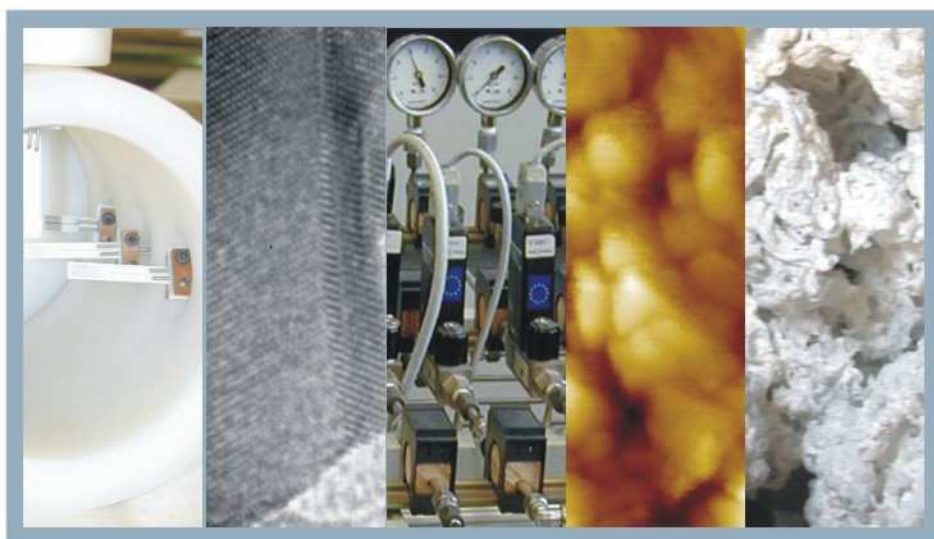




**UNIVERSIDAD DE BUENOS AIRES**  
**FACULTAD DE INGENIERIA**



## **Sensores de CO<sub>(g)</sub> basados en óxido de estaño nanoestructurado**



*por*

***Liliana B. Fraigi***

*Directora de tesis: Dra. Noemí Wolsöe de Reca*

*Tesis desarrollada en:*

*Centro de Electrónica e Informática*

*Instituto Nacional de Tecnología Industrial (INTI)*

**TESIS**

**DOCTORADO EN INGENIERIA**

*Marzo 2006*



***a mis amores***  
***“Belén y Carlos”***

# Índice

<b>Resumen</b>	i
<b>Abstract</b>	ii
<b>1. Introducción y motivación</b>	<b>1</b>
1.1 Introducción	1
1.2 Motivación	5
1.3 Referencias	8
<b>2. Fundamentos teóricos</b>	<b>11</b>
2.1 Materiales semiconductores	11
2.2 Interacción sólido - gas	19
2.3 Microestructuras y modelos de conducción	24
2.4 Influencia de aditivos	30
2.5 Síntesis de polvos de SnO <sub>2</sub> nanométrico	33
2.6 Tecnología de película gruesa para la fabricación de sensores de gases	37
2.6.1 Pastas de película gruesa	38
2.6.2 Sustratos	41
2.6.3 Mallas	43
2.6.4 Impresión	45
2.6.5 Proceso de secado y sinterizado	47
2.7 Definición de parámetros de sensores de gases	48
2.8 Referencias	49
<b>3. Trabajo experimental</b>	<b>59</b>
3.1 Síntesis de polvos de SnO <sub>2</sub> nanoestructurado	59
3.2 Caracterización del proceso de combustión	61
3.3 Caracterización estructural y morfológica de los polvos	62
3.4 Formulación de pastas de películas gruesas	64
3.5 Fabricación de sensores de películas gruesas	65

3.5.1 Resistencia calefactora	66
3.5.2 Electrodo interdigitales (EID)	70
3.5.3 Elemento sensible	71
3.6 Medición eléctrica	73
3.7 Banco de control de mezcla de gases	76
3.8 Referencias	80
<b>4. Polvos nanoestructurados de SnO<sub>2</sub>. Resultados y discusión</b>	<b>82</b>
4.1 Síntesis y caracterización estructural de polvos de SnO <sub>2</sub> nanoestructurado	82
4.1.1 Síntesis de SnO <sub>2</sub> puro obtenido mediante la Ruta I	85
4.1.2 Síntesis de SnO <sub>2</sub> puro obtenido mediante la Ruta II	89
4.1.3 Síntesis de SnO <sub>2</sub> dopado	93
4.2 Caracterización morfológica de polvos de SnO <sub>2</sub> nanoestructurado	96
4.2.1 Caracterización por microscopía estereográfica	96
4.2.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)	98
4.2.3 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM-HREM)	100
4.2.4 Caracterización por espectroscopía infrarroja (FTIR)	111
4.3 Referencias	113
<b>5. Películas nanoestructuradas de SnO<sub>2</sub>. Resultados y discusión</b>	<b>116</b>
5.1 Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM)	116
5.2 Caracterización morfológica por microscopía de fuerza atómica (AFM)	122
5.3 Referencias	130
<b>6. Caracterización eléctrica de sensores de SnO<sub>2</sub> puro. Resultados y discusión</b>	<b>131</b>
6.1 Sensor de SnO <sub>2</sub> puro	132
6.1.1 Respuesta del sensor de SnO <sub>2</sub> puro en aire	134
6.1.2 Respuesta del sensor de SnO <sub>2</sub> puro en presencia del gas reductor	138
6.1.3 Comportamiento transitorio en presencia de CO	144
6.1.4 Influencia de los electrodos en la respuesta del sensor de SnO <sub>2</sub> puro	149
6.2 Sensibilidad a gas interferente	152
6.3 Referencias	154

<b>7. Caracterización eléctrica de sensores de SnO<sub>2</sub> dopado.</b>	
<b>Resultados y discusión</b>	<b>157</b>
7.1 Sensor de SnO <sub>2</sub> modificado con Pt (0.5% y 1%)	158
7.1.1 Respuesta del sensor de SnO <sub>2</sub> modificado con Pt en aire	158
7.1.2 Respuesta del sensor de SnO <sub>2</sub> modificado con Pt en presencia del gas reductor	162
7.1.3 Comportamiento transitorio en presencia de CO	167
7.1.4 Influencia de los electrodos en la respuesta del sensor modificado con Pt	168
7.2 Sensor de SnO <sub>2</sub> dopado con In (0.5% y 1%)	171
7.2.1 Respuesta del sensor de SnO <sub>2</sub> dopado con In en aire	172
7.2.2 Respuesta del sensor de SnO <sub>2</sub> dopado con In en presencia del gas reductor	175
7.3 Sensibilidad a gas interferente	178
7.4 Referencias	179
<b>8. Influencia de la humedad relativa</b>	
<b>Resultados y discusión</b>	<b>183</b>
8.1 Mecanismos de sensado en presencia de vapor de agua	183
8.2 Respuesta de los sensores en presencia de aire humidificado	185
8.3 Respuesta de los sensores en presencia de CO humidificado	187
8.3.1 Sensores de SnO <sub>2</sub> puro	187
8.3.2 Sensores de SnO <sub>2</sub> modificado con Pt (0.5% y 1%)	189
8.4 Análisis de los resultados	193
8.5 Referencias	194
<b>9. Conclusiones</b>	<b>196</b>
<b>10. Apéndices</b>	<b>202</b>
10.1 Ecuación de Poisson	202
10.2 Propiedades estructurales y electrónicas del SnO <sub>2</sub>	203
10.3 Conceptos básicos de defectos cristalinos para explicar lo observado por HRTEM	206
10.3.1 Dislocaciones	206
10.3.2 Franjas de Moiré	208
10.3.3 Maclas	209
<b>Agradecimientos</b>	<b>211</b>
<b>Publicaciones</b>	<b>213</b>

