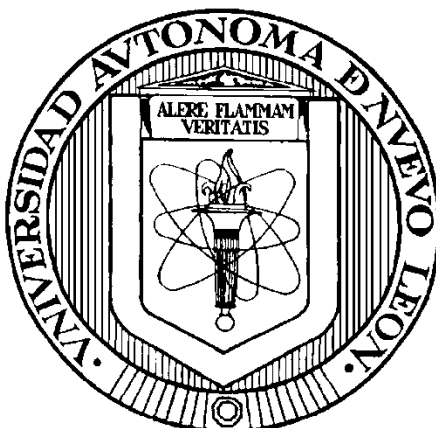


UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN

FACULTAD DE CIENCIAS QUÍMICAS



**PELÍCULAS DE $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ (X= 0, 0.1, 0.2 Y 0.3):
PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES SENSORAS
EN CO Y PROPANO**

Por

ANDREA MITCHEL NIETO MUÑOZ

**Como requisito parcial para obtener el Grado de
MAESTRÍA EN CIENCIAS
con orientación en
QUÍMICA DE LOS MATERIALES**

Julio, 2014

PELÍCULAS DE $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ (X= 0, 0.1, 0.2 Y 0.3):
PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES SENSORAS
EN CO Y PROPANO

Aprobación de la Tesis:

Dr. Tomás C. Hernández García
PRESIDENTE

Dr. Juan Jacobo Ruiz Valdés
SECRETARIO

Dra. Anabel Álvarez Méndez
VOCAL

Dra. Ma. Araceli Hernández Ramírez
SUB-DIRECTORA DE ESTUDIOS DE POSGRADO

RESUMEN

Andrea Mitchel Nieto Muñoz
2014

Fecha de Graduación: Julio,

Universidad Autónoma de Nuevo León

Facultad de Ciencias Químicas

Título del Estudio: PELÍCULAS DE $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ (X= 0, 0.1, 0.2 Y 0.3):
PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE SUS PROPIEDADES SENSORAS EN CO Y
PROPANO

Número de páginas: 103

Candidato para el grado de
Maestría en Ciencias con
orientación en Química de los
Materiales.

Área en Estudio: Sensores de gases

Propósito y Método del Estudio: En los últimos años ha aumentado la inversión en investigación para nuevos materiales para aplicarlos específicamente en sensores de gases. Sin embargo; todavía se necesita saber más de los procesos de producción de estos materiales, así como los mecanismos que regulan la sensibilidad a los gases, a fin de orientar correctamente la investigación de materiales novedosos y prediseñados.

Por otro lado la calidad de la atmósfera es un factor que afecta directamente la salud. Cerca de puntos donde existen compuestos orgánicos volátiles (COVs), la calidad del aire puede verse alterada negativamente para los seres vivos que lo respiran. Por otra parte, actualmente la posibilidad de detectar enfermedades a tiempo o antes de que causen otro tipo de alteraciones por medio del aire exhalado por el individuo, tiene un amplio interés tecnológico. Monitorizar la concentración de estos contaminantes orgánicos es vital para mantener la salubridad y salud de las personas. Es ahí donde los sensores de gases juegan un papel primordial.

Contribuciones y Conclusiones: En este proyecto de investigación se ha llegado a la obtención de películas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ($x= 0, 0.1, 0.2$ y 0.3) mediante la técnica de *spin-coating* con polivinilpirrolidona (PVP) como aditivo de síntesis. Las películas obtenidas se caracterizaron por difracción de rayos-X (DRX), microscopía de fuerza atómica (MFA), microscopía electrónica de barrido (MEB), también se realizaron pruebas eléctricas frente a CO y propano. Los resultados de esta investigación dieron como resultado que las películas sintetizadas presentan propiedades adecuadas para su posible aplicación en sensores de dichos gases.

FIRMA DEL ASESOR: _____

AGRADECIMIENTOS

Agradezco infinitamente a Dios primordialmente, por haberme acompañado y guiado a lo largo de mi vida, por ser mi fortaleza en momentos difíciles, por brindarme una vida llena de experiencias positivas y personas que me han ayudado a cumplir mis metas y objetivos.

Le doy gracias al Dr. Tomás C. Hernández García quien ha cumplido el papel de director de tesis, sin embargo ha sido mucho más que eso y de quien he aprendido sinnúmero de cosas que han contribuido a mi formación personal y profesional, por las personas del equipo de investigación y de las quien estoy muy agradecida, Leslie Madín, Abraham Calderón, Edgar Bautista, Nohemi Martínez y Brenda Mata.

Le agradezco al Dr. Francisco J. Garza Méndez, por el apoyo brindado durante toda mi carrera y doy gracias por todos los consejos que me aportó y por el tiempo que dedico a esta investigación.

Doy gracias a todos los maestros de los cuales aprendí con mucho gusto y aplique los conocimientos adquiridos a lo largo de los 5 años en la licenciatura y 2 años de estudio en la maestría.

A mis compañeros y amigos de la maestría, César Macías y Celene Frago, Carlos Olvera, Shadai Lugo, Rubí Hernández , Pablo Martínez y Mary Martínez, con los que compartí muchos momentos muy divertidos y también estresantes pero al final momentos positivos.

Un profundo agradecimiento a las personas mencionadas a continuación, que colaboraron en este proyecto.

Dra. Anabel Alvarez Méndez

Dr. Jacobo Ruiz Valdés

Dr. Eduardo M. Sánchez Cervantes

Dra. Yolanda Peña Méndez

Dra. Lorena Garza Tovar
Dra. Perla Elizondo Martínez
Dr. Luis Carlos Torres González
Dra. Salomé Maribel De la Parra Arciniega
Dr. Sylvain Jean Bernès Flouriant.
Dra. Ma. Teresa Garza-González.
Dra. Ma. Idalia del Consuelo Gómez de la Fuente
MC. María de Jesús de la Garza Galván

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por la beca otorgada para la realización de mis estudios.

Agradecimientos a las instituciones:

- Universidad Autónoma de Nuevo León
- CINVESTAV-IPN, México D.F.

*“No hay incompatibilidad alguna entre la ciencia y la religión... La ciencia
demuestra la existencia de Dios”*

CHRISTIAN B. ANFINSEN (1916 - 1995)

DEDICATORIA

Dedicada especialmente a mis padres Guillermo Nieto Dávalos y Ma. Antonia Muñoz Ortiz que me han apoyado sobre todas las cosas, por su esfuerzo y dedicación en mi formación, porque siempre han estado pendiente de mí y se preocupan cada vez que tengo alguna debilidad, por sus oraciones, sus consejos y por todo el apoyo que he recibido de su parte.

A mis hermanos, Memo, Lucia e Irma por estar cuando los necesite y por ser los mejores hermanos que Dios me pudo haber dado.

A mis abuelitos Guillermo Nieto y Raymundo Muñoz que están en el cielo con Dios y a mis dos abuelitas Lucia Dávalos e Irene Ortiz, que me han dado muchos momentos de bienestar y aprendizaje.

A mi novio Alfredo Puente González, quien me ha apoyado incondicionalmente en la toma de decisiones, porque siempre ha sabido como motivarme, por hacerme soñar, por estar conmigo en las buenas y en las malas, por hacerme reír siempre que lo necesite y por hacerme muy feliz.

TABLA DE CONTENIDO

RESUMEN.....	ii
AGRADECIMIENTOS	iv
DEDICATORIA	vi
TABLA DE CONTENIDO.....	vii
LISTA DE TABLAS	ix
LISTA DE FIGURAS	x
NOMENCLATURA	xiv
1 INTRODUCCIÓN	1
1.1 Problemas ambientales	1
1.1.1 Clasificación de los contaminantes atmosféricos.....	2
1.1.2 Contaminantes primarios	3
1.1.3 Monóxido de carbono	5
1.1.4 Compuestos orgánicos volátiles.....	6
1.1.5 Propano	8
1.2 Sensores de gases	9
1.2.1 Aplicaciones de los sensores de gases	9
1.2.2 Sensor de gas tipo semiconductor.....	12
1.2.3 Principio de funcionamiento de los sensores de gases basados en óxidos metálicos	13
1.3 Materiales con estructura tipo perovskita.....	18
1.3.1 Factor de tolerancia.....	20
1.4 Método sol-gel.....	22
1.5 Técnicas para la preparación de películas	25
1.5.1 Películas delgadas a partir del método sol-gel.....	26
1.5.2 <i>Spin-coating</i>	27
2 ANTECEDENTES.....	30
2.2 Hipótesis	32
2.3 Objetivo general	32
2.4 Objetivos específicos.....	32

2.5 Metas científicas	32
2.6 Metas académicas	32
3 METODOLOGÍA	34
3.1 Preparación de películas de la perovskita ($x= 0, 0.1, 0.2$ y 0.3) por la técnica <i>spin-coating</i>	34
3.1.1 Preparación de la solución precursora por el método sol-gel	35
3.1.2 Deposición de las películas por la técnica <i>spin-coating</i>	37
3.1.3 Tratamiento térmico.....	39
3.2 Caracterización de los compuestos obtenidos	40
3.2.1 Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico	40
3.2.2 Difracción de rayos-X.....	40
3.2.3 Microscopía de fuerza atómica.....	41
3.2.4 Microscopía electrónica de barrido.....	41
3.3 Medición de propiedades eléctricas.....	41
3.4 Disposición de residuos	45
4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	46
4.1 Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico	46
4.2 Difracción de rayos-X	49
4.3 Microscopía de fuerza atómica.....	59
4.4 Microscopía electrónica de barrido	64
4.5 Sensibilidad en presencia de CO	68
4.6 Sensibilidad en presencia de C_3H_8	74
5. CONCLUSIONES	83
6. BIBLIOGRAFÍA	86

LISTA DE TABLAS

Tabla	Página
Tabla 1.1 Clasificación de los contaminantes atmosféricos.....	2
Tabla 1.2. Origen y efectos de contaminantes primarios.....	3
Tabla 1.3. Aplicaciones de los sensores de gases en diferentes áreas.....	10
Tabla 1.4. Radios iónicos de los elementos dependiendo del número de coordinación....	21
Tabla 1.5. Factor de tolerancia para $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ($x= 0, 0.1, 0.2$ y 0.3).....	22
Tabla 3.1 Reactivos.....	34
Tabla 3.1 Diseño de experimentos.....	36
Tabla 3.2 Reactivos.....	34
Tabla 3.3 Disposición de residuos.....	45
Tabla 4.1 Eventos térmicos sobresalientes en el termograma.....	48
Tabla 4.2 Factor de tolerancia y tamaño del cristalito para los sistemas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	57
Tabla 4.3 Valores de RMS de las muestras analizadas por MFA.....	61
Tabla 4.4 Procesos presentes en la superficie de las películas.....	79

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
Figura 1.1 Demostración de la estructura de los materiales, las posiciones de la superficie, el volumen y el límite de la partícula	16
Figura 1.2 Distorsión ortorrómbica resultante del giro de los octaedros. a) perovskita cúbica b) distorsión tetragonal y c) distorsión ortorrómbica.....	19
Figura 1.3 Esquema del proceso de síntesis sol-gel vía citrato.....	24
Figura 1.4 Técnicas de deposición.....	25
Figura 1.5 Representación de formación de películas a partir del gel.....	26
Figura 1.6 Spin up.....	27
Figura 1.7 Depósito.....	28
Figura 1.8 Spin off.....	28
Figura 1.9 Evaporación.....	29
Figura 3.1 Procedimiento para la preparación de la solución precursora.....	37
Figura 3.2 Diagrama de procedimiento previo a la deposición.....	38
Figura 3.3 Diagrama de procedimiento durante el proceso de deposición.....	38
Figura 3.4 Diagrama de procedimiento del tratamiento térmico de las películas.....	39
Figura 3.5 Equipo utilizado para la medición de las propiedades eléctricas a) esquema representativo b) fotografía del equipo.....	43
Figura 4.1 Termograma representativo de la resina precursora del sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$ y 0.3).....	47
Figura 4.2 Difractogramas para las películas de $\text{SmFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas de síntesis.....	50

Figura 4.3 Difractogramas para las películas de $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas de síntesis.....	52
Figura 4.4 Difractogramas para las películas de $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas de síntesis	53
Figura 4.5 Difractogramas para las películas de $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas de síntesis	54
Figura 4.6 Difractogramas para las películas del sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$ y 0.3) sintetizadas a $650\text{ }^\circ\text{C}$	55
Figura 4.7 Comportamiento de representativo de a) picos de difracción y b) factor de tolerancia para cada una de las composiciones.....	58
Figura 4.8 Topografía de las películas de $\text{SmFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ en a) 2D y b) 3D.....	59
Figura 4.9 Topografía de las películas de $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ en a) 2D y b) 3D.....	59
Figura 4.10 Topografía de las películas de $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ en a) 2D y b) 3D.....	60
Figura 4.11 Topografía de las películas de $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ en a) 2D y b) 3D.....	60
Figura 4.12 Perfil de alturas de máxima RMS para la película de $\text{SmFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	62
Figura 4.13 Perfil de alturas de máxima RMS para la película de $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	62
Figura 4.14 Perfil de alturas de máxima RMS para la película de $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	63
Figura 4.15 Perfil de alturas de máxima RMS para la película de $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$	63

Figura 4.16 Imágenes de MEB de la película de $\text{SmCaFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes magnificaciones, a) 10,000X, b) 50,000X y c) 100,000X.....	64
Figura 4.17 Imágenes de MEB de la película de $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes magnificaciones, a) 10,000X, b) 50,000X y c) 100,000X.....	65
Figura 4.18 Imágenes de MEB de la película de $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes magnificaciones, a) 10,000X, b) 50,000X y c) 100,000X.....	65
Figura 4.19 Imágenes de MEB de la película de $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes magnificaciones, a) 10,000X, b) 50,000X y c) 100,000X.....	66
Figura 4.20 Imágenes de MEB de la superficie y vista en la sección transversal de películas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ cuando a) $x=0$, b) $x=0.1$, c) 0.2 y d) $x=0.3$	66
Figura 4.21 Respuesta del sensor de $\text{SmFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de CO y temperaturas de operación.....	69
Figura 4.22 Respuesta del sensor de $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de CO y temperaturas de operación.....	70
Figura 4.23 Respuesta del sensor de $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de CO y temperaturas de operación.....	71
Figura 4.24 Respuesta del sensor de $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de CO y temperaturas de operación.....	72
Figura 4.25 Respuesta del sensor de $\text{SmFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de C_3H_8 y temperaturas de operación.....	74
Figura 4.26 Respuesta del sensor de $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de C_3H_8 y temperaturas de operación.....	75
Figura 4.27 Respuesta del sensor de $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de C_3H_8 y temperaturas de operación.....	76

Figura 4.28 Respuesta del sensor de $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de C_3H_8 y temperaturas de operación.....77

Figura 4.29 Representación gráfica del funcionamiento del sensor en presencia de los gases reductores.....82

NOMENCLATURA

AC	Ácido cítrico
ATD	Análisis térmico diferencial
ATG	Análisis termogravimétrico
θ	Ángulo de incidencia
Å	Angstroms
PCBs	Bifenilos policlorados
COVs	Compuestos orgánicos volátiles
CVD	Deposición química de vapor
FVD	Deposición física de vapor
σ	Desviación estándar
CO ₂	Dióxido de carbono
DRX	Difracción de rayos-X
EG	Etilenglicol
GLP	Gas licuado del petróleo
kPa	Kilopascal

k Ω	Kilo ohm
MEB	Microscopia electrónica de barrido
MEB-EC	Microscopia electrónica de barrido de emisión de campo
MO	Microscopía óptica
CO	Monóxido de carbono
nm	nanómetro
SO _x	Óxidos de azufre
NO _x	Óxidos de nitrógeno
ppb	Partes por billón
ppm	Partes por millón
PVP	Polivinilpirrolidona
r _A	Radio iónico del catión A
r _B	Radio iónico del catión B
r _O	Radio iónico del oxígeno
rpm	Revoluciones por minuto

R_0	Resistencia eléctrica en aire
R_g	Resistencia eléctrica en el gas
RMS	Rugosidad media cuadrada
S	Sensibilidad
SGS	Sensores de gases semiconductor
λ	Longitud de onda
t	Límite de tolerancia
ω	Frecuencia

1 INTRODUCCIÓN

1.1 Problemas ambientales

En los últimos veinte años la comunidad científica ha hecho énfasis en la importancia de la conservación del medio ambiente y ha sido clara la tendencia creciente por la utilización de tecnologías verdes que contribuyan al desarrollo sustentable de los países. Es esta una de las causas que ha convertido a los sensores de gases en un atractivo campo de investigación para control de emisión de gases en el sector automotriz, sector de seguridad industrial (detección de gases combustibles como el propano, metano, hidrógeno, etc.), uso doméstico (alarmas de CO en hogares, vehículos recreativos), detección de olores, detección de fugas (gases tóxicos), control ambiental (monitoreo de la calidad del aire, ozono, etc.), detectores de humo y en general en numerosas tecnologías que requieren de la detección de gases en la atmósfera.

Los detectores de gases tóxicos son importantes debido a que pueden prevenir una variedad de problemas de salud causados por diferentes gases. Es de vital importancia detectarlos ya que muchos de los gases son incoloros y no emiten un olor perceptible por el ser humano. Esto es particularmente relevante en el caso de exposición a largo plazo, que puede causar daños cerebrales, inconsciencia o incluso la muerte [1].

1.1.1 Clasificación de los contaminantes atmosféricos

La contaminación atmosférica es la introducción, directa o indirecta, en la atmósfera de sustancias o formas de energía (vibración, calor, ruido) debido a la actividad humana. Éstas pueden tener efectos perjudiciales en la salud humana, la calidad del medio ambiente o los bienes materiales.

Las sustancias contaminantes no son siempre de origen antropogénico; algunas acciones naturales como erupciones volcánicas y tormentas de arena, entre otras también pueden provocar episodios de contaminación atmosférica. Aún así, cuando se habla de contaminación atmosférica se hace referencia a acciones de origen antropogénico.

Los contaminantes atmosféricos se pueden clasificar en función de distintos criterios como se muestra en la Tabla 1.1.

Tabla 1.1 Clasificación de los contaminantes atmosféricos.

Naturaleza	Biológicos	Polen, ácaros, pequeños insectos, etc.
	Físicos	Ruido, variaciones de temperatura, radiación y vibraciones.
	Químicos	Orgánicos e inorgánicos.
Estado de agregación	Homogéneos	Se encuentran en la misma fase que el aire.
	Heterogéneos	Poseen un estado de agregación distinto que el aire.
Fuente	Primarios	Se emiten directamente a la atmósfera.
	Secundarios	Se forman como consecuencia de la reacción que sufren los contaminantes primarios en la atmósfera.

A continuación se analizarán las características, propiedades y origen de los contaminantes más importantes atendiendo a su clasificación en función de la fuente de origen; ya que ésta, la fuente de origen, es el criterio más habitual para su clasificación.

1.1.2 Contaminantes primarios

Los contaminantes primarios son aquellos que se vierten directamente a la atmósfera y proceden directamente de su fuente de emisión, en la Tabla 1.2, se describen algunos de los efectos según el origen de algunos de estos contaminantes.

Tabla 1.2. Origen y efectos de contaminantes primarios

Compuesto	Origen	Efectos
SO_x	·Combustión de carburantes fósiles.	·Lluvia ácida
	·Procesos industriales	·Afecciones respiratorias en humanos
	·Erupciones volcánicas.	·Afecta a musgos, líquenes y coníferas
NO_x	·Industria química	·Combinado con humedad produce ácidos
	·Procesos de combustión en motores	·Se relaciona con la fibrosis pulmonar quística
	·Incendios	·Causa daño a las

		plantas
CO_x	· Combustibles fósiles	· Puede producir muerte dulce, al sustituir el oxígeno en el torrente sanguíneo
	· Degradación de materia orgánica	
	· Procesos industriales	· Aumento del efecto invernadero
COVs	· Vehículos o fuentes que emplean gasolina, etc.	· Precursor de smog fotoquímico
	· Quemadas agrícolas	
	· Industrias químicas	· Se puede asociar al cáncer de piel
	· Fabricación de pinturas, barnices y resinas	
	· Industria automovilística	· Enfermedades respiratorias

Entre los contaminantes más frecuentes que pueden causar algún tipo de alteración en la atmósfera se encuentran:

- Monóxido de carbono, CO.
- Compuestos orgánicos volátiles, COVs.
- Óxidos de azufre, SO_x.
- Dióxido de carbono CO₂.

- Óxidos de nitrógeno, NO_x .
- Aerosoles
- Otros compuestos

En este proyecto se enfocará en los primeros dos contaminantes de la lista anterior, que son el CO y un COV que es el Propano, por lo cual se describirán más a detalle cada uno de ellos.

1.1.3 Monóxido de carbono

Este compuesto es el contaminante presente en el aire más abundante en la capa inferior de la atmósfera, es muy peligroso en pequeñas concentraciones y difícil de detectar como se mencionará a continuación.

Se produce por la combustión incompleta de compuestos de carbono, por ejemplo, en calderas, tráfico, hornos, sin embargo, estas fuentes facilitan su dispersión por la alta temperatura a la que se emiten. Durante estas combustiones, el oxígeno se encuentra en una cantidad inferior a la necesaria para generar CO_2 . El CO es un gas inestable que tiende a oxidarse en la atmósfera para generar CO_2 .

Alrededor del 70% de todo el CO procede de fuentes móviles, haciendo aún más difícil su detección. Éste es un gas invisible, inodoro, incoloro, insípido, inflamable y altamente tóxico, que se desprende cuando se queman materiales combustibles de forma incompleta o con poco aporte de oxígeno. Procede de la combustión incompleta de

materiales como madera, carbón de leña, carbón mineral, tabaco, gas natural, gasoil, queroseno, gasolina, butano y propano. Sus características le hacen imposible de detectar con los sentidos del ser humano, siendo los primeros síntomas de advertencia y más frecuentes que indican la presencia de CO en el aire: dolores de cabeza, mareos, náuseas, vómitos y debilidad muscular. El peligro radica en que si una persona no advierte que lo está inhalando, entrará en un estado de somnolencia hasta quedarse dormida y su posterior muerte. Este gas puede incluso causar el fallecimiento de un ser vivo cuando se respira incluso en cantidades moderadas, por envenenamiento en pocos minutos, ya que sustituye al oxígeno en la hemoglobina de la sangre. Es decir, bloquea la capacidad de la sangre para transportar oxígeno y da lugar a una grave lesión del pulmón y el cerebro, llegando incluso a causar la muerte.

El monóxido de carbono genera graves problemas de salud, ya que se introduce a través del aparato respiratorio y se incorpora al torrente sanguíneo. Su toxicidad se debe a la elevada afinidad del CO por la hemoglobina, que es mayor a la del oxígeno. La falta de oxígeno en determinadas zonas del cuerpo, debido a la presencia de CO, provoca graves trastornos en órganos. Su tratamiento adecuado requiere una buena ventilación en los procesos de combustión y un control adecuado de la temperatura [2].

1.1.4 Compuestos orgánicos volátiles

Los compuestos orgánicos volátiles (COVs) son todos aquellos hidrocarburos que se presentan en estado gaseoso a la temperatura ambiente normal o que son muy volátiles a

dicha temperatura. Se puede considerar como COV aquel compuesto orgánico que a 20°C tenga una presión de vapor de 0.01 kPa o más, o una volatilidad equivalente en las condiciones particulares de uso.

