

Películas delgadas de α -MoO₃ preparadas por atomización pirolítica

α -MoO₃ filmes finos preparados por atomização pirolítica

α -MoO₃ thin films prepared by spray pyrolysis

H.M. Martínez¹, J.Torres², A. Pardo³, L.C. Moreno⁴, J.E. Alfonso⁵ y
L.D. López-Carreño⁶

Recepción: 27-nov-2010/Modificación: 03-jul-2011/Aceptación: 05-sep-2011

Se aceptan comentarios y/o discusiones al artículo

¹ Magíster en Ciencias-Física, hmmartinezca@unal.edu.co., profesor, Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas (GMAT), Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá-Colombia.

² Doctor en Ciencias-Física, njtorress@unal.edu.co, profesor, Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas (GMAT), Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá-Colombia.

³ Magíster en Ciencias-Física, appardog@gmail.com, estudiante, Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas (GMAT), Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá-Colombia.

⁴ Magíster en Ciencias-Química, lcmorenoa@unal.edu.co, profesor, Grupo de Catálisis Heterogénea, Departamento de Química, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá-Colombia.

⁵ Doctor en Ciencias-Física, jealfonsoo@unal.edu.co., profesor, Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas (GMAT), Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá-Colombia.

⁶ Doctor en Ciencias Exactas, ldlopezca@unal.edu.co, profesor, Grupo de Materiales con Aplicaciones Tecnológicas (GMAT), Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá-Colombia.

Resumen

En este trabajo se prepararon películas delgadas de trióxido de molibdeno (MoO₃) por la técnica de atomización pirolítica. Las películas fueron depositadas sobre sustratos de vidrio y obtenidas a partir de una solución precursora de Heptamolibdato de Amonio Tetrahidratado ((NH₃)₆Mo₇O₂₄4H₂O) 0.1 M. La temperatura del sustrato se mantuvo constante en 400°C y se varió el volumen de la solución precursora. Las muestras se caracterizaron por difracción de Rayos X (XRD), espectroscopía infrarroja, Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y eléctricamente a través de medidas de resistividad eléctrica en función de la temperatura. Las muestras crecen con estructura cristalina correspondiente a la fase alfa del MoO₃ con dirección preferencial de crecimiento a lo largo de los planos (0k0). Al aumentar el volumen de la solución precursora la superficie de las muestras se vuelve porosa. La resistividad en estas muestras cambia en un orden de magnitud cuando son expuestas a la atmosfera de CO.

Palabras claves: MoO₃, Atomización Pirolítica, sensor de CO, SEM, XRD.

Resumo

Neste trabalho se prepararam filmes finos de trióxido de molibdeno (MoO₃) pela técnica de atomização pirolítica. Os filmes foram depositados sob substratos de vidro e obtidos a partir de uma solução precursora de Heptamolibdato de Amonio Tetrahidratado ((NH₃)₆Mo₇O₂₄4H₂O) 0.1 M. A temperatura do substrato se manteve constante em 400°C e mudamos o volume da solução precursora. As mostras se caracterizaram por difração de Raios X (XRD), espectroscopia infravermelha, microscopia eletrônica de varredura (SEM) e eletronicamente através de medidas de resistividade elétrica, em função da temperatura. As amostras cresceram com estrutura cristalina correspondente à fase alfa do MoO₃, com direção preferencial de crescimento ao longo dos planos (0k0). Ao acrescentar o volume da solução precursora, a superfície da amostra se torna porosa. A resistividade nestas amostras muda numa ordem de magnitude quando são expostas à atmosfera de CO.

Palavras chaves: MoO₃, atomização pirolítica, sensor de CO, SEM, XRD.

Abstract

MoO₃ thin films have been deposited on clean glass slides using the spray pyrolysis technique. The samples were grown with different thicknesses by spraying on common glass substrates a solution of (ammoniummolybdatetetrahydrate) ((NH₃)₆Mo₇O₂₄4H₂O). The samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), infrared spectroscopy, scanning electron microscopy (SEM) and electrically through electrical resistivity measurements as a function of temperature. It was found that samples present crystalline structure associated with the alpha phase of MoO₃ grown with preferential direction of growth

along the planes (0k0). As result of increasing the volume of precursor solution sample surface becomes porous. The change in electrical resistance of MoO_3 films by exposure to carbon monoxide (CO) at room temperature, makes the films obtained by this technique could be promising in its use in gas sensing devices at room temperature.