## **Resumen**

En esta tesis se estudiaron las características eléctricas de sensores de gases fabricados por la tecnología microelectrónica de película gruesa.

Se investigó un nuevo método de obtención de polvos de óxido de estaño nanoestructurado mediante el proceso de gel-combustión por nitrato-citrato para ser aplicado a sensores de CO. Se exploraron dos rutas, una a partir de estaño metálico y otra de dicloruro de estaño, tratados con ácido nítrico. En ambos casos se eligió ácido cítrico como material combustible.

Se estudió la influencia de la relación molar estaño/combustible, la temperatura de ignición y la temperatura de calcinación en las propiedades estructurales y morfológicas de los polvos. Se extendió el proceso de gel-combustión a la obtención de polvos de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt e In (0.5% y 1% en relación en peso de estaño). Se obtuvieron, en todos los casos, óxidos policristalinos con tamaño de cristalita promedio entre 10-20nm con altos valores de área específica.

Se formularon pastas de película gruesa con adecuada viscosidad y aplicabilidad, a partir de las cuales se obtuvieron películas nanoestructuradas mediante la tecnología de “screen printing” utilizada en microelectrónica. La caracterización estructural y morfológica de las películas mostró que el tamaño promedio de partícula era el mismo que el de los polvos precursores. Este resultado confirma que el proceso de síntesis por gel-combustión por nitrato-citrato es compatible con la tecnología de película gruesa.

Se estudió el cambio de resistencia eléctrica de los sensores en las distintas condiciones operativas. Se analizó la sensibilidad y la respuesta transitoria de los sensores de película gruesa de polvos de SnO<sub>2</sub> obtenidos por gel-combustión cuando se los expuso a bajas concentraciones de CO (10-100ppm). Se encontró que la sensibilidad es dependiente de la ruta de síntesis empleada, de la temperatura de operación y del material de los electrodos. Los sensores de SnO<sub>2</sub> modificados con Pt mostraron una mejora de la sensibilidad.

Se estudió el efecto de vapor de agua en la detección de CO. Los sensores de SnO<sub>2</sub> con aditivo de Pt mostraron un comportamiento excelente en presencia de humedad.

## **Abstract**

In this thesis the electrical behaviour of gas sensors manufactured by thick film microelectronic technology was studied.

A novel synthesis method for obtaining nanostructured tin oxide powders by means of nitrate-citrate gel-combustion process for CO gas sensors has been investigated. Two routes were explored, metallic tin and tin dichloride as raw materials with nitric acid were used. In both cases, citric acid was chosen as the fuel.

The influences of fuel content in the precursor mixture, ignition temperature and calcinations temperature on the structural and morphological properties of the powders were studied. Tin oxide powders doped with 0.5 and 1 wt% Pt and In have been also prepared by gel-combustion process. In all cases, the average crystalline sizes of polycrystalline oxides between 10-20nm with high specific surface area values were founded.

Thick film pastes were formulated with suitable viscosity and wettability and nanostructured thick films by screen-printing technology were prepared. The structural and morphological characteristics of the films showed that the average particle size was the same that precursor powders. This result confirms that nitrate-citrate gel-combustion process is compatible with thick film technology.

The electrical resistance changes in the different operative conditions were studied. The sensitivity and transient response of the thick film sensors based on the gel-combustion SnO<sub>2</sub> nanopowders were analysed when exposed to low concentration of CO (10-100ppm). They have shown a good sensitivity, which depends on the synthesis route, the operation temperature and the electrode material. A remarkable enhancement of the sensitivity to CO was observed for the sample with addition of Pt.

The effect of water vapour in CO sensing also was studied. Pt modified SnO<sub>2</sub> sensors shown excellent behaviour in presence of humidity.