Los contaminantes orgánicos volátiles son fundamentalmente hidrocarburos y otros compuestos como dioxinas, furanos y bifenilos policlorados (PCBs). Muchos de ellos son reactivos en el aire y provocan efectos de considerable importancia en la salud humana y el medio ambiente.

Las fuentes más importantes de emisión son los vehículos para transporte terrestre, los disolventes, pinturas, vertederos y la producción de energía.

Las emisiones de hidrocarburos están asociadas a la mala combustión de derivados de petróleo.

Los COVs suelen presentar una cadena con un número de carbonos inferior a doce y contienen otros elementos como oxígeno, flúor, cloro, bromo, azufre o nitrógeno. Su número supera el millar, pero los más abundantes en el aire son metano, tolueno, n-butano, i-pentano, etano, benceno, n-pentano, propano y etileno.

Tienen origen natural (biogénicos) como los que provienen de la emisión de gases de los volcanes y de las emisiones naturales emitidas por plantas y microorganismos y también origen de las actividades humanas (antropogénico) debido a la evaporación de disolventes orgánicos, a la quema de combustibles, al transporte, etc.

Contribuyen junto a los NO_x y la luz UV a la contaminación fotoquímica y al efecto invernadero.

En específico en este proyecto se realizaron pruebas eléctricas frente al gas propano que es clasificado como uno de los COVs [3].

1.1.5 Propano

El propano es uno de los componentes principales del gas licuado del petróleo (GLP), el GLP es una mezcla de hidrocarburos gaseosos, principalmente propano y butano, derivados durante la extracción y refinado de petróleo y gas natural.

En condiciones ambientales, el propano es un gas y el butano puede ser un gas o un líquido. El GLP se licua con facilidad a una presión relativamente baja [4-6].

El propano es un gas reductor ampliamente usado como combustible, gas refrigerante y gas propulsor en aerosoles. En el medio, es un gas muy difundido como fuente de energía en cocinas y calentadores. En la industria química es uno de los productos de partida en la síntesis del propeno y su control es muy importante desde el punto de vista de la seguridad industrial. Una forma adecuada de efectuar dicho control es mediante el monitoreo del gas, utilizando sensores, ya que estos permiten el control ambiental de un determinado gas, así como su detección para controlar la calidad de los alimentos y del aire en un ambiente cerrado [7].

1.2 Sensores de gases

Un sensor es un dispositivo capaz de convertir, de forma continua un parámetro químico (concentración de una especie química) o físico (temperatura, presión, fuerza, etc.) en una señal, normalmente eléctrica u óptica. El principio general en que se basan los sensores químicos para gases es en la interacción química de las especies de interés con el material activo (sensor), resultando un cambio en algún parámetro físico tal como corriente eléctrica, potencial, conductividad, resistencia eléctrica, intensidad de luz, masa, temperatura, presión, entre otros. Por la medida de la variación de algunos de estos parámetros físicos, puede determinarse la concentración de las especies químicas [8]. Los sensores de gases, a veces llamados *narices electrónicas*, son capaces de capturar y procesar señales generadas mediante procesos de interacción reproducibles y específicos con moléculas de gas, en una o más capas incorporadas sensibles. El desarrollo de este tipo de dispositivos sólo ha sido posible por la producción sistemática y caracterización de nuevos materiales de detección, la disponibilidad de sistemas de medición rápidos y sensibles electrónicamente así como el rápido crecimiento del conocimiento de la teoría de la información para analizar datos multidimensionales complejos [9].

1.2.1 Aplicaciones de los sensores de gases

En la última década la demanda específica para la detección y monitoreo de gas ha surgido sobre todo porque la conciencia de la necesidad de proteger el medio ambiente

ha crecido. Los sensores de gas encuentran aplicaciones en numerosos campos. Dos grupos importantes de aplicaciones son la detección de gases individuales (NO_x , NH_3 , O_3 , CO , CH_4 , H_2 , SO_2 , etc.) y la discriminación de olores o en general la monitorización de los cambios de las concentraciones de dichos gases en el ambiente. Los sensores de gas pueden, por ejemplo, ser utilizados como detectores de incendios, detectores de fuga, los controladores de la ventilación en los automóviles y aviones; así, cuando se sobrepasan los valores normales del gas a detectar, los dispositivos se encuentran diseñados para proporcionar una advertencia, como por ejemplo una alarma que se encuentra integrada al equipo.

El gran interés del mundo industrial y científico sobre los sensores de gas tipo semiconductor proviene de sus numerosas ventajas, como pequeños tamaños, alta sensibilidad en la detección para concentraciones muy bajas (ppm, ppb) de una amplia gama de compuestos químicos gaseosos y bajo costo. En la Tabla 1.3 se presentan ejemplos de aplicación de sensores de gases más comúnmente utilizados.

Tabla 1.3. Aplicaciones de los sensores de gases en diferentes áreas.

	APLICACIONES
Automóviles	Sensor de oxígeno
	Control de filtros
	Detección de vapor de gasolina
	Pruebas de alcoholemia

Seguridad	Detección de incendios
	Detección de fugas
	Detectores tóxicos o/e inflamables
	Control de calderas
	Monitoreo personal de gases
	Purificadores de aire
Calidad del aire interior	Control de la ventilación
	Estaciones meteorológicas
Control ambiental	Vigilancia de la contaminación
	El control de calidad
Alimentos	Control de procesos
	Control de calidad de empaquetado (malos olores)
	Control de fermentación
Producción industrial	Control de procesos
	Análisis de aliento
Medicina	Detección de Enfermedades

Varios efectos físicos se utilizan para lograr la detección de gases en los sensores de gas de estado sólido. En contraste con los procesos ópticos, que emplean la absorción de los gases por infrarrojo, los procesos químicos detectan el gas por medio de una reacción química en la cual el gas interactúa químicamente con la superficie de un material semiconductor.

Una característica de los sensores de gas tipo semiconductor es la interacción reversible del gas con la superficie de un material de estado sólido. Además del cambio de conductividad del material, la detección de esta reacción se puede realizar midiendo el cambio de capacitancia, función de trabajo, masa, características ópticas o de la energía liberada por la reacción de interacción entre gas/sólido [10].

1.2.2 Sensor de gas tipo semiconductor

Los sensores de gases semiconductores (SGS), conocidos también como sensores de gas quimiresistivos, normalmente se basan en óxidos metálicos por ejemplo, SnO_2 , TiO_2 , In_2O_3 , WO_3 , NiO , etc. En el ámbito de este tipo de sensores de gas, estudios y comunicados recientes han mostrado algunas tendencias significativas sobre las nanotecnologías que se emplean para sensibilizar los materiales para detectar dichos gases con el objetivo de producir materiales de bajo costo, bajo consumo energético, inteligentes, dispositivos miniaturizados; una ventaja adicional es la posibilidad de utilizar sustratos de silicio para soportar las películas sensibles [11-12].

A alta temperatura, la conductividad superficial de algunos óxidos varía en función de la concentración de oxígeno del ambiente en el que están situados. Esto se debe a la existencia de defectos en la estructura cristalina, que producen un déficit de átomos de oxígeno. Debido a ello, a dicha temperatura, el O_2 absorbido se disocia, sus electrones neutralizan el exceso de metal y cambia la conductividad [13].

1.2.3 Principio de funcionamiento de los sensores de gases basados en óxidos metálicos

Un modelo que explica la interacción de gases con el óxido metálico tipo semiconductor, radica en la posibilidad de estos gases en extraer un grupo de oxígenos del óxido, dejando vacancias que actúan como portadores de carga [14]. El oxígeno del aire tiende a re-oxidar el óxido metálico, eliminando las vacancias. De esta forma hay una competencia entre el oxígeno y el gas contaminante. Éste es el mecanismo en materiales cuya conductividad está dominada por el volumen. Dichos materiales suelen trabajar a temperaturas más elevadas que los dominados por conductividad en la superficie. La densidad de portadores de carga (y por ende la resistencia del material) depende únicamente de la concentración del gas contaminante, porque la presión de oxígeno es constante (cuando se trabaja en el ambiente).

Desde 1962 se ha sabido que la absorción o desorción de un gas en la superficie de un óxido de metal cambia la conductividad del material. Seiyama, T, *et al.* observaron por primera vez el fenómeno utilizando película delgada de óxido de zinc [15].

Es altamente deseable que los sensores de semiconductor de óxido metálico tengan una gran área superficial, con el fin de absorber la mayor cantidad de analito como sea posible en la superficie, dando una respuesta más fuerte y más medible (especialmente a bajas concentraciones).

Los avances en los métodos de fabricación han permitido la producción de sensores de bajo costo con la mejora de la sensibilidad y fiabilidad. Los costos de producción se

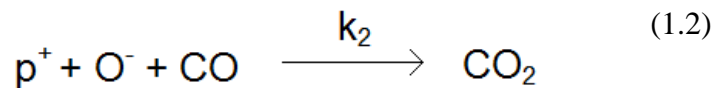
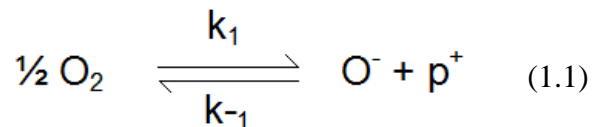
mantienen bajos debido a la simplicidad de los dispositivos de sensores semiconductores de óxidos metálicos.

El gas objetivo interactúa con la superficie de la película de óxido metálico (generalmente a través de los iones de oxígeno adsorbidos en la superficie), lo que resulta en un cambio en la concentración de portadores de carga del material. Este cambio en la concentración de portadores de carga sirve para alterar la conductividad (y por ende la resistividad) del material.

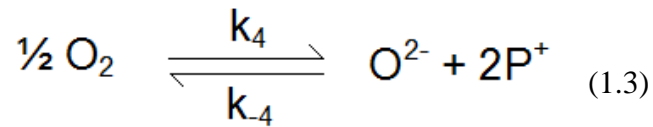
En un semiconductor de tipo-n, los principales portadores de carga son los electrones y en la interacción con un gas reductor se produce un aumento de la conductividad. A la inversa, un gas oxidante sirve para agotar la capa de detección de electrones portadores de carga, lo que resulta en una disminución de la conductividad.

Un semiconductor de tipo-p es un material en el cual los principales portadores de carga son los huecos (considerados como carga positiva), por lo que los efectos opuestos se observan con el material y que muestra un aumento de la conductividad en la presencia de un gas oxidante (donde el gas ha incrementado el número de huecos positivos). Se observa un aumento de la resistencia con un gas reductor, donde la carga negativa introducida en el material reduce la concentración de portadores de carga positiva (agujero).

Un modelo sencillo para demostrar la respuesta de un sensor de tipo-p se indica por las Ecuaciones 1.1 y 1.2 que muestran la adsorción de un átomo de oxígeno a la superficie del material, causando la ionización del átomo y produciendo un hueco positivo (p^+), demostrado por (ec. 1.1). Posteriormente el hueco positivo y el ion, pueden reaccionar con un gas reductor tal como monóxido de carbono, formando dióxido de carbono (k_2) o ser eliminado a través de la interacción con los demás (k_{-1}) (ec. 1.2); la diferencia en la concentración de portadores de carga (en este caso el hueco positivo) se manifiesta en un cambio de resistencia entre los electrodos, que es leído por el circuito de medición del sensor [16]:



El modelo de respuesta, tal como el que describe Naisbitt *et al.* [17], incluye la influencia de la microestructura del sensor y se supone que las especies absorbidas en la superficie del óxido metálico son especies de O^{2-} ; una especie poco probable que exista ya que se encuentra energéticamente desfavorecida (ec. 1.3). Describe una relación en la que el cambio en la resistencia es proporcional a la concentración del gas (en este ejemplo, monóxido de carbono, CO) y un parámetro de sensibilidad A (el parámetro de sensibilidad es constante para un material en particular a una temperatura dada) en la que R es la resistencia después de la exposición al gas analito y la resistencia R_0 es la línea de base (ec. 1.4):



$$R/R_0 = 1 + A [\text{CO}] \quad (1.4)$$

Naisbitt *et al.* proponen que es más probable que ocurra lo que describe la ecuación (1.1), pero para dar cuenta de las respuestas no lineales, debe haber otros factores que influyen en la respuesta. En primer lugar, se hace la suposición de que las únicas partes del material que presentan una respuesta al gas objetivo, son las áreas donde el gas puede residir e interactuar en la superficie. El modelo asume que la sensibilidad de gas del de superficie y el límite de las partículas es lo mismo.

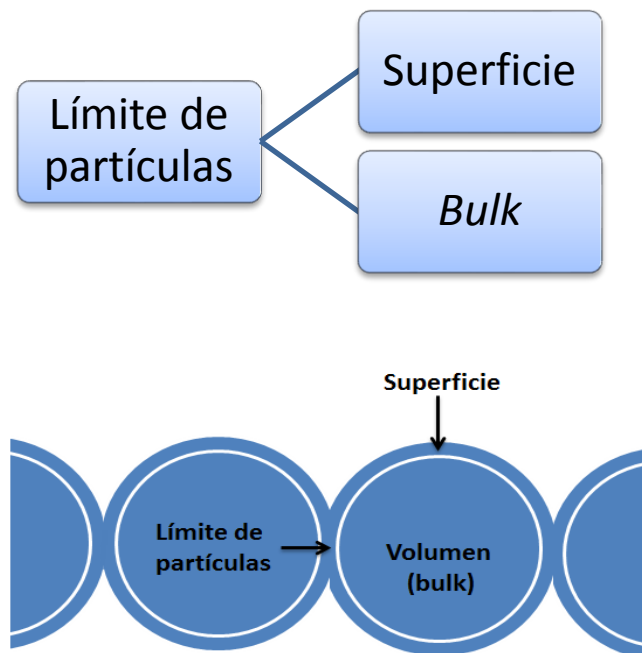


Figura 1.1 Demostración de la estructura de los materiales, las posiciones de la superficie, el volumen y el límite de la partícula.

Por lo tanto, el material se divide en tres regiones (Figura 1.1): la superficie, el *bulk* que es la parte con mayor volumen (inaccesible para el gas objetivo), y el límite de la partícula (por debajo de este límite, el material ya no se define como una superficie). La distancia entre la superficie y el límite de partículas se llama la longitud de Debye; esto es, la distancia a la que puede producirse separación de cargas.

La respuesta en este modelo se encuentra por medio de la ecuación (1.5):

$$S = \gamma_{PB} (1 + A [CO]) + 1 / [(1/\gamma_B) + (1/\gamma_S (1 + A [CO]))] \quad (1.5)$$

Donde S es la respuesta ($S = R_T / R_{T,0}$), R_T es la resistencia total, y la $R_{T,0}$ es la resistencia de la línea base, $\gamma_x = R_{x,T} / R_{T,0}$ (x denota el límite de partícula PB, la parte de *bulk* B, o la superficie S. Por lo tanto, es la relación de la línea base de x para la línea base total de la resistencia del sensor.

1.3 Materiales con estructura tipo perovskita

Las perovskitas (óxido de titanio y de calcio, CaTiO_3) deben su nombre al mineralogista ruso L.A. Perovski que las identificó por primera vez y cristalizan en el sistema ortorrómbico. Las perovskitas son óxidos mixtos con estequiometría ABO_3 , cuya característica distintiva respecto de otras familias de óxidos es la gran variedad de sustituciones que puede aceptar su estructura cristalográfica. El Ba, el K y los lantánidos son ejemplos de los aproximadamente 25 elementos que pueden ocupar la posición A. Por otra parte, se conocen casi 50 elementos diferentes (más de la mitad de los elementos estables de la tabla periódica) capaces de ocupar el sitio B, en consecuencia es una estructura muy versátil y fácil de obtener.

Las perovskitas no son necesariamente óxidos, con lo que los fluoruros, cloruros, carburos, nitruros, hidruros y sulfuros pueden constituir perovskitas. En la estructura típica ABO_3 , A es generalmente un catión alcalino, alcalinotérreo o un metal de tierras raras de elevado tamaño, mientras que B es un metal de transición o de tierras raras. La estructura perovskita ideal presenta un empaquetamiento de tipo cúbico. Las posiciones de los cationes A y B poseen índices de coordinación de 12 y 6 respectivamente. La carga total de A y B es +6.

Sin embargo, aunque suelen presentar estructura cúbica a altas temperaturas, los compuestos ABO_3 sufren transiciones estructurales que reducen su simetría por debajo de una cierta temperatura crítica. En general, en las perovskitas ABO_3 aparecen tres distorsiones fundamentales (Figura 1.2) [18]:

-Desplazamientos de los cationes de su posición de equilibrio.

-Distorsión de los octaedros BO_6 debido a la presencia por ejemplo de un ión tipo Jahn Teller.

-Giro cooperativo de los octaedros BO_6 debido a un tamaño demasiado pequeño del catión A.

Esta última distorsión debida al giro de los octaedros es la de mayor importancia a la hora de determinar el grupo espacial de simetría al que pertenece la perovskita. Cuando uno de los octaedros de la perovskita gira, causa el giro de los octaedros vecinos, que puede expresarse como una combinación de giros alrededor de los ejes del octaedro (para ángulos de giro pequeños, estos se expresan respecto a los ejes pseudocúbicos anteriores al giro). Todas las combinaciones de giros posibles dan lugar a una gran variedad de grupos espaciales [19].

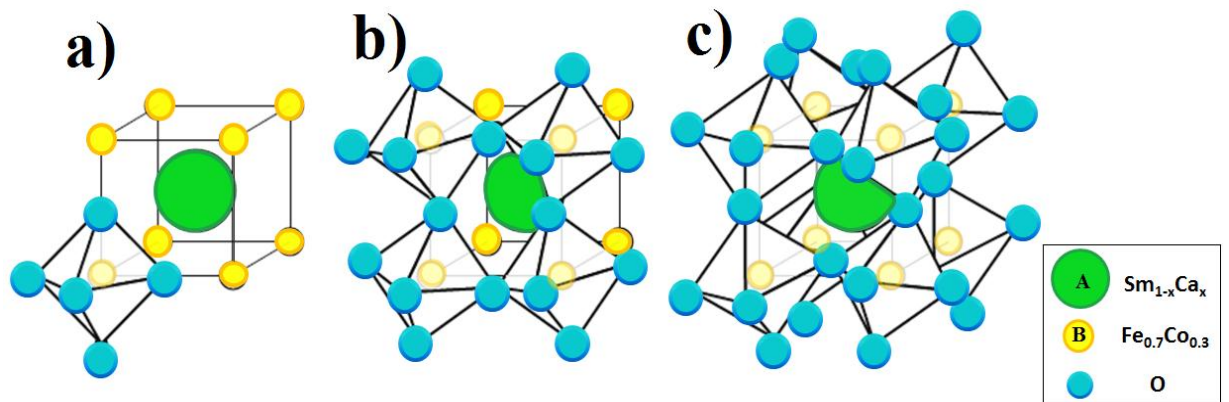


Figura 1.2 Distorsión ortorrómbica resultante del giro de los octaedros. a) perovskita cúbica b) distorsión tetragonal y c) distorsión ortorrómbica.

1.3.1 Factor de tolerancia

La estabilidad de la estructura de la perovskita depende de los tamaños relativos de los elementos en A y B, así como de la condición electrónica de los iones.

Atendiendo a consideraciones puramente geométricas, el llamado factor de tolerancia nos indica si un conjunto dado de iones puede acomodarse de tal manera que se forme una perovskita con estructura cúbica ideal [20].

Un requisito indispensable para que se pueda formar la estructura perovskita es que el catión B pueda soportar una coordinación octaédrica y el catión A una coordinación dodecaédrica. Goldschmidt caracterizó los límites de tolerancia de la estructura al tamaño de los cationes a través de la siguiente ecuación (ec. 1.6):

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}[r_B + r_O]} \quad \begin{array}{l} r_A > 0.09 \text{ nm} \\ r_B > 0.051 \text{ nm} \end{array} \quad (1.6)$$

Donde t es el “factor de tolerancia”, y r_A , r_B y r_O son los radios de los respectivos iones. La estructura cúbica ideal presenta un valor de $t=1$. El valor del factor de tolerancia < 1 produce una compresión de los enlaces B-O, a la vez que los enlaces A-O se alejan, el valor de t que puede tolerar la estructura de la perovskita es $0.75 > 1$, los iones en A y B deben ser estables en sus coordinaciones, 12 y 6 respectivamente; en los óxidos esto limita sus radios a $r_A > 0.09 \text{ nm}$ y $r_B > 0.051 \text{ nm}$ [21-22].

Para realizar los cálculos del factor de tolerancia de la estructura $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$, se utilizaron los radios iónicos tomando como base los calculados por R.D. Shannon [23] que se muestran en la siguiente tabla 1. 4, para sustituir en la ecuación el valor de los radios compuestos por los cationes se multiplica la fracción que corresponde a cada uno de los cationes (A y B) que comprenden las composiciones en los óxidos mixtos sintetizados.

Tabla 1.4. Radios iónicos de los elementos dependiendo del número de coordinación.

Elemento	No. de Coord.	Radio iónico (Å)
Sm³⁺	12	1.24
Ca²⁺	12	1.34
Fe³⁺	6	0.645
Fe⁴⁺	6	0.585
Co³⁺	6	0.61
O²⁻	6	1.35

Utilizando la ecuación 1.6, se calculó t para $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ($x= 0, 0.1, 0.2$ y 0.3), obteniéndose valores se encuentran dentro del intervalo de tolerancia para que ocurra la estructura tipo perovskita según la teoría de Goldschmidt.

Tabla 1.5. Factor de tolerancia para $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ($x= 0, 0.1, 0.2$ y 0.3).

x	t
0	0.931
0.1	0.929
0.2	0.936
0.3	0.942

En la Tabla 1.5 se puede observar que al aumentar el contenido de calcio en la estructura el factor de tolerancia tiende a 1, lo que favorece la formación de la estructura cúbica de la perovskita.

1.4 Método sol-gel

En la actualidad el proceso sol-gel es una técnica muy útil para la preparación de materiales a partir de líquidos o suspensiones, ya que se obtienen los precursores adecuados, una vez que se han eliminado los solventes que se han utilizado. El control de los parámetros relacionados con los primeros pasos del proceso serán puntos clave en los resultados del substrato sólido obtenido. Así la microestructura y propiedades de un recubrimiento dependerán del tamaño y estructura de las especies contenidas en la primera etapa del proceso sol-gel o sol, de la capilaridad del líquido durante el secado y de las rapidezces relativas de la condensación y secado; por lo tanto, dependiendo del proceso elegido se podrán obtener recubrimientos con características diferentes.

El método sol-gel o su variante, el método Pechini, ejemplificado en la Figura 1.3, involucra un proceso combinado de formación de complejos metálicos y una polimerización *in situ* de las especies orgánicas, formando una red orgánica-inorgánica. Para esto, la incorporación de ácidos α -hidroxicarboxílicos (ácido cítrico o tartárico) se encargan de la formación de complejos con los metales de los precursores y un alcohol polihídrico se encarga del proceso de poliesterificación para la formación de la resina [24].