Key words: MoO_3 , Spray Pyrolysis, sensor CO, SEM, RX.

1 Introducción

El trióxido de Molibdeno (MoO_3) es un material que viene siendo utilizado en diversas aplicaciones tecnológicas debido a sus características físicas y químicas. El material ha sido empleado como parte activa en dispositivos electrocrómicos [1], baterías con base de Litio [2], sensores de gas [3] y en otras aplicaciones como fertilizante [4] y retardante de llamas [5]. La aparición de nuevas técnicas de depósito ha permitido producir películas delgadas de trióxido de molibdeno con especiales características morfológicas y eléctricas que podrían expandir el uso del material a otros campos tecnológicos. Películas delgadas de MoO_3 se han producido por evaporación térmica [2], pulverización catódica DC y RF [6], evaporación asistida con laser de CO_2 [7] y métodos químicos como CVD y spin coating [8],[9]. Algunos autores han reportado la posibilidad de utilizar pastillas de MoO_3 para detectar gases como: NO_2 , NH_3 , CO, CH_4 y SO_2 [10],[11]. Películas delgadas de MoO_3 preparadas por evaporación reactiva mostraron que pueden detectar concentraciones de CO del orden de 10 ppm y de NH_3 del 40 % [12][13] y [14]. Es bien sabido que la morfología de la superficie de las películas delgadas es determinante en los procesos catalíticos y en la utilización del material como detector de gas. En este trabajo se prepararon películas delgadas de MoO_3 por la técnica de spray pirolisis. Las muestras se caracterizaron con espectroscopía IR, rayos X, SEM y se evalúa la posibilidad de utilizarlas en la detección de CO a través de cambios en la resistencia eléctrica del material.

2 Detalles experimentales

Las películas de MoO_3 fueron crecidas por el método de atomización pirolítica partir de una solución de Heptamolibdato de Amonio Pentahidratado $((\text{NH}_3)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24}\cdot 4\text{H}_2\text{O})$. La solución con una concentración 0.1 M en agua

destilada des-ionizada se atomizó sobre los sustratos de vidrio del tipo Corning glass, utilizando una corriente de aire a una presión de 2 kg/cm² figura 1a). Se prepararon muestras utilizando volúmenes de solución precursora desde 5 hasta 40 ml. La temperatura de los sustratos se mantuvo fija en 400°C. En el sustrato se presenta la reacción pirolítica. Antes de realizar el depósito, los sustratos fueron sometidos al siguiente procedimiento de limpieza: se lavan con jabón y agua destilada, se enjuagan con agua destilada des-ionizada, se sumergen por 24 horas en solución sulfocrómica, luego se lavan con agua destilada des-ionizada en ultrasonido, luego en alcohol y ultrasonido, luego se enjuagan con acetona y finalmente se dejan secar al ambiente.

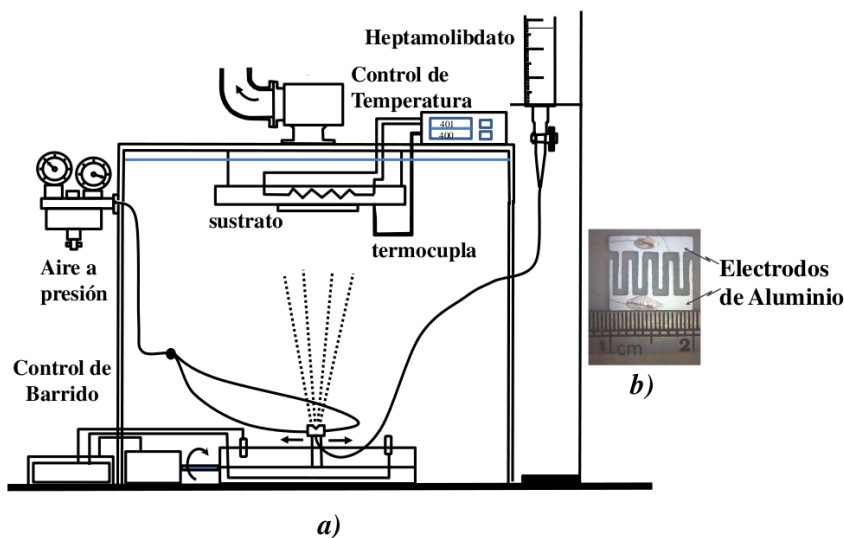


Figura 1: a) Sistema de Atomización Pirolítica. La boquilla de aspersión se coloca en la parte inferior de la cámara y se mueve lateralmente. b) Película de MoO₃ con electrodos de Aluminio y alambres de cobre pegados con tinta de plata.

