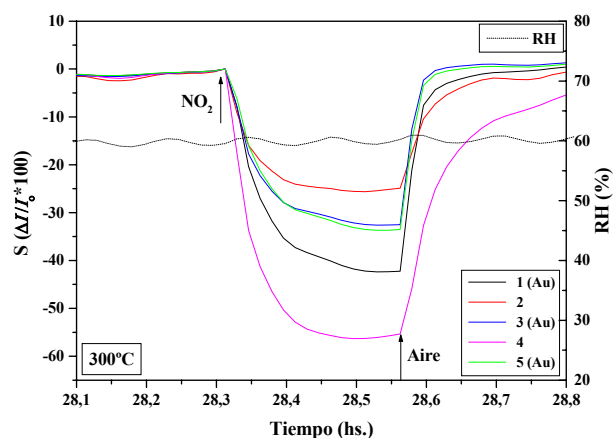
En la Figura 7.18 se presentan las curvas de Sensibilidad obtenidas en presencia de la mezcla con NO_2 operando a $300^\circ C$ y para distintos valores de RH .



(a)



(b)



(c)

Figura 7.18: Curvas de Sensibilidad de los Sensores de WO_3 frente a la Mezcla con NO_2 (0.2 ppm) Operando a 300°C con Diferentes Valores de Humedad Relativa: (a) 30%, (b) 50% y (c) 70%.

Al igual que lo que ocurre a 250°C, cuanto mayor es el valor de la humedad ambiente mayor es la estabilidad de todos los sensores. Los valores de Sensibilidad se presentan en la Tabla 7.6. Los valores poseen una incerteza del 2% producto de la inestabilidad de las mediciones en las condiciones de trabajo.

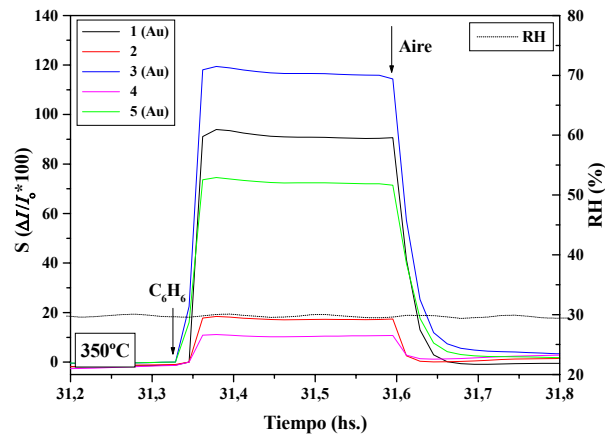
Tabla 7.6: Sensibilidad de los Sensores de WO_3 en Presencia de la Mezcla con NO_2 (0.2 ppm) a 300°C y Diferentes Valores de Humedad Relativa.

| Sensores | $\Delta I/I_0$ (%) (NO_2 - 0.2 ppm) | | |
|----------|---|------------------|------------------|
| | 30% <i>RH</i> | 50% <i>RH</i> | 70% <i>RH</i> |
| 1 (Au) | 50 | 43 | 42 |
| 2 | 22 | 20 | 25 |
| 3 (Au) | 39 | 33 | 32 |
| 4 | 41 | 43 | 56 |
| 5 (Au) | 41 | 34 | 33 |

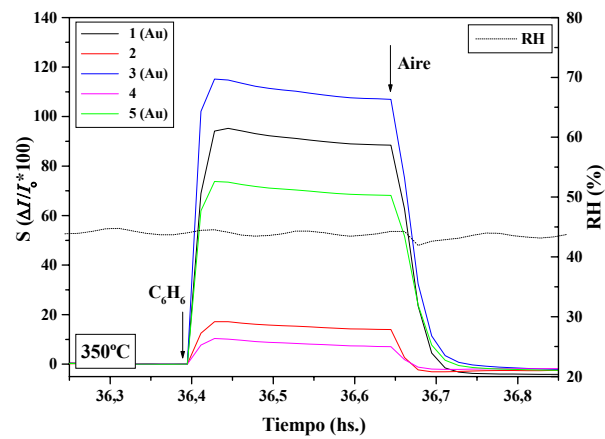
De los valores de Sensibilidad obtenidos se podría decir que todos los sensores no muestran una variación significativa de la Sensibilidad al variar los valores de *RH*. Es decir, dado los valores similares de Sensibilidad para ambos tipos de sensores no puede afirmarse que el agregado de *Au* favorezca el sentido de NO_2 en estas condiciones.

Es decir que, tal como ocurre a 250°C, cuando la temperatura de trabajo de los sensores es 300°C y para cualquier valor de humedad relativa ambiente utilizado, todos los sensores son sensibles a las mezclas gaseosas utilizadas, especialmente a las que contienen *CO* y NO_2 . Además, en esta temperatura de trabajo, el comportamiento que presentan los dos grupos de sensores frente a cada una de las mezclas utilizadas, en particular, es similar al que ocurre a 250°C.

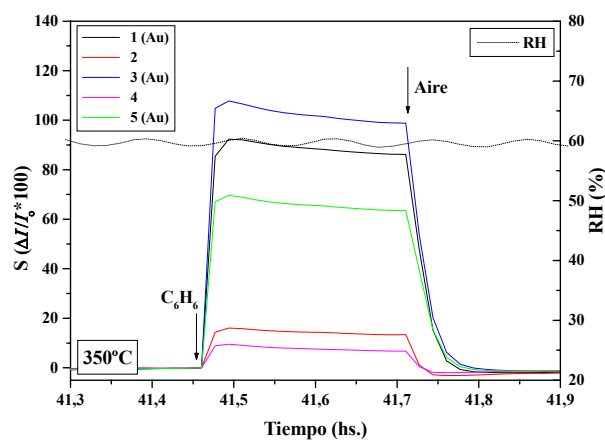
Luego se evaluó el comportamiento de los sensores a 350°C manteniendo las mismas condiciones de *RH* y las mismas mezclas de gases. A continuación, Figura 7.19, se presentan las curvas de sensibilidad obtenidas para el sentido de C_6H_6 .



(a)



(b)



(c)

Figura 7.19: Curvas de Sensibilidad de los Sensores de WO_3 frente a la Mezcla con C_6H_6 (1 ppm) Operando a $350^\circ C$ con Diferentes Valores de Humedad Relativa: (a) 30%, (b) 50% y (c) 70%.

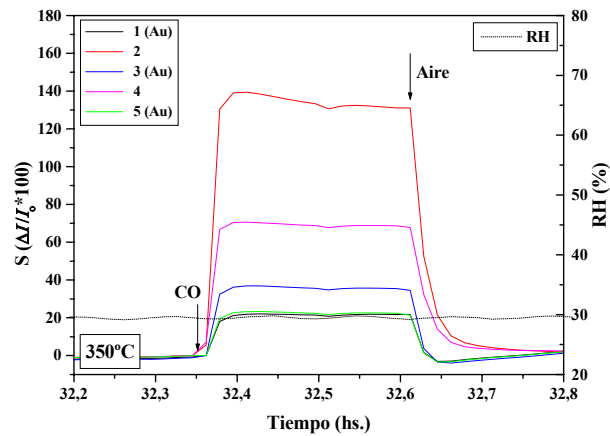
A diferencia de lo que ocurre a 250 y 300°C, los sensores que poseen el depósito de *Au* presentan un comportamiento característico de los sensores semiconductores. En la Tabla 7.7 se presentan los valores de Sensibilidad obtenidos. Los valores poseen una incerteza, proveniente de la inestabilidad de las mediciones en las condiciones de trabajo, que es diferente para cada tipo de sensor. En el caso de los sensores que poseen solamente WO_3 , la incerteza es del 15% mientras que en los otros sensores la incerteza es menor (5 %).

Tabla 7.7: Sensibilidad de los Sensores de WO_3 en Presencia de la Mezcla con Benceno (C_6H_6) a 350°C y Diferentes Valores de Humedad Relativa.

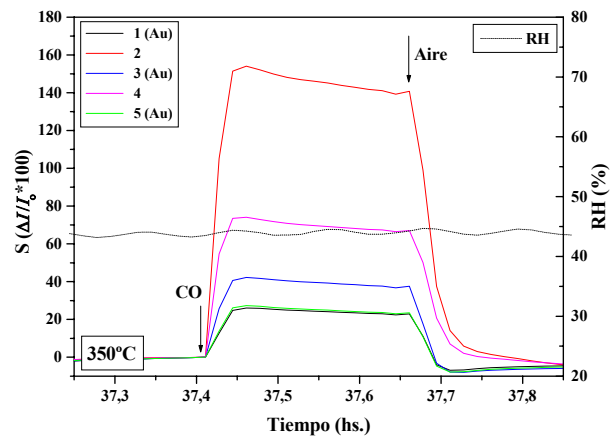
| Sensores | $\Delta I/I_o$ (%) (C_6H_6 - 1 ppm) | | |
|----------|---|------------------|------------------|
| | 30% <i>RH</i> | 50% <i>RH</i> | 70% <i>RH</i> |
| 1 (Au) | 92 | 92 | 89 |
| 2 | 18 | 16 | 15 |
| 3 (Au) | 118 | 111 | 103 |
| 4 | 11 | 9 | 8 |
| 5 (Au) | 73 | 71 | 67 |

A diferencia de lo que ocurre a 250 y 300°C, los sensores con depósito de *Au* presentan una alta Sensibilidad a la mezcla con benceno (C_6H_6) mientras que los otros sensores presentan una sensibilidad similar a las obtenidas operando a las temperaturas mencionadas ($S < 20\%$). Se puede afirmar que los valores de sensibilidad se mantienen prácticamente constantes al variar la humedad relativa para todos los sensores evaluados.

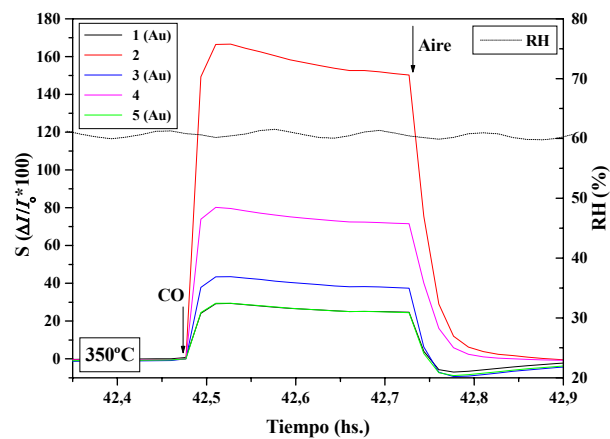
Las curvas de Sensibilidad obtenidas para los sensores en presencia de la mezcla de *CO* bajo las mismas condiciones de temperatura de trabajo y humedad ambiente que las anteriores se presentan en la Figura 7.20.