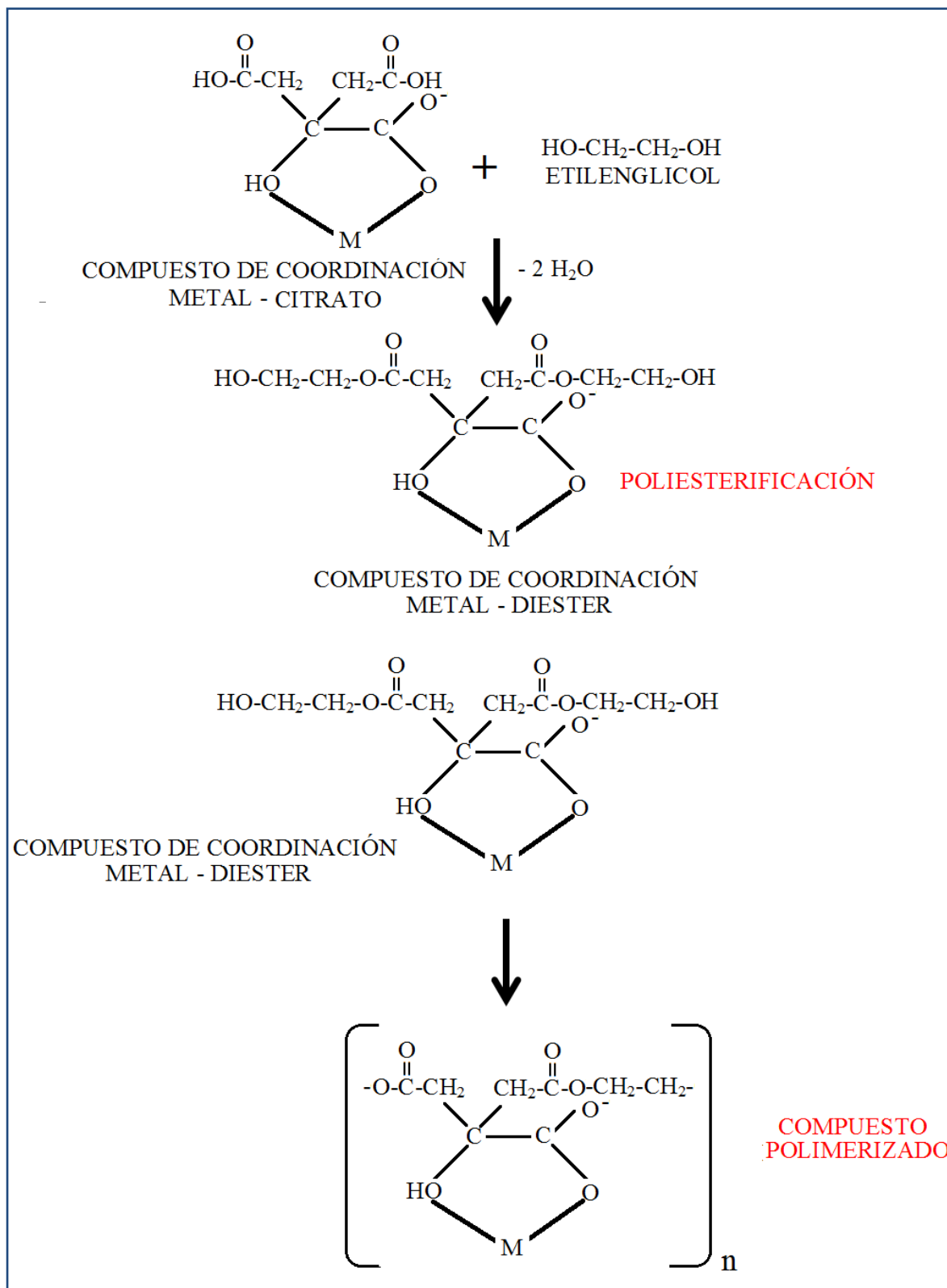


Figura 1.3 Esquema del proceso de síntesis sol-gel vía citrato.

1.5 Técnicas para la preparación de películas

Básicamente, las tecnologías de deposición de películas delgadas se pueden clasificar conforme al estado de agregación, en tres distintas técnicas que son: en sólido (Deposición de partículas, ablación laser), en líquido (*spin-coating*, *dip-coating*, *spray pyrolysis* y capa por capa) y en gas (depósito físico en fase de vapor PVD y depósito químico en fase de vapor CVD). Estas se pueden observar en la Figura 1.4 [25].

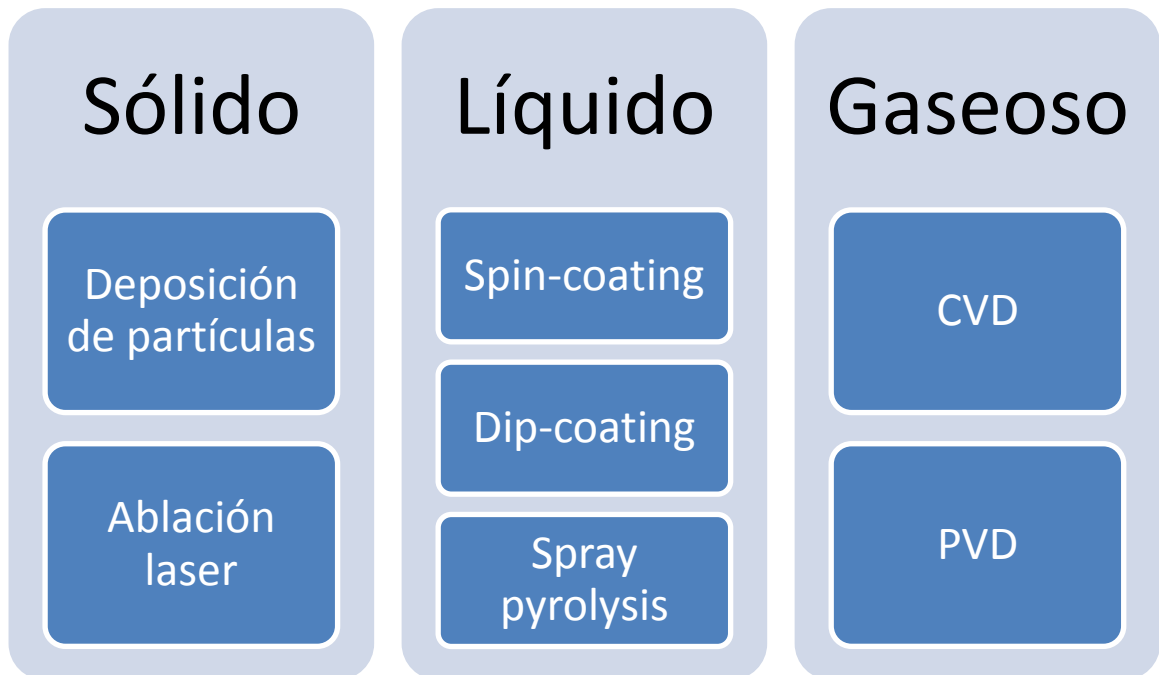


Figura 1.4 Técnicas de deposición.

En este proyecto se trabajó con la técnica de deposición *spin-coating* ya que el proceso es sencillo, tiene bajo costo y es fácil manipular el equipo. Otra importante ventaja es

que se requiere un volumen muy pequeño del material preparado (1mL) para obtener un recubrimiento de 10 cm^2 aproximadamente.

1.5.1 Películas delgadas a partir del método sol-gel

En 1939 la industria SchottTM patentó el método de fabricación de capas delgadas, en la que se utiliza el proceso sol-gel. Los distintos métodos de deposición de recubrimientos vía sol-gel están basados principalmente en las siguientes dos técnicas: *dip-coating* (inmersión) y *spin-coating* (centrifugación), ambas son una alternativa muy versátil para la preparación de recubrimientos de óxidos mixtos de diferente naturaleza, la representación de la formación de películas a partir del gel se muestra en la figura 1.5. Cada método utilizado requiere un tratamiento diferente que dependerá de las características del sol y de la naturaleza del producto requerido [26].

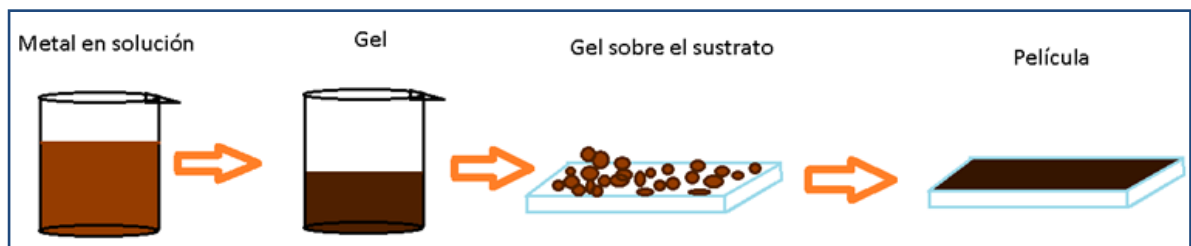


Figura 1.5 Representación de formación de películas a partir del gel.

1.5.2 *Spin-coating*

La técnica *spin-coating* ha sido ampliamente utilizada para la síntesis de películas delgadas con un espesor homogéneo utilizando diferentes disoluciones de polímeros para hacer recubrimientos de óxidos metálicos con aplicaciones electrónicas.

La técnica *spin-coating* está fundamentada en la centrifugación y consiste en someter un sustrato o soporte sólido a un proceso de rotación, posteriormente se deposita sobre la superficie un material disuelto en un solvente volátil. Debido acción centrípeta, el solvente se evapora y después de un cierto tiempo de giro, se genera una película del material de interés cubriendo al sustrato.

De manera general, el proceso de *spin-coating* está dividido en cuatro etapas:

1. **Spin up:** El sustrato gira de una manera acelerada hasta alcanzar la velocidad deseada (3000 o 5000 rpm) en un tiempo aproximado de 5 minutos para que el equipo se estabilice (figura 1.6).

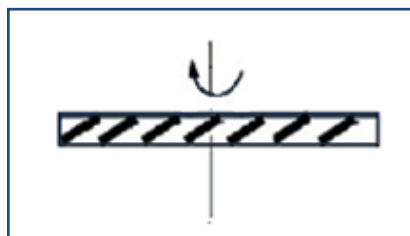


Figura 1.6 Spin up.

2. **Depósito:** Una vez que la velocidad de rotación deseada ha sido alcanzada, se hace la inyección de un exceso de la muestra (líquido) que se dispersa rápidamente sobre

la superficie del sustrato con una duración aproximada de 60 s. Sólo el 2% de la solución es necesaria para poder formar la película, el resto fluye hacia el perímetro exterior y abandona el sustrato como gotas (figura 1.7).

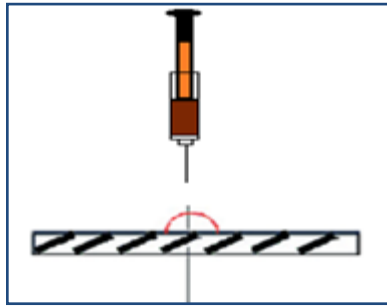


Figura 1.7 Depósito.

3. **Spin off:** La etapa inicia cuando se ha realizado el depósito y se desacelera uniformemente en un tiempo aproximado de 60 segundos. Ésta etapa termina cuando el sustrato se detiene y se mantiene en reposo (figura 1.8).

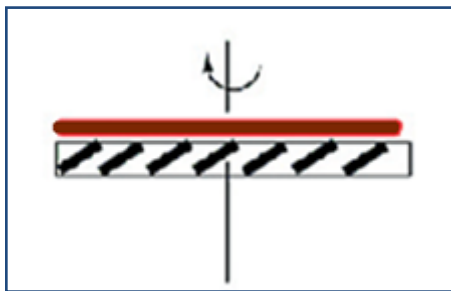


Figura 1.8 Spin off.

4. **Evaporación:** En ésta etapa el disolvente se evapora lentamente para evitar la formación de burbujas o imperfecciones en el recubrimiento de interés, la etapa de evaporación se realiza en un horno (figura 1.9).

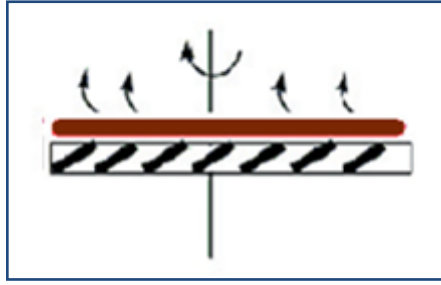


Figura 1.9 Evaporación.

Algunas de las ventajas que tiene la técnica *spin-coating* sobre la de *dip-coating* son el uso de cantidades pequeñas del sol, para la preparación de las películas y la posibilidad de hacer multicapas de forma rápida y sencilla. La limitación que presenta dicha técnica es respecto al tamaño del sustrato, ya que los equipos no están capacitados para soportar sustratos de grandes tamaños [27-29].

2 ANTECEDENTES

En el año 2004, Tomoda M., *et al.* [30] combinaron dos materiales (SmFeO_3 y SnO_2), para poder detectar COVs en presencia de NO_2 . Concluyeron que utilizando ambos materiales es posible detectar los compuestos de interés selectivamente con una alta sensibilidad para COVs y NO_2 . Para el 2008, Liu X. *et al.* [31], dopando en el sitio B con Mg^{+2} la perovskita SmFeO_3 , comprobaron que el compuesto $\text{SmFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ presentó una fuerte sensibilidad ante 300 ppm de acetona a 260 °C y en el 2009 prepararon perovskitas de $\text{LnFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$ y Dy) y probaron las características de detección de etanol, con la finalidad de demostrar cuál de los diferentes lantánidos mostraba mejor respuesta como sensor. Encontraron que la perovskita que contiene Sm en el sitio A presenta mejores capacidades para sensar etanol (1000 ppm) [32].

Un año más tarde en el 2010 Zhang R. *et al.* [33] probaron el $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.3$) con el objetivo de estudiar la sensibilidad del material para sensar CO a 500 ppm, concluyeron que la mayor señal ocurría cuando se dopaba con $x=0.3$ de Co^{2+} en la estructura. Un año más tarde, Troung H. *et al.* [34], sintetizaron LnFeO_3 ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$ and Sm), investigaron las características de detección de gases (Metano, Propano y n-hexano), SmFeO_3 fue la que obtuvo una máxima respuesta a 200 °C frente a cada uno de los gases a diferentes concentraciones (100-400 ppm). Para el 2012, Zhao M. *et al.* [35], dopando con Ca^{2+} , en el sistema $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ investigaron y llegaron a la conclusión de que cuando $x= 0.2$, se obtuvo una mayor respuesta para sensar CO en 200 ppm. En ese mismo año Mori M., *et al.* [36] probaron la sensibilidad del material frente

a diferentes gases y el producto de la investigación concluyó en que la sustitución parcial de Co^{2+} resultó en un aumento de la conductancia del material en presencia de aire.

Recientemente en el 2014 Shi C., *et al.* investigaron sobre el transporte eléctrico y las características de detección de CO utilizando como material semiconductor polvos de $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$. Encontraron que la máxima respuesta del sensor fue de 35 % frente a 200 ppm de CO a una temperatura de 180 °C [37].

Se ha demostrado que las características de un material que puede ser utilizado como sensor de diferentes gases han aumentado debido a la presencia de dopantes en la estructura del mismo. La perovskita SmFeO_3 presenta sensibilidad para detectar CO, propano y otros gases. En este tipo de óxidos se han utilizado diferentes metales para dopar el sitio B (Fe) en la estructura, como por ejemplo el Mg o Co. Actualmente se ha visto que existe una tendencia es utilizar Co para sustituir al Fe en pequeñas cantidades en la estructura, por otra parte, se han sintetizado óxidos similares pero en lugar de sustituir el sitio B han sustituido el sitio A en el cual se encuentra el Sm, por elementos del grupo 2 de la tabla periódica. En esta investigación se plantea utilizar Ca, ya que en estudios más recientes proponen dopar una tierra rara (Sm) para probar la sensibilidad de la misma frente a CO y propano. Se ha demostrado que las películas de este tipo de materiales presentan excelentes propiedades para poder ser utilizadas como sensores de gases ya que una forma de disminuir costos es la preparación de películas de un material de alto interés tecnológico como en este caso el material semiconductor, sobre substratos económicos.

2.2 Hipótesis

Las películas de perovskita $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ($x= 0, 0.1, 0.2$ y 0.3), obtenidas por *spin-coating* poseen propiedades eléctricas apropiadas para sensor CO y propano.

2.3 Objetivo general

Depositar, caracterizar y estudiar las propiedades eléctricas frente a gases de CO y propano de películas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ($x= 0, 0.1, 0.2$ y 0.3) obtenidas por *spin-coating* para uso en sensores de gases.

2.4 Objetivos específicos

- Depositar por *spin-coating* películas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ($x= 0, 0.1, 0.2$ y 0.3).
- Caracterizar la películas obtenidas mediante, difracción de rayos-X (DRX), microscopía electrónica de barrido (MEB) y microscopía de fuerza atómica (MFA).
- Determinar la dependencia de la sensibilidad con respecto al contenido de calcio y temperatura de operación para cada composición.

2.5 Metas científicas

- Obtener compuestos que presenten propiedades con potencial uso en sensores de gases.
- Capacitarse en el estado del arte en la preparación de películas de óxidos semiconductores.

2.6 Metas académicas

- Obtener el Grado de Maestro en Ciencias con orientación en Química de los Materiales.
- Colaborar dentro de la visión UANL 2020 para permanecer en una institución reconocida nacional e internacionalmente como un centro de desarrollo científico, humanístico, cultural y tecnológico, por sus contribuciones relevantes al desarrollo del conocimiento, la cultura y la tecnología, entre otros.

3 METODOLOGÍA

3.1 Preparación de películas de la perovskita (x= 0, 0.1, 0.2 y 0.3) por la técnica *spin-coating*

Los reactivos utilizados para llevar a cabo la deposición de la perovskita $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ sintetizada vía sol-gel fueron:

Tabla 3.1. Reactivos

Reactivo	Marca	Pureza
$\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99.9%
$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	CTR Scientific	99.88%
$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99.99%
$\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Sigma-Aldrich	99.9%
Etilenglicol $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	Jalmek	99%
Ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7 \cdot \text{H}_2\text{O}$	J. T. Baker	99.6%
PVP	Aldrich Chemical Company	98%

3.1.1 Preparación de la solución precursora por el método sol-gel

El material depositado fue el sol obtenido vía sol-gel, ya que es necesario que esté en solución para que con la técnica *spin-coating* pueda dispersarse sobre el sustrato de forma homogénea.

Se prepara una solución de 10% de PVP, posteriormente se pesaron cantidades estequiométricas de nitrato de Samario, $\text{Sm}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ nitrato de calcio, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, nitrato de hierro $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ y nitrato de cobalto $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, ácido cítrico y etilenglicol. Estos precursores se disolvieron en 20 mL de PVP al 10 %, se agitó constantemente para homogenizar la solución, posteriormente se colocaron en un baño de arena a 70 °C durante 48 h.

Para obtener las condiciones en las cuales se obtuvieron películas con mejor homogeneidad y adherencia fue necesario hacer un diseño de experimentos previo 2^k con $k=3$. Los factores que se variaron fueron, el tiempo de envejecimiento de la solución (72 y 48 h), la cantidad de solución a depositar (1 y 0.5 mL) y el tiempo de síntesis a 650 °C (1 y 2 h). A continuación se muestran los resultados que se obtuvieron en la Tabla 3.1.

Tabla 3.2 Diseño de experimentos

x=	Numero de Experimento	Tiempo de envejecimiento de solución (h)	Cantidad de solución a depositar (mL)	Tiempo de síntesis (h)	Homogeneidad	Adherencia
0	1	72	1	2	Mala	Buena
	2	72	0.5	2	Mala	Buena
	3	72	1	1	Mala	Mala
	4	72	0.5	1	Neutral	Buena
	5	48	1	2	Buena	Buena
	6	48	0.5	2	Mala	Buena
	7	48	1	1	Mala	Mala
	8	48	0.5	1	Buena	Mala
0.1	9	72	1	2	Mala	Buena
	10	72	0.5	2	Mala	Buena
	11	72	1	1	Mala	Mala
	12	72	0.5	1	Neutral	Buena
	13	48	1	2	Buena	Buena
	14	48	0.5	2	Mala	Buena
	15	48	1	1	Buena	Mala
	16	48	0.5	1	Buena	Mala
0.2	17	72	1	2	Mala	Buena
	18	72	0.5	2	Mala	Buena
	19	72	1	1	Mala	Mala
	20	72	0.5	1	Neutral	Buena
	21	48	1	2	Buena	Buena
	22	48	0.5	2	Mala	Buena
	23	48	1	1	Buena	Mala
	24	48	0.5	1	Buena	Mala

El diseño de experimentos se realizó para las composiciones cuando $x=0$, 0.1 y 0.2 como se puede observar en la tabla 3.2, debido a que la composición $x=0.3$ se decidió agregar después, se utilizaron las condiciones en la cuales se obtuvieron mejores resultados de homogeneidad y adherencia para sintetizar dicha composición, que corresponde a $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$.

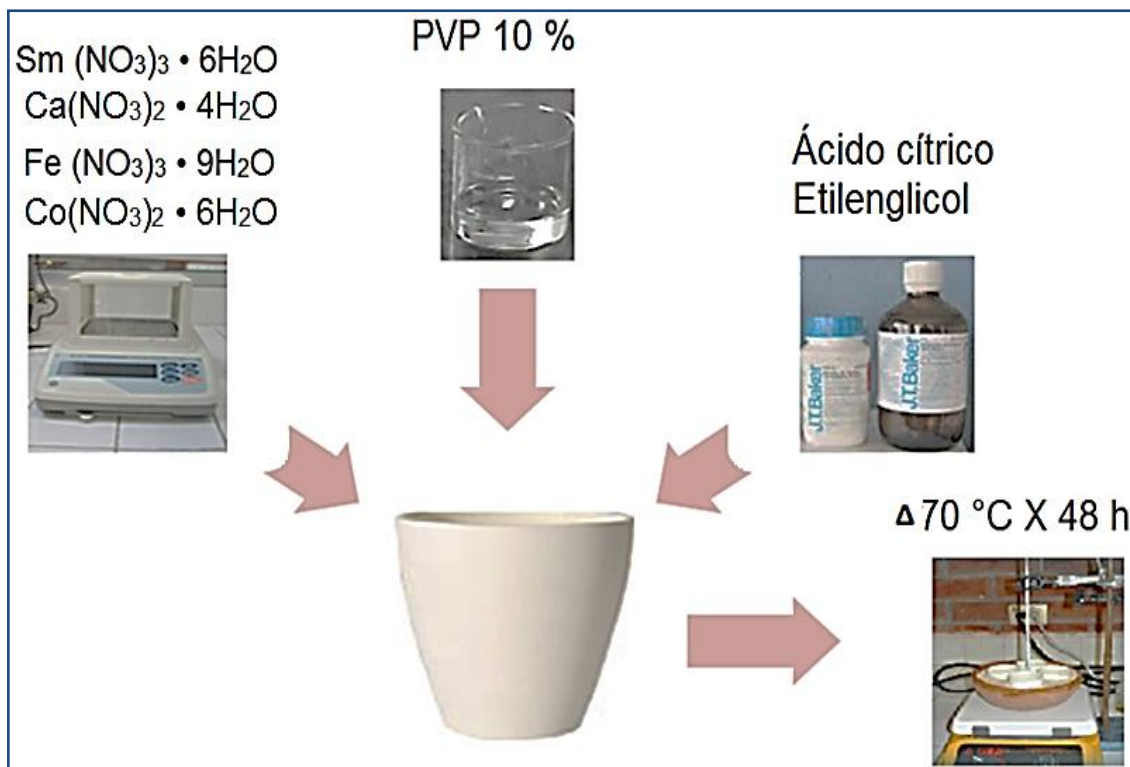


Figura 3.1 Procedimiento para la preparación de la solución precursora.