*Introducción y motivación*

*Introducción*

*Motivación*

*Referencias*



# 1

## ***Introducción y motivación***

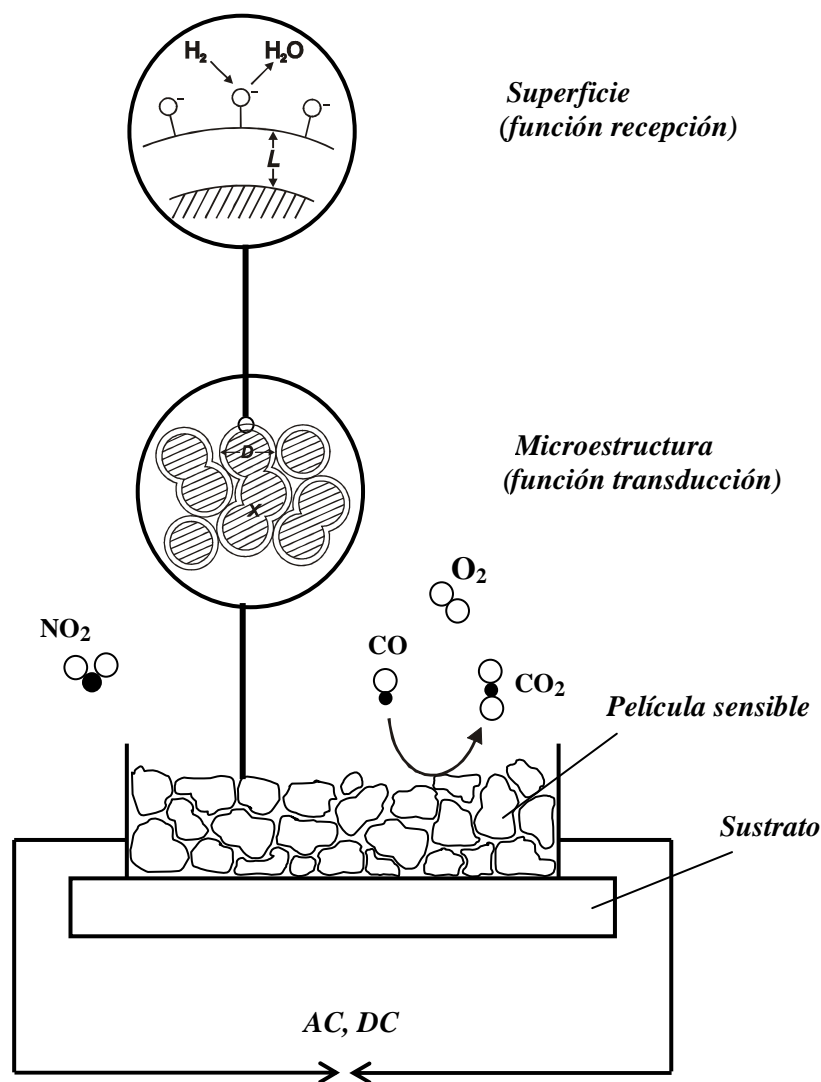
### **1.1 *Introducción***

La preocupación por la conservación del medio ambiente, en especial la polución ambiental, ha creado un fuerte crecimiento en la demanda de detectores de gases. Aplicaciones como la seguridad en hogares y lugares cerrados (en especial estacionamientos), control de procesos industriales y evaluación de calidad ambiental han sido, también, promotores del incremento de dispositivos necesarios para el sensado de gases. Por otra parte, los sensores de gases en las narices electrónicas son los componentes fundamentales que definen, según su performance, la aplicación y calidad del instrumento.

Los instrumentos analíticos existentes, tales como cromatografía gaseosa y espectrometría de masa combinados (GC/MS), resonancia magnética nuclear (NMR) o espectroscopía de IR y UV, presentan un alto costo final y requieren de operaciones fuera de servicio (calibraciones, mantenimiento, etc.) y preparación de muestras. A pesar que estas técnicas mejoran continuamente, son inapropiadas para el monitoreo del medio ambiente, aplicaciones domésticas o industriales, entre otras, donde son necesarios sistemas económicos y de rápida obtención de resultados. Esto ha llevado a un creciente interés en el desarrollo de sensores de gases.

Siguiendo el concepto introducido por N. Yamazoe [1-2], el sensado químico está compuesto por dos partes: la *función recepción*, la cual reconoce o identifica un gas particular entre varios otros (o una sustancia química) y la *función transducción*, la cual traduce el gas reconocido (señal química) en una señal de salida, generalmente eléctrica u óptica. Para una comprensión básica de los sensores de gases semiconductores debemos diferenciar estas dos

funciones: mientras la primera ocurre en la superficie de cada partícula del semiconductor, la totalidad de la microestructura del elemento sensible está involucrada en la segunda. La Fig. 1.1 describe esquemáticamente la función de sensado de un gas de un sensor semiconductor policristalino. La *función recepción* se optimiza por una elección apropiada de los materiales, mientras la *función transducción* por una adecuada tecnología.

**Fig.1.1**

Representación esquemática de las funciones recepción y transducción de un sensor de gas semiconductor policristalino.  $D$  tamaño de cristalita,  $x$  tamaño de cuello y  $L$  espesor de la capa de carga espacial.

Las especificaciones principales de un sensor de gas están relacionadas con su límite inferior de detección (sensibilidad), su capacidad de detectar un gas en presencia de otros gases (selectividad cruzada), su estabilidad con el tiempo de uso y su baja sensibilidad a la humedad y temperatura.

El cambio de las propiedades semiconductoras de óxidos metálicos, como el ZnO y NiO, debido a cambios en la presión parcial de oxígeno, N<sub>2</sub>O u otros gases atmosféricos, data de los años 50. Sin embargo, recién en 1962 T. Seiyama et al. [3] reportan que los gases inflamables en aire podrían ser detectados por los cambios en la resistencia eléctrica de una película delgada de ZnO. Por su parte, N. Taguchi [4] confirma que un bloque sinterizado poroso de SnO<sub>2</sub> podría trabajar de igual manera. Los primeros sensores de gases semiconductores basados en óxido de estaño fueron desarrollados más tarde en 1970 por Taguchi [5]. A partir de ese momento el SnO<sub>2</sub> ha sido el material más investigado como sensor de gas.

El óxido de estaño, uno de los óxidos semiconductores de mayor interés tecnológico, es un material adecuado también para otras aplicaciones, tales como electrodos transparentes junto con el indio (ITO) en dispositivos optoelectrónicos, celdas solares y display de cristal líquido. También es usado para resistores de película delgada, pinturas anti-reflex y superficies endurecidas.

La principal razón para seleccionar el SnO<sub>2</sub> como material sensible a gases es su alta reactividad, a relativamente baja temperatura de operación. Gracias a su no estequiometría natural, el SnO<sub>2</sub> tiene vacancias de oxígeno que actúan eléctricamente como donoras de electrones, siendo un material de conductividad *tipo n*. Debido a su alto valor de la banda prohibida, la contribución de huecos a la conductividad es usualmente ignorada.

El mecanismo básico de sensibilidad a un gas propone que el gas a ser detectado se adsorbe en la superficie o reacciona con el oxígeno reactivo superficial (oxígeno adsorbido) del SnO<sub>2</sub>. Esto induce un cambio en la capa de carga espacial superficial, que luego se convierte en un cambio de la resistencia eléctrica del elemento policristalino. El reconocimiento del gas se lleva a cabo a través de un proceso químico superficial; más específicamente los sitios de adsorción o sitios reactivos juegan el rol de receptores de gases (*función recepción*) [6]. La conversión de tales interacciones mediante el cambio de la resistencia se realiza a través de un proceso físico debido a un transporte de electrones (*función transducción*). Este efecto está determinado no sólo por las propiedades semiconductoras del óxido usado, sino también por la microestructura del elemento, tanto tamaño de grano de las partículas del semiconductor como la geometría de conexión entre partículas. Debido a que la adsorción del gas se relaciona con la superficie del material, es que se prefieren estructuras policristalinas, más aún nanocristalinas [7-9], de alta área específica.

Por otra parte, el uso de aditivos catalíticos para mejorar las características del sensor [10-12] puede modificar la microestructura del semiconductor, controlar el mecanismo de crecimiento de los granos [13] e introducir niveles donores o aceptores [14-15], variando de esta manera la conductividad del óxido metálico y afectando las características del sensor. También se ha reportado [16-17] la influencia de la metodología de introducción de los aditivos en la performance de los sensores.

Los sensores de gases de SnO<sub>2</sub> que se comercializan son fabricados generalmente con tecnologías de película delgada o película gruesa. En la actualidad, la mayor parte de los que existen en el mercado son del tipo Taguchi. Esto es, pastas basadas en SnO<sub>2</sub> se aplican sobre sustratos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> planares o cilíndricos, con electrodos de Pt y un filamento incorporado que actúa como calefactor.