(a)



(b)



(c)

Figura 7.20: Curvas de Sensibilidad de los Sensores de WO_3 frente a la Mezcla con CO (30 ppm) Operando a $350^\circ C$ con Diferentes Valores de Humedad Relativa: (c) 30%, (b) 50% y (c) 70%.

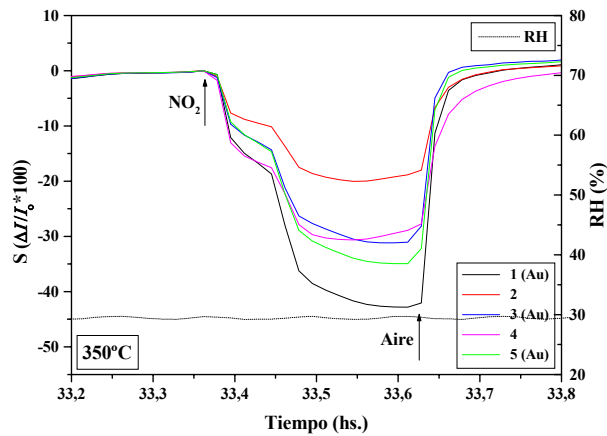
El comportamiento de los sensores operando a 350°C es similar al obtenido para temperaturas de operación inferiores (250 y 300°C). Los valores de Sensibilidad correspondientes se presentan en la Tabla 7.8. Los valores poseen una incerteza del 5% en el caso de los sensores que poseen solamente WO_3 mientras que en los otros sensores la incerteza es del 10%. Esta incerteza proviene de la inestabilidad de las mediciones en las condiciones de trabajo.

Tabla 7.8: Sensibilidad de los Sensores de WO_3 en Presencia de la Mezcla con CO a 350°C y Diferentes Valores de Humedad Relativa.

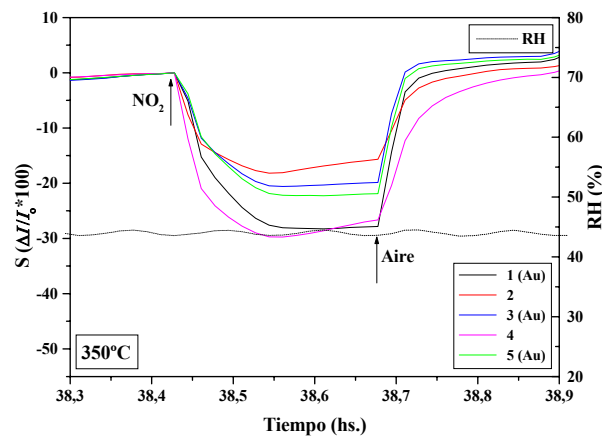
| Sensores | $\Delta I/I_0$ (%) ($CO - 30$ ppm) | | |
|----------|--|------------------|------------------|
| | 30% <i>RH</i> | 50% <i>RH</i> | 70% <i>RH</i> |
| 1 (Au) | 22 | 25 | 27 |
| 2 | 135 | 147 | 158 |
| 3 (Au) | 36 | 40 | 40 |
| 4 | 70 | 71 | 76 |
| 5 (Au) | 23 | 25 | 27 |

Al evaluar los sensores con la mezcla con CO , los sensores con sólo WO_3 presentan el mismo comportamiento que el obtenido cuando la temperatura de trabajo es 250 y 300°C: Sensibilidad muy alta, y se observa claramente que aumenta levemente al aumentar la *RH*. En el caso de los sensores con *Au*, el comportamiento es el mismo, pero la Sensibilidad es menor.

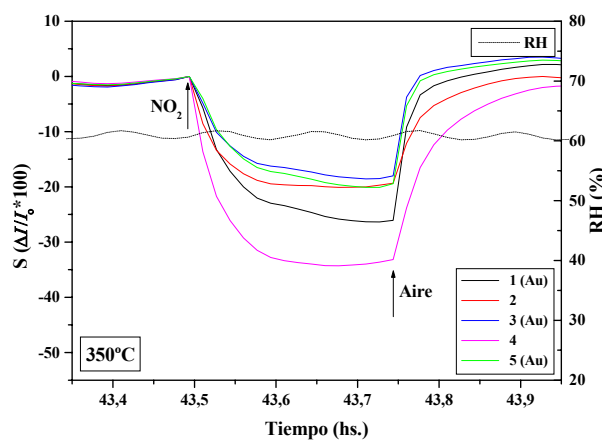
En la Figura 7.21 se muestran las curvas de Sensibilidad de los sensores en presencia de la mezcla con NO_2 operando a 350°C para diferentes valores de humedad relativa.



(a)



(b)



(c)

Figura 7.21: Curvas de Sensibilidad de los Sensores de WO_3 frente a la Mezcla de NO_2 (0.2 ppm) Operando a $350^\circ C$ con Diferentes Valores de Humedad Relativa: (a) 30%, (b) 50% y (c) 70%.

En la Figura 7.21 se observa que las mediciones son más estables cuanto mayor es el valor de la humedad ambiente. En la Tabla 7.9 se muestran los valores de S hallados. Los valores poseen una incerteza del 2% proveniente de la inestabilidad de las mediciones en estas condiciones de trabajo.

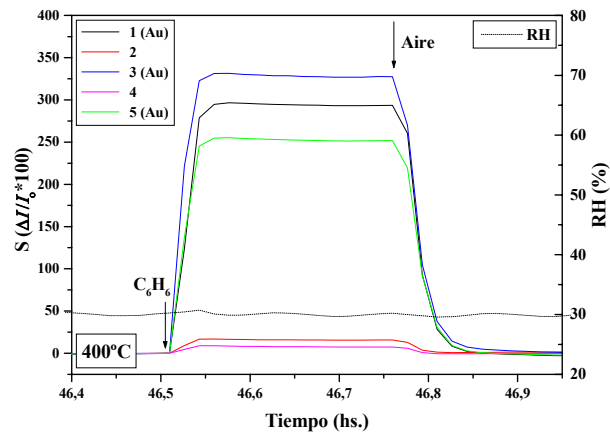
Tabla 7.9: Sensibilidad de los Sensores de WO_3 en Presencia de la Mezcla con NO_2 (0.2 ppm) a $350^\circ C$ y Diferentes Valores de Humedad Relativa.

| Sensores | $\Delta I/I_0$ (%) (NO_2 - 0.2 ppm) | | |
|----------|---|------------------|------------------|
| | 30% <i>RH</i> | 50% <i>RH</i> | 70% <i>RH</i> |
| 1 (Au) | 43 | 28 | 26 |
| 2 | - | - | 20 |
| 3 (Au) | 31 | 20 | 18 |
| 4 | - | - | 34 |
| 5 (Au) | 35 | 22 | 20 |

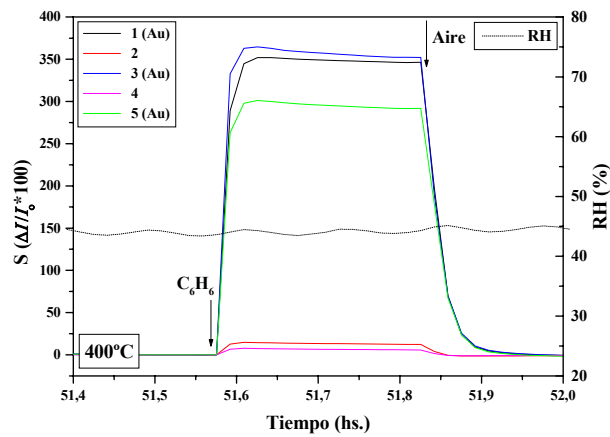
Dada la falta de estabilidad en presencia de la mezcla con NO_2 que presentan los sensores que solo poseen WO_3 , no tiene sentido dar un valor de Sensibilidad cuando los valores de humedad relativa son los más bajos utilizados. Por otro lado, los sensores que poseen el depósito de Au muestran una sensibilidad que disminuye al aumentar el valor de humedad relativa. Todos los sensores son más estables en 70% *RH*.

Resumiendo, al igual que para las mediciones con 250 y $300^\circ C$, independientemente de la humedad ambiente, todos los sensores son sensibles a las tres mezclas gaseosas utilizadas. Principalmente, los sensores que poseen el depósito de Au resultan muy sensibles a la mezcla de benceno (C_6H_6), independientemente de los valores de *RH*, mientras que los otros sensores son más sensibles a la mezcla con CO .

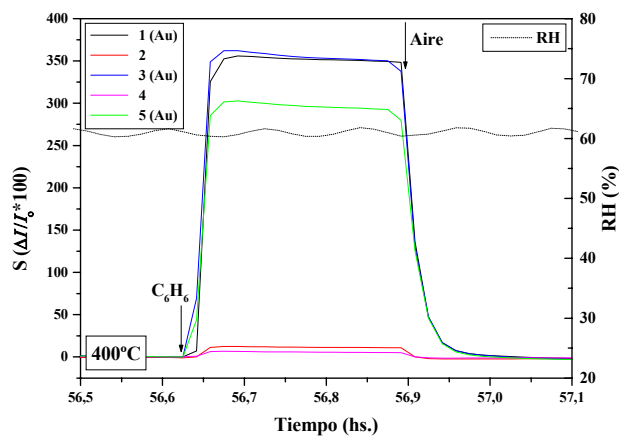
Finalmente, se evaluó la respuesta de los sensores a $400^\circ C$ en los mismos valores de *RH* para las mismas mezclas gaseosas. En la Figura 7.22, se presentan las curvas de Sensibilidad obtenidas para la mezcla con C_6H_6 .



(a)



(b)



(c)

Figura 7.22: Curvas de Sensibilidad de los Sensores de WO_3 frente a la Mezcla con C_6H_6 (1 ppm) Operando a $400^\circ C$ con Diferentes Valores de Humedad Relativa: (a) 30%, (b) 50% y (c) 70%.

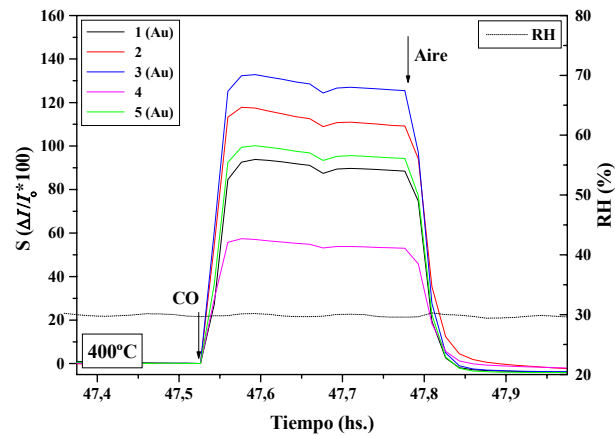
Al igual de lo que se ocurre cuando la temperatura de operación es 350°C, bajo estas condiciones de operación, las mediciones son mucho más estables. En la Figura 7.22, se observa que los sensores con el recubrimiento de *Au* muestran una mayor respuesta que los otros sensores a la mezcla con benceno. Los valores poseen una incerteza, proveniente de la inestabilidad de las mediciones en las condiciones de trabajo, que es diferente para cada tipo de sensor. En el caso de los sensores que poseen solamente *WO₃*, la incerteza es del 15% mientras que en los otros sensores ésta es del 2 %.