3.1.2 Deposición de las películas por la técnica *spin-coating*

Previamente a la deposición fue necesario que el sustrato estuviera lavado, sin restos de grasa o polvo y totalmente seco, para este caso el sustrato se secó con aire (Figura 3.2), ya que esto puede influir en la deposición y afectar directamente en la obtención de la película homogénea. Se colocó el sustrato con mucho cuidado sin tocarlo directamente, sobre el plato del spin-coater. Se inició la etapa de spin up y al alcanzar la velocidad deseada (3000 rpm), se agregó 1 mL del sol, por último se desaceleró (spin off) uniformemente en un tiempo aproximado de 60 s, posteriormente se retiró el sustrato con el material depositado en forma de película como se muestra en la Figura 3.3.

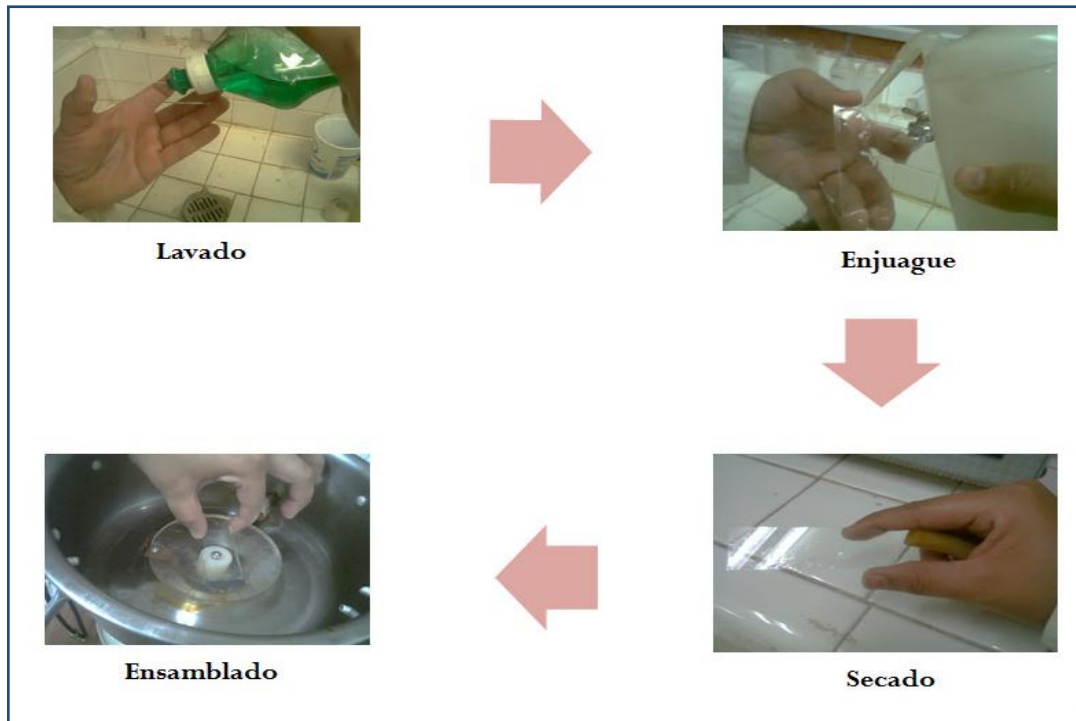


Figura 3.2 Diagrama de procedimiento previo a la deposición.

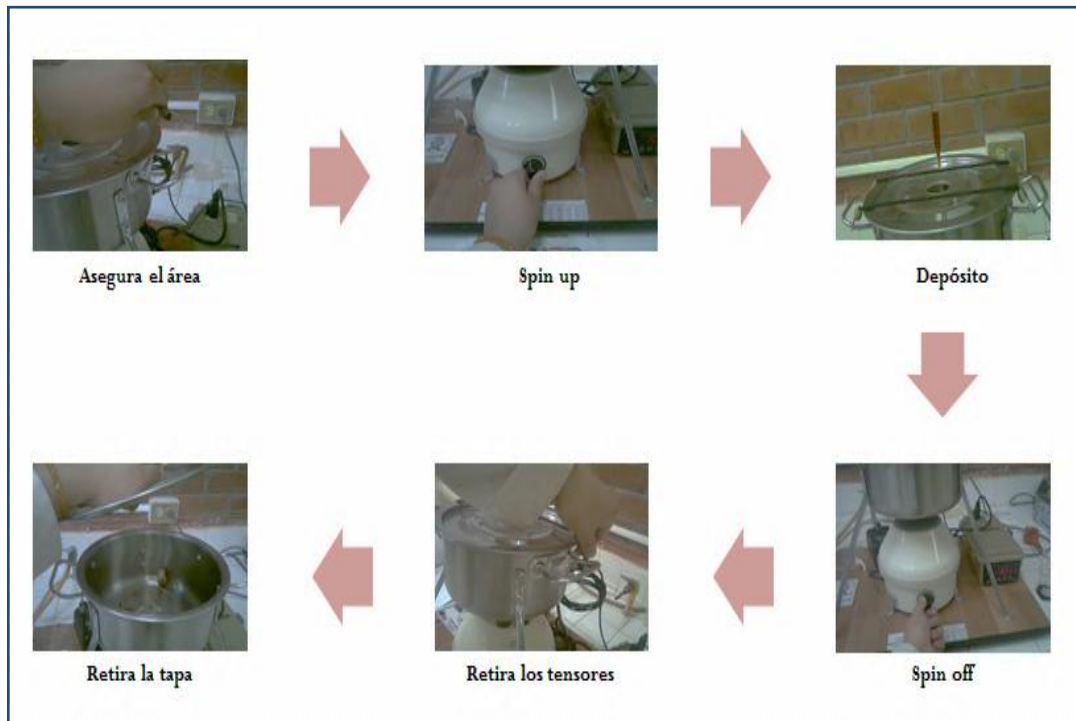


Figura 3.3 Diagrama de procedimiento durante el proceso de deposición.

3.1.3 Tratamiento térmico

A las películas obtenidas se les realizó un tratamiento térmico desde temperatura ambiente hasta 120 °C durante 40 min, en una estufa de secado de convección mecánica QL 20AF. Posteriormente las películas se introdujeron en una mufla marca Thermo Scientific precalentada a 120 °C y se eleva la temperatura de 200 en 200 °C hasta llegar a la temperatura deseada (600 – 625 y 650 °C) y permanece a esa temperatura durante 2 h. Al transcurrir el tiempo indicado se bajó la temperatura hasta la temperatura ambiente. Es importante no abrir la mufla hasta llegar a la temperatura ambiente, ya que las películas se pueden agrietar y el termopar de la mufla puede llegar a dañarse.

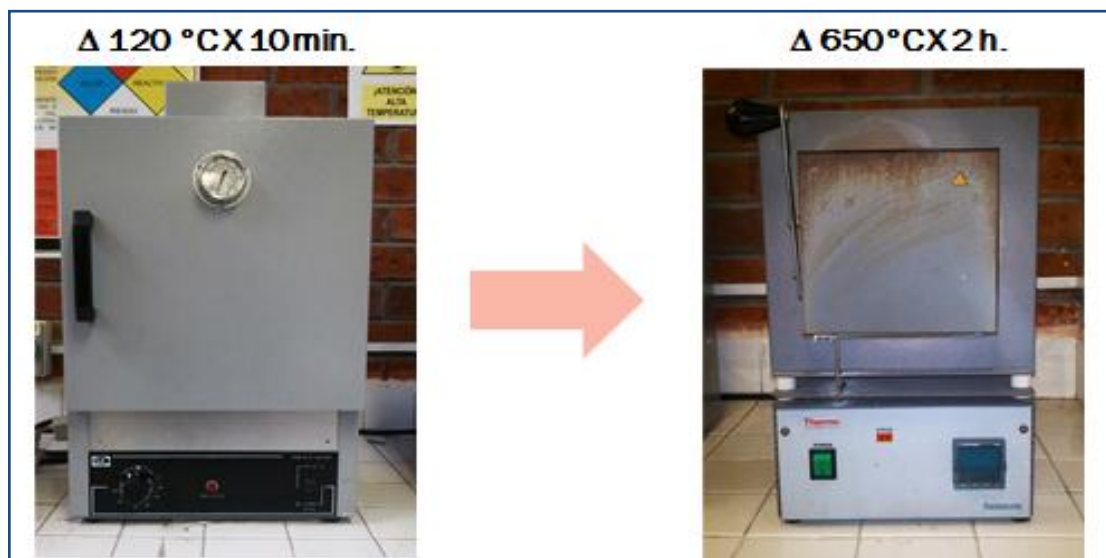


Figura 3.4 Diagrama de procedimiento del tratamiento térmico de las películas.

3.2 Caracterización de los compuestos obtenidos

3.2.1 Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico

A los geles obtenidos se les realizó el ATD/ATG en presencia de aire, desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C con una rapidez de calentamiento de 5 °C/min, en un equipo TA Instruments SDT 2960, con el fin de poder describir el comportamiento del material al momento de realizarle un tratamiento térmico a las películas así mismo para obtener la temperatura de formación de los óxidos y determinar la estabilidad de los mismos.

3.2.2 Difracción de rayos-X

La estructura cristalina de las películas $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ se determinó a través de la técnica DRX de polvos. Inicialmente se utilizó un equipo marca PAnalytical modelo X-Pert Pro que utiliza un generador de 45 KV y 40 mA. Posteriormente se utilizó un equipo de ángulo bajo marca Rigaku D-Max 2000 el cual es más adecuado para el análisis de películas delgadas ya que el haz incide superficialmente la muestra y evita la señales interferentes provenientes del substrato de vidrio. Los difractogramas obtenidos para este último caso fueron en un intervalo de barrido 2θ de 20 a 80°, con un ángulo de

paso de 0.5° , se utilizó la técnica de 2θ , y la radiación de $\text{Cu-K}_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0.15406 \text{ nm}$) en ambos casos.

3.2.3 Microscopía de fuerza atómica

La topografía y la rugosidad de las películas obtenidas se analizaron utilizando un equipo de MFA marca Scanning Probe Microscope AA 3000 con dos escáneres, en el cual se obtuvieron imágenes de 5000 nm^2 de área y 15 perfiles para el análisis de la rugosidad para cada composición.

3.2.4 Microscopía electrónica de barrido

La morfología superficial y los espesores se analizaron utilizando un equipo de MEB de emisión de campo, marca JEOL JSM-6701F, con las condiciones de análisis de 9 mm de distancia de la muestra a un voltaje de 3 kV y valores de magnificación de 10000X, 50000X y 100000X para cada una de las muestras.

3.3 Medición de propiedades eléctricas

Las propiedades de detección de gases de las películas se probaron en una atmósfera de CO y propano a diferentes temperaturas de operación. Las mediciones de detección

consistieron en monitorear la resistencia eléctrica superficial de las películas con un multímetro digital de alta resistencia, Keithley 2001. Los sensores se calentaron mediante una resistencia eléctrica colocada en el interior de una placa de cobre. Este arreglo se encuentra dentro de una cámara de vacío, donde se controla electrónicamente la concentración de gas a sensar, y la temperatura de operación de los sensores como se muestra en la figura 3.5, dicho equipo se encuentra ubicado en CINVESTAV-IPN, México D.F.

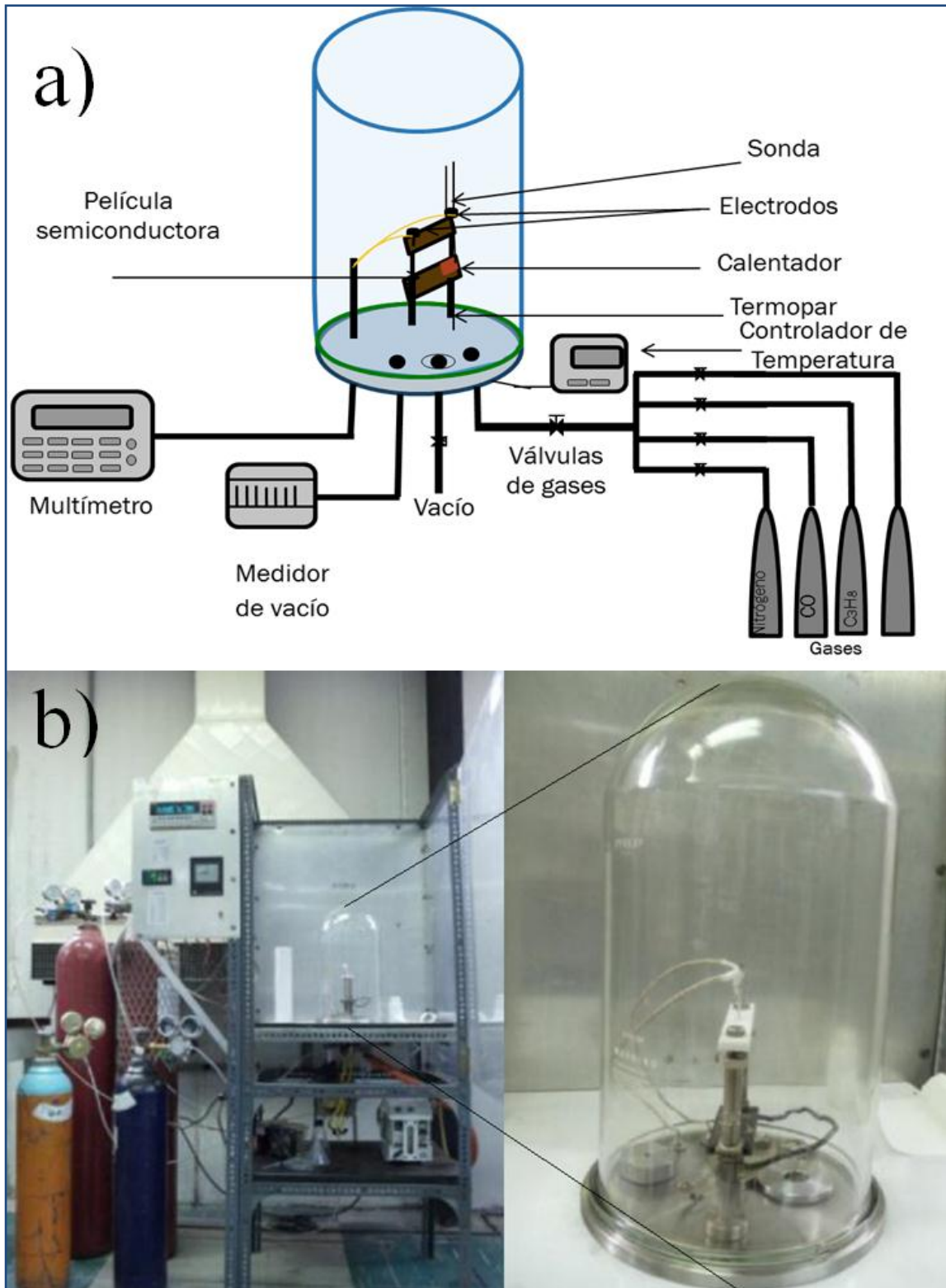


Figura 3.5 Equipo utilizado para la medición de las propiedades eléctricas:
a) esquema representativo **b)** fotografía del equipo.

El % de sensibilidad de las películas se calcula utilizando la siguiente expresión

$$\%S = \frac{R_o - R_g}{R_g} (100) \quad (3.1)$$

Donde R_o y R_g son las resistencias de la película medidas en una atmósfera de referencia (aire) y el gas a sensar, respectivamente.

3.4 Disposición de residuos

Los residuos se dispusieron conforme al Procedimiento para la Recolección de Residuos Peligrosos en laboratorios de la Facultad de Ciencias Químicas de la UANL, según el tipo de residuo se dispuso en el contenedor correspondiente como lo muestra la Tabla 3.2.

Tabla 3.3 Disposición de residuos

Residuo	Contenedor
Óxidos metálicos	B
Residuos orgánicos sólidos	G
Sales metálicas	B
Soluciones de metales	(N)→E
Residuos orgánicos líquidos	(N)→A
Mezcla de polvos orgánicos y metálicos	G
Vidrio impregnado con sustancias peligrosas	V

4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1 Análisis térmico diferencial y análisis termogravimétrico

Para obtener la estructura perovskita es necesario realizar un tratamiento térmico a las películas obtenidas por spin-coating, para eliminar la materia orgánica y en el material inorgánico se producirán transformaciones de las fases y finalmente se producirá el material de interés. A fin de establecer la temperatura de síntesis del material de interés, se llevó a cabo un análisis térmico de los compuestos mediante termogravimetría en conjunto con el análisis térmico diferencial. El análisis se realizó en atmósfera de aire desde la temperatura ambiente hasta 1000 °C con una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. En la Figura 4.1 se muestra el termograma representativo de la resina obtenida por el método sol-gel que se utilizó para la obtención de las películas, en el cual se observan principalmente cuatro eventos térmicos hasta llegar a la temperatura de formación del compuesto.

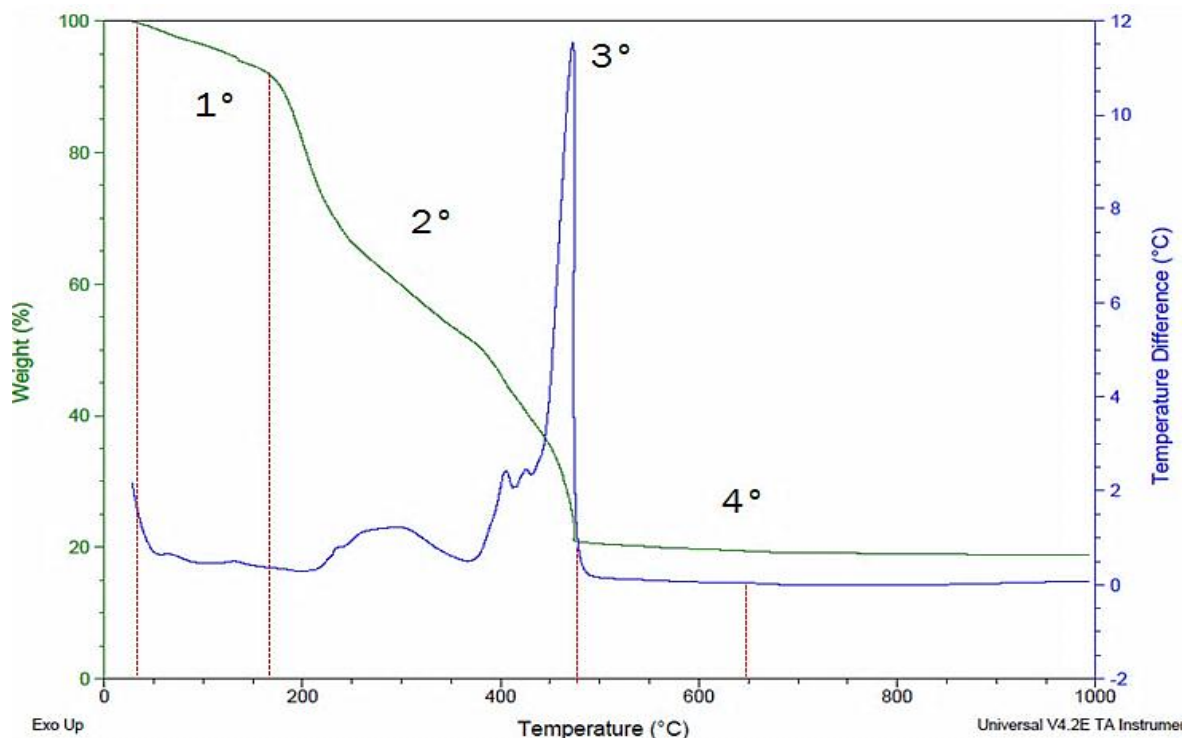


Figura 4.1 Termograma representativo de la resina precursora del sistema $\text{Sm}_1\text{-Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$ y 0.3).

En el termograma se pueden apreciar los procesos característicos de la síntesis sol-gel: deshidratación, liberación de gases NO_x y CO_x y cristalización del compuesto. El primer evento del termograma, es un evento endotérmico debido a la deshidratación con una pérdida de peso. La siguiente pérdida de peso en donde se elimina una cantidad considerable de materia orgánica y la formación de algunos gases como el CO_x y NO_x ; posteriormente alrededor de los 475°C , ocurre una reacción exotérmica ya que es en esta parte donde se eliminan por completo todos los gases, NO_x y CO_x y ocurre una combustión de la materia orgánica restante proveniente principalmente del PVP. Por último se puede corroborar que a una temperatura de 600°C es posible la obtención de la fase de interés. En la Tabla 4.1 se muestran los eventos más destacados del

ATD/ATG. En base a este análisis se decidió establecer la temperatura de síntesis de los compuestos de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a 650°C asegurando la obtención de los mismos.

Tabla 4.1 Eventos térmicos sobresalientes en el termograma

Evento	Intervalo de temperatura (C°)	% Pérdida de peso	Representa
1°	40 - 160	8.75%	Deshidratación
2°	161 - 475	75.65%	Descomposición de materia orgánica (PVP), formación de CO_2 y NO_2
3° (Exo.)	475	-----	Combustión de residuos orgánicos
4°	650	0	Sin pérdida de masa.
	Total	84.4%	

4.2 Difracción de rayos-X

Para confirmar la obtención de los compuestos de interés se llevó a cabo la síntesis de las películas de las cuatro composiciones a 3 diferentes temperaturas, 600, 625 y 650 °C. Se realizó el análisis de DRX utilizando la técnica de polvos como se presenta en las Figuras 4.2-4.5, en las cuales se muestran los difractogramas obtenidos comparándolos con las fichas del *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS). Posteriormente se analizaron utilizando la técnica de ángulo bajo solamente para las muestras sintetizadas a 650 °C, como se muestra en la Figura 4.6, en la cual se indexan los picos con la ficha JCPDS 74-1474, que corresponde con la perovskita madre SmFeO_3 , de la que parten todas las otras composiciones.

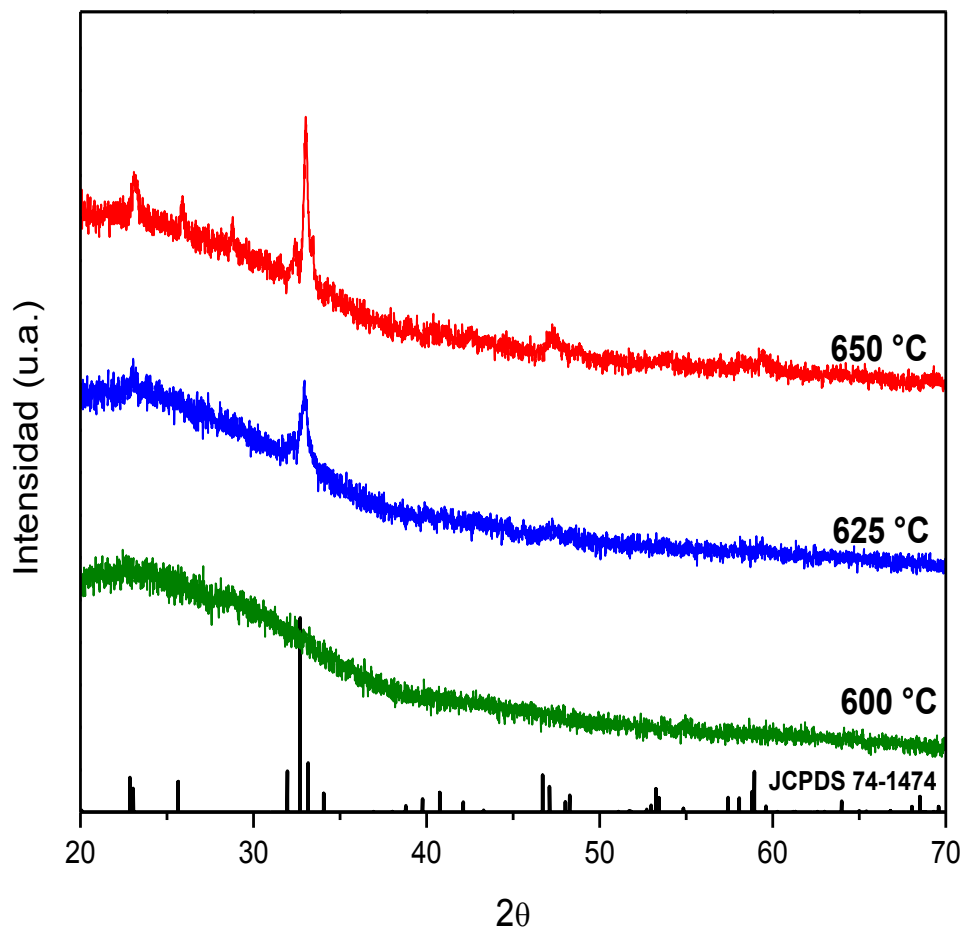


Figura 4.2 Difractogramas para las películas de SmFe_{0.7}Co_{0.3}O₃ a diferentes temperaturas de síntesis.