Las películas se caracterizaron estructuralmente usando un difractómetro XPert PRO PANAnalytical con geometría Bragg-Brentano, utilizando la línea K α del Cobre con longitud de onda $\lambda=1.5406$ Å. Los difractogramas fueron

tomados para el rango 2θ comprendido entre 10° and 50° con paso de $\Delta 2\theta = 0.05^\circ$, utilizando un tiempo de exposición de 3s por paso. La indexación de los patrones de difracción experimentales se realizó por comparación a partir de las cartas de la base de datos del Joint Committee on Powder Diffraction Standards (JCPDS). La caracterización infrarroja se realizó con un equipo Nicolet 5700 FTIR. La morfología de las muestras fue determinada con un microscopio electrónico Hitachi S-4700 con 30kV en voltaje de aceleración y magnificación entre 14,000X y 20,000X. El espesor de las películas se midió con un perfilómetro marca DeKTak 150, el cual cuenta con una punta de $12.5\ \mu\text{m}$ de diámetro. La caracterización eléctrica se llevó a cabo en un sistema independiente de alto vacío que opera a una presión base de 2×10^{-5} mbar, la temperatura de la muestra se puede variar entre 120 K y 550 K. Previamente se depositaron electrodos de Aluminio en forma de peinilla por el método de evaporación térmica en alto vacío y luego se adhieren al aluminio alambres de cobre con tintura de plata Leitsilver GA18573 BioChemika, la configuración de los electrodos se muestra en la figura 1b. Las mediciones eléctricas de las películas se realizaron con dos electrómetros digitales marca Keithley. Inicialmente, la resistencia eléctrica de las películas se midió a temperatura ambiente y presión de 1×10^{-2} mbar, luego se redujo la temperatura hasta 120 K y la presión a 2×10^{-5} mbar, en esta condición se inició un proceso de calentamiento lento con la medida de la resistencia eléctrica a diferentes temperaturas. Posteriormente, para registrar el efecto del CO sobre la resistencia eléctrica, se redujo nuevamente la temperatura hasta 120 K, se expusieron las muestras al CO hasta obtener una presión de 1×10^{-2} mbar durante 1 minuto y se suspendió el suministro del gas, a la presión base se inició el proceso de calentamiento con la medida de la resistencia eléctrica.

3 Resultados y análisis

Los espesores medidos en las muestras se encuentran entre 1 y $7\ \mu\text{m}$, indicando que a esta temperatura de sustrato las muestras crecen con una tasa de depósito de $0.2\ \mu\text{m}/\text{ml}$. En la figura 2 se presentan los espectros de difracción de rayos x obtenidos en cada una de las muestras. Los difractogramas se compararon con las cartas cristalográficas JPCDS 00-005-0508 (fase α - MoO_3) y JPCDS 01-084-1360 (fase β - MoO_3). Los espectros indican que las muestras crecen con un crecimiento preferencial en la familia de planos (02k0) de la

fase alfa, estos resultados coinciden con los obtenidos por Bouzidi [5] y por Mahajan [15] en películas producidas por la técnica de atomización pirolítica.

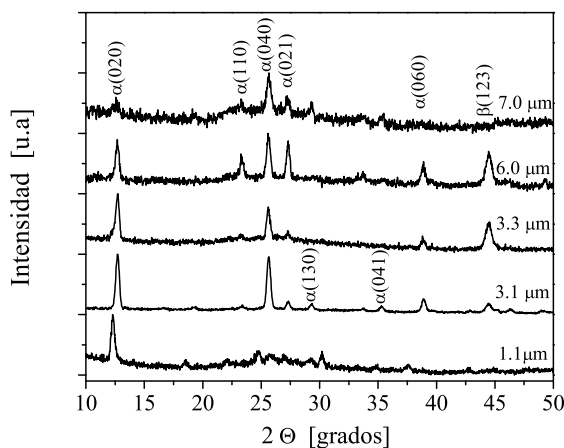


Figura 2: Patrones de difracción de rayos X de las películas de MoO₃ para los diferentes espesores de película.