Tabla 7.10: Sensibilidad de los Sensores de *WO₃* en Presencia de la Mezcla con Benceno (*C₆H₆*) a 400°C y Diferentes Valores de Humedad Relativa.

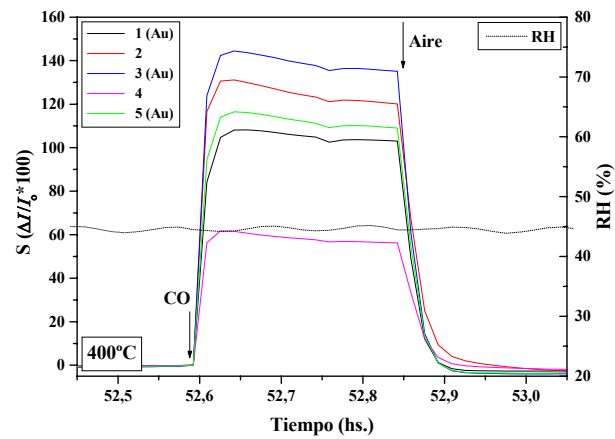
| Sensores | $\Delta I/I_o$ (%) (<i>C₆H₆</i> - 1 ppm) | | |
|----------|--|------------------|------------------|
| | 30% <i>RH</i> | 50% <i>RH</i> | 70% <i>RH</i> |
| 1 (Au) | 295 | 349 | 353 |
| 2 | 16 | 14 | 12 |
| 3 (Au) | 329 | 358 | 356 |
| 4 | 8 | 7 | 6 |
| 5 (Au) | 253 | 296 | 298 |

Al trabajar a 400°C, la variación de la respuesta de los sensores con el depósito de *Au* frente a la mezcla con benceno es mayor que a 350°C; es decir, estos sensores son más sensibles al benceno a esta temperatura de trabajo y, se podría decir que *S* aumenta al aumentar la *RH*; respecto de los otros sensores, su Sensibilidad es muy baja ($S < 20\%$) y decrece levemente con el aumento de la humedad relativa.

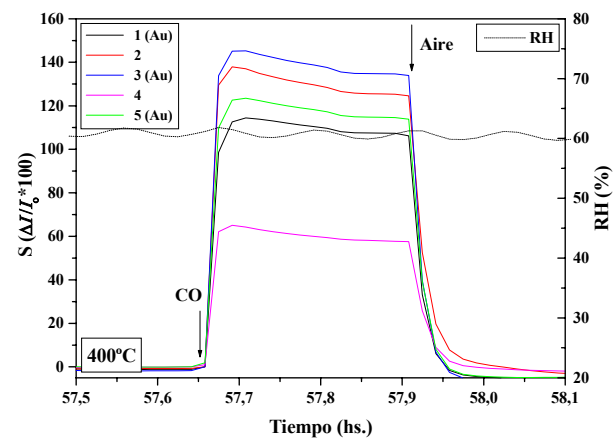
A continuación se presentan las curvas de Sensibilidad obtenidas para los sensores en presencia de la mezcla con *CO* operando a 400°C y bajo diferentes valores de *RH* (Figura 7.23).



(a)



(b)



(c)

Figura 7.23: Curvas de Sensibilidad de los Sensores de WO_3 frente a la Mezcla con CO (30 ppm) Operando a $400^\circ C$ con Diferentes Valores de Humedad Relativa: (d) 30%, (b) 50% y (c) 70%.

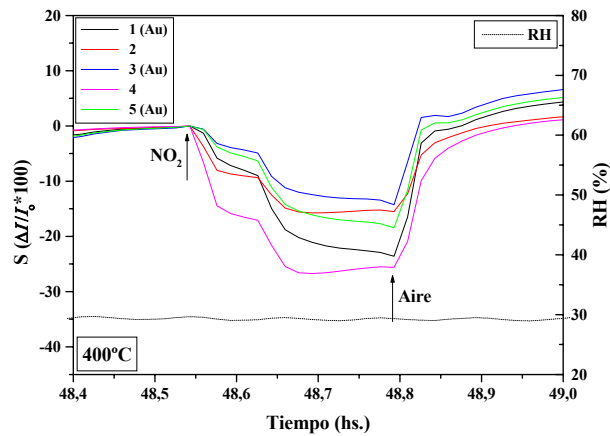
Todos los sensores muestran el comportamiento típico de los sensores semiconductores y en todos los casos la respuesta a la presencia de la mezcla con CO es elevada. En la Tabla 7.11 Se muestran los valores de Sensibilidad para este caso. Los valores poseen una incerteza del 5%, producto de la inestabilidad de las mediciones en las condiciones de trabajo.

Tabla 7.11: Sensibilidad de los Sensores de WO_3 en Presencia de las Mezcla con CO a $400^\circ C$ y Diferentes Valores de Humedad Relativa.

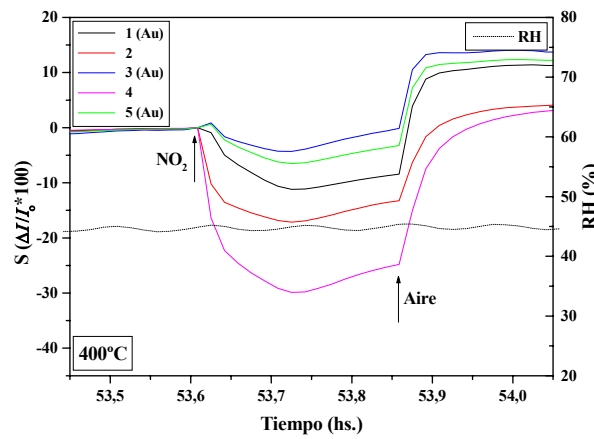
| Sensores | $\Delta I/I_o$ (%) ($CO - 30$ ppm) | | |
|----------|--|------------------|------------------|
| | 30% <i>RH</i> | 50% <i>RH</i> | 70% <i>RH</i> |
| 1 (Au) | 91 | 106 | 111 |
| 2 | 114 | 126 | 132 |
| 3 (Au) | 129 | 140 | 140 |
| 4 | 55 | 59 | 61 |
| 5 (Au) | 97 | 113 | 119 |

Cuando los sensores operan a $400^\circ C$ en presencia de CO , todos los sensores muestran una Sensibilidad alta que tiende a aumentar con la RH . Sin embargo, no puede decirse que el agregado de la capa de Au favorezca o no la respuesta de los sensores de WO_3 frente a esta mezcla bajo estas condiciones.

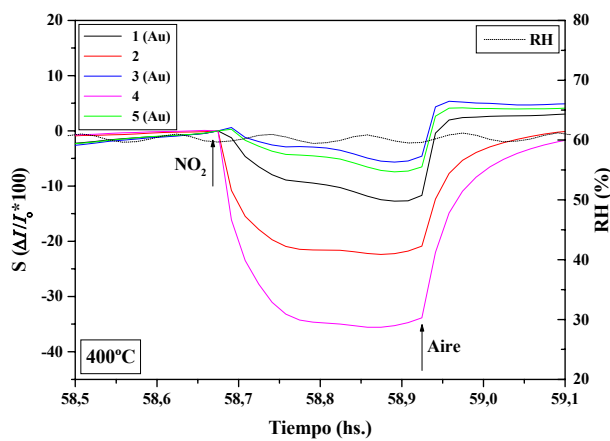
En la Figura 7.24 se presentan las curvas de Sensibilidad obtenidas en presencia de la mezcla con NO_2 operando a $400^\circ C$ y para distintos valores de RH .



(a)



(b)



(c)

Figura 7.24: Curvas de Sensibilidad de los Sensores de WO_3 frente a la Mezcla con NO_2 (0.2 ppm) Operando a $400^\circ C$ con Diferentes Valores de Humedad Relativa: (a) 30%, (b) 50% y (c) 70%.

Cuando la temperatura de operación es de 400°C, el comportamiento de los sensores es muy inestable. Sin embargo, en la Tabla 7.12, se presentan los valores de S en los casos en que se consideró que la medición resultaba estable. En ese caso, los valores presentados poseen una incerteza del 2%, producto de la inestabilidad observada en las mediciones.

Tabla 7.12: Sensibilidad de los Sensores de WO_3 en Presencia de la Mezcla con NO_2 (0.2 ppm) a 400°C y Diferentes Valores de Humedad Relativa.

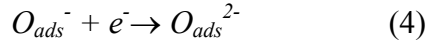
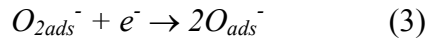
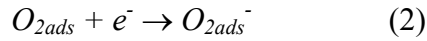
| Sensores | $\Delta I/I_0$ (%) (NO_2 - 0.2 ppm) | | |
|----------|---|------------------|------------------|
| | 30% <i>RH</i> | 50% <i>RH</i> | 70% <i>RH</i> |
| 1 (Au) | - | - | - |
| 2 | - | - | 22 |
| 3 (Au) | - | - | - |
| 4 | - | - | 35 |
| 5 (Au) | - | - | - |

El comportamiento eléctrico de todos los sensores en presencia de NO_2 es muy inestable. Los sensores con el recubrimiento de Au poseen respuestas inestables para cualquier valor de humedad relativo utilizado, mientras que los otros sensores son más estables sólo a 70% RH . Sin embargo, éstos presentan una sensibilidad baja.

3.3) *Análisis de la Respuesta Eléctrica los Sensores de WO_3*

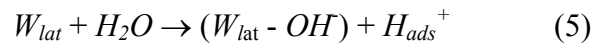
Como se dijo anteriormente, las propiedades sensoras del material se basan en reacciones entre semiconductor y los gases de la atmósfera. Hay muchas clases de reacciones posibles, en sensores semiconductores de gas la reacción más común que lleva a cambios en la conductividad es la adsorción de gases en su superficie; es decir, las moléculas del gas pueden interactuar con la superficie del semiconductor y ser adsorbidas sobre ésta. Asimismo, dichos cambios también se ven afectados por la humedad ambiente.

Para poder explicar cómo se origina la variación de la sensibilidad de los microsensores de WO_3 frente a los diferentes gases se deben considerar las distintas especies de oxígeno adsorbidas sobre la superficie del semiconductor. Dichas especies capturan electrones del material, aumentando así la concentración de huecos y disminuyendo la concentración de electrones. Al aumentar la temperatura de la superficie en aire, el oxígeno adsorbido sobre la superficie del WO_3 sufre las siguientes reacciones:



A temperatura ambiente todas las formas están adsorbidas, pero el porcentaje de recubrimiento de cada una de las especies en la superficie está restringido por el límite de Weisz [11]. La especie de oxígeno más abundante sobre la superficie del semiconductor a bajas temperaturas, inclusive a temperatura ambiente, es el O_{2ads}^- [12]. Al aumentar la temperatura el O_{2ads}^- se convierte en $2O_{ads}^-$ extrayendo un electrón del material (reacción (3)), causando así (a recubrimiento de oxígeno constante) un aumento de la densidad de carga superficial, con las consiguientes variaciones de la curvatura de bandas y de la conductividad superficial.