Los sensores de gases de película gruesa aunque presentan, en general, un mayor consumo de potencia son más robustos, menos susceptibles a la contaminación y más sensibles. De las ventajas que ofrece la tecnología de película gruesa la más importantes de destacar son la alta automatización y tiempos mínimos para pasar de prototipos a producción [18]. La tendencia actual en los sensores está focalizada en el incremento de la integración, utilizando un número máximo de pasos compatibles con los procesos semiconductores típicos [19-21].

En el pasado, los sensores químicos han sido casi exclusivamente optimizados empíricamente por prueba y error. Sin embargo hoy en día, investigaciones y desarrollos sistematizados han conducido a importantes mejoras [22-24] y desarrollos de nuevos sensores [25]. En una publicación de 1998, W. Göpel [26-27] estimó una combinación de  $10^{21}$  variables posibles en la optimización de sensores químicos. Esto surge de considerar  $\sim 10^8$  materiales funcionales aptos como elementos sensibles que contienen sitios de reconocimiento y proveen enlaces rápidos y reversibles con la molécula a detectar, sumado a distintas formas de excitación (continua, alterna, pulsada, etc), diferentes tipos de geometrías posibles y de transductores (medida de conductividad, capacidad, frecuencia, etc.).

El monóxido de carbono es un gas altamente tóxico, que no puede ser detectado por el olfato. En condiciones normales (25°C y 760mm Hg) es incoloro, inodoro, inflamable y con carácter reductor. Su toxicidad se basa en el hecho que se fija rápidamente sobre la hemoglobina de la sangre (tiene  $\sim 300$  veces más afinidad con la hemoglobina que el oxígeno) y forma carboxy-hemoglobina (COHb), la cual no permite el transporte de oxígeno a través del organismo. A

altas concentraciones el individuo muere por asfixia interna. Debido a que la fijación del CO es irreversible, su efecto en el cuerpo no depende sólo de la concentración, sino también del tiempo de exposición. Por ejemplo a 200 ppm produce un suave dolor de cabeza en 2 a 3h de exposición, a 1600 ppm muerte en dos horas, a 6400 ppm muerte en 10-15min. y a 12800 ppm muerte en 1 a 3 min.

En cuanto a la inflamabilidad del CO en aire (@ 20°C y 1 atm.) su límite inferior es 12.5% y su límite superior es 74%, con una temperatura mínima de autoinflamación de 630°C.

Las normativas internacionales relacionadas con higiene y seguridad laboral exigen cada vez más menores valores de concentración en el límite de exposición permisible (“Permissible Exposure Limit”-PEL) o en el valor umbral límite (representado por TLV “Threshold Limit Values”) de exposición a 8 horas diarias de CO en ambientes laborales. Por ejemplo el TVL en el Reino Unido es 25ppm, en Francia 50ppm, en Alemania 30ppm y en USA 25ppm. Asimismo, los organismos internacionales relacionados con preservación ambiental exigen reducir las emisiones ambientales de CO. Todo esto conlleva a la necesidad de disponer de sensores de gases capaces de detectar concentraciones inferiores a 100ppm de CO.

## 1.2 *Motivación*

El objetivo de esta tesis ha sido estudiar las propiedades de sensado de polvos de óxido de estaño nanoestructurado sintetizados a partir del proceso propuesto de gel-combustión y la fabricación de los sensores mediante la tecnología de película gruesa.

Se investigó la influencia de las variables de síntesis (relaciones molares Sn/combustible, temperatura de ignición, temperatura de calcinación) en las propiedades estructurales y morfológicas de los polvos. Debido a que en la literatura se reportan diferentes métodos de obtención de polvos de SnO<sub>2</sub> partiendo de SnCl<sub>4</sub> y, que en ese caso no se puede evitar la contaminación de los iones cloruros que pueden afectar sensiblemente las propiedades del semiconductor, se decidió explorar, dentro del proceso propuesto, dos rutas de síntesis. Una, a partir de estaño metálico y otra de dicloruro de estaño; ambas son una contribución original de esta tesis doctoral [28-29]. También se obtuvieron óxidos de estaño modificados con Pt e In. En todos los casos se estudió exhaustivamente la respuesta de los sensores expuestos a bajas concentraciones de CO, y relativamente bajas temperaturas de operación.

Actualmente, se sabe que las respuestas de los sensores de gases basados en óxidos semiconductores dependen críticamente de la microestructura (tamaño de partícula, de la forma y de la interconexión de las mismas y del área específica) debido a que las reacciones superficiales gobiernan el mecanismo. También se conoce la influencia de la tecnología involucrada en la fabricación en la respuesta de los sensores.

Por lo dicho, en esta tesis se tuvo en cuenta, como requerimiento primordial, la búsqueda de compatibilidades entre la síntesis de polvos de SnO<sub>2</sub> nanoestructurado propuesta y la tecnología de película gruesa utilizada en la preparación de los sensores de gases.

El contenido de esta tesis está organizado de la siguiente manera:

-Capítulo 2 *Fundamentos teóricos* presenta los conceptos básicos de los materiales semiconductores mediante los modelos de bandas, los estados superficiales, las barreras de potencial y las densidades de electrones en la superficie del semiconductor. A continuación se describen los aspectos esenciales para la comprensión de la interacción sólido-gas con que operan los sensores de gases, la adsorción de diferentes especies oxígeno y las reacciones químicas que representan la adsorción de oxígeno y de un gas reductor a ser detectado. Se analizan distintos mecanismos de conducción basados en la microestructura de polvos semiconductores, el efecto de contacto por borde de grano y por cuellos. La influencia de aditivos en las propiedades superficiales del semiconductor, también fue desarrollada. Se da una breve descripción de las técnicas más utilizadas en la síntesis de polvos de óxido de estaño. Se detalla posteriormente, los materiales involucrados y las etapas de proceso de la tecnología de película gruesa, técnica utilizada en la fabricación de los sensores de gases propuestos. Por último el capítulo cierra con el listado de los parámetros relevantes a tener en cuenta en la evaluación de sensores de gases.

-Capítulo 3 *Trabajo experimental* reúne una descripción detallada de la síntesis mediante dos rutas del material funcional y de las técnicas de caracterización del proceso de combustión. Asimismo, se describen las técnicas de caracterización estructural y morfológica de los polvos obtenidos de óxido de estaño y la formulación de las pastas de película gruesa a partir de dichos polvos. Se incluye el detalle del diseño y fabricación de los sensores con el calefactor-sensor de temperatura integrado, los electrodos interdigitales y las películas

sensibles. Se detallan también la instrumentación utilizada y las celdas de medición diseñadas para el estudio de la respuesta de los sensores de gases.