Se calcularon los parámetros de red en la película de 3.1 μm , los cuales se comparan con los de la carta cristalográfica JPCDS 00-005-0508.

Tabla 1: Parámetros de red obtenidos en la película de 3.1 μm . Se comparan con los obtenidos en la carta JPCDS 00-005-0508

Parámetro [$\text{\AA}$]	Muestra	JPCDS 00-005-0508
a	4.025	3.962
b	13.907	13.858
c	3.699	3.697

La figura 3 muestra el espectro absorción infrarroja de la película de 3.1 μm de espesor. Los espectros de las otras muestras presentaron las mismas bandas de absorción. La absorción que se presenta en 820 y 993 cm^{-1} son características de los estados vibracionales $\nu_{as}\text{Mo-O}_{(3)}\text{-Mo}$ y $\nu_{as}\text{Mo=O}_{(1)}\text{ aso-}$

ciados a la fase α -MoO₃ [16],[17]. La absorción que se presenta en 899 cm⁻¹ podría estar asociada a vibraciones de la fase β -MoO₃ [18].

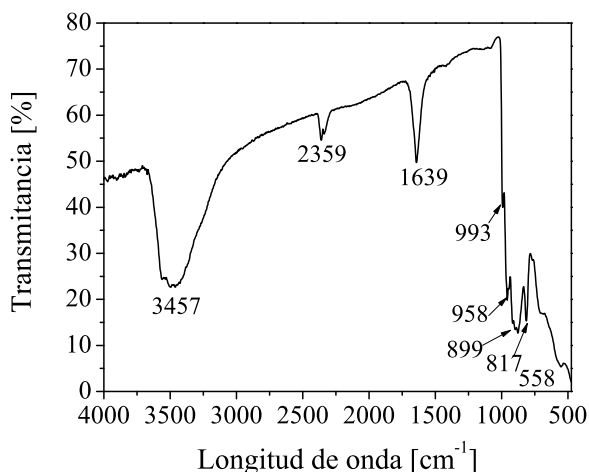


Figura 3: Espectro infrarrojo de la película de 3.1 μm de espesor.

La absorción ubicada en 3457 cm⁻¹ se debe a vibraciones de estiramiento de enlaces Mo-OH. La banda de 1639 cm⁻¹ se debe a vibraciones de moléculas H-O-H. El agua puede ser absorbida durante la exposición de la muestra al ambiente. Los análisis de difracción de rayos X y de infrarrojo corroboran la formación de películas delgadas de MoO₃ en los sustratos. Adicionalmente se concluye que el cambio en el espesor de las muestras no afecta la composición ni la estructura cristalina de las mismas como es lo esperado. En la figura 4 se muestra la morfología de la superficie de las diferentes muestras. Se observa que a esta magnificación la superficie de las muestras es rugosa, al aumentar el espesor de la muestra la superficie se vuelve porosa, con poros interconectados internamente formando algo así como la estructura de una esponja. En la fotografía de la película de 3.1 μm de espesor, figura 4a, no se aprecian los poros, pero esto no quiere decir que estos no existan en esta muestra. En la fotografía de la película de 3.3 μm , figura 4b, se observa la formación de poros de varios tamaños con valores promedio de 8.1 μm . Las muestras de espesor de 7 μm presentan estructuras porosas bien definidas en donde el área superficial del poro es más homogénea como se observa en la

figura 4d.

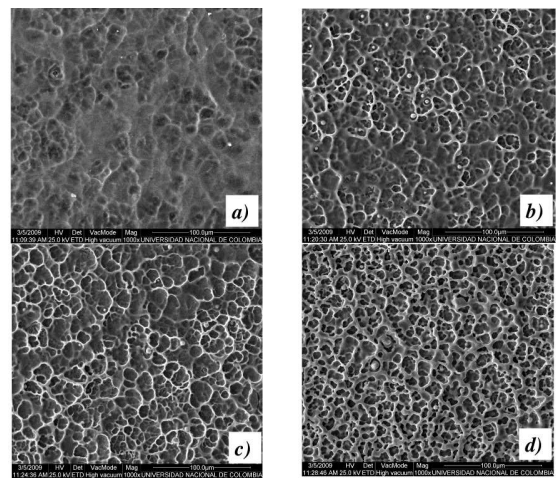


Figura 4: Micrografías de las películas preparadas con diferentes espesores. a) 3.1 μm , b) 3.3 μm , c) 6.0 μm y d) 7.0 μm .