Por otro lado, la adsorción de vapor de agua proveniente del ambiente también puede afectar al valor de la resistencia eléctrica de la película sensible. El agua puede ser adsorbida en dos estados: agua molecular, H_2O (fisisorción), y grupos hidroxilo, OH (quimisorción). Entonces, además del estado de oxidación del oxígeno adsorbido sobre la superficie del WO_3 , existe OH que proviene del agua. La forma del agua quimisorbida sobre el WO_3 es más complicada. La reacción puede resumirse de la siguiente manera:



donde W_{lat} es el sitio ácido de “Lewis”, que puede formar una ligadura covalente con OH , mientras que H_{ads}^+ es el ión de hidrógeno adsorbido, el cual es un sitio ácido de “Lewis” que puede ser removido fácilmente por una reacción catalítica. OH^- , O_{2ads}^- y O_{ads}^- son las especies de oxígeno dominantes sobre la superficie del material a baja temperatura [13].

Para modificar o controlar las propiedades superficiales de los materiales sensibles se suelen introducir aditivos que, en general, suelen ser metales nobles [14-16]. Estos metales pueden mejorar tanto la Sensibilidad como la Selectividad de los sensores semiconductores de gas y reducir los tiempos de respuesta y recuperación (Capítulo 2).

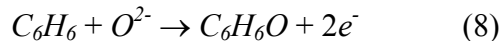
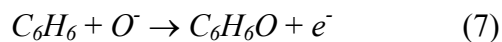
En este trabajo se estudió la respuesta de los microsensores de WO_3 frente a gases oxidantes y reductores. A continuación se analizarán los resultados obtenidos considerando la presencia de diferentes tipos y concentraciones de especies reactivas de oxígeno ionosorbidas sobre la superficie involucradas en el proceso de sensado.

3.3.1) Respuesta Eléctrica de los Microsensores en Presencia de Gases Reductores

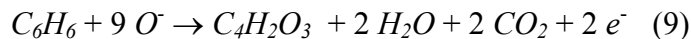
En el caso de atmósferas reductoras, se estudió el comportamiento de los microsensores de WO_3 frente a mezclas conteniendo 1 ppm de benceno (C_6H_6) y 30 ppm de monóxido de carbono (CO) diluidos en aire sintético, a diferentes temperaturas de trabajo y valores de humedad relativa (Sección 3 de este capítulo). En primer lugar, se presenta un análisis de los resultados obtenidos para la primera mezcla gaseosa mencionada.

3.3.1.1) Mezcla con Benceno

Para analizar el origen del comportamiento de los sensores de WO_3 en presencia de la mezcla con benceno, se deben considerar las reacciones posibles entre la película sensible y el oxígeno adsorbido. A temperaturas bajas, superiores a $180^\circ C$, e inferiores a $300^\circ C$, el C_6H_6 gaseoso puede interactuar con las diferentes especies de oxígeno adsorbidas sobre la superficie de WO_3 , a través de las siguientes reacciones:



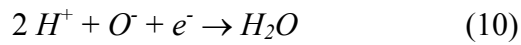
mientras que a temperaturas más elevadas ($300-400^\circ C$), la reacción está dada por [17]:



dando como resultado un aumento en la concentración de electrones en la banda de conducción.

En primer lugar, se analizarán las mediciones correspondientes a los sensores que poseen únicamente la película de WO_3 :

- Para cada valor de temperatura de operación utilizado, los sensores presentan un comportamiento similar: la Sensibilidad es baja y disminuye levemente cuando el valor de RH aumenta. Este comportamiento podría explicarse teniendo en cuenta que, a estos valores de temperatura, el oxígeno adsorbido sobre la superficie del WO_3 sufre una transición de O_2^- a O^- (reacción ((3)) y la reacción más probable entre el benceno y el oxígeno adsorbido está dada por la reacción (7). Por otro lado, el agua presente en el ambiente se disocia sobre la superficie del WO_3 como OH y H^+ . El ión H^+ sobre la superficie del WO_3 puede combinarse con el O^- adsorbido a través de la siguiente reacción:



formando vapor de agua. Esto significa que además de la reacción entre las moléculas de benceno y el oxígeno adsorbido como O^- existe esta última reacción que también lo involucra. Es decir, existe una competencia entre ambas reacciones. De esta forma, habría menor cantidad de iones O^- disponibles para reaccionar con el benceno, y es por esta razón que la Sensibilidad es baja. Cuanto más alto es el valor de RH , existe mayor cantidad de agua presente en el ambiente, y como la reacción (10) requiere menor energía de activación que la reacción (7), más cantidad de iones O^- son utilizados en ella, produciendo menor cantidad de reacciones con la molécula de benceno e impidiendo que el valor de Sensibilidad aumente.

- Para cada valor fijo de RH analizado, la sensibilidad de los sensores respecto al C_6H_6 disminuye al aumentar la temperatura de operación. Esto puede atribuirse a que cuanto mayor es la temperatura, mayor es la desorción de las especies de oxígeno, O^- , sobre la superficie del WO_3 , y por consiguiente, al existir menor cantidad de especies O^- adsorbidas menor es la probabilidad de que la reacción con el C_6H_6 ocurra.

Con respecto a los sensores con el recubrimiento de Au , las mediciones realizadas mostraron que:

- A 250 y 300°C, el comportamiento de estos sensores es muy inestable y no es razonable dar un valor de Sensibilidad. Parecería que el sistema necesita de cierta energía (que se da para temperaturas superiores), para que el benceno se adsorba sobre el Au y se produzca la reacción con el material sensible.

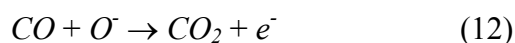
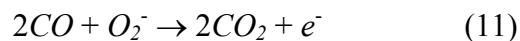
- Cuando las temperaturas de operación son mayores (350 y 400°C), el comportamiento es mucho más estable y se puede dar un valor de Sensibilidad confiable. En este rango de temperaturas se observa que al aumentar el valor de T_{op} , la Sensibilidad aumenta. El aumento en la Sensibilidad para temperaturas de operación superiores a 300°C puede ser atribuido a que la energía térmica obtenida es suficiente alta para vencer la barrera de energía de activación de la reacción y, por ende, se obtiene un aumento significativo en la concentración de electrones resultado de la reacción con O^- . La acción del catalizador es disminuir la energía de activación entre el WO_3 y el gas para que la reacción se produzca; por otro lado, el Au ayuda a la adhesión de las moléculas de oxígeno ionosorbidas para que ellas permanezcan sobre la superficie y se puedan producir las reacciones que la involucran.

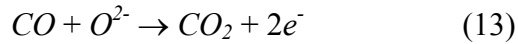
- El valor de Sensibilidad permanece prácticamente constante al variar la humedad relativa, especialmente para los valores más altos de RH . Este comportamiento es similar al que se observa para los sensores que sólo poseen WO_3 . Es decir, al aumentar el valor de RH , existe mayor cantidad de agua presente en el ambiente, y como la reacción (10) requiere menor energía de activación que la reacción (9); de esta forma, mayor cantidad de iones O^- son utilizados en ella, haciendo menos probable la reacciones con la molécula de benceno y impidiendo que el valor de Sensibilidad aumente.

A partir de las mediciones realizadas para ambos tipos de sensores de WO_3 (con o sin el recubrimiento de Au), y bajo las condiciones evaluadas, los más adecuados para la detección de 1 ppm de benceno son los sensores que poseen el recubrimiento de Au operando a una temperatura de trabajo de 400°C, para cualquier valor de humedad ambiente; el valor de Sensibilidad alcanza el 350%.

3.3.1.2) Mezcla con Monóxido de Carbono

Al trabajar con monóxido de carbono se debe tener en cuenta que, dependiendo de la temperatura de operación del sensor, el CO puede interactuar con las diferentes especies de oxígeno adsorbidas sobre la superficie de WO_3 , a través de las siguientes reacciones:





aumentando la concentraciones de electrones en la banda de conducción del WO_3 [18].

El comportamiento que presentan los sensores que poseen solo WO_3 como material sensible en presencia de CO es tal que:

- Para todas las temperaturas de operación utilizadas, la Sensibilidad aumenta con la humedad relativa. Este aumento es menor a 250°C. Para poder comprender este efecto se deben tener en cuenta las distintas especies de oxígeno involucradas y las reacciones que ocurren cuando aumenta la temperatura: en las temperaturas inferiores utilizadas, comienza la transición del oxígeno adsorbido sobre la superficie del WO_3 de O_2^- a O^- dada por la reacción (3) tomando electrones del WO_3 ; de forma tal que, parte del oxígeno adsorbido puede no sufrir esta transición y estar disponible para reaccionar con el CO mediante la reacción (11) o desorber de la superficie sin reaccionar, entregando electrones al material sensible en ambos casos. Sin embargo, aunque al realizar la transición se toman electrones del WO_3 , se crean especies O^- que pueden también reaccionar con el CO entregando también electrones al material. Por cada transición que ocurra se obtiene el doble de especies O^- que la cantidad de electrones extraídos del material. Es decir, hay mayor cantidad de especies O^- disponibles para reaccionar con el CO , dando como resultado un aumento en la conductividad del material.

Por otro lado, a medida que aumenta la temperatura, el agua presente en el ambiente se disocia más fácilmente sobre la superficie del WO_3 como OH^- y H^+ ; y el ión H^+ sobre la superficie puede combinarse con el O^- y tomando electrones del WO_3 adsorbido (reacción (9)), formar vapor de agua y dejar la superficie. Es decir que además de la reacción con el CO , el oxígeno adsorbido como O^- puede intervenir en esta última. En realidad, existe una competencia entre estas dos reacciones.

Al aumentar el valor de RH , aumenta la cantidad de agua en el ambiente, y como la reacción (10) requiere menor energía de activación que las reacciones con el CO , más cantidad de iones O^- son utilizados en ella, produciendo menor cantidad de reacciones con el CO . Sin embargo, la combinación de altas temperaturas de operación y altos valores de RH dan como resultado mayor generación y desorción de especies OH^- produciendo un aumento en la conductividad de la película, y por ende en la sensibilidad. Es por esto que a 250°C la Sensibilidad aumenta en menor cantidad.

- Para cada valor de RH ensayado, la Sensibilidad disminuye al aumentar la temperatura de operación. Esto también ocurre cuando los sensores están expuestos a la mezcla con benceno, y puede explicarse considerando que cuanto mayor es la temperatura, menor es la adsorción de las especies de oxígeno sobre la superficie del WO_3 ; de esta forma, independientemente de la humedad ambiente, la Sensibilidad disminuye porque la cantidad de oxígeno adsorbido disponible para reaccionar con el CO es menor.