En la Figura 4.2 se muestra el análisis de DRX de las películas de SmFe_{0.7}Co_{0.3}O₃ obtenidas a diferentes temperaturas. Se observa que a 600 °C se obtiene un material completamente amorfo, a 625 °C empieza a cristalizar el material, sin embargo, no se observan todos los picos esperados, por lo que a 650 °C se pueden indexar los picos con mayor intensidad con el patrón No. 741474, que corresponde a la perovskita madre sin

dopar (SmFeO_3). Hay que recordar que en estos resultados se utilizó un equipo diseñado para muestras en polvos y lo que en este caso se tienen son películas, por lo que se atribuye el ruido de fondo y la curva entre 20° y 30° en 2θ debido a que el haz penetra y traspasa la muestra hasta llegar al vidrio, que es el que se encuentra como material de soporte o substrato.

En la Figura 4.3 se presentan los resultados de DRX para la muestra $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas. Se puede observar que a 600°C se encuentra un pico de mayor intensidad en aproximadamente 28° en 2θ con que corresponde a (222), que corresponde a la fase Sm_2O_3 , por lo que se optó por aumentar la temperatura de síntesis para obtener la fase deseada, a 625 y 650°C los picos recaen con el patrón No. 49-0815, que corresponde a la perovskita $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{FeO}_3$.

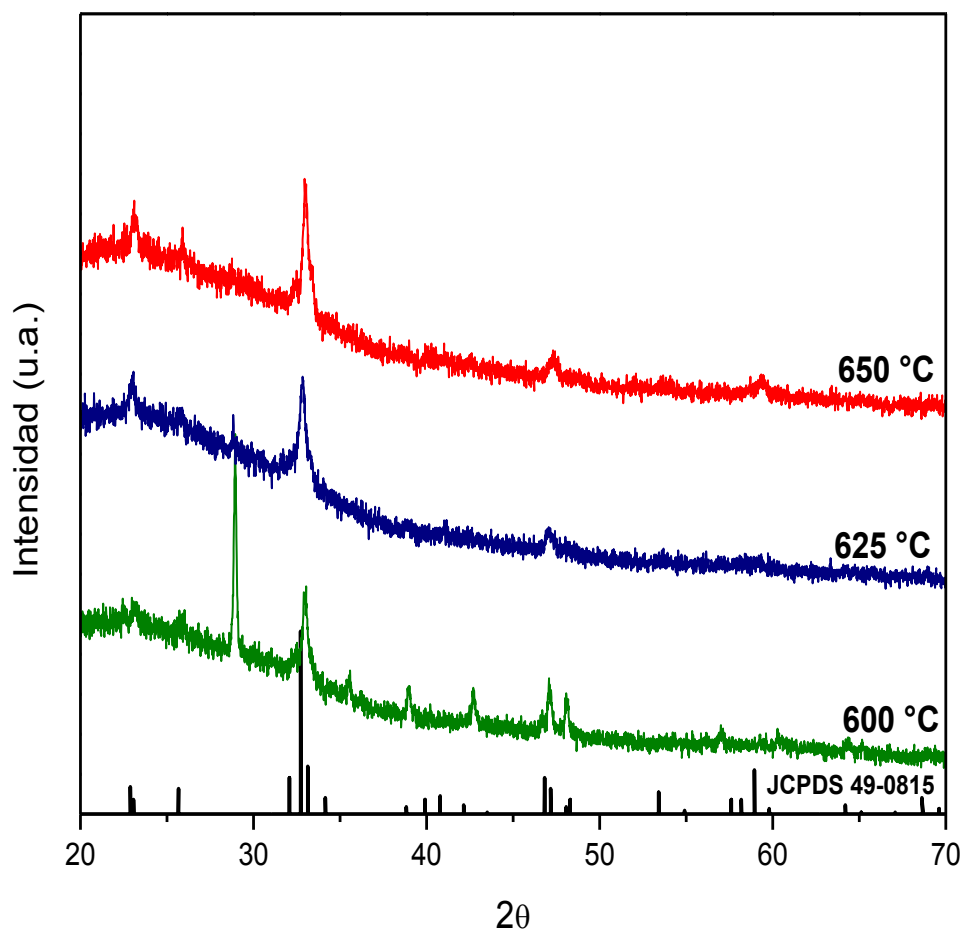


Figura 4.3 Difractogramas para las películas de $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas de síntesis.

En la Figura 4.4 se pueden observar indicios de la fase a partir de los 600 °C, sin embargo a 650 °C se obtuvo una mayor definición en el pico de más intensidad que corresponde al plano (112) a aproximadamente 32° en 2θ , los picos se comparan con el patrón No. 49-0816, que corresponde a la perovskita $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{FeO}_3$.

Sin embargo cuando $x=0.3$ (Figura 4.5), se puede apreciar que, a $650\text{ }^{\circ}\text{C}$, la intensidad de los picos más característicos disminuye, los picos se contrastan con el patrón No. 49-0817, que corresponde a la perovskita $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{FeO}_3$, se eligió analizar cada composición diferente utilizando la técnica de DRX de ángulo bajo para poder tener mayor definición de los picos. Los resultados del análisis se muestran en la Figura 4.6

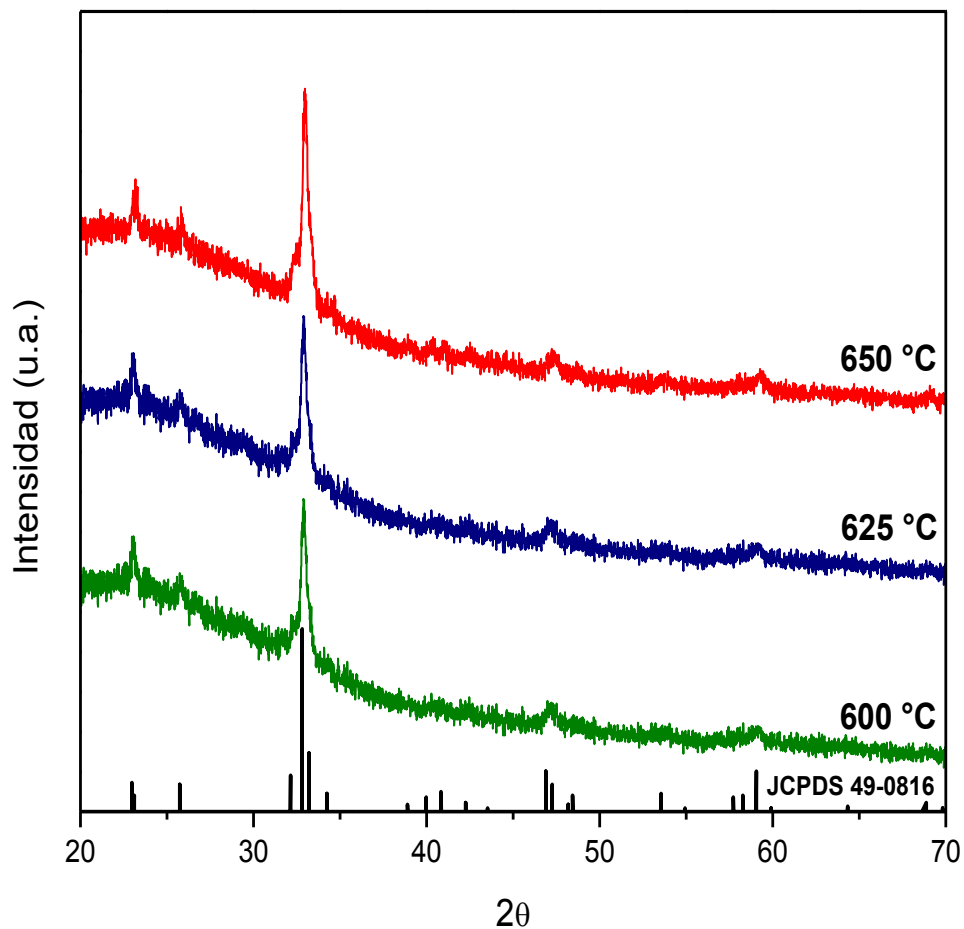


Figura 4.4 Difractogramas para las películas de $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas de síntesis.

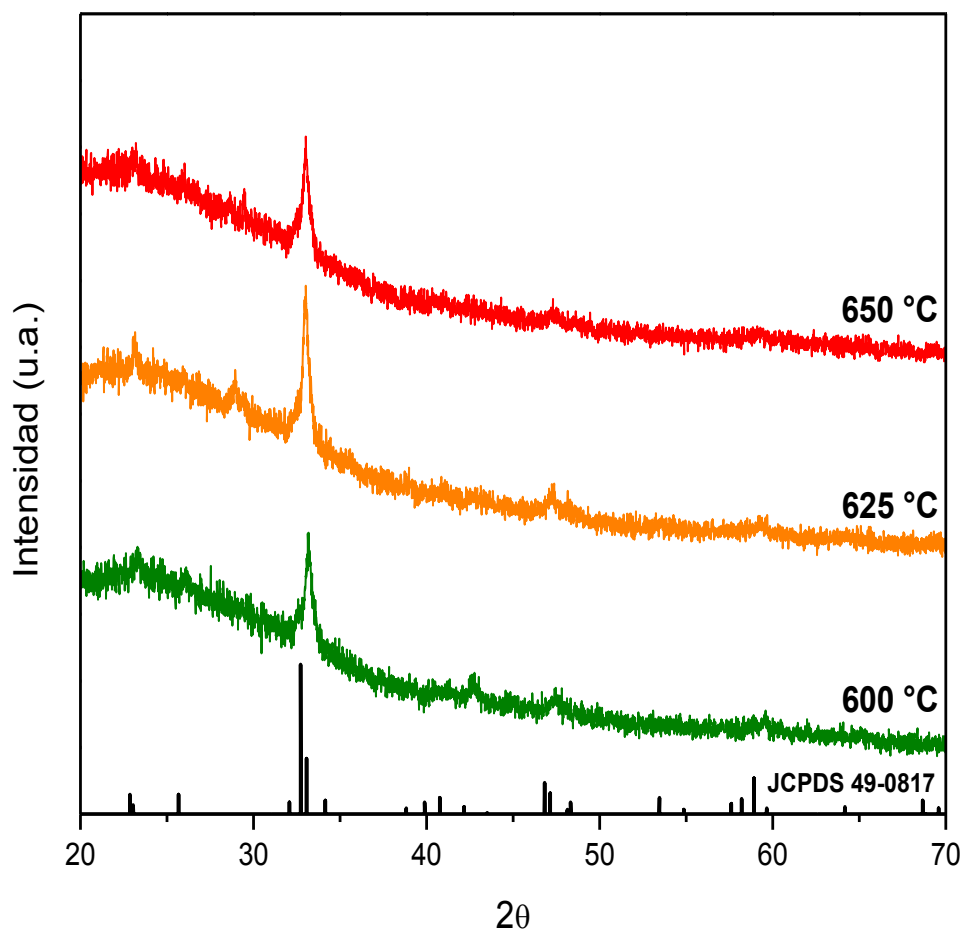


Figura 4.5 Difractogramas para las películas de $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes temperaturas de síntesis.

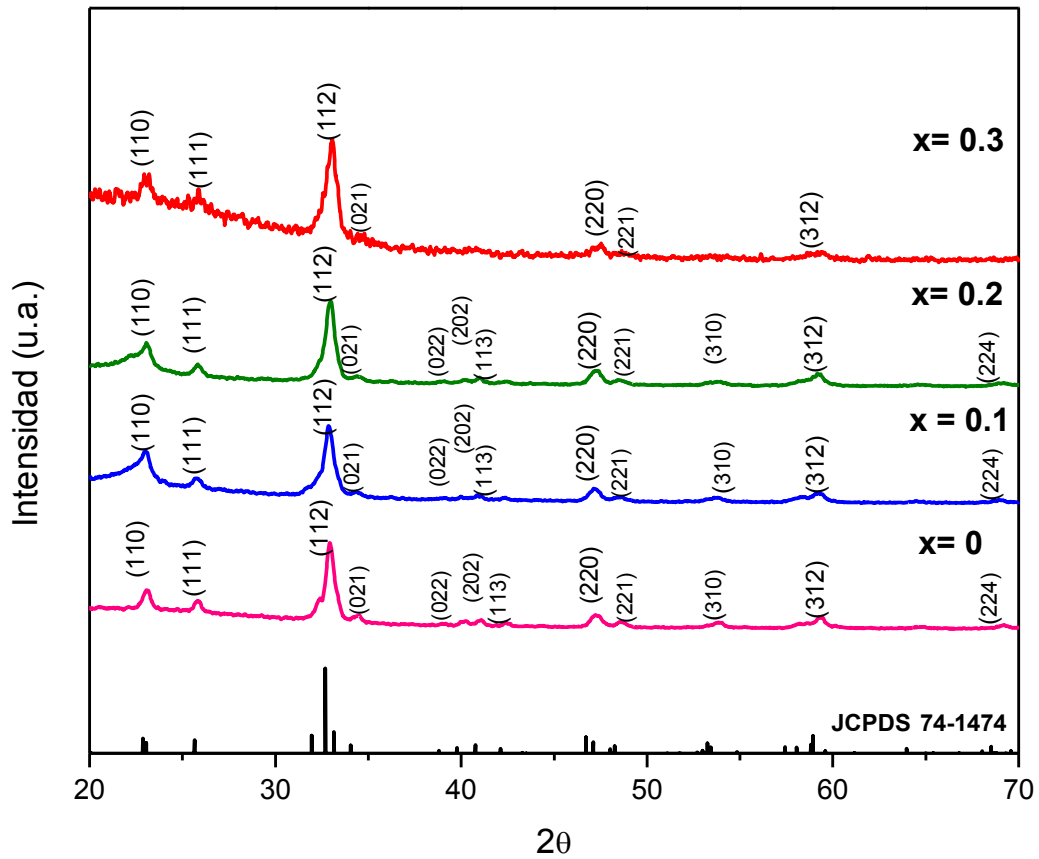


Figura 4.6 Difractogramas para las películas del sistema $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ($x=0, 0.1, 0.2$ y 0.3) sintetizadas a 650°C .

Los patrones de DRX de ángulo bajo de películas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ($x = 0 - 0.3$) sintetizadas a 650°C se muestran en la fig. 4.6. Se puede observar que todos los picos de mayor intensidad son indexados comparándolo con el compuesto madre SmFeO_3 (JCPDS No. 74-1474) que cristaliza en un sistema ortorrómbico con grupo puntual Pbnm y corresponde a una estructura perovskita. Se puede observar que dichos picos son anchos y se pudiera pensar que es debido a que el tamaño se encuentra en el orden de los

nanómetros, por lo que se determinó el tamaño teórico de los cristalitas utilizando la anchura media del pico de mayor intensidad, que se encuentra alrededor de los 32° en 2θ para este caso en particular.

El tamaño medio de cristalito se calculó mediante la ecuación de Debye Scherer. (4.1) como se muestra a continuación

$$D = \frac{0.9\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (4.1)$$

Donde D es el tamaño del cristal, λ es la longitud de onda de la radiación (0.15406 nm), β es la mitad de ancho total del pico de mayor intensidad, θ es el ángulo de difracción y 0.9 la constante Scherer. [38]

El factor de tolerancia de Goldschmidt (t) [39] se utilizó para evaluar la distorsión de la red cristalina ABO_3 , tal como se define en la ecuación 1.6. Donde r_A es el radio iónico de A, r_B es el radio iónico de B, y r_O es el radio iónico del oxígeno, utilizando radios iónicos de Shannon. Los factores de tolerancia de los óxidos se obtuvieron mediante la sustitución de los valores de los radios iónicos de Sm^{3+} (1.24 Å), Ca^{2+} (1.34 Å), Fe^{3+} (0.645 Å), Fe^{4+} (0.585 Å), Co^{3+} (0.545 Å) y O^{2-} (1.4 Å) en la ecuación (4.2). Los tamaños de los cristalitas y los factores de tolerancia de los óxidos $Sm_{1-x}Ca_xFe_{0.7}Co_{0.3}O_3$ se enumeran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2 Factor de tolerancia y tamaño del cristalito para los sistemas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$.

Muestra	Factor de tolerancia (t)	Tamaño del cristalito (nm)
x= 0	0.931	30.52
x= 0.1	0.929	25.02
x= 0.2	0.936	26.63
x= 0.3	0.942	17.88

La sustitución de Ca divalente por el Sm trivalente en la perovskita $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$, puede resultar en la variación de la estructura electrónica del Fe o la deficiencia de oxígeno en la red.

Los resultados muestran que la distorsión estructural de los óxidos disminuye con la adición parcial de Ca^{2+} , lo que puede limitar el crecimiento de los cristales, causando la disminución del tamaño como Li J. lo indicó [40]. Cuando $x = 0.3$ el compuesto tiene un tamaño de cristal más pequeño, lo cual es una ventaja para la aplicación del sensor de gas. Asimismo, al analizar cada uno de los picos de difracción, se pudo observar que cuando $x=0.1$, el patrón se corre aproximadamente 0.07° hacia la izquierda, cuando $x > 0.1$, los picos se corren hacia la derecha. Utilizando el pico de máxima intensidad, se graficó el comportamiento que se observa en todos los picos de difracción de las películas sintetizadas el cual se muestra en la figura 4.7, esto es evidencia que ocurre una distorsión estructural al momento de dopar la estructura con calcio, de la misma manera, se observa un comportamiento semejante al realizar el cálculo del factor de tolerancia.

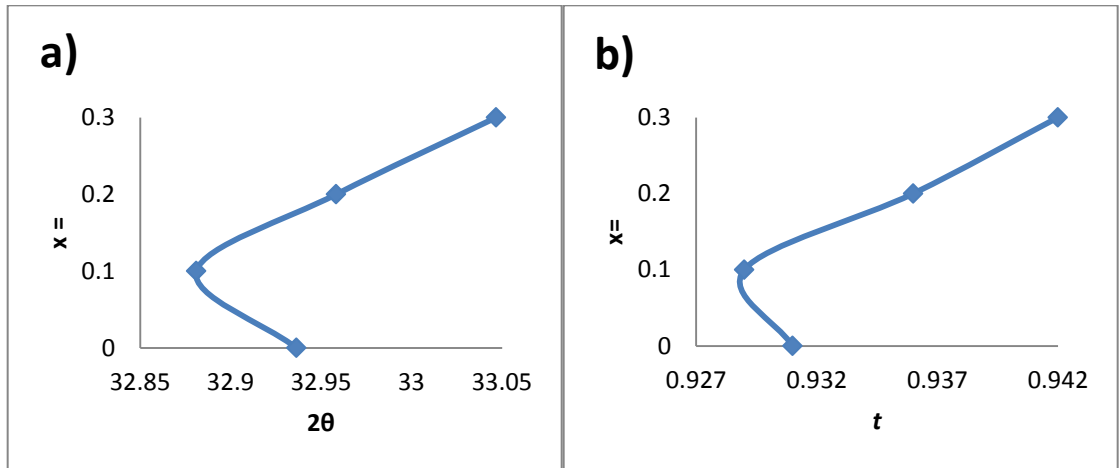


Figura 4.7 Comportamiento de representativo de a) picos de difracción y b) factor de tolerancia para cada una de las composiciones.

4.3 Microscopía de fuerza atómica

A continuación se muestran en las figuras 4.8 a 4.11, los resultados de las topografías obtenidas por MFA.

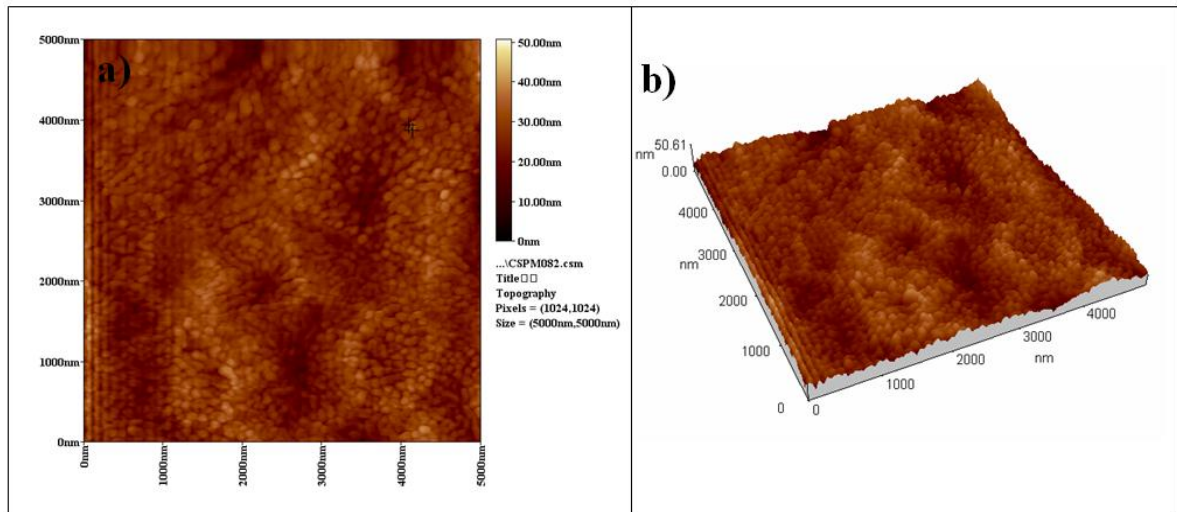


Figura 4.8 Topografía de las películas de $\text{SmFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ en a) 2D y b) 3D.