Utilizando las escalas de las fotografías se hace un cálculo promedio del diámetro del poro para cada una de las muestras, estos resultados se resumen en la tabla 2. Adicionalmente se presenta en la tabla 2 los valores del espesor y las rugosidades de las muestras obtenidas con perfilometría DekTak.

Tabla 2: Espesores, rugosidad y diámetro promedio del área del poro.

Volumen de solución (ml)	Espesor (μm)	Rugosidad (μm)	Diámetro promedio de poro (μm)
40	7.0	0.91	11.5
30	6.0	0.85	8.7
20	3.3	0.79	8.1
10	3.1	0.43	—

En la figura 5 se muestran las curvas I-V que se midieron a presión atmosférica y a temperatura ambiente para las películas con espesor de 3.3, 6.0 y 7.0 μm . Las curvas revelaron un comportamiento óhmico de la juntura entre el MoO₃ y el electrodo de Aluminio.

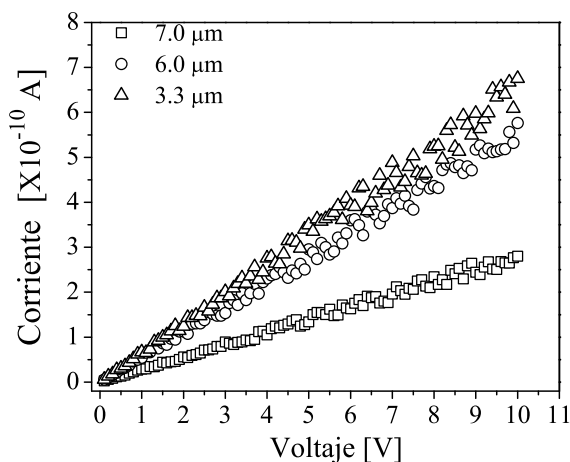


Figura 5: Curvas I-V obtenidas en las películas de 3.3, 6.0 y 7.0 μm de espesor.

Calculando las pendientes de las rectas en la figura 5 se obtuvieron resistencias de 15, 20 y 35 $\text{G}\Omega$, para las películas con espesores de 3.3, 6.0 y 7.0 μm respectivamente. La alta resistencia de las muestras está relacionada con la morfología de su superficie. De acuerdo a los análisis de SEM y Dek-Tak, las muestras más gruesas presentan una gran densidad de poros y la mayor rugosidad en su superficie. Los electrodos de Al se depositaron sobre la superficie de la muestra, lo que facilita el transporte eléctrico paralelo a la superficie de la muestra, adicionalmente se aplican voltajes relativamente bajos lo que implica que el campo eléctrico no penetra en el bloque del material y es la superficie de la muestra juega un papel relevante en la conducción eléctrica. Teniendo en cuenta que bajo las condiciones de medición, solamente hay transporte por arrastre; al incrementarse la rugosidad y porosidad de las muestras, la movilidad de los electrones se reduce debido a que tienen que recorrer distancias mayores para llegar a los electrodos lo que aumenta la resistencia de la muestra. El estudio mostró que la resistencia de las muestras es fuertemente afectada por la presión atmosférica sobre la película. Cuando se realiza vacío en el recinto que contiene la muestra se produce un aumento significativo de la resistencia eléctrica de la película. Por ejemplo en las películas de 6 y 7 μm de espesor, con resistencias de 20 y 30 $\text{G}\Omega$ a presión atmosférica.

ca, la resistencia aumenta hasta $250 \text{ G}\Omega$ cuando la presión disminuye hasta $1 \times 10^{-2} \text{ mbar}$. Este comportamiento puede estar asociado con la formación de vacancias de oxígeno en las películas de MoO_3 [9],[19]. Cuando la película se encontraba a presión atmosférica el oxígeno presente en la atmósfera corrige el faltante de oxígeno y la muestra tiene resistencias bajas. Cuando se hace vacío se saca el oxígeno de la atmósfera que satura las vacancias y aparecen estados de la forma Mo^{+6} . Estos estados actúan como centros de atrapamiento de electrones, lo que disminuye la cantidad de electrones disponibles para el transporte y la resistencia de la muestra aumenta.