En los sensores con el recubrimiento de Au se observa que:

- A partir de los $350^\circ C$, la Sensibilidad aumenta independientemente de la RH utilizada. Al igual que lo que ocurre con el benceno, este aumento de conductividad puede ser atribuido a la acción del catalizador, que disminuye la energía de activación entre el WO_3 y el gas para que la reacción se produzca. De esta forma, se obtiene un aumento significativo en la concentración de electrones resultado de la reacción con las especies de oxígeno O^- (más probable a altas temperaturas). Además, el Au promueve la adhesión de las especies de oxígeno ionosorbidas para que ellas permanezcan sobre la superficie y se puedan producir las reacciones. El agregado de Au (metal) disminuye la tendencia a adsorber el agua frecuentemente observada en los óxidos.

- A $250^\circ C$, la Sensibilidad disminuye al aumentar los valores de RH . Sin embargo, la Sensibilidad aumenta con los valores de RH a partir de los $300^\circ C$. Cuando la temperatura de operación es baja ($250^\circ C$), la transición del oxígeno adsorbido sobre la superficie del WO_3 dada por la reacción (3) (de O_2^- a O^-) comienza a ser la más favorable; sin embargo, parte del oxígeno adsorbido que no sufre esta transición está disponible para reaccionar con el CO mediante la reacción (11) o desorber de la superficie sin reaccionar, entregando electrones al WO_3 y aumentando así su conductividad eléctrica. Las especies O^- , resultado de la transición del oxígeno adsorbido citada, pueden también reaccionar con el CO a través de la reacción (12) cediendo también electrones al material. Sin embargo, debido a que a estas temperaturas este tipo de transición está comenzando, la cantidad de especies O^- es pobre. Si ahora se considera que al aumentar el valor de la humedad ambiente, existe mayor cantidad de agua presente, y que la reacción (10) requiere menor energía de activación que las reacciones con el CO , más cantidad de iones O^- son utilizados en ella, produciendo menor cantidad de reacciones con el CO , y dando como resultado que la Sensibilidad de los sensores disminuya con los valores de RH .

Para explicar el comportamiento de estos sensores a temperaturas superiores a 300°C, se puede considerar la explicación dada para el caso de los sensores que solamente poseen WO_3 . Es decir, en este rango de temperaturas, a medida que la temperatura aumenta existen más cantidad de especies O^- sobre la superficie del WO_3 que pueden reaccionar tanto con el CO (reacción (12)) como con los H^+ provenientes del agua (reacción (10)); en el primer caso se ceden electrones al material, mientras que en el segundo caso se extraen. Debido a la presencia del catalizador, disminuye la energía de activación entre el WO_3 y el gas, esto facilita que la reacción con el CO tenga lugar [19]. Por otro lado, otra acción del catalizador, Au , mejorar la adhesión de las moléculas de oxígeno ionosorbidas sobre la superficie a estas temperaturas ayudando a que estas reacciones se produzcan. De esta forma, la Sensibilidad de los sensores mejora al aumentar la humedad ambiente.

También puede observarse que para temperaturas de operación inferiores a 400°C, la Sensibilidad de los sensores con el depósito de Au es menor que la que presentan los sensores que no lo poseen. Sin embargo, las mediciones realizadas a 400°C muestran que la Sensibilidad de ambos tipos de sensores es del mismo orden.

Considerando todas las mediciones realizadas con los microsensores, y en las condiciones evaluadas, los sensores más adecuados para la detección de 30 ppm de CO son los que poseen solamente la película de WO_3 operando a una temperatura de trabajo de 250°C, para cualquier valor de humedad ambiente. En estas condiciones de trabajo estos sensores presentan un valor de Sensibilidad entre 190-210%.

De los sensores con el recubrimiento de Au , el valor de Sensibilidad más alto medido corresponde a una temperatura de trabajo de 400°C y es independiente de la humedad relativa. Sin embargo, este valor ($S = 100-130\%$) es menor que el obtenido para el caso de los otros sensores.

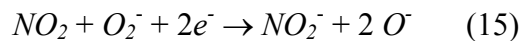
Comparando los valores de Sensibilidad obtenidos para ambas mezclas reductoras, el agregado de Au aumentó en forma significativa la Sensibilidad al C_6H_6 con respecto a la obtenida para CO en las mismas condiciones de operación. Esto concuerda con lo encontrado para sensores de SnO_2 [20].

3.3.2) Respuesta Eléctrica de los Microsensores en Presencia de Gases Oxidantes (NO_2)

En el caso de los gases oxidantes, se estudió el comportamiento de los microsensors frente a una mezcla conteniendo dióxido de nitrógeno (NO_2) diluido en aire sintético (0.2ppm) a diferentes temperaturas de trabajo y valores de humedad relativa.

Para poder analizar el comportamiento de los sensores en presencia de NO_2 se debe tener en cuenta como interactúan las moléculas de NO_2 con la superficie del WO_3 .

A continuación se presenta un modelo simple para explicar el cambio de la sensibilidad inducido por la temperatura considerando la presencia en la superficie de diferentes tipos y concentraciones de especies reactivas de oxígeno ionosorbidas sobre la superficie, como ser O_2^- , O^- y O^{2-} [21, 22]. Estas especies adsorbidas dependen de la temperatura y eventualmente pueden influir fuertemente en el mecanismo de interacción de las moléculas de NO_2 con la superficie del material. El NO_2 puede adsorberse sobre la superficie de WO_3 de forma tal que el oxígeno de NO_2 se comporta como aceptor, extrayendo electrones de la banda de conducción del WO_3 o puede interactuar con el oxígeno adsorbido en los sensores de acuerdo a las siguientes reacciones:



De forma tal que, la reacción (14) es reversible y aumenta al aumentar la temperatura de operación [23]. Así, la transferencia de electrones a las especies de la superficie del WO_3 en contacto con la quimisorción de NO_2 , crea una barrera de energía Schottky en la superficie dando como resultado una alta resistencia de la película. Es decir, la interacción con NO_2 da como resultado una disminución en la concentración de electrones libres. Dicha disminución en la concentración de portadores libres produce una disminución en la conductancia de la película.

Analizando el comportamiento eléctrico de los sensores que poseen solamente la película WO_3 de frente a la mezcla de NO_2 se observa que:

- Cuando la temperatura de operación es baja (250 y 300°C), los sensores no muestran una variación significativa de la Sensibilidad al variar los valores de *RH*. Esto podría

explicarse teniendo en cuenta que posiblemente a 30% *RH* (valor de *RH* más bajo utilizado) el porcentaje de las especies de oxígeno que recubren la superficie del WO_3 sea el de equilibrio; por ende, un aumento en la *RH*, es decir mayor cantidad de agua en el ambiente, no tendría efecto en la Sensibilidad medida.

- La Sensibilidad disminuye al aumentar la temperatura para $T < 300^\circ\text{C}$, para cualquier valor de *RH*. No se dan valores de Sensibilidad a 350 y 400°C debido a la fuerte inestabilidad de las mediciones.

Esto puede explicarse teniendo en cuenta que las contribuciones a la conductividad del sensor provienen, en general, de la reacción (14) dada por la interacción entre el NO_2 y los electrones del material, la reacción (15) que surge de la interacción entre el NO_2 y el oxígeno adsorbido sobre la superficie del WO_3 , la transición de las especies de oxígeno O_2^- a O^- dadas por la reacción (2) y de la reacción (10) entre los iones H^+ (provenientes del agua presente en el ambiente) y las especies O^- generadas por las otras reacciones. Sin embargo, cuando la temperatura de operación es baja (250°C) existe poca cantidad de especies O^- sobre la superficie del WO_3 provenientes de la transición dada por la reacción (2), ya que esta reacción comienza a estas temperaturas. Como al crecer la temperatura, la cantidad de estas especies aumenta, existe menor cantidad de especies O_2^- que puedan reaccionar con el NO_2 a través de la reacción (15), y por ende la sensibilidad de los sensores es menor.

- Al trabajar a 350 y 400°C y para de 30 y 50% *RH*, las mediciones resultaron muy inestables, por lo que no se consideró razonable asociarles un valor de Sensibilidad que fuese poco confiable. Sin embargo, para 70% *RH* los valores de Sensibilidad observados permanecieron prácticamente constantes. En este caso, el sistema resulta inestable a $T \geq 350^\circ\text{C}$ y la cinética de los fenómenos superficiales no permite interpretar la señal obtenida.

- En general, todas las mediciones son más estables cuanto mayor es la humedad ambiente. Esto puede explicarse considerando que cuando la humedad relativa es mayor, existe mayor cantidad de agua en el ambiente y por ende, se producen mayor cantidad de reacciones con las especies de oxígeno dando como resultado una señal más estable.

En el caso de los sensores con el recubrimiento de *Au*:

- Para 250, 300 y 350°C, la Sensibilidad no presenta variaciones significativas para diferentes valores de RH . Esta respuesta es similar a la obtenida para 250 y 300°C en los sensores sin el recubrimiento de Au . Cuando $T \leq 350^\circ\text{C}$ y la humedad relativa es 30%, es probable que el porcentaje de las especies de oxígeno que recubren la superficie del WO_3 alcance el valor de equilibrio; en consecuencia, un aumento en la RH , es decir mayor cantidad de agua en el ambiente, no se traduce en un aumento de la Sensibilidad.
- La Sensibilidad disminuye al aumentar la temperatura de operación, para todos los valores de humedad evaluados. En este caso, la situación es similar a la que ocurre con los sensores que no poseen el recubrimiento de Au . Al aumentar la temperatura de operación existe menor cantidad de especies O_2^- disponibles para reaccionar con el NO_2 mediante la reacción (15), por lo tanto la sensibilidad frente a dicho gas disminuye.
- Al igual que lo que ocurre para los otros sensores, todas las mediciones son más estables cuanto mayor es la humedad ambiente. Esto se debe a que al estar presente mayor cantidad de agua en el ambiente, se producen mayor cantidad de reacciones con las especies de oxígeno dando como resultado una señal más estable.

En lo que respecta a las mediciones realizadas en las mismas condiciones, los valores de Sensibilidad de los sensores con el recubrimiento de Au son mayores que las de los otros sensores. Sin embargo, en general, los valores de Sensibilidad medidos, es decir la variación de la conductividad observada no lo suficientemente significativa como para utilizar estos sensores para la detección de estas proporciones de NO_2 en las condiciones de trabajo utilizadas.

3.4) *Tiempos de Respuesta y Recuperación de los Sensores de WO_3 en Presencia de Gases*

El comportamiento de los sensores frente a la introducción u extracción de los diferentes gases dentro de la cámara de medición proporciona una idea del tiempo de respuesta de los mismos. Se define como “*Tiempo de Respuesta*” (t_{resp}) al tiempo que tarda el sensor en alcanzar el 90% del valor máximo de la variación de conductividad; y se conoce como “*Tiempo de Recuperación*” (t_{recup}) al tiempo en que la conductividad decrece hasta llegar a un 10% del valor de la línea de base [24, 25].