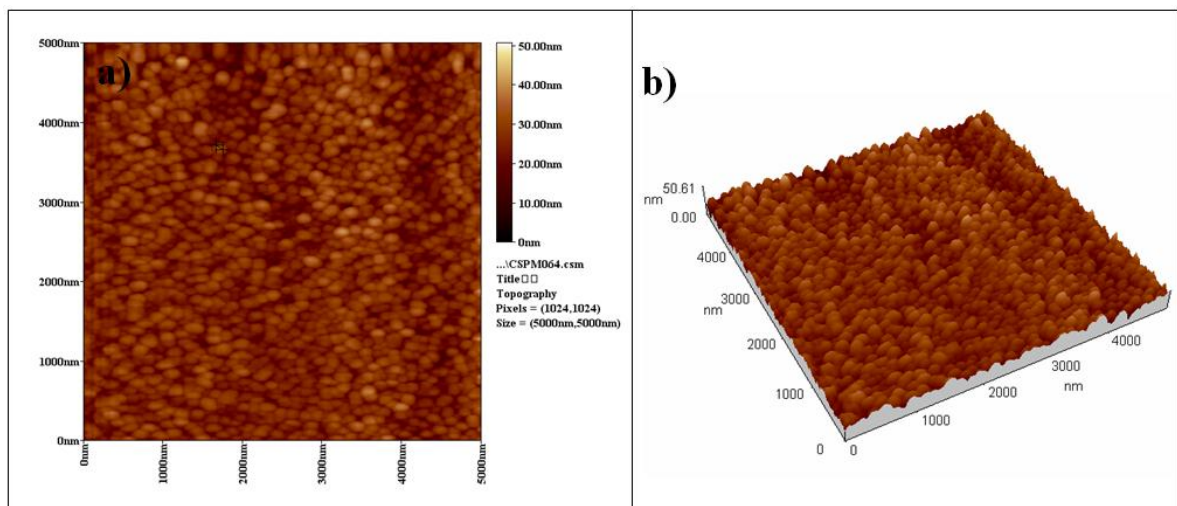


Figura 4.9 Topografía de las películas de $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ en a) 2D y b) 3D.

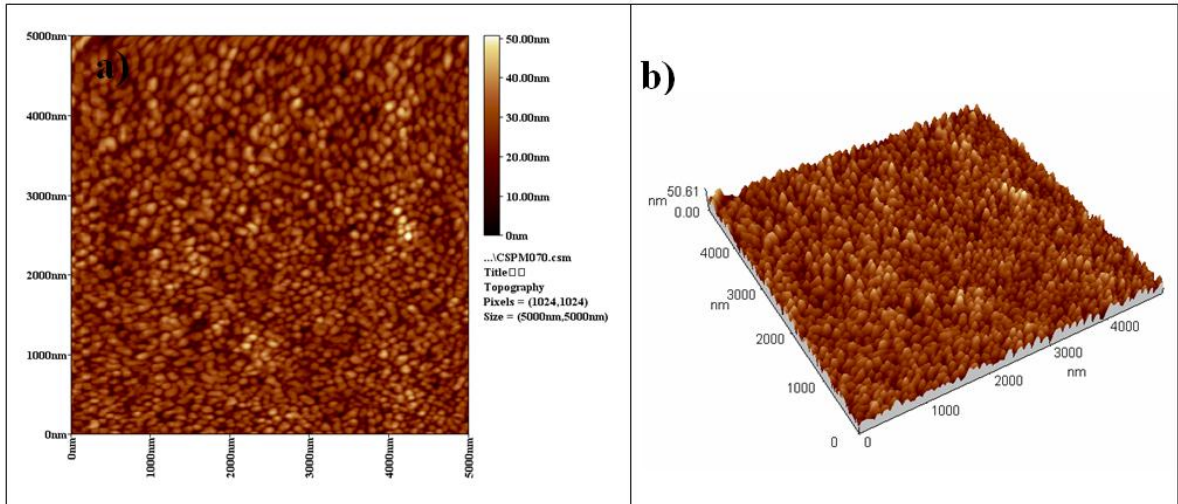


Figura 4.10 Topografía de las películas de $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ en a) 2D y b) 3D.

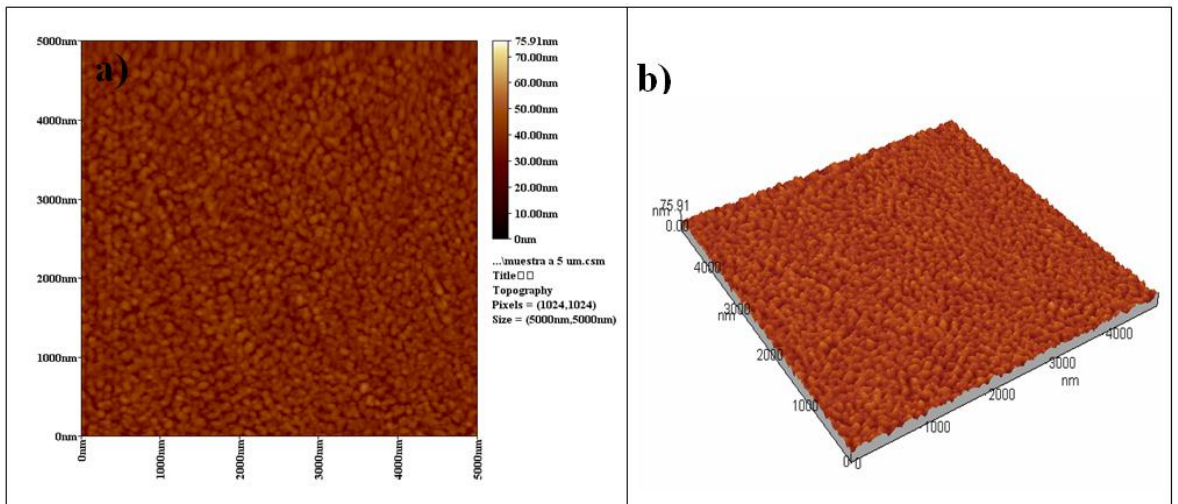


Figura 4.11 Topografía de las películas de $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ en a) 2D y b) 3D.

La rugosidad raíz cuadrada media (RMS) se determinó en la superficie de la película de 5000nm X 5000nm por MFA (Figuras 4.7 - 4.10). Se midieron 15 perfiles de rugosidad para cada muestra con diferente cantidad de Ca²⁺.

Debido a que el proceso de deposición de las películas se llevó a cabo en las mismas condiciones, la rugosidad no varió significativamente. La muestra de x=0.2 manifestó la más alta rugosidad, que muestra un valor de RMS máximo de 7.89 nm y un valor medio de 6.76 nm. Las otras muestras exponen menor rugosidad que los valores RMS. Todos los resultados se encuentran detalladamente en la tabla 4.3.

Tabla 4.3 Valores de RMS de las muestras analizadas por MFA

Muestra	RMS Promedio	σ	Máximo	Mínimo
x= 0	4.26	0.83	5.47	2.58
x= 0.1	4.42	0.64	5.45	3.52
x= 0.2	6.76	0.7	7.89	5.27
x= 0.3	4.22	0.32	4.73	3.69

A continuación se muestran los perfiles de máxima rugosidad para cada una de las diferentes muestras (Figuras 4.11 a 4.14).

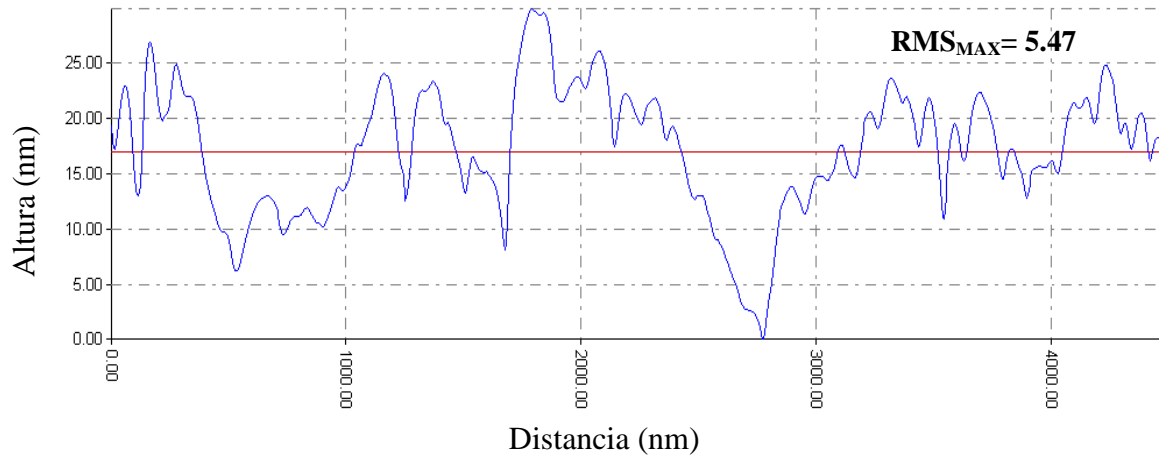


Figura 4.12 Perfil de alturas de máxima RMS para la película de $\text{SmFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$

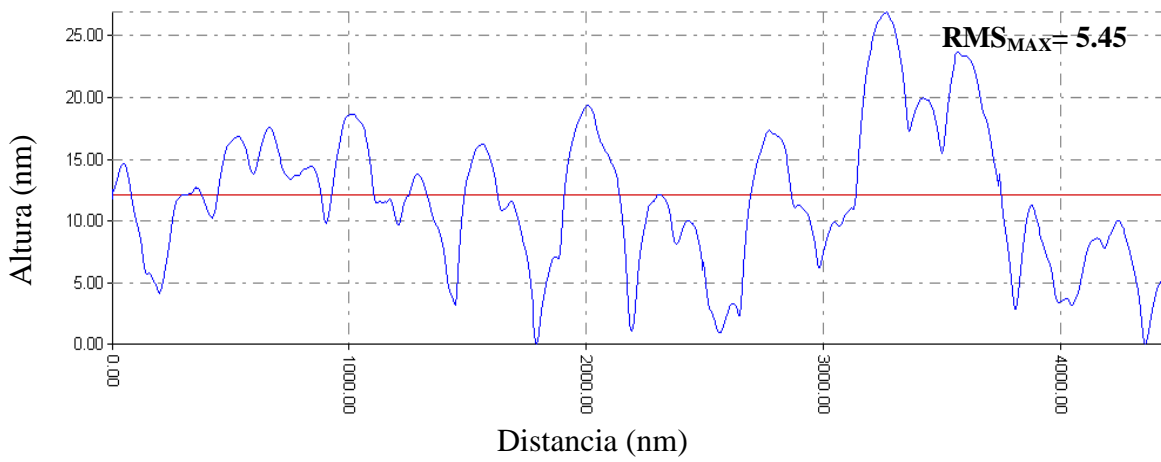


Figura 4.13 Perfil de alturas de máxima RMS para la película de $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$.

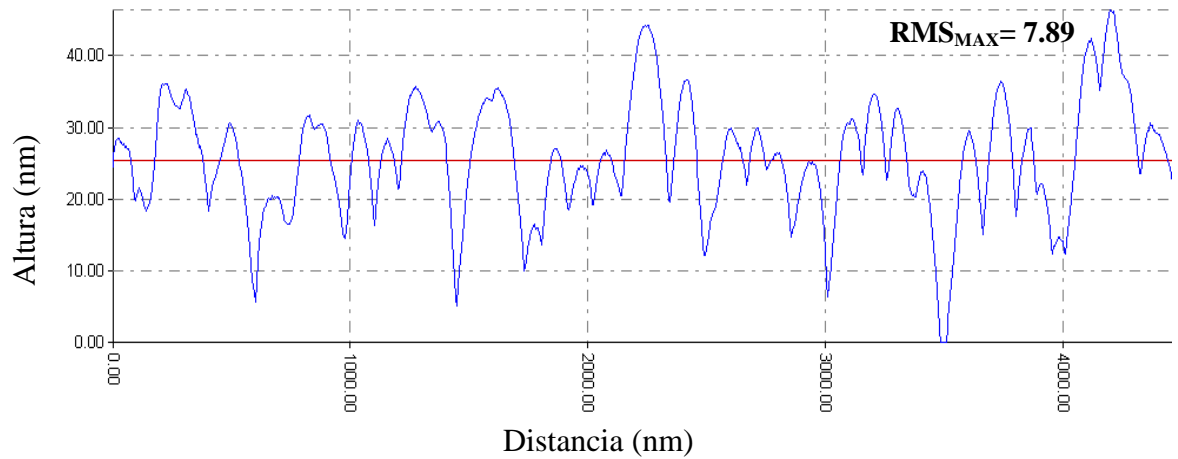


Figura 4.14 Perfil de alturas de máxima RMS para la película de $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$

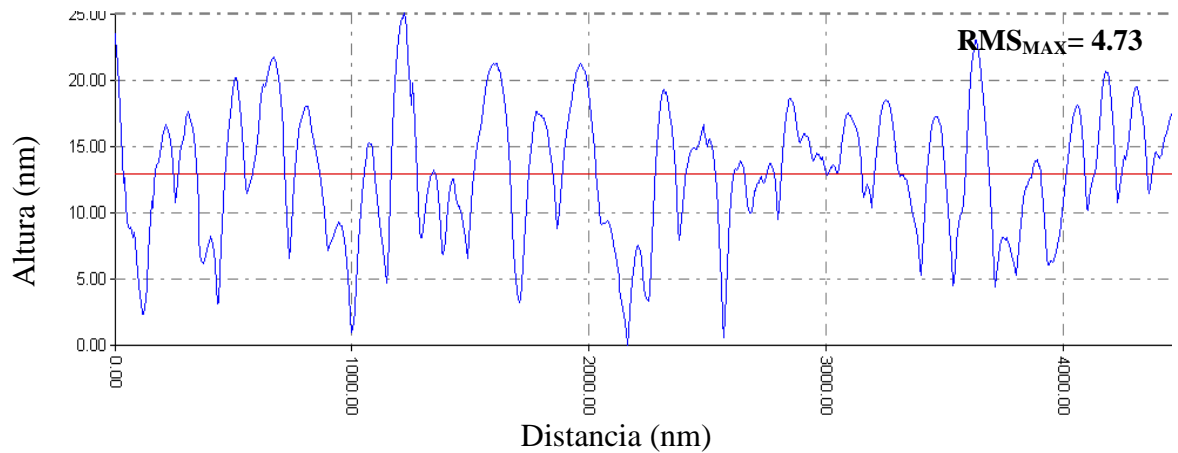


Figura 4.15 Perfil de alturas de máxima RMS para la película de $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$

Estos resultados muestran que la rugosidad no varía de manera significativa entre una muestra y otra, debido a que las muestras fueron preparadas de la misma manera y se les realizó el mismo tratamiento térmico para evitar diferencias superficiales relacionadas con el crecimiento de los cristales debido a la temperatura.

4.4 Microscopía electrónica de barrido

En las Figuras 4.15 a 4.18, se muestran las imágenes obtenidas mediante la técnica de caracterización de MEB a diferentes magnificaciones (10000X, 50000X y 100000X) con el fin de observar la superficie. Se puede observar que las películas de cada una de las composiciones son homogéneas y se componen de partículas aglomeradas formando islas.

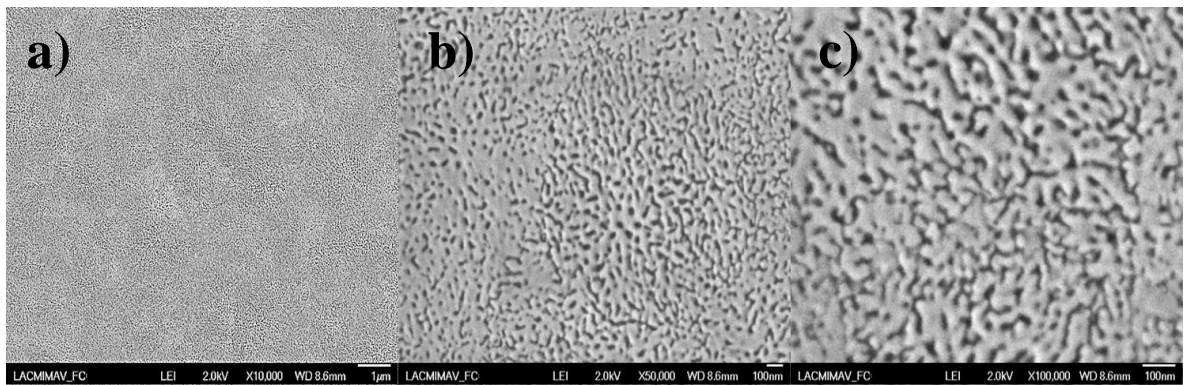


Figura 4.16 Imágenes de MEB de la película de $\text{SmFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes magnificaciones, a) 10000X, b) 50000X y c) 100000X.

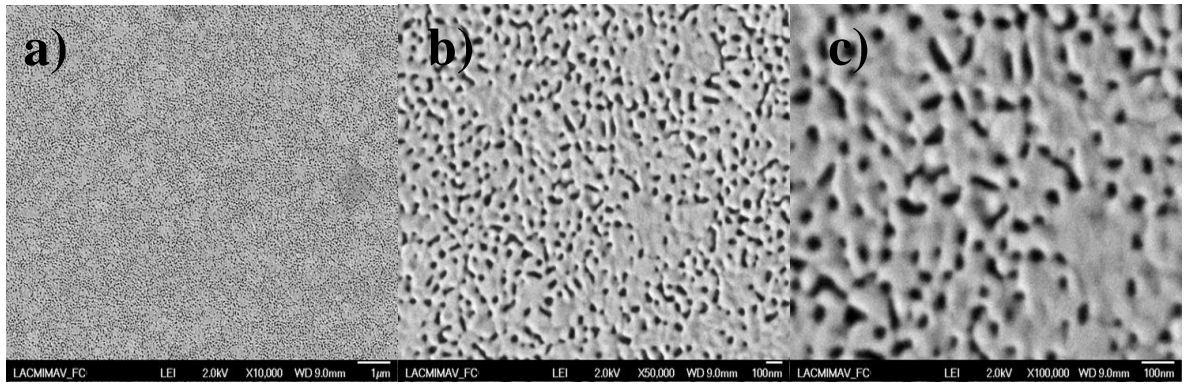


Figura 4.17 Imágenes de MEB de la película de $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes magnificaciones, a) 10000X, b) 50000X y c) 100000X.

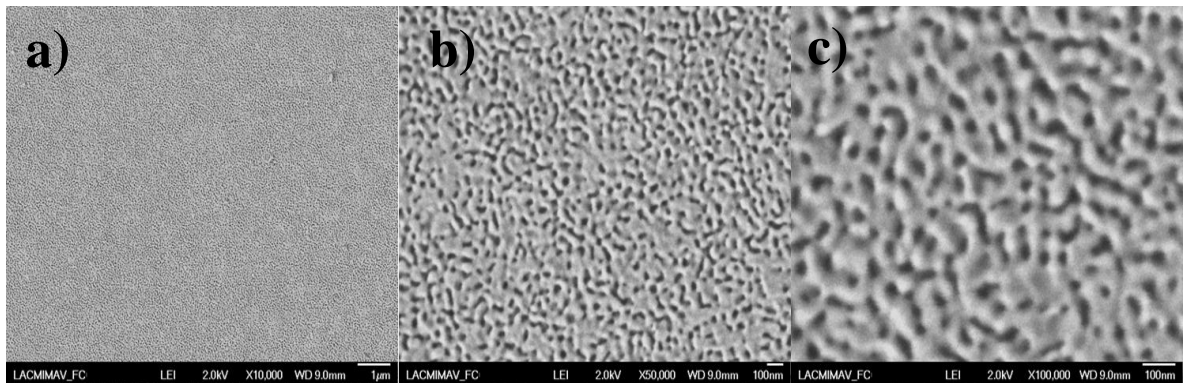


Figura 4.18 Imágenes de MEB de la película de $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes magnificaciones, a) 10000X, b) 50000X y c) 100000X.

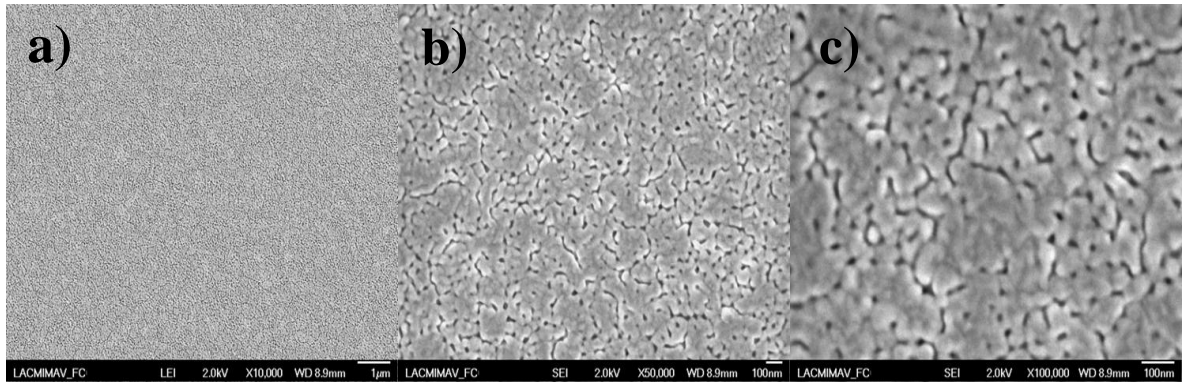


Figura 4.19 Imágenes de MEB de la película de $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes magnificaciones, a) 10000X, b) 50000X y c) 100000X.

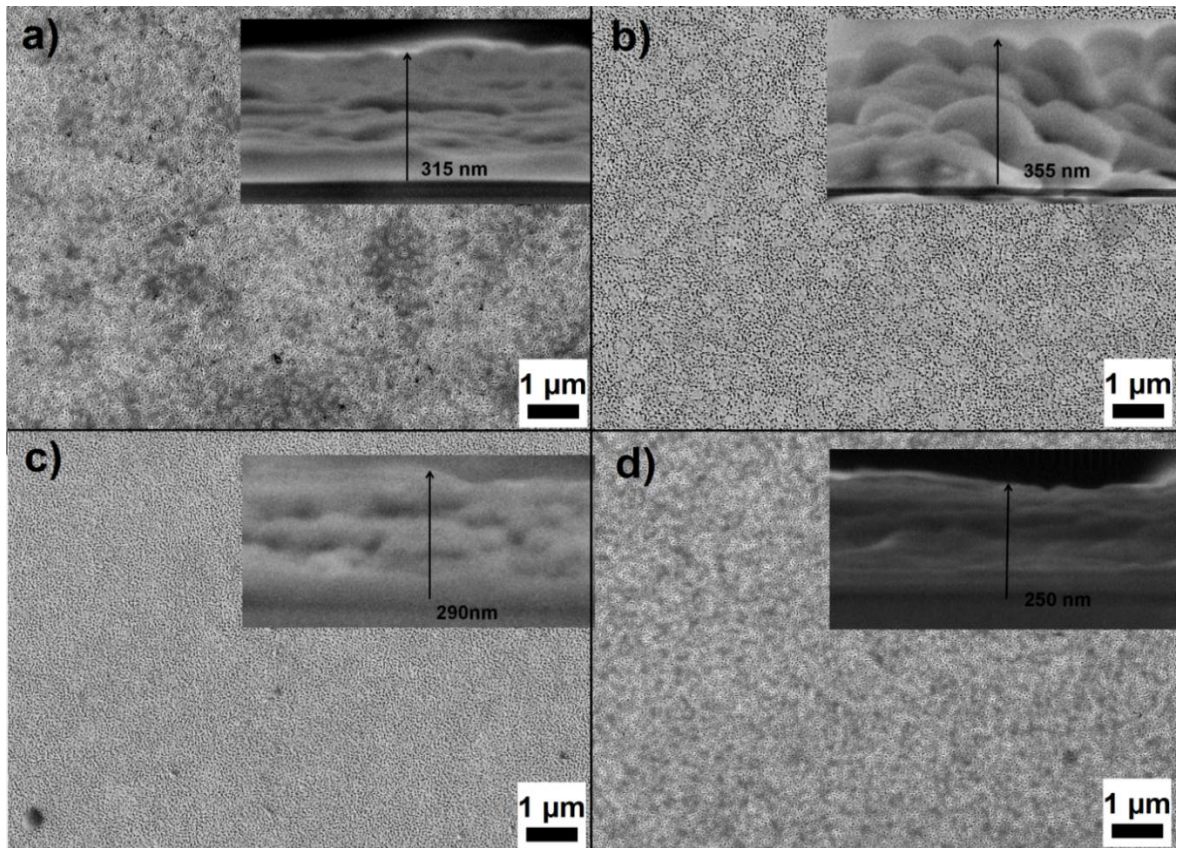


Figura 4.20 Imágenes de MEB de la superficie y vista en la sección transversal de películas de $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ cuando a) $x=0$, b) $x=0.1$, c) $x=0.2$ y d) $x=0.3$.