Los *resultados y discusión* se agrupan en los próximos cinco capítulos, a saber:

- Capítulo 4 ***Polvos de SnO<sub>2</sub> nanoestructurado*** contiene los resultados del estudio de los parámetros involucrados en el proceso de síntesis que regulan la microestructura de los polvos puros obtenidos mediante dos rutas y de polvos modificados y, la caracterización estructural de los mismos, realizada por difracción de rayos X. Luego se presentan los resultados del estudio morfológico de los polvos llevados a cabo mediante microscopía electrónica de barrido, de transmisión de alta resolución y espectroscopía infrarroja.

- Capítulo 5 ***Películas de SnO<sub>2</sub> nanoestructurado*** presenta los resultados de la formulación de las pastas utilizadas en la obtención de las películas gruesas. La influencia de la temperatura de sinterizado en la estructura de las películas sensibles se reportan, junto con un estudio morfológico detallado realizado por microscopía electrónica de barrido y de fuerza atómica.

- Capítulo 6 ***Caracterización eléctrica de sensores de SnO<sub>2</sub> puro*** agrupa los resultados del comportamiento de la resistencia eléctrica de los sensores de SnO<sub>2</sub> puro expuestos a atmósfera de aire y de monóxido de carbono. Se analiza la influencia de la temperatura de operación y el efecto de la microestructura de los polvos en la sensibilidad. Se presentan las ecuaciones posibles que describen las reacciones químicas en la superficie del sensor y, se analiza el comportamiento transitorio en presencia de CO. Luego, se estudia el efecto del material de los electrodos en la respuesta temporal y en la sensibilidad del sensor. Por último, se repiten los experimentos para un gas interferente (CH<sub>4</sub>).

- Capítulo 7 ***Caracterización eléctrica de sensores de SnO<sub>2</sub> dopado*** comienza con el estudio de la respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt (0.5% y 1% en peso de estaño) en aire. La influencia de la temperatura de operación y la altura de la barrera de potencial en borde de grano. A continuación se presentan los resultados de la variación de la resistencia y de la energía de activación en presencia del gas reductor. Se analiza la mejora de la sensibilidad por el efecto catalítico del Pt y la influencia de los electrodos. El capítulo continúa con el estudio de la sensibilidad de sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con In (0.5% y 1%) a tres

temperaturas en presencia de aire y diferentes concentraciones de CO. Finalmente, se analizan los comportamientos de los sensores en presencia de un gas interferente (CH<sub>4</sub>).

- Capítulo 8 **Influencia de la humedad relativa** contiene los mecanismos de sensado en presencia de vapor de agua y las respuestas de los sensores de SnO<sub>2</sub> puro y modificados con Pt, en presencia de aire y monóxido de carbono humidificados a dos humedades relativas. Se analizan las sensibilidades y tiempos de respuesta en función del contenido de vapor de agua. Finalmente se discuten posibles mecanismos de reacción.

- Capítulo 9 **Conclusiones** reúne las conclusiones del trabajo hecho y los estudios realizados durante la investigación. Está organizado según el material sintetizado y su comportamiento como sensor de monóxido de carbono y el mecanismo de conducción asociado.

- El Capítulo 10 **Apéndices** contiene temas específicos complementarios. Se incluyen, al final de esta tesis, los **Agradecimientos** y un listado de **Publicaciones** realizadas durante la investigación.

### 1.3 Referencias

- [1] N. Yamazoe, "New approaches for improving semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 5 (1991), 7-19.
- [2] N. Yamazoe, N. Miura, "Some Basic Aspects of Semiconductor Gas Sensors", en *Chemical Sensor Technology*, vol. 4, S. Yamauchi (ed.), Elsevier Science, Amsterdam, 1992, 19-42.
- [3] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, "A new detector for gaseous components using semiconductive thin films", *Anal. Chem.*, 34 (1962) 1502-1503.
- [4] N. Taguchi, Patente Japonesa 45-38200, 1962.
- [5] N. Taguchi, Patente UK 1280809, 1970.
- [6] D. E. Williams, K. F. E. Pratt, "Classification of reactive sites on the surface of polycrystalline tin dioxide", *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 94 (1998) 3493-3500.
- [7] Diéguez, A. Vilà, A. Cabot, A. Romano-Rodríguez, J. Morante, J. Kappler, N. Bârsan, U. Weimar, W. Göpel, "Influence on the gas sensor performances of the metal chemical states



introduced by impregnation of calcinated SnO<sub>2</sub> sol-gel nanocrystals”, *Sensors and Actuators B*, 68 (2000) 94-99.

[8] G. Martinelli, M. C. Carotta, E. Traversa and G. Ghiotti, “Thick film gas sensors based on nano-sized semiconducting oxide powders” *MRS Bulletin*, June 1999, 30-36.

[9] L. Madler, A. Roessler, S. E. Pratsinis, T. Sahm, A. Gurlo, N. Bârsan and U. Weimar, “Direct formation of highly porous gas-sensing films by in situ thermophoretic deposition of flame-made Pt/SnO<sub>2</sub> nanoparticles”, *Sensors and Actuators B*, 114 (2006) 283-295.

[10] S. Hahn, N. Bârsan, U. Weimar, “Investigation of CO/CH<sub>4</sub> mixture measured with differently doped SnO<sub>2</sub> sensors”, *Sensors and Actuators B*, 78 (2001) 64-68.

[11] A. Setkus, S. Kaciulis, L. Pandolfi, D. Senuliene, V. Strazdiene, “Tuning of the response kinetics by the impurity concentration in metal oxide gas sensors”, *Sensors and Actuators B*, 111-112 (2005) 36-44.

[12] S. T. Shishiyanu, T. S. Shishiyanu, and O. I. Lupan, “Sensing characteristics of tin-doped ZnO thin films as NO<sub>2</sub> gas sensor”, *Sensors and Actuators B*, 107 (2005) 379-386.

[13] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, “Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements”, *Sensors and Actuators B*, 3 (1991) 147-155.

[14] W. Göpel, “New materials and transducers for chemical sensors”, *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994) 1-21.

[15] G. Zhang, M. Liu, “Effect of particle size and dopant on properties of SnO<sub>2</sub> -based gas sensors”, *Sensors and Actuators B*, 69 (2000) 144-152.

[16] A. Cabot, A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, N. Bârsan, “Influence of the catalytic introduction procedure on the nano-SnO<sub>2</sub> gas sensor performances. Where and how stay the catalytic atoms”, *Sensors and Actuators B*, 79 (2001), 98-106.

[17] Diéguez, A. Vilà, A. Cabot, A. Romano-Rodríguez, J. Morante, J. Kappler, N. Bârsan, U. Weimar, W. Göpel, “Influence on the gas sensor performances of the metal chemical states introduced by impregnation of calcinated SnO<sub>2</sub> sol-gel nanocrystals”, *Sensors and Actuators B*, 68 (2000) 94-99.