En la figura se compara el comportamiento de la resistencia eléctrica en función de la temperatura cuando la película de $7 \mu\text{m}$ de espesor es expuesta a una atmósfera de CO y cuando el calentamiento se realiza en vacío (Presión base = $2 \times 10^{-5} \text{ mbar}$). La diferencia entre las dos curvas es apreciable a temperatura ambiente. Este cambio podría ser explicado considerando que el CO actúa como gas reductor saturando vacancias de oxígeno y aportando electrones a la superficie del material lo que aumenta la conductividad eléctrica. Al incrementar la temperatura se produce excitación térmica de electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción produciéndose un incremento en la conductividad del material. Esto sucede en los dos experimentos. Cuando la temperatura llega a los 380 K , el CO presente en la superficie de la muestra se desorbe y las dos curvas se unen.

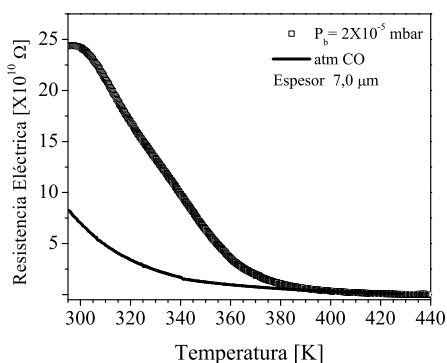


Figura 6: Comportamiento de la resistencia en función de la temperatura en películas de MoO_3 .

Los anteriores resultados indican que las películas delgadas de MoO_3 podrían ser utilizadas como sensores de gas, que el proceso de adsorción de CO es reversible y que la morfología de la superficie de las muestras es muy importante en este tipo de aplicación. La superficie porosa produce un incremento en el área superficial de la muestra lo que permitiría aumentar la sensibilidad al gas.

4 Conclusiones

Las películas de MoO_3 preparadas por atomización pirolítica tienen morfologías superficiales muy diferentes dependiendo de la cantidad de precursor atomizado. Las muestras gruesas son porosas lo que aumenta en varios órdenes de magnitud el área superficial de las muestras comparándola como si ella fuera plana. Este cambio en el área superficial es muy interesante porque puede ser aprovechado para aumentar la sensibilidad en detectores de gas. Las muestras crecen con estructura $\alpha\text{-MoO}_3$ que es considerada la fase más estable de este material. Las películas de MoO_3 obtenidas por la técnica de atomización pirolítica hacen de este material promisorio en su utilización como sensor de CO a temperatura ambiente.

Agradecimientos

A la Universidad Nacional de Colombia. División Investigación Básica (DIB)

Referencias

- [1] T. Ivanova, K.A. Gesheva, G. Popkirov, M. Ganchev, and E. Tzvetkova. *Electrochromic properties of atmospheric CVD MoO_3 and $\text{MoO}_3\text{-WO}_3$ films and their application in electrochromic devices*. Materials Science and Engineering B, ISSN 0921-5107, **119**, 232-239 (2005). Referenciado en 107
- [2] Y. Liang, S. Yang, Z. Yi, X. Lei, J. Sun and Y. Zhou. *Low temperature synthesis of a stable MoO_2 as suitable anode materials for lithium batteries*. Material Science and Engineering B, ISSN 0921-5107, **121**, 152-155 (2005). Referenciado en 107