A partir del análisis de la información obtenida de los valores de Sensibilidad frente a los diferentes gases a diferente temperatura de trabajo y humedad relativa, se decidió estimar los t_{resp} y los t_{recup} correspondientes a los sensores evaluados frente a la mezclas con Benceno (C_6H_6) y CO en los casos en los que se obtuvo una Sensibilidad alta. Comenzando con la mezcla con CO , se evaluaron los t_{resp} y los t_{recup} de los sensores de WO_3 sin el depósito de Au a la temperatura de trabajo más baja, debido a que éstos mostraron los valores de Sensibilidad más altos para este valor de temperatura ($250^\circ C$); y de los sensores con depósito de Au a $400^\circ C$, ya que éstos presentaron un valor apreciable de Sensibilidad a esta temperatura. Para la mezcla con Benceno, sólo se estimaron los t_{resp} y los t_{recup} de los sensores de WO_3 con el depósito de Au a la temperatura de trabajo más alta ($400^\circ C$), ya que se observó, a partir de las mediciones realizadas, que la Sensibilidad de los mismos aumenta a medida que aumenta la temperatura de trabajo.

En primer lugar, se presentan los t_{resp} y los t_{recup} de los sensores de WO_3 sin el depósito de Au frente a la mezcla con CO operando a $250^\circ C$ (Tabla 7.13). Cabe aclarar que, a causa del tiempo entre mediciones, estos valores de t_{resp} y t_{recup} poseen una incerteza de 30 segundos.

Tabla 7.13: Tiempos de Respuesta y Recuperación de Sensores de WO_3 en Presencia de CO (30 ppm) a $250^\circ C$ y Diferentes Valores de RH .

| Sensores | 30% RH | | 50% RH | | 70% RH | |
|----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| | t_{resp} | t_{recup} | t_{resp} | t_{recup} | t_{resp} | t_{recup} |
| 2 | 1'30'' | 3' | 2' | 3' | 2' | 3'30'' |
| 4 | 1 30'' | 4' | 2' | 3' | 2' | 4' |

Al exponer los sensores de WO_3 sin el depósito de Au frente a la mezcla de CO a $250^\circ C$, se obtiene que tanto la respuesta como la recuperación de dichos sensores es repetible.

En estas condiciones de operación, estos sensores, poseen tiempos de respuesta que varían entre 1 y 2 minutos y tiempos de recuperación más elevados ($\sim 3-4'$). En general, el tiempo de recuperación es superior al de respuesta (en aproximadamente 2.5-3 veces) independientemente de los valores RH .

A continuación, en la Tabla 7.14, se presentan los t_{resp} y los t_{recup} de los sensores con el depósito de Au en presencia de la mezcla con CO operando a $400^\circ C$. Al igual que en las

mediciones a 250°C, debido al intervalo de tiempo entre las mediciones, estos valores poseen una incerteza de 30 segundos.

Tabla 7.14: Tiempos de Respuesta y Recuperación de Sensores de WO_3 con Depósito de Au en Presencia de CO (30 ppm) a 400°C y Diferentes Valores de RH .

| Sensores | 30% RH | | 50% RH | | 70% RH | |
|----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| | t_{resp} | t_{recup} | t_{resp} | t_{recup} | t_{resp} | t_{recup} |
| 1 (Au) | 2' | 3' | 1'30'' | 2'30'' | 2' | 2' |
| 3 (Au) | 2' | 3' | 1'30'' | 2'30'' | 2' | 2' |
| 5 (Au) | 2' | 3' | 1'30'' | 2'30'' | 2' | 2' |

En presencia de la mezcla de monóxido de carbono a 400°C, los sensores con depósito de Au presentan tiempos de respuesta de alrededor de 2 minutos para cualquier valor de RH . La recuperación de los sensores es similar o levemente más lenta que la respuesta.

Finalmente, en la Tabla 7.15, se presentan los t_{resp} y los t_{recup} de los sensores con el depósito de Au frente a la mezcla con Benceno (C_6H_6) operando a 400°C.

Tabla 7.15: Tiempos de Respuesta y Recuperación de Sensores de WO_3 con Depósito de Au en Presencia de Benceno (1 ppm) a 400°C y Diferentes Valores de RH .

| Sensores | 30% RH | | 50% RH | | 70% RH | |
|----------|------------|-------------|------------|-------------|------------|-------------|
| | t_{resp} | t_{recup} | t_{resp} | t_{recup} | t_{resp} | t_{recup} |
| 1 (Au) | 2' | 3'30'' | 1'30'' | 3' | 2' | 3' |
| 3 (Au) | 2' | 3'30'' | 1' | 3' | 2' | 3'30'' |
| 5 (Au) | 2' | 3'30'' | 1' | 3' | 2' | 3'30'' |

Al operar los sensores de WO_3 con el depósito de Au a 400°C en presencia de la mezcla de Benceno (C_6H_6) se puede observar que éstos poseen un tiempo de respuesta de entre 1 y 2 minutos; mientras que la recuperación es más lenta, prácticamente el doble del tiempo.

Resumiendo:

Todos los sensores evaluados, tanto en mezclas gaseosas de CO como de Benceno mostraron tiempos de respuesta cercanos a 2 minutos.

Aunque los tiempos de respuesta de los sensores sin el depósito de Au operando a 250°C y los sensores con depósito de Au operando a 400°C frente en presencia de la mezcla con CO

son similares, la recuperación de éstos últimos es más rápida con respecto a la de los primeros.

Las mediciones realizadas con los sensores con el depósito de *Au* en la mezcla con Benceno (C_6H_6) sugieren que el valor de *RH* óptimo para operar estos sensores a 400°C es de 50% *RH*, ya que los tiempos de respuesta y recuperación son los más cortos.

Referencias

- [1] COSTER T.E., *CNR-LAMEL, INFM-TFL e INFM-IMS*, Carbon monoxide smart sensor for domestic and industrial applications, *Acctivity report*, (1996).
- [2] COSTER T.E., *CNR-LAMEL, INFM-Genova*, *CO Smart SENSOR* for domestic and industrial applications, *Feasibility study*, (1995).
- [3] M. Fiorini, *Sviluppo di un sensore di monossido di carbonio in tecnologia CMOS*, Università di Bologna, C.d.L Fisica, (1994-95).
- [4] G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, F. Quaranta, A. Valentini, L. Vasanelli; *Sensors & Actuators B* 7 (1992), pp. 747-751.
- [5] P. Mitra, A.P. Chatterjee, H.S. Maiti; *Materials Letters* 35 (1998) pp.33-38
- [6] H.-W. Ryua, B.-S. Park, S. A. Akbar, W.-S. Lee, K.-J. Hong, Y.-J. Seo, D.-Ch. Shin, J.-S. Park, G.-P. Choi; *Sensors & Actuators B* 96 (2003), pp. 717-722.
- [7] N. Katsarakis, M. Bender, V. Cimalla, E. Gagaoudakis, G. Kiriakidis; *Sensors & Actuators B* 96 (2003); pp. 76-81.
- [8] N. Koshizaki, T. Oyama; *Sensors & Actuators B* 66 (2000) pp. 119-121.
- [9] J. F. Chang, H. H. Kuo, I. C. Leu, M. H. Hon; *Sensors & Actuators B* 84 (2002), pp. 258-264.
- [10] M. S. Castro, C. M. Aldao; *J. European Ceramic Society* 19 (1999), pp. 511-515.
- [11] P.B. Weisz, *J. Chem. Phys.* 21 (1953), pp. 1531.
- [12] J.L. Solis, S. Saukko, L. Kish, C.G. Granqvist, V. Lantto; *Thin Solid Films* 391(2001) pp. 255-260.
- [13] W. Y- De, C. Z- Xian, L. Y-Fenge, Z. Z-Lai, W. X-Hui; *Solid-State Electronics* 45 (2001), pp. 639-644.
- [14] L.J. LeGore, R.J. Lad, J. F. Vetelino, B. G. Frederick, E. A. Kenia; *Sensors & Actuators B* 76 (2001), pp. 373-379.
- [15] W.-H. Tao, C.-H. Tsai; *Sensors & Actuators B* 81 (2002) 237-247.

- [16] Y. Shimizu, N. Natsunaga, T. Hyodo, M. Egashira; *Sensors & Actuators B* 77 (2001), pp. 35-40.
- [17] S. E. Droguett, *Elementos de Catálisis Heterogénea*, The General Secretariat of the OEA, Washington DC, 1983.
- [18] O.V. Safonova, G. Delabouglise, B. Chenevier, A.M. Gaskov, M. Labeau; *Materials Science and Engineering C* 21 (2002), pp. 105-111.
- [19] J. Mizsei, P. Sipila, V. Lantto, *Sensors & Actuators B* 47 (1998), pp. 139-144.
- [20] S. Nicoletti, L. Dori, G.C. Cardinali, A. Parisini; *Sensors & Actuators B* 60 (1999), pp. 90-96.
- [21] S. Capone, R. Rella, P. Siciliano, L. Vasanelli; *Thin Solid Films* 350 (1999), pp. 264-268.
- [22] S.-C. Chang, *J. Vac. Sci. Technol.* 17 (1990), pp. 366.
- [23] S.-H. Wang, T.-Ch. Choua, Ch.-Ch. Liu; *Sensors & Actuators B* 94 (2003), pp. 343-351.
- [24] M. F. Vignolo, S. Duhalde, M. Bormioli, G. Quintana, M. Cervera, J. Tocho; *Applied Surface Science* 197-198 (2002), pp. 522-526.
- [25] B. T. Marquis, J. F. Vetelino; *Sensors & Actuators B* 77 (2001), pp. 100-110.

Capítulo 8: CONCLUSIONES

En este trabajo de Tesis se trataron diferentes aspectos en lo que concierne a la preparación y utilización de películas delgadas para su aplicación en sensores de gases tóxicos. Estos dos aspectos vinculan la Ciencia de los Materiales con la Tecnología involucrada en el desarrollo de Sensores Micromaquinados de Silicio. Dentro de la Ciencia de los Materiales se deben considerar no sólo el estudio de las propiedades de los materiales sensibles sino también la técnica con la que se obtienen. Desde este punto de vista, la técnica de Ablación Láser o Pulsed Laser Deposition (*PLD*) es una de las más utilizadas actualmente tanto para la obtención de películas delgadas como para el tratamiento de superficies. A lo largo de la realización de este trabajo se presentaron diferentes situaciones y problemas vinculados con la técnica de depósito en sí misma y sus componentes, que debieron ser analizados y resueltos para obtener resultados satisfactorios. De esta forma, también se logró una completa comprensión de los diferentes aspectos concernientes a la técnica de Ablación Láser para el depósito de las películas sensibles.

Del análisis de los resultados presentados en los capítulos anteriores se obtienen las conclusiones que se exponen a continuación.