[18] M. Prudenziati (ed), “Thick film Sensors”, Elsevier Science, Amsterdam (1994).

[19] P. Ivanov, E. Llobet, A. Vergara, M. Stankova, X. Vilanova, J. Hubalek, I. Garcia, C. Cané and X. Correig, “Towards a micro-system for monitoring ethylene in warehouses”, *Sensors and Actuators B*, 111-112 (2005) 63-70.

[20] T. Suzuki, K. Kunihara, M. Kobayashi, S. Tabata, K. Higaki and H. Ohnishi, “A micromachined gas sensor based on a catalytic thick film/SnO<sub>2</sub> thin film bilayer and thin film heater: Part 1: CH<sub>4</sub> sensing”, *Sensors and Actuators B*, 109 (2005) 185-189.

- [21] S. Tabata, K. Higaki, H. Ohnishi, T. Suzuki, K. Kunihara, M. Kobayashi, “A micromachined gas sensor based on a catalytic thick film/SnO<sub>2</sub> thin film bilayer and thin film heater: Part 2: CO sensing”, *Sensors and Actuators B*, 109 (2005) 190-193.
- [22] Y. Ozaki, S. Suzuki, M. Morimitsu and M. Matsunaga, “Effects of thiourea treatment on the sensing properties and stability of SnO<sub>2</sub> –based CO gas sensors”, *J. Electrochem. Soc.*, 147 (4) (2000) 1589-1591.
- [23] G. Korotcenkov, “Gas response control through structural and chemical modification of metal oxide films: state of the art and approaches”, *Sensors and Actuators B*, 107 (2005) 209-232.
- [24] E. Leblanc, L. Perier-Camby, G. Thomas, R. Gibert, M. Primet, P. Gelin, “Nox adsorption onto dehydroxylated or hydroxylated tin dioxide surface. Application to SnO<sub>2</sub>-based sensors”, *Sensors and Actuators B*, 62 (2000) 67-72.
- [25] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, D. Calestani, L. Zanotti, M. Zha, “Tin oxide nanobelts electrical and sensing properties, *Sensors and Actuators B*, 111-112 (2005) 2-6.
- [26] W. Göpel, “Chemical imaging: I. Concepts and vision for electronic and bioelectronic noses”, *Sensors and Actuators B*, 52 (1998) 125-142.
- [27] U. Weimar, W. Göpel, “Chemical imaging: II. Trends in practical multiparameter sensors systems ”, *Sensors and Actuators B*, 52 (1998) 143-161.
- [28] L. B. Fraigi, D. G. Lamas, N. E. Walsøe de Reca, “Novel method to prepare nanocrystalline SnO<sub>2</sub> powders by a gel-combustion process”, *NanoStructured Materials*, Vol. 11, No.3, 311-318, 1999.
- [29] L. B. Fraigi, D. G. Lamas and N. E. Walsøe de Reca, “Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> powders”, *Materials Letters* 47 (2001) 262-266.

***Fundamentos teóricos***

***Materiales semiconductores***

***Interacción sólido – gas***

***Microestructuras y modelos de conducción***

***Influencia de aditivos***

***Síntesis de polvos de SnO<sub>2</sub> nanométrico***

***Tecnología de película gruesa para la fabricación de sensores de gases***

***Pastas de película gruesa***

***Sustratos***

***Mallas***

***Impresión***

***Proceso de secado y sintetizado***

***Definición de parámetros de sensores de gases***

***Referencias***

---

## 2

---

### *Fundamentos teóricos*

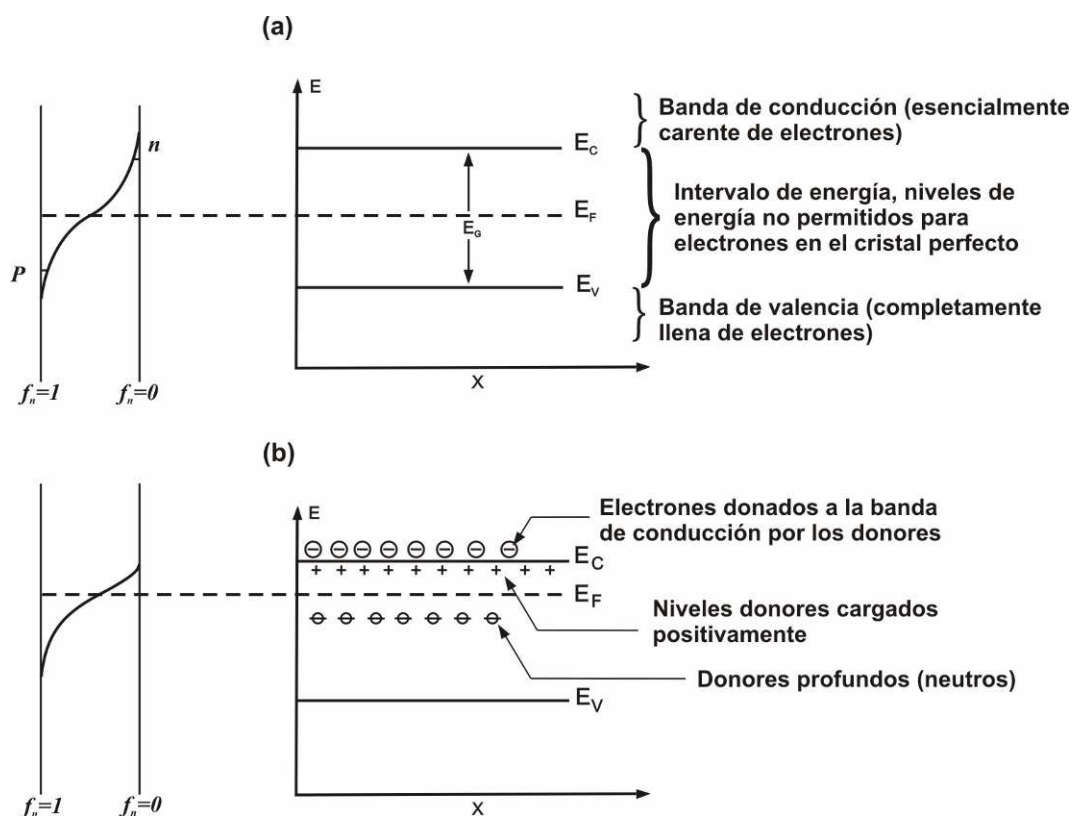
El conocimiento básico del comportamiento del complicado campo de los sensores de gases de óxido de estaño se puede alcanzar partiendo de conceptos elementales de electrónica, química y ciencia de los materiales. En este capítulo, se analizarán los principios fundamentales de un óxido semiconductor policristalino, la influencia de la microestructura y aditivos en los mecanismos de interacción con un gas, la síntesis del óxido semiconductor policristalino y la tecnología de película gruesa utilizada en la preparación de los sensores de gas, temas de interés de esta tesis.