- [3] M. A. Larrubia, and G. Busca. *An ultraviolet-visible-near infrared study of the electronic structure of oxide-supported vanadia-tungsta and vanadia-molybdena*. Materials Chemistry and Physics, ISSN 0254-0584, **72**, 337-346 (2001). Referenciado en 107
- [4] A. K. Prasad, P. I. Gouma, D. J. Kubinski, J. H. Visser, R. E. Soltis and P. J. Schmitz. *Reactively sputtered MoO₃ films for ammonia sensing*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, **436**, 46-51 (2003). Referenciado en 107
- [5] A. Bouzidi, N. Benradame, H. Tabet-Derraz, C. Mathieu, B. Khelifa and R. Desfeux. *Effect of substrate temperature on the structural and optical properties of MoO₃ thin films by spray pyrolysis technique*. Material Science and Engineering B, ISSN 0921-5107, **97**, 5-8 (2003). Referenciado en 107, 110
- [6] C.V. Ramana, V.V. Atuchin, V.G. Kesler, V.A. Kochubey, L.D. Pokrovsky, V. Shutthanandan, U. Becker, and R.C. Ewing. *Growth and surface characterization of sputter-deposited molybdenum oxide thin films*. Applied Surface Science, ISSN 0169-4332, **253**, 5368-5374 (2007). Referenciado en 107
- [7] R. Cardenas, J. Torres and E. Alfonso. *Optical characterization of MoO₃ thin films produced by continuous wave CO₂ laser-assisted evaporation*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, **478**, 146-151 (2005). Referenciado en 107
- [8] R. Martinez, J.R. Vargas, V. Santes, and E. Gomez. *Preparation of molybdenum oxide thin films by MOCVD*. Journal of Alloys and Compounds, ISSN 0925-8388, **434-435**, 701-703 (2007). Referenciado en 107
- [9] A. Klisinska, A.S. Mamede, and E.M. Gaigneaux. *Effect of the nature of the precursor on the morphology of MoO₃ thin films spin-coated on Si (100)*. Thin Solid Films, ISSN 0040-6090, **516**, 2904-2912 (2008). Referenciado en 107, 114
- [10] S.S. Sunu, E. Prabhu, V. Javaraman, K. I. Gnananaseka, T.K. Seshagiri and T. Gnanasekaran. *Electrical conductivity and gas sensing properties of MoO₃*. Sensor and Actuators B, ISSN 0925-4005, **101**, 161-174 (2004). Referenciado en 107
- [11] T. Ressler, O. Timpe, T. Neisius, J. Find, G. Mestl, M. Dieterle and R. Schlögl. *Time-resolved XAS investigation of the reduction/oxidation of MoO_{3-x}*. Journal of Catalysis, ISSN 0021-9517, **191**, 75-85 (2000). Referenciado en 107
- [12] G. Korotcenkov. *Metal-oxides for solid-state gas sensors: What determines our choice?*. Materials Science and Engineering B, ISSN 0921-5107, **139**, 1-23 (2007). Referenciado en 107

- [13] M. Ferroni, V. Guidi, G.Martinelli, P. Nelli, M. Sacerdoti, and G. Sberveglieri. *Characterization of a Molybdenum oxide sputtered thin film as a sensor*. Thin solid films, ISSN 0040-6090, **307**, 148-151 (1997). Referenciado en 107
- [14] O. M. Hussain and K. S. Rao. *Characterization of activated reactive evaporated MoO_3 thin films for gas sensor applications*. Materials Chemistry and Physics, ISSN 0254-0584, **80**, 638-646 (2003). Referenciado en 107
- [15] S.S. Mahajan, S.H. Mujawar, P.S. Shinde, A.I. Inamdar, and P.S. Patil. *Concentration dependent structural, optical and electrochromic properties of MoO_3 thin films*. Int. J. Electrochem. Sci., ISSN 1452-3981, **3**, 953-960 (2008). Referenciado en 110
- [16] L. Seguin, M. Figlarz, R. Cavagnat, J.C. Lassègues. *Infrared and Raman spectra of MoO_3 molybdenum trioxides and $\text{MoO}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ molybdenum trioxides hydrates*. Spectrochimica Acta Part A, ISSN 0584-8539, **51**, 1323-1344 (1995). Referenciado en 111
- [17] J. V. Silveira, Jerias A. Batista, Gilberto D. Saraiva, Josue Mendes Filho, Antonio G. Sousa Filho, Shi Hu, and Xun Wang. *Temperature dependent behavior of single walled MoO_3 nanotubes: A Raman spectroscopy study*. Vibrational Spectroscopy, ISSN 0924-2031, **54**, 179-183 (2010). Referenciado en 111
- [18] E. Haro-Poniatowski, M. Jouanne, J. F. Morhange, C. Julien, R. Diamant, M. Fernández-Guasti, G. A. Fuentes, and J. C. Alonso. *Micro-Raman characterization of WO_3 and MoO_3 thin films obtained by pulsed laser irradiation*. Applied Surface Science, ISSN 0169-4332, **127-129**, 674-678 (1998). Referenciado en 111
- [19] Jaswinder Kaur V. D. Vankar, M. C. Bhatnagar. *Effect of MoO_3 addition on the NO_2 sensing properties of SnO_2 thin films*. Sensors and Actuators B, ISSN 0925-4005, **133**, 650-655 (2008). Referenciado en