A partir de la técnica del *PLD* se depositaron películas de $LaFeO_3$, ZnO puro y dopados con Co en un 5 y 15% wt. y de WO_3 . Todas las películas se obtuvieron a partir de blancos preparados mediante la síntesis de polvos, molienda, prensado y sinterizado. En todos los casos, los blancos obtenidos presentaron la estructura cristalina y la estequiometría adecuada.

Para mayor claridad, a continuación se presentan en forma separada las conclusiones obtenidas del depósito de las películas delgadas de cada uno de los materiales estudiados y de su aplicación en sensores de gases.

El $LaFeO_3$

A partir de la caracterización estructural y morfológica de las películas depositadas sobre sustratos de Si_3N_4/Si y de la caracterización funcional de los sensores de $LaFeO_3$ en

presencia de una mezcla de N_2 con 300 ppm de NO_x a diferentes temperaturas y un valor de humedad relativa del 80% se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- Todas las películas resultaron amorfas, a pesar de que los depósitos se realizaron a temperaturas elevadas. Sin embargo, las películas comenzaron a cristalizar parcialmente al realizar un tratamiento térmico a la temperatura de depósito, presentando reflexiones pertenecientes a la fase ortorrómbica de $LaFeO_3$, con una orientación preferencial en la dirección (101). Esto se constató en películas depositadas a 700°C.
- Todas las películas presentaron una morfología similar independientemente de la temperatura de depósito utilizada: superficie uniforme con presencia de aglomerados de particulados micrométricos. No se pudo determinar la presencia de granos en la microestructura de las películas dentro de la resolución de la técnica utilizada.
- La Sensibilidad de los sensores en presencia de la mezcla con NO_x aumenta con la temperatura de operación (600°C, valor cercano a la temperatura de cristalización encontrada para las películas de $LaFeO_3$). Por consiguiente, puede decirse que un aumento en la cristalinidad de las películas mejora su Sensibilidad frente al NO_x .
- El sensor presenta un tiempo de respuesta lento ($t_{resp} \sim 7$ min) operando a la temperatura óptima hallada, pero su recuperación es aceptable ($t_{resp} \sim 2$ min).

Resumiendo:

En conclusión, los dispositivos con $LaFeO_3$ resultaron sensibles a la mezcla de 300 ppm de NO_x , operando a temperaturas entre 200 y 600°C y 80% RH. La Sensibilidad más alta se obtiene cuando la temperatura de operación es cercana a la de cristalización de la película sensible. Aunque los sensores mostraron tiempos de respuesta lentos, la recuperación a temperaturas altas (600°C) es aceptable (~ 2 min). Es decir, este tipo de sensor, operando a 600°C y 80% RH, podría utilizarse para la detección de NO_x en la concentración evaluada ya que presenta una marcada variación de la respuesta eléctrica frente a dicha mezcla ($S \sim 500\%$), en contraste a la que se obtiene para temperaturas menores ($S \sim 100\%$).

El ZnO

De los resultados de la caracterización estructural y morfológica de las películas de ZnO se observó que:

- Todas películas presentaron una estructura cristalina de tipo wurtzita, característica del *ZnO* masivo.
- La atmósfera utilizada durante el proceso de depósito de las películas posee influencia sobre la orientación cristalina: al utilizar 4 Pa de O_2 o *Ar*, las películas presentan un crecimiento orientado en la dirección (001), mientras que los depósitos realizados en vacío presentan reflexiones correspondientes a otros planos cristalinos.
- El valor de la presión de la atmósfera utilizada en el crecimiento de las películas delgadas modifica su orientación cristalina: las películas depositadas en 4 Pa de *Ar* presentaron un crecimiento orientado en la dirección (001); mientras que, al utilizar valores de presión menores a 10^{-1} Pa se obtienen películas policristalinas que carecen de una orientación cristalina preferencial.

Con el fin de promover la sensibilidad y selectividad de las películas en presencia de diferentes gases, se depositaron películas delgadas de *ZnO* dopadas *Co* en diferentes proporciones, 5 y 15% wt. Con respecto a los resultados obtenidos no se observaron diferencias significativas al utilizar diferentes porcentajes de *Co*.

El estudio de las películas de *ZnO:Co* reveló que:

- La orientación cristalina de las películas no se modifica prácticamente al variar la temperatura del sustrato durante el proceso de ablación. Al utilizar temperaturas superiores a la temperatura ambiente el crecimiento es fuertemente orientado en la dirección (001), mientras que en los depósitos a esta temperatura aparecen otras reflexiones de muy baja intensidad.
- Las películas depositadas en vacío o en baja presión (10^{-1} Pa) dan como resultados películas policristalinas que carecen de orientación preferencial; mientras que las películas depositadas en 4 Pa de O_2 u *Ar* presentan un crecimiento orientado en la dirección (001). Por otro lado, la estructura cristalina de las películas delgadas es independiente de la longitud de onda del láser utilizada durante el proceso de ablación.
- El tipo de sustrato utilizado modifica la orientación preferencial de las películas. Las películas depositadas sobre Si_3N_4/Si presentan un crecimiento orientado en la dirección (001), mientras que en las películas depositadas sobre zafiro (100) el crecimiento está

fuertemente orientado en la dirección (100) . Esto se debe a la orientación cristalina de los substratos utilizados.

- La similitud de los resultados obtenidos por Difracción de Rayos X entre las películas dopadas y las puras, y los resultados de las mediciones con $XANES$ y $EXAFS$ verificaron que el Co se encuentra en estado de oxidación 2^+ y su entorno es como el del Zn en el ZnO ; es decir que, efectivamente los átomos de Co están reemplazando a los átomos de Zn .

- Al aumentar la temperatura de depósito se modifica la topografía de las películas. Las películas depositadas a mayor temperatura ($350^{\circ}C$) poseen una estructura granular y carecen de la microestructura presente en las películas depositadas a $250^{\circ}C$.

Para realizar la caracterización funcional del ZnO se utilizaron soportes micromaquinados de silicio. En este caso, resultó muy difícil obtener una película capaz de detectar la presencia de mezclas con monóxido de carbono y benceno. Sin embargo, se pudo comprobar que tanto la presión utilizada durante el proceso de depósito como el espesor de las películas delgadas poseen una fuerte influencia en el valor de resistencia de las películas sensibles. Diferentes combinaciones de presiones y tiempos de deposición dan como resultados valores tan bajos de corriente ($\sim nA$) que suelen estar dentro del error en el que se trabaja con el instrumental de los bancos de gases típicos.

No obstante, se logró obtener una película de resistencia muy baja, pero para poder caracterizar este sensor se debió realizar un proceso de estabilización muy largo. De esta forma, se obtuvo una corriente $\sim 100 \mu A$. Sin embargo, este sensor no mostró ninguna variación apreciable de su respuesta en presencia de diferentes concentraciones de CO , operando a $350^{\circ}C$ y $70\% RH$, pero mostró una leve variación en presencia de C_6H_6 ($5 ppm$).

Se puede concluir que bajo las condiciones evaluadas, las películas obtenidas de ZnO no pueden utilizarse como material sensible para detectar la presencia de CO y C_6H_6 . Esto puede atribuirse a que:

Estas películas no poseen la morfología granular característica de las películas utilizadas en sensores que facilitan la adsorción de gases debido a la alta superficie específica (relación superficie - volumen) que presentan. Esto se evidencia en la superficie con baja rugosidad carente de bordes de grano a escalas micrométricas.

Es decir, las películas de ZnO depositadas en las condiciones mencionadas no resultaron adecuadas para su utilización como material sensible en microsensores de gases, bajo las condiciones evaluadas.

El WO_3

De los resultados de la caracterización estructural y morfológica de las películas de WO_3 y de las mediciones de Sensibilidad se concluye que:

- Todas las películas presentan una estructura cristalina de tipo ortorrómbica; sin embargo, la orientación cristalina depende del espesor de las mismas. Cuando el espesor es de 600 nm, las películas presentan un crecimiento fuertemente orientado en la dirección $(0k0)$; mientras que en espesores entre 250 y 300 nm, la orientación es en la dirección $(00l)$.
- Todos los parámetros de celda son similares a los del WO_3 masivo.
- Todas las películas depositadas, utilizando las mismas condiciones de depósito durante el proceso de ablación, poseen una estructura de granos interconectados entre sí que difieren de tamaño independientemente del tiempo de deposición. Sin embargo, las películas de mayor espesor poseen mayor tamaño de grano. Esto puede estar relacionado con el tiempo en el cual estuvieron a alta temperatura.
- Los sensores más adecuados para la detección de 1 ppm de C_6H_6 , son los que poseen el recubrimiento de Au operando a una temperatura de trabajo de $400^\circ C$, para cualquier valor de RH ; ya que éstos presentan un valor de Sensibilidad entre 300 y 350%. En estas condiciones de trabajo, los tiempos de respuesta están entre 1 y 2 minutos; mientras que la recuperación es más lenta, prácticamente el doble del tiempo. En general, se buscan tiempos de respuesta y recuperación más rápidos a los obtenidos.
- Los sensores más apropiados para la detección de 30 ppm de CO son los que poseen únicamente la película de WO_3 operando a una temperatura de trabajo de $250^\circ C$, para cualquier valor de RH . En estas condiciones de trabajo, éstos presentan una valor de Sensibilidad entre 190-210%. Es decir, el agregado de Au aumentó en forma significativa la Sensibilidad al C_6H_6 con respecto a la obtenida para CO . Por otro lado, en estas condiciones de operación, los tiempos de respuesta varían entre 1 y 2 minutos y los tiempos de recuperación son más elevados ($\sim 3-4'$).

- Con respecto a la Sensibilidad frente a la mezcla con NO_2 , los valores obtenidos en los sensores con el recubrimiento de Au son mayores a los de los otros. Sin embargo, en general, los valores de Sensibilidad medidos, es decir la variación de la conductividad observada, no resulta lo suficientemente significativa como para utilizar estos sensores para la detección de estas proporciones de NO_2 en las condiciones de trabajo utilizadas.

A partir del análisis de las curvas de Sensibilidad obtenidas en cada caso pueden extraerse las siguientes conclusiones:

- Los cambios de condiciones en el ambiente poseen influencia en la respuesta de los dos tipos de sensores (con y sin el recubrimiento de Au).

- Las especies de oxígeno adsorbidas sobre la superficie del WO_3 y las reacciones químicas que pueden ocurrir entre el gas a sensar y dichas especies se modifican con el valor de la temperatura. Existen varias reacciones químicas en las que una misma especie puede intervenir y, por ende, existe una competencia entre dichas reacciones. De forma tal que estas reacciones son responsables de las variaciones de las señales producidas por los sensores.

- En algunas condiciones de trabajo, el comportamiento de los sensores puede ser muy inestable, y dar un valor de Sensibilidad poco confiable no resulta razonable. Esto puede deberse a que el sistema necesite de cierta energía para que el oxígeno se pueda adsorber sobre la superficie del WO_3 e intervenir en el proceso de sensado.