#### **2.1** *Materiales semiconductores*

En un material semiconductor los electrones sólo se encuentran en niveles de energía permitidos, los cuales están dentro de ciertos rangos o bandas. La banda de mayor energía, totalmente ocupada a 0 K, se define como *banda de valencia* y su energía máxima corresponde a la energía del límite superior de la banda de valencia ( $E_V$ ). El siguiente estado excitado por encima de la banda de valencia se denomina *banda de conducción* (ya que los electrones introducidos son capaces de conducir electricidad) y, siendo  $E_C$  su nivel mínimo de energía. A 0 K y en un semiconductor perfecto esta banda no contiene electrones. La diferencia entre estas energías caracteriza la brecha (“gap”) de niveles prohibidos y se denomina energía de “gap” o “band gap” ( $E_G = E_C - E_V$ ); con lo cual la energía necesaria para excitar un electrón desde la banda de valencia a la de conducción es la energía  $E_G$  [1-3]. En el caso del dióxido de estaño puro es de 3.6eV. En condiciones de equilibrio térmico, los electrones se distribuyen en los niveles de energía de acuerdo con la función de Fermi  $f(n)$

$$f(n) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{kT}}} \quad (2.1)$$

donde  $k$  es la constante de Boltzmann ( $8.617 \times 10^{-5}$  eV/K),  $T$  la temperatura absoluta del sistema y  $E_F$  la energía de Fermi. Esta función expresa la probabilidad de que un nivel de energía esté ocupado por un electrón. La energía de Fermi ( $E=E_F$ ) es aquella para la cual  $f=0.5$ ; con lo cual un nivel energético permitido tiene igual probabilidad de estar ocupado o vacío. En la Fig. 2.1a se ilustra el modelo de bandas para un semiconductor donde el eje de ordenadas representa la energía de los electrones y el de abscisas la distancia desde la superficie.



**Fig. 2.1** Diagrama de bandas de energía y función de Fermi para un semiconductor: a) intrínseco a 0 K; b) extrínseco tipo n.

Para energías  $|E-E_F| \gg kT$  la distribución de Fermi puede aproximarse a una exponencial simple (ec. Maxwell-Boltzmann), lo que simplifica notablemente los cálculos. Si  $E_F$  está en la región prohibida y a más de  $2kT$  por debajo del borde de la banda de conducción o por encima de la de

valencia se puede utilizar la distribución de Maxwell-Boltzmann para indicar la densidad de electrones en la banda de conducción o la densidad de huecos en la banda de valencia. En un semiconductor perfecto a 0 K, la  $E_F$  se encuentra muy cerca de la mitad de la banda prohibida, la banda de valencia está completamente llena de electrones y la de conducción vacía. A  $T > 0$  K, algunos electrones pueden pasar de la banda de valencia a la de conducción por agitación térmica quedando un número de huecos en la banda de valencia igual al número de electrones que han pasado a la banda de conducción. Bajo estas condiciones ideales hablamos de un semiconductor *intrínseco*.

En condiciones reales, los sólidos cristalinos son imperfectos debido a la presencia, accidental o intencional, de impurezas, vacancias, átomos intersticiales o dislocaciones. Estas alteraciones modifican las propiedades eléctricas primitivas y el semiconductor se denomina *extrínseco*. Las impurezas que tienden a proveer electrones adicionales al semiconductor se denominan impurezas *donoras* y los semiconductores que los contienen son semiconductores de *tipo n*. Alternativamente, se pueden dopar con impurezas aceptoras que generan huecos en la banda de valencia, en cuyo caso, el semiconductor es de *tipo p*. Como consecuencia de los electrones (huecos) extras en la banda de conducción (banda de valencia), el nivel de Fermi  $E_F$  se desplaza por encima (debajo) de la mitad del “gap” (Fig. 2.1b).

La energía de Fermi, que es la energía asociada con electrones que se transfieren hacia o desde el sólido en procesos de equilibrio, es el potencial electroquímico de los electrones en el sólido ( $\mu_e$ ), la cual es una medida de la tendencia de los electrones a dejar la fase en condiciones de equilibrio [1]. En el caso del semiconductor de interés se verá afectado por las condiciones superficiales o del ambiente en que se encuentre.

En un sólido, la superficie es una alteración de la periodicidad normal del cristal y los átomos de la superficie encuentran condiciones de equilibrio distintas a las de la fase volumétrica. Como consecuencia de esto existen uniones libres (“dangling bonds”) y niveles de energía específicos ubicados en la banda prohibida que se conocen como *estados superficiales* [1]. Dichos estados superficiales pueden captar o donar electrones de las bandas de energía del sólido. En óxidos metálicos semiconductores, tal como el SnO<sub>2</sub>, los cationes y aniones de la superficie tienen una coordinación baja. Los iones Sn<sup>+4</sup> ó Sn<sup>+2</sup> cargados positivamente tienden a capturar electrones y actúan como aceptores; mientras los iones oxígeno tienden a dar electrones y actúan como donores.