Las morfologías de superficie de las diversas películas se muestran en la figura. 4.20, estos resultados indican la presencia de partículas aglomeradas distribuidas de manera uniforme para cubrir toda la superficie del sustrato de vidrio, asimismo el espesor de cada una de ellas se encuentran alrededor de 315, 355, 290 y 250 cuando $x = 0, 0.1, 0.2$ y 0.3 , respectivamente.

Los resultados de MEB y MFA confirman la preparación de recubrimientos homogéneos, sin embargo se obtienen mayores irregularidades en la superficie cuando se dopa con $x = 0.2$ de Ca^{2+} , por lo que es una buena cualidad para su aplicación en sensores de gases.

4.5 Sensibilidad en presencia de CO

Es bien sabido que la sensibilidad de un sensor de gas tipo semiconductor depende de la temperatura de funcionamiento [41]. Por lo tanto, la sensibilidad de los sensores basados en $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ($x=0-0.3$) se investigaron a diferentes concentraciones de CO a diferentes temperaturas de funcionamiento, utilizando la ecuación 3.1 del apartado 3 de este trabajo. En las Figuras 4.21 a 4.24 se muestran las respuestas en diferentes concentraciones de CO con respecto a distintas temperaturas de funcionamiento del sensor.

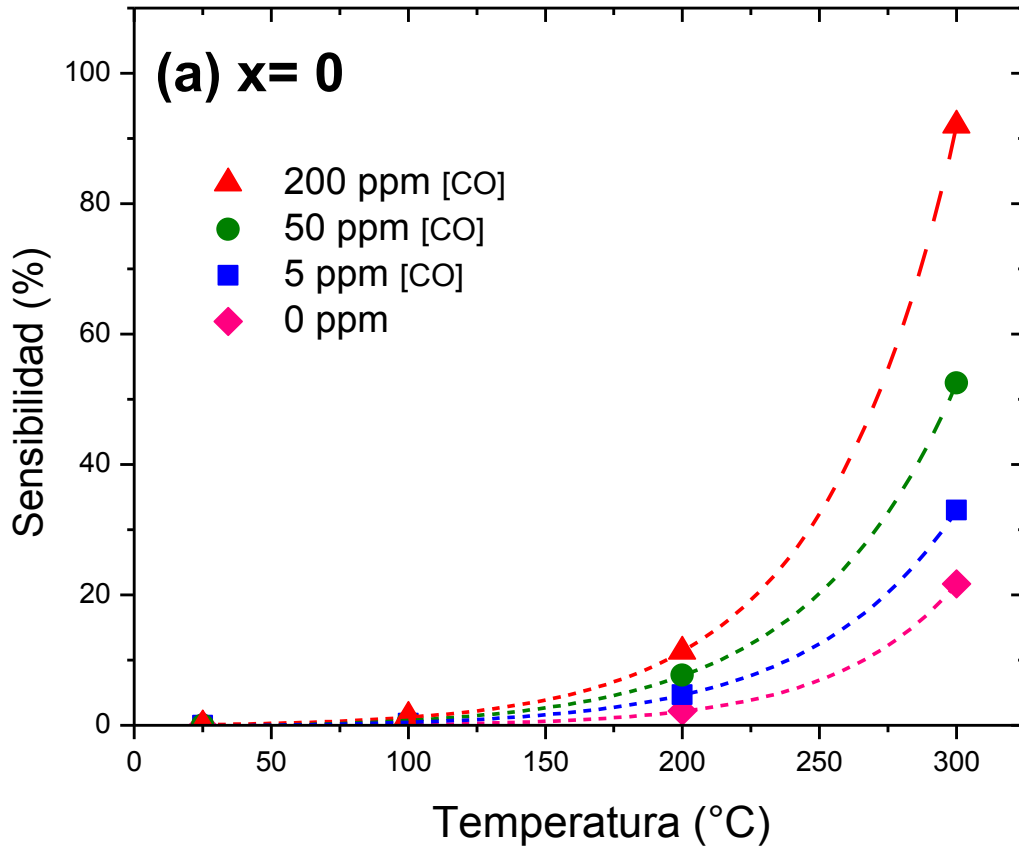


Figura 4.21 Respuesta del sensor de $\text{SmFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de CO y temperaturas de operación.

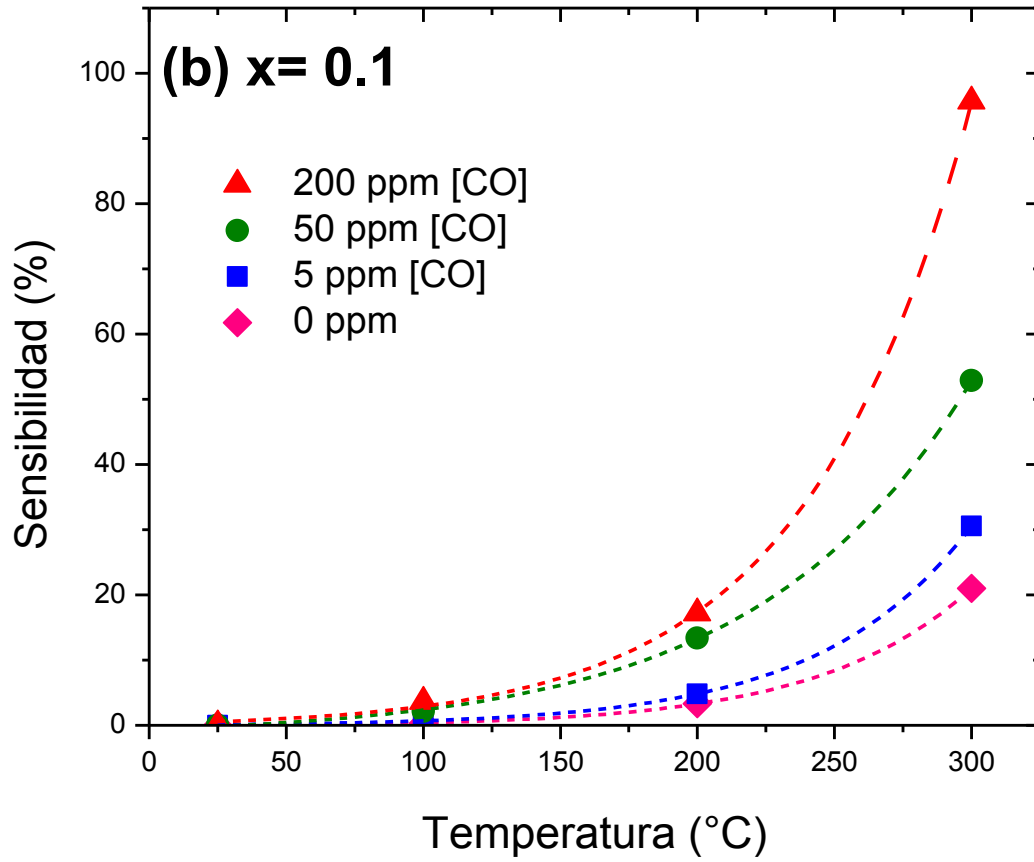


Figura 4.22 Respuesta del sensor de $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de CO y temperaturas de operación.

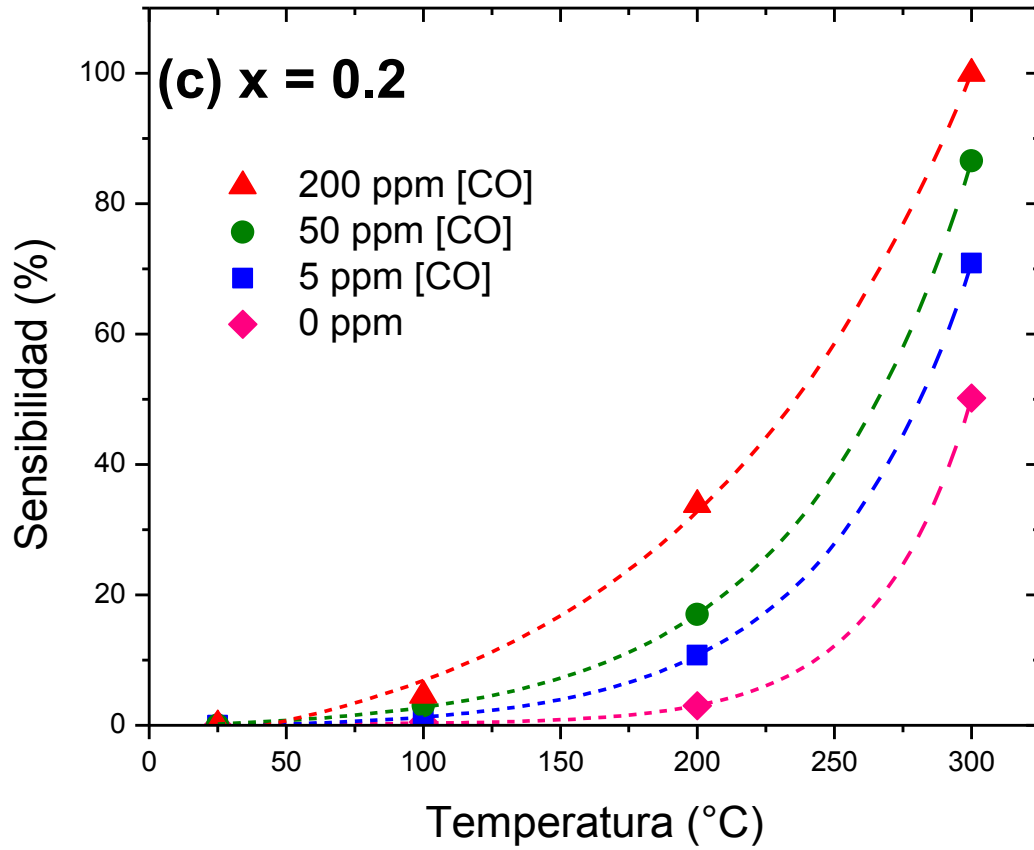


Figura 4.23 Respuesta del sensor de $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de CO y temperaturas de operación.

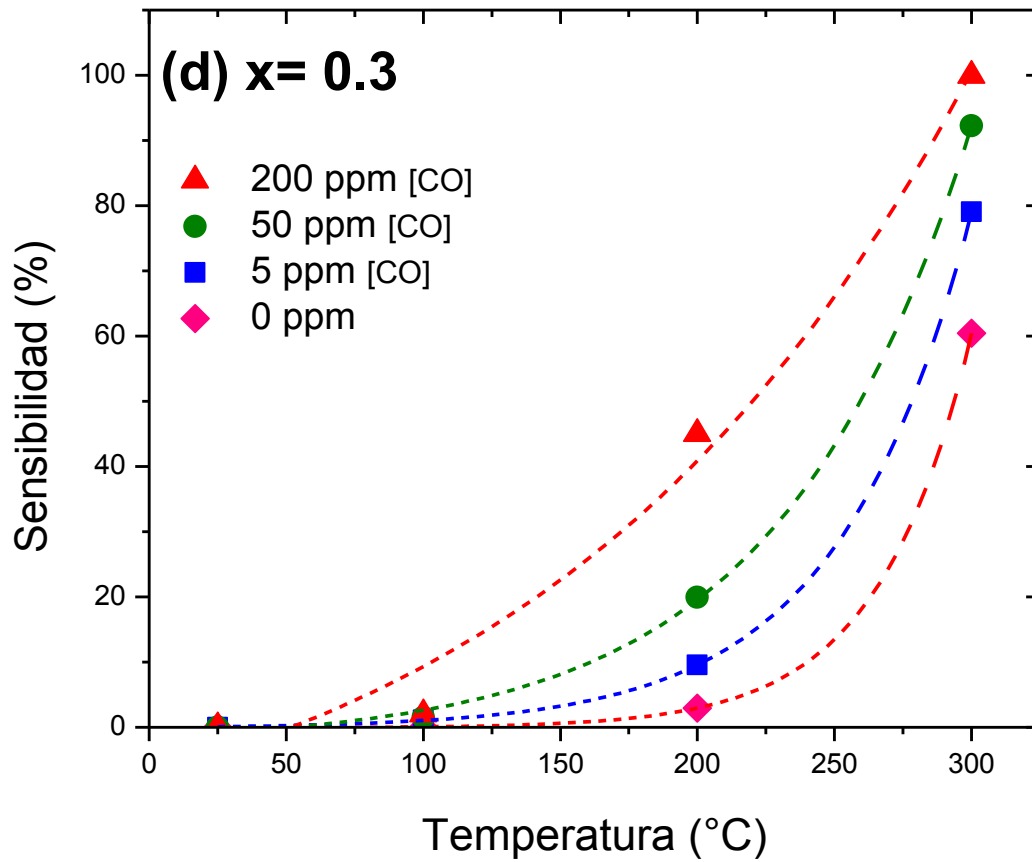


Figura 4.24 Respuesta del sensor de $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de CO y temperaturas de operación.

Para cada composición, la sensibilidad de todos los materiales aumenta con la temperatura, para las muestras cuando $x=0$ y $x=0.1$ a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, la respuesta es menor que 20% para cada una de las concentraciones, a diferencia de las muestras cuando $x=0.2$ y $x=0.3$ las respuestas incrementan y se alcanzaron valores del 30% y 40% , respectivamente, pero a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$, las respuestas a cada una de las concentraciones de CO aumenta en todas las muestras.

Los materiales $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ y $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ presentan el límite de sensibilidad de 5 ppm de CO a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$, a diferencia de los otros dos materiales, la perovskita que no contiene Ca^{2+} no funciona como sensor de gas a $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ y la que apenas contiene 10% de Ca^{2+} a esta misma temperatura tiene el límite de detección de 50 ppm .

Sin embargo a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ las respuestas máximas para $x = 0, 0.1, 0.2$ y 0.3 en aire son de 21% , 21% , 50% y 60% respectivamente, mientras que a 200 ppm de CO dichas señales aumentan significativamente las cuales resultaron en 91% , 95% , 100% y 100% respectivamente. Se puede observar un gran aumento tanto en la respuesta del sensor cuando $x = 0.2$ y 0.3 , la misma respuesta en la señal se obtiene cuando $x = 0.2$ y 0.3 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$ y 200 ppm de CO. Esto se puede atribuir a que existe una influencia mayor a la temperatura de funcionamiento y menor a la concentración de Ca^{2+} que se encuentra en la estructura.

4.6 Sensibilidad en presencia de C_3H_8

Se probaron diferentes concentraciones de C_3H_8 a diferentes temperaturas de funcionamiento utilizando la ecuación 3.1 del apartado 3 de este trabajo, para los sensores basados en $Sm_{1-x}Ca_xFe_{0.7}Co_{0.3}O_3$ ($x=0-0.3$). En las Figuras 4.25 a 4.28 se muestran las respuestas en diferentes concentraciones del gas con respecto a distintas temperaturas de funcionamiento del sensor.

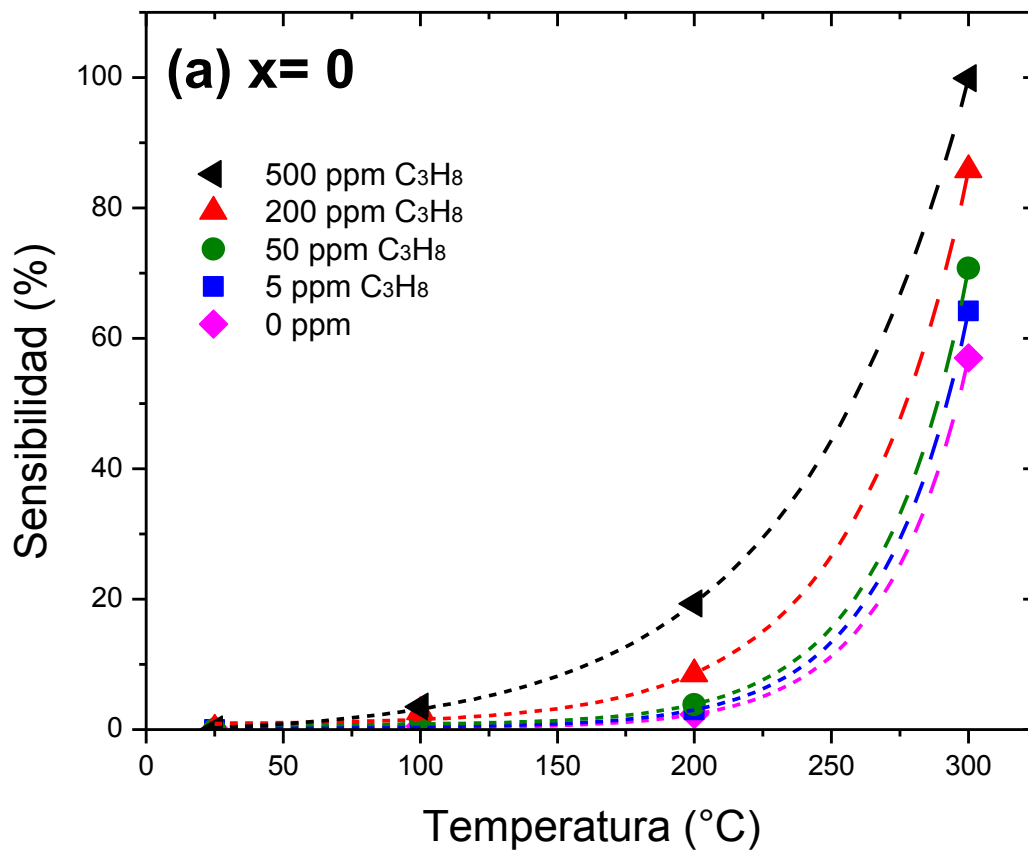


Figura 4.25 Respuesta del sensor de $SmFe_{0.7}Co_{0.3}O_3$ a diferentes concentraciones de C_3H_8 y temperaturas de operación.

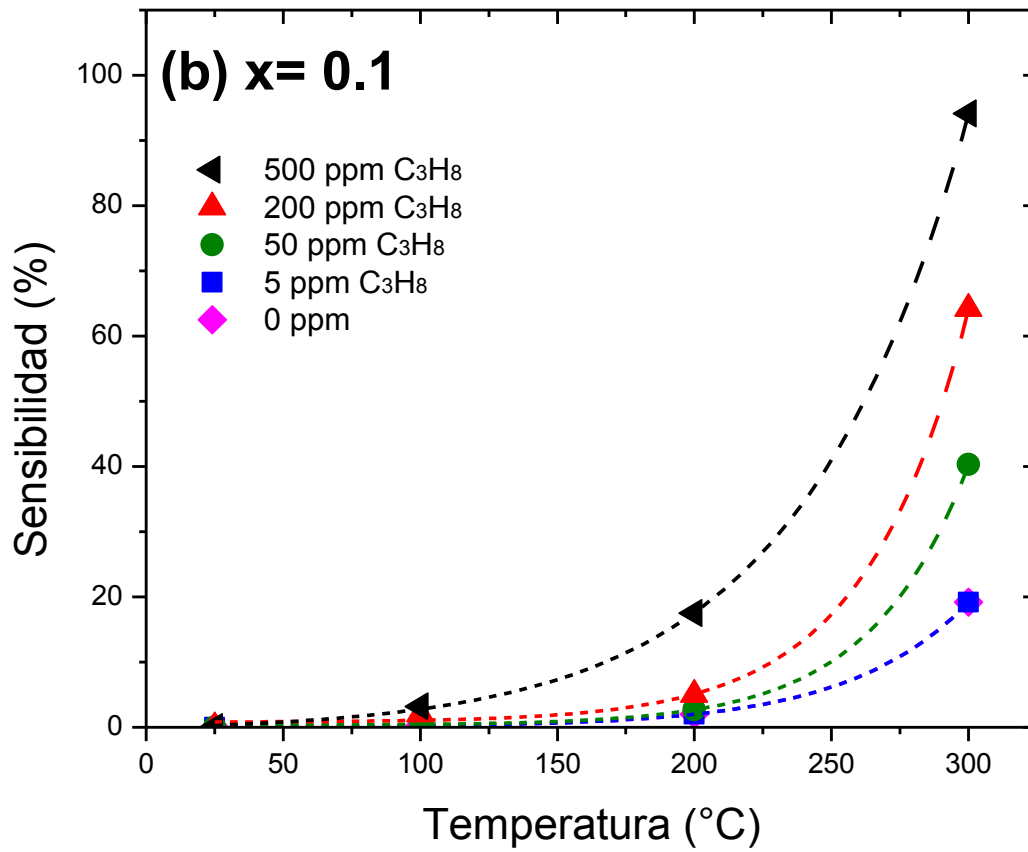


Figura 4.26 Respuesta del sensor de $\text{Sm}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de C_3H_8 y temperaturas de operación.

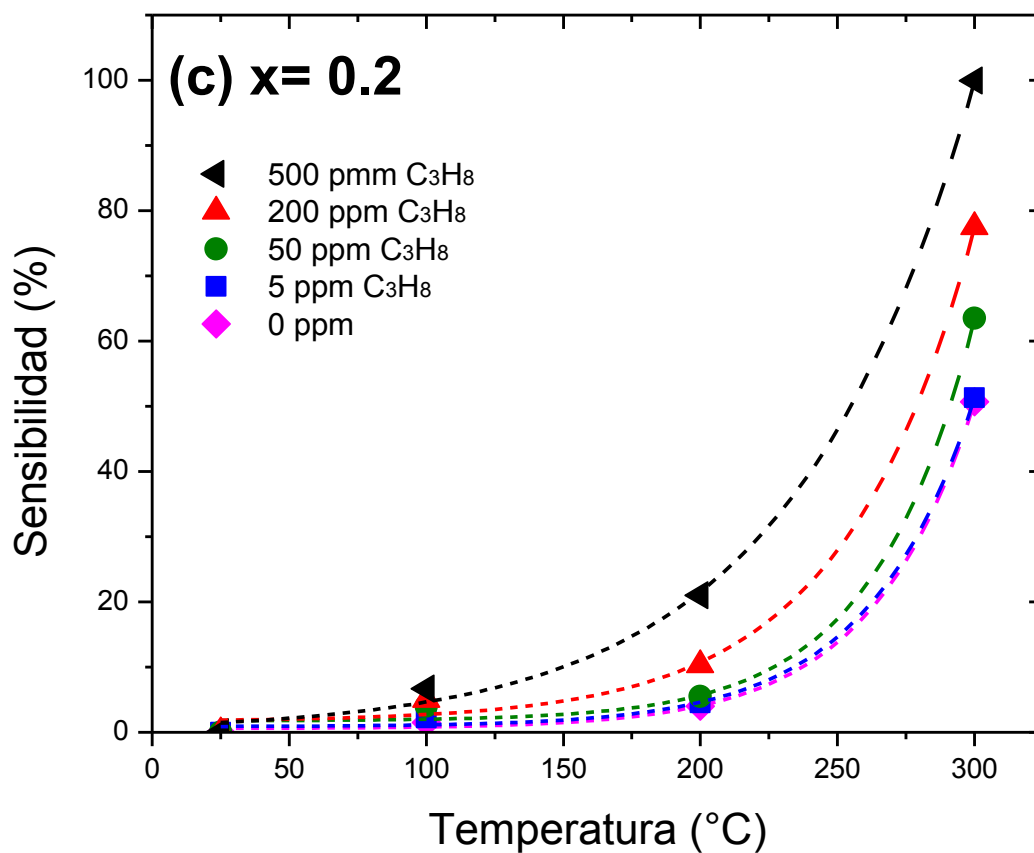


Figura 4.27 Respuesta del sensor de $Sm_{0.8}Ca_{0.2}Fe_{0.7}Co_{0.3}O_3$ a diferentes concentraciones de C_3H_8 y temperaturas de operación.