Resumiendo,

Se depositaron películas delgadas de WO_3 por *PLD* con una estructura cristalina de tipo ortorrómbica que varía su orientación cristalina en función del espesor del depósito. Dichas películas poseen una estructura de granos interconectados entre sí, característica de los materiales sensibles.

La Sensibilidad de los mismos frente a las diferentes mezclas gaseosas depende fuertemente de las condiciones de trabajo utilizadas. Bajo ciertas condiciones, los sensores con el recubrimiento de Au son los más adecuados para la detección de 1 ppm de C_6H_6 ; mientras que, bajo otras condiciones de trabajo, los sensores más adecuados para la detección de 30 ppm de CO son los que poseen solamente la película de WO_3 . Y, finalmente, los valores de Sensibilidad medidos para los distintos tipos de sensores no son

lo suficientemente significativos como para utilizar estos sensores para la detección de la mezcla con NO_2 utilizada.

Este trabajo de Tesis permitió unir dos campos de investigación diferentes: la obtención y estudio de los materiales sensibles (Ciencia de los Materiales) y la Tecnología vinculada con la Micromaquinación de silicio.

En cuanto a la obtención de los materiales sensibles, la técnica de Ablación Láser ha demostrado su capacidad para la obtención de capas sensibles con estequiometrías y microestructuras que pueden ser controladas a partir de la elección de los parámetros del proceso. Sin embargo, en nuestro país, esta técnica comenzó recién a desarrollarse en el Laboratorio de Ablación Láser de la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Buenos Aires, a partir de 1997 y, en cierta manera, este trabajo de Tesis contribuyó a la mejor comprensión de los diferentes aspectos involucrados.

Por otro lado, esta Tesis también aportó al estudio e implementación de diferentes tecnologías asociadas a la Microfabricación de Dispositivos Sensores de Gases de bajo consumo y a la caracterización de sus propiedades funcionales. Estas tecnologías pueden extenderse a otros dispositivos y por lo tanto la experiencia acumulada en el desarrollo de este trabajo permitirá adaptarlas para nuevos requerimientos.

Apéndice 1: DETERMINACIÓN DE LAS CONSTANTES DE RED EN SÓLIDOS CRISTALINOS

La determinación de las constantes de red es de gran importancia en la ciencia de los materiales. Los avances técnicos permiten medir con una precisión de 1 parte en 20000, y utilizando buenas prácticas se pueden alcanzar resultados de 1 parte en 50000 o 100000.

Cuando es necesario determinar los parámetros de red con alta precisión hay que considerar dos problemas separables: la exactitud en la longitud de onda y la exactitud en el ángulo de Bragg.

Estos problemas están relacionados con el equipamiento utilizado y la correspondencia lograda entre las distribuciones de longitud de onda y la distribución del perfil de difracción.

Previamente al cálculo de las dimensiones de la celda unidad en forma precisa a partir de las posiciones de los picos en un espectro de difracción es necesario conocer los índices de Miller. Si tomamos como ejemplo la estructura cúbica, la constante a varía con cada reflexión:

$$a = \frac{\lambda \sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2 \sin \theta}$$

siendo esta variación del tipo aleatoria o sistemática. Los errores aleatorios decrecen en magnitud cuando θ aumenta, siendo mínimos cuando $\theta = 90^\circ$. Los errores sistemáticos poseen una dependencia con los valores de θ , y también se minimizan cuando θ se acerca a 90° .

De esto se desprende que la naturaleza de los errores debe ser considerada de alguna forma adecuada y que se debe dar peso a las mediciones a altos ángulos en las cuales la sensibilidad de la constante de red respecto la posición angular de la línea es máxima.

Existen diversas fuentes de errores sistemáticos en el método de Debye-Scherrer que están relacionados con diversas características tanto del material que se analiza como del haz empleado en el proceso de difracción: como, por ejemplo, la absorción de la muestra, la

divergencia en el haz, etc. [1, 2]. Sin embargo, existen diferentes métodos que se utilizan para corregir dichos errores.

1. Métodos para Corregir los Errores en el Método de Debye-Scherrer

Existen diversas aproximaciones para corregir los distintos errores que pueden afectar la correcta determinación de las constantes de red. Estas aproximaciones incluyen el uso de sustancias para calibrar, técnicas experimentales de refinamiento y procedimientos matemáticos que minimizan los errores cometidos. En este trabajo se ha utilizado uno de los métodos de extrapolación muy utilizados. Este método fue estudiado en forma independiente por Taylor y Sinclair [3] y por Nelson y Riley [4], quienes analizando el problema desde diferentes ángulos: tipo de perfil de intensidades de la fuente de Rayos X y mediciones experimentales, respectivamente, mostraron que cuando la absorción es la principal fuente de error, $\Delta a/a$ resulta una función fuertemente lineal de $(\cos^2 \theta)/\sin \theta + (\cos^2 \theta)/\theta$ hacia ángulos muy pequeños. Sin embargo, para cualquier cálculo se deben utilizar todas las reflexiones para realizar la extrapolación. Mediante esta extrapolación se han determinado en forma muy precisa constantes de red de materiales de alta simetría tal que el número de reflexiones en la región $60^\circ < \theta < 90^\circ$ no es el suficiente como para utilizar otro tipo de extrapolación. Este método permite determinaciones directas y precisas de las constantes de red de muchos cristales no cúbicos a partir de gráficos de los valores de a , b y c , respectivamente, de las reflexiones $(h00)$, $(0k0)$ y $(00l)$ dentro de un amplio rango angular. Aunque este método ignora algunas fuentes de errores sistemáticos, en la mayoría de los casos una extrapolación a través de la función $(\cos^2 \theta)/\sin \theta + (\cos^2 \theta)/\theta$ puede fijar una constante de red con una precisión mayor que la obtenida con otros métodos $(\cos^2 \theta)$, por ejemplo, de 1 parte en 50000.

Para obtener óptimos resultados a través de este método de extrapolación se deben realizar las siguientes consideraciones:

- la muestra debe poseer una baja absorción
- la radiación utilizada debe permitir obtener una línea confiable en la región de $\theta > 80^\circ$ (far back-reflection region) de forma tal de determinar el punto de intersección del gráfico con el eje de ordenadas con mayor precisión

- se deben utilizar solamente líneas con $30^\circ < \theta < 90^\circ$ y extrapolar linealmente a cero la función $(\cos^2 \theta)/\sin \theta + (\cos^2 \theta)/\theta$
- el tubo de rayos x debe poseer focos de tipo exponencial.

Nelson y Riley, en 1945, analizaron diferentes tipos de extrapolaciones para determinar la constante de red en diversas muestras de $\text{Cu}_9\text{Al}_{14}$ [4]. En la Figura A.1 se muestra la extrapolación realizada con la función $(\cos^2 \theta)/\sin \theta + (\cos^2 \theta)/\theta$.

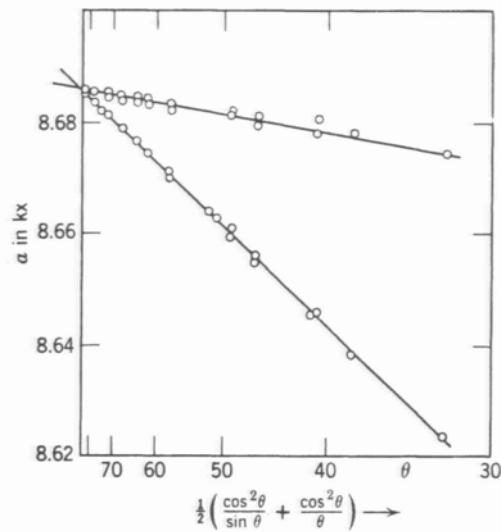


Figura A.1: Método de Extrapolación para la determinación de la constante de red de muestras de $\text{Cu}_9\text{Al}_{14}$ para $\theta > 30^\circ$. La línea superior corresponde a una muestra de espesor más delgado que la correspondiente a la inferior [4].

Luego de ensayar diferentes funciones para lograr determinar la constante de red de muestras de diferentes espesores, determinaron que el método de extrapolación mediante la función citada resultaba ser el más preciso [4].

Referencias

- [1] "X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials", H. P. Klug, L. E. Alexander, Wiley-Interscience, 2nd. Edition, USA, 1974, pp. 594-597.
- [2] A .J. Bradley, A. H. Jay; Proc. Phys. Soc. 44 (1932), pp. 563-579.
- [3] A. Taylor, H. Sinclair; Proc. Phys. Soc. 57 (1945), pp. 126-135.
- [4] J. B. Nelson, D. P. Riley; Proc. Phys. Soc. 57 (1945), pp. 160-177.

Agradecimientos

Quiero agradecer a todos aquellos que me brindaron su apoyo y colaboración para que esta Tesis se pudiera llevar a cabo. Es muy difícil nombrar a todas las personas que de alguna forma u otra intervinieron en su desarrollo; sin embargo, no quiero dejar de mencionar a algunos de ellos que significaron mucho para mí, en lo personal y en lo que se refiere a la realización de este trabajo.

En primer lugar quiero agradecer profundamente a mi Directora de Tesis, la Dra. Stella Duhalde, por haberme guiado en este largo camino de “investigar” y sin cuya ayuda me hubiese resultado imposible por haber estado conmigo en muchos momentos importantes para mí. Gracias por los consejos, por el tiempo para charlar, por la confianza que depositaste en mí..., gracias por todo.

También quiero agradecer a mi familia: a mamá, a papá y a las chicas, Juli y Guille, que me acompañaron desde el comienzo de mi carrera y me brindaron la oportunidad de especializarme en esto que tanto me gusta, la investigación.

A Leo, también mi familia, por la infinita paciencia y por comprenderme. Gracias amor.

A mis amigas, Maru y Ju, por entenderme y estar siempre.

A los integrantes del Grupo *MEMS/e-nose*, por la colaboración brindada y las discusiones compartidas. Especialmente a Gabriel Molinaro y Daniel Rodríguez sin cuya ayuda hubiese sido imposible contar con el banco de gases que juntos pusimos a punto.

Al personal del Laboratorio de Semiconductores de *CITEFA*, por los depósitos y bondeados siempre urgentes.

A la Dra. Silvia Jacobo, por la ayuda en la preparación de los blancos y en la comprensión algunos aspectos de esta Tesis. Mil gracias.

Al Grupo del *LAMEL*, en Bologna, por haberme brindado la oportunidad de trabajar en un ambiente diferente y gracias por los consejos recibidos.

A todos mis compañeros del Laboratorio de Ablación Láser, por su colaboración de una u otra manera.

A los distintos grupos de investigación de la Facultad de Ingeniería de la UBA y de CNEA, por haberme facilitado el uso del equipamiento necesario para que este trabajo de Tesis se concrete.

Y a todos los que me apoyan en este difícil camino que es la investigación.

Muchísimas gracias.