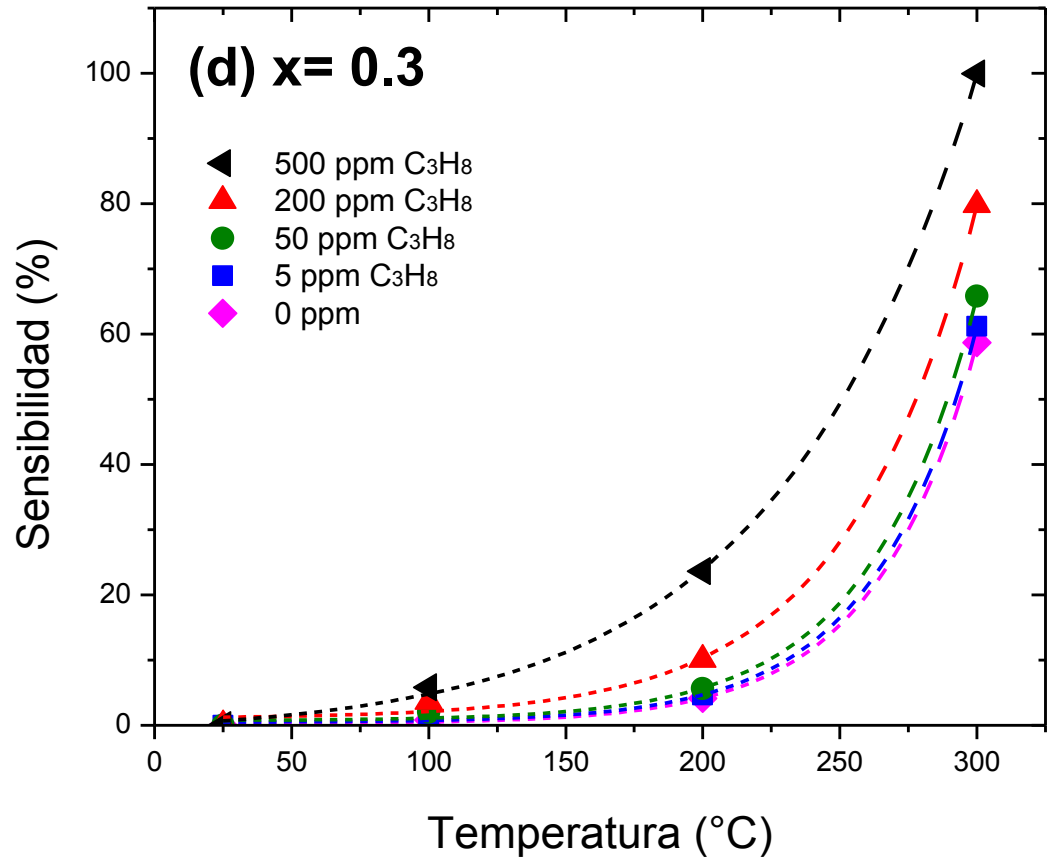


Figura 4.28 Respuesta del sensor de $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ a diferentes concentraciones de C_3H_8 y temperaturas de operación.

El límite de sensibilidad en todos los sensores frente al C_3H_8 a $200\text{ }^\circ C$ es de 200 ppm ya que a concentraciones menores del gas, el material reacciona de igual manera que en aire y no hay diferencias importantes en las respuestas. En contraste a la temperatura de operación de $300\text{ }^\circ C$ el sensor es más sensible y sí hay diferencia entre las respuestas del mismo, por lo que se podría utilizar a dicha temperatura de trabajo.

En este caso se puede ver desfavorecida la sensibilidad del sensor a $300\text{ }^\circ C$ con la adición de Ca^{2+} en la misma estructura. En la Figura 4.25 se puede ver la diferencia en las señales para las concentraciones de 0 y 5 ppm del gas, en contraste con los materiales que contienen el dopante ya que no se encuentran dichas diferencias.

Sin embargo, se puede observar en la Figura 4.26 que con la adición de 0.1 de Ca^{2+} , las señales a concentraciones mayores que 5 ppm del propano son más disímiles y se encuentran bien apartadas una de la otra, por lo que es algo favorable para un sensor de gases, que las señales no se acoplen o se confundan una con otra.

En las Figuras 4.27 y 4.28 que corresponden a $x=0.2$ y $x=0.3$ respectivamente, se puede observar la poca influencia del dopaje frente a las respuestas de dichos sensores ya que no presentan diferencias considerables una con otra.

Se puede explicar el mecanismo de detección de cada uno de los gases con términos de conductancia, ya sea por adsorción de oxígeno atmosférico en la superficie y/o por reacción directa del oxígeno intersticial con los gases de prueba. En el caso del oxígeno formado, el oxígeno atmosférico se adsorbe en la superficie mediante la extracción de un electrón de la banda de conducción, en forma de súper-óxidos o peróxidos, que son principalmente responsables de la detección de los gases de prueba. A mayor

temperatura el oxígeno adsorbido captura electrones de la banda de conductividad como se muestran en las siguientes ecuaciones (4.3 y 4.4):



Con un calentamiento adicional y la captura del electrón, el $\text{O}_{2(\text{ads})}^-$ se convierte en $2\text{O}_{(\text{ads})}^-$ como se indica en la ecuación 4.5:



A continuación en la Tabla 4.4 se muestran los diferentes procesos que se pueden presentar en la superficie de las películas.

Tabla 4.4 Procesos presentes en la superficie de las películas.

Temperatura	Procesos
< 100 °C	La cinética de la reacción entre las especies de oxígeno adsorbidos en la superficie y el gas de prueba es demasiado baja para mostrar un cambio de resistividad.
100- 150 °C	Oxígeno quimiadsorbido es en la forma de O_2 que es menos reactivo en comparación con otras especies.

150- 400 °C	Oxígeno adsorbido se presenta en forma de O ⁻ y O ²⁻ .
> 400°C	Todas las especies de oxígeno adsorbidos se han desorbido. La superficie está cubierta por los compuestos residuales procedentes de la combustión del gas de prueba, dando como resultado una contribución de la disminución de la sensibilidad.

El comportamiento de la sensibilidad de la película puede ser explicado por el hecho de que a temperaturas más bajas la energía térmica de las moléculas de gas es insuficiente para interactuar con las especies de O₂⁻ adsorbido haciendo que la posibilidad de quimisorción sea insignificante, por lo tanto, la respuesta es inferior a la temperatura de funcionamiento más baja. La respuesta del gas disminuye a temperatura de operación mayor a 400 ° C, ya que existe la posibilidad de desorción de oxígeno de la superficie del sensor.

En la exposición del gas objetivo, el gas se oxida, los electrones serán liberados y el material mostraría menor resistencia, esto se traduciría en mayor respuesta del gas. La reacción que se produce se muestra en las siguientes ecuaciones para el CO (4.6) y para el propano (4.7- 4.8).



A temperaturas entre 200 y 400 °C las especies de O_2^- se convierten en O^- y la reacción de detección se puede expresar como:



Aquí, C_nH_{2n+2} representa CH_4 , C_3H_8 , C_4H_{10} , etc., mientras que $C_nH_{2n}: O$ representa intermedios parcialmente oxidados en la superficie del óxido.

Por lo tanto, durante la oxidación de los gases (CO y C_3H_8) se liberan electrones en la banda de conducción, disminuyendo la resistencia de la película, dicha explicación se muestra en la figura 4.29. En éste caso en particular, la temperatura de funcionamiento óptimo es de 300 °C a la que la respuesta del sensor alcanza su valor máximo.

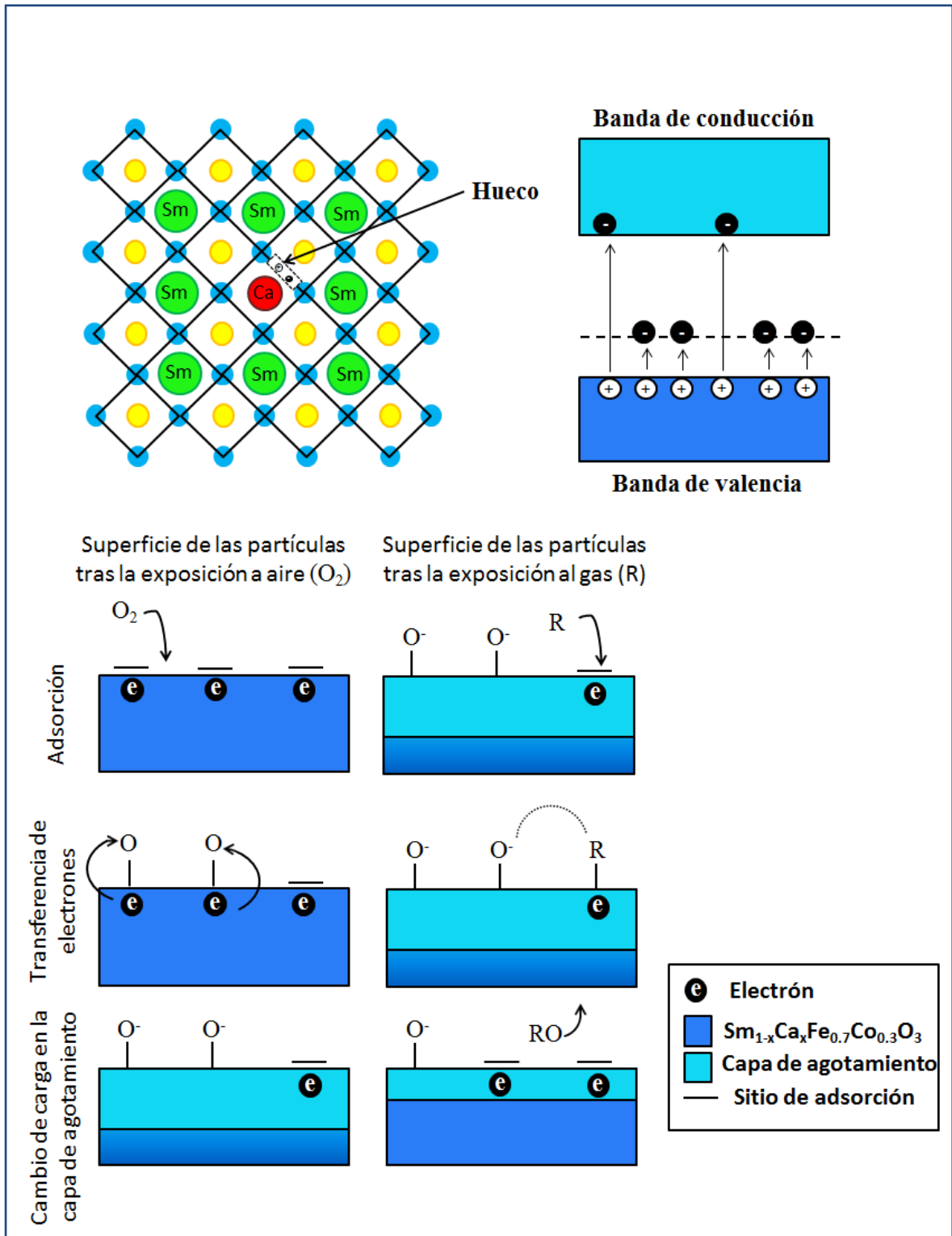


Figura 4.29 Representación gráfica del funcionamiento del sensor en presencia de los gases reductores.

5. CONCLUSIONES

- Se lograron generar películas homogéneas con estructura perovskita, la cual cristaliza en un sistema ortorrómbico (Pbnm) de aproximadamente 300 nm de espesor, mediante el depósito de 1 ml de la solución precursora obtenida por el método sol-gel a 3000 rpm de velocidad de giro, utilizando la técnica de *spin-coating* y posteriormente calcinadas a 650 °C durante 2 h.
- Mediante la técnica de ATD/ATG se determinó la temperatura en la cual el material no sufría ninguna pérdida de peso y se mantiene estable térmicamente la cual fue 650°C.
- De acuerdo con los resultados obtenidos por DRX de cada muestra se confirma la formación de las fases $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ ($x = 0, 0.1, 0.2$ y 0.3), de las cuales no se obtuvieron fases secundarias.
- Debido a que las películas se prepararon con las mismas condiciones de síntesis, la rugosidad no varía significativamente entre las muestras.
- Todas las muestras presentaron sensibilidad para los gases de CO y propano.

- El aumento de la respuesta es explicado por la distorsión de la estructura de perovskita, que se estabiliza mediante el aumento de la cantidad de calcio, también el tamaño de los cristalitos disminuye, por lo que se obtienen materiales de tamaño de partícula más pequeños y con mayor área superficial.
- Las muestras $\text{Sm}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ y $\text{Sm}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Fe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ frente a CO fueron activas a 200 °C con valores de respuesta alrededor de 50%.
- Los valores máximos de sensibilidad fueron obtenidos para las películas con mayor cantidad de calcio a 300 °C llegaron hasta el 100% de respuesta, estos resultados muestran que las propiedades sensoras de las películas frente al CO y propano son mejoradas al dopar con Ca^{2+} en el sitio del Sm^{3+} .

NOTA IMPORTANTE:

Los resultados de esta investigación indican que las películas obtenidas por una ruta sencilla y versátil como lo es la técnica *spin-coating*, posee muy buenos resultados y comparables con investigaciones recientes, en trabajos similares han obtenido sensibilidades por debajo del 100% a ≈ 200 °C para sensor CO utilizando los materiales en forma de polvo [33, 37, 42], Es lógico pensar que hacer las pruebas en materiales en forma de polvo favorece la sensibilidad ya que, estos poseen mayor área superficial que las películas y por lo tanto es posible que no necesiten llegar hasta los 300 °C para alcanzar dichas respuestas. Conforme a los resultados frente a 500 ppm de propano, estos son mejores comparados con películas de SnO₂ y SnO₂:Ru, dichas películas alcanzaron 45 y 75% de sensibilidad a 300°C [43] y en este proyecto se alcanzó llegar al 100%.

Una ventaja que se tiene al preparar el material semiconductor directamente en forma de película es que, para poder emplearlo como sensor de gas comercial es necesario que se encuentre de esta forma, para asegurar la miniaturización del sistema y a su vez disminuir la energía necesaria para alcanzar la temperatura de operación óptima, a diferencia de los polvos que necesitan más energía para alcanzar dicha temperatura.

6. BIBLIOGRAFÍA

[1] Rosovsky H, Narváez A, Borges G, González L. Evolución del consumo per cápita en México. Salud Mental 1992;15(1):35-41.

[2]<http://www.sensorstecnicos.net/es/productos/category/71/gases-o2-co2-co-h2s/detectores-sensores-y-transmisores-de-monoxido-de-carbono> 14/04/2014 a las 2:10 p.m

[3] http://www.magrama.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/atmosfera-y-calidad-del-aire/emisiones/act-emis/compuestos_organicos_volatiles.aspx

[4] Lombardero J., Manual para la formación en medio ambiente, LEX NOVA, (156-172), 2009.

[5] <http://www.higieneambiental.com/calidad-de-aire-interior/compuestos-organicos-volatiles-cov>. 03/12/2012 a las 7:09 p.m

[6] Carbajal G., Tiburcio A., Domínguez J., Sánchez A., “Thin film tin oxide-based propane gas sensors”, Thin Solid Films 373 (141-144) 2000.

[7] Sun M., Picasso G., Gandía L., “Preparación y aplicación de nanopartículas de Fe dopados con Pd como sensores para la detección de propano”, Pontificia Universidad Católica del Perú, 2010.

[8] Horrillo M., “Estudio y realización de sensores para CO basados en la modulación de la conductividad eléctrica del semiconductor SnO₂”, Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, España, 2004.

[9] Alves J., “Thin films for gas sensor”, Ph. D. Thesis, Universidade do Minho, Portugal, 2003.

- [10] Capone S., Forleo A., Rella R., Siciliano P., Spadavecchia J., Presicce D., "Solid state gas sensors: State of the art and future activities", *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* Vol. 5, No., (1335 – 1348), 2003.
- [11] Simon I., Bârsan N., Bauer M., Weimar U., *Sensors and Actuators B* 73, 1, 2001.
- [12] Semancik S., Cavicchi R., Wheeler M. C., J. E. Tiffany, G. E. Poirier, R. M. Walton, J. S. Suehle, B. Panchapakesan, D. L. DeVoe, *Sensors and Actuators B* 77, 579, 2001.
- [13] Mandado E., Murillo A., Quintans C., "Sensores Resistivos, Sensores y Acondicionadores", E.T.S. de Ingenieros de Telecomunicación de Vigo, 2004.
- [14] Morrison S., Chemical sensors, in *Semiconductor sensors*, Ed. by S. M. Sze, John Wiley & Sons, Inc., (383-411) 1994.
- [15] Seiyama, T.; Kato, A.; Fujiishi, K.; Nagatani, M. "A new detector for gaseous components using semiconductive thin films", *Anal. Chem.*, 34, (1502–1503) 1962.
- [16] Binions, R.; Davies, H.; Afonja, A.; Dungey, S.; Lewis, D.; Williams, D.E.; Parkin, I.P. "Zeolite modified discriminating gas sensors", *J. Electrochem. Soc.*, 156, (J46–J51) 2009.
- [17] Naisbitt, S., Pratt, K., Williams D.; Parkin I., "A microstructural model of semiconducting gas sensor response: The effects of sintering temperature on the response of chromium titanate (CTO) to carbon monoxide", *Sens. Actuat. B-Chem.* 114, (969–977) 2006.
- [18] Moreau J., Michel C., Gerson R. and James W., "Ferroelectric BiFeO₃ x-ray and neutron diffraction study", *J. Phys. Chem. Solid.* 32(6), (1315-1320) 1971.
- [19] Smolenskii G., Chupis I., *Sov. Phys. Usp.* 25, 475, 1982.

- [20] Wells A., Química inorgánica estructural, Editorial Reverté, (501-503), 1978.
- [21] Goldschmidt V., Barth T, Lunde G and Zachariasen W, Geochemical distribution law of the elements, Skr. Norske Vidensk. Akad. 1, (1-117), 1926.
- [22] Hernández M., “Propiedades eléctricas de perovskitas complejas de molibdeno y tungsteno”, Ingeniería Cerámica, Centro de Investigación y de Estudios Avanzados, IPN, 2003.
- [23] Shannon R., Crystal Physics, Diffraction, Theoretical and General Crystallography, Acta Crystallographica Section A, Vol. 32, Part 5, 1976.
- [24] Vante N., et al. “Electroquímica y electrocatalisis, Materiales: aspectos fundamentales y aplicaciones”, Vol: 1, (160- 161), 2003.
- [25] Medina I., Arámbula L., Rizo F., Román A., “Diseño y fabricación de un aparato para el depósito de películas delgadas por el método de rotación”, Revista Investigación y Ciencia, No. 45, (45-49), 2009.
- [26] Martínez D., “Construcción y calibración de un equipo para la deposición de nanopelículas sol-gel por el método de rotación o *spin-coating*”, Revista Colombiana de Física, Vol. 42, 2010.
- [27] Albella J., “Láminas delgadas y recubrimientos: Preparación, propiedades y aplicaciones”, Consejo Superior de Investigaciones Científicas, 2003.
- [28] Sakawaki S., Spin Coating Process, United States Patent, 4,267,212, 1981.
- [29] Natsume Y., Sakata H., “Zinc oxide films prepared by sol-gel spin-coating”, Thin Solid Films, Volume 372, Issues 1–2, (30–36), 2000.
- [30] Tomoda M., Okano S., Itagaki Y., Aono H., Sadaoka Y., “Air quality prediction by using semiconducting gas sensor with newly fabricated SmFeO_3 film”, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 97, (190-197), 2004.

- [31] Liu X., Hu J., Cheng B., Qin H., Jiang M., "Acetone gas sensing properties of $\text{SmFe}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_3$ perovskite oxides", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 134, (483-487), 2008.
- [32] Liu X., Hu J., Cheng B., Qin H., Jiang M., "Preparation and gas sensing characteristics of p-type semiconducting $\text{LnFe}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$ (Ln = Nd, Sm, Gd and Dy) materials", *Current Applied Physics*, Vol. 9, (613-617), 2009.
- [33] Zhang R., Hu J., Zhao M., Han Z., We J., Wu Z., Qin H., Wang K., "Electrical and CO-sensing properties of $\text{SmFe}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ perovskite oxide", *Materials Science and Engineering: B*, Vol. 171, (139-143), 2010.
- [34] Truong H., Thai H., Quang P., Hong G., Thi D., "Hydrocarbon gas sensing of nanocrystalline perovskite oxides LnFeO_3 (Ln = La, Nd and Sm)", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 158, (246-251), 2011.
- [35] Zhao M., Sun L., Hu J., Qin H., "CO sensing properties of $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ perovskite nanocrystalline materials", *Key Engineering Materials*, Vol. 495, (323-326), 2012.
- [36] Mori M., Itagaki Y., Sadaoka Y., "Effect of VOC on ozone detection using semiconducting sensor with $\text{SmFe}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$ perovskite-type oxides", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 163, (44-50), 2012.
- [37] Shi C., Qin H., Zhao M., Wang X., Li L., Hu J., "Investigation on electrical transport, CO sensing characteristics and mechanism for nanocrystalline $\text{La}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_3$ sensors", *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol. 190, 2014.
- [38] Premanathan M., Karthikeyan K., Jeyasubramanian K., Manivannan G., "Selective toxicity of ZnO nanoparticles towards Gram-positive bacteria and cancer cells by apoptosis through lipid peroxidation", *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*. Vol. 7 (184-192), 2011.

- [39] Goldschmidt V., Videnskaps-Akad S., Oslo I., Tolerance factor, Mat. Nat. K18, 1926.
- [40] Li J., “Structural Characterization of $\text{Sm}_{1-x}\text{Ca}_x\text{FeO}_{3-y}$ ($0 \leq x \leq 0.50$)”, Journal of Alloys and Compounds, 203 (L1-L4) 1994.
- [41] Noboru Y., “Toward innovations of gas sensor technology”, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol. 108, (2-14), 2005.
- [42] Zhang L., Hu J., Song P., Qin H., An K., Wang X., Jiang M., “CO-sensing properties of perovskite $\text{La}_{0.68}\text{Pb}_{0.32}\text{FeO}_3$ nano-materials”, Sensors and Actuators B: Chemical, Vol 119 (315–318) 2006.
- [43] J.Aguilar, A. Maldonado, M. Olvera, “Aplicación de películas delgadas de SnO_2 y $\text{SnO}_2:\text{Ru}$ como sensor de propano”, Superficies y Vacío , 25(2), (117-121) 2012.