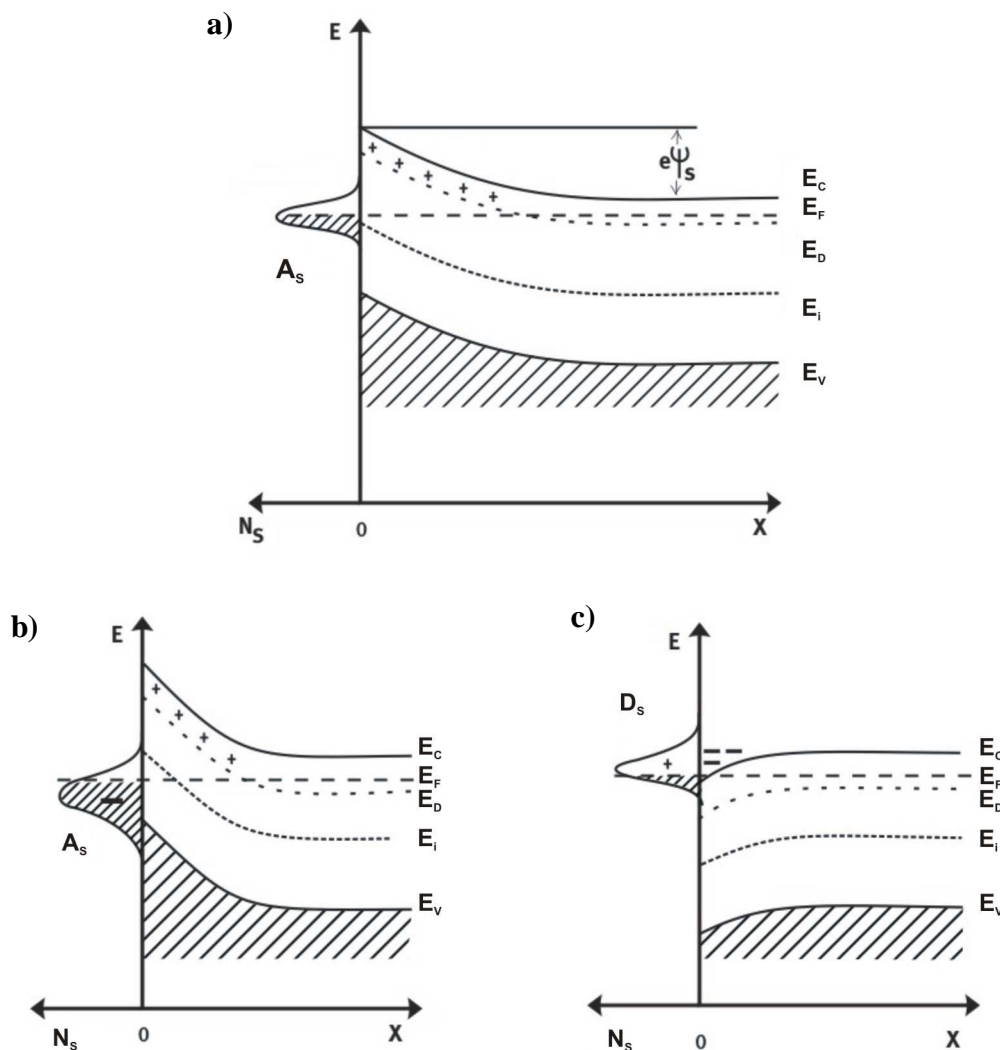
Las terrazas, fases mixtas, bordes de grano, dislocaciones, regiones amorfas, impurezas u otras posibles imperfecciones superficiales dan origen a la formación de bandas de niveles de energía superficiales. La Fig. 2.2a muestra el esquema de bandas de un semiconductor tipo  $n$  en el vacío en presencia de estados superficiales aceptores. En el interior del semiconductor, la posición del nivel de Fermi respecto del mínimo de la banda de conducción  $E_C$  está determinado por el nivel de dopado del material ( $E_D$ ). En la superficie, la condición de electroneutralidad requiere que los potenciales electroquímicos de los electrones  $\mu_e$  en los estados superficiales y el semiconductor sean iguales. Esto es equivalente a que los niveles de Fermi sean iguales. Como por otra parte la energía de los estados superficiales está fija respecto de  $E_C$ , el resultado final es una *curvatura de las bandas* en la superficie (“band bending”) con una transferencia de electrones desde los estados donores del semiconductor que han quedado por encima del nivel de Fermi, hacia los estados superficiales aceptores. Por lo tanto, los estados superficiales quedan cargados negativamente y el semiconductor positivamente. El exceso de carga del semiconductor no reside en la superficie, como sería el caso en un metal, sino que se distribuye en una región dentro del mismo, conocida como *región de carga espacial* [4]. Dentro de esta región la concentración de portadores mayoritarios (electrones en este caso) es menor que en el interior del semiconductor,  $n_b$ . Este tipo particular de región de carga espacial se denomina *capa de vaciamiento* (“depletion layer”). En la capa de vaciamiento, la conductividad  $\sigma(z)$  disminuye respecto a la conductividad en el interior del material  $\sigma_b$ .

La presencia de una alta densidad  $N_S$  de estados superficiales aceptores a menores energías (es decir más próximos a la banda de valencia) puede provocar una curvatura de las bandas tan pronunciada como para que el *nivel de energía intrínseca*  $E_i$  cruce el nivel de Fermi (Fig.2.2b). En este caso, particular el semiconductor de tipo  $n$  ( $E_F > E_i$ ) será tipo  $p$  ( $E_F < E_i$ ) en la región próxima a la superficie. La correspondiente región de carga espacial se denomina *capa de inversión*.

En el caso de estados superficiales donores, un caso de particular interés se presenta cuando están localizados a altas energías (es decir próximos a  $E_C$ ). En estas condiciones el requerimiento de igualdad de potenciales electroquímicos llevará a una curvatura de las bandas hacia abajo, con una ionización parcial de los estados superficiales que llevará a una carga superficial positiva. Esta carga se compensará con una carga negativa en el semiconductor formada por electrones libres. En contraste con la carga espacial positiva que se origina en donores ionizados espacialmente fijos en la estructura del cristal, los electrones se acumulan debajo de la superficie. Esta carga espacial

electrónica se denomina *capa de acumulación* y es, en general, mucho más estrecha que las capas de vaciamiento.

En el óxido de estaño puro, que es un semiconductor tipo *n* debido a la presencia de vacancias de oxígeno que actúan como donantes de electrones, los niveles de energía de donores nativos (0.03-0.04eV y 0.14-0.15eV por debajo del límite inferior de la banda de conducción) se atribuyen generalmente a la mono y doble ionización de las vacancias de oxígeno [5-6].



**Fig. 2.2** Modelos de banda de una superficie semiconductor tipo *n*. Los estados superficiales donores ( $D_s$ ) y aceptores ( $A_s$ ) se indican como bandas de niveles de energía de densidad  $N(E)$ : a) Doble capa: los electrones de la banda de conducción cercanos a la superficie son capturados por los estados superficiales aceptores para alcanzar el equilibrio (capa de vaciamiento). b) Capa de inversión debido a la presencia de un fuerte aceptor. c) Capa de acumulación debido a la presencia de donores localizados a altas energías.



El potencial  $\Psi$  en el semiconductor, en función de la distancia a través de la región de carga espacial, se puede describir adecuadamente por la ecuación de Poisson en una dimensión

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{q \cdot N_i}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (2.2)$$

donde  $q$  es la carga del electrón ( $1.6 \times 10^{-19}$  C),  $N_i$  la densidad de carga neta de iones en la región de carga espacial dada por  $N_i = N_D - N_A$ , donde  $N_D$  y  $N_A$  son las densidades de donores y aceptores, respectivamente, siendo independientes de  $x$  en un semiconductor dopado homogéneamente;  $\varepsilon$  la constante dieléctrica del semiconductor y  $\varepsilon_0$  la permitividad del vacío ( $8.85418 \times 10^{-14}$  F.cm<sup>-1</sup>).

Resolviendo la (2.2) (Apéndice 10.1) y definiendo  $L$  como el espesor de la región de carga espacial necesaria para compensar toda la carga superficial (a distancias mayores a  $L$  el semiconductor no está cargado) y en la superficie  $\Psi = \Psi_S$  para  $L = 0$ , se tiene [7]

$$\Psi_S = -\frac{q \cdot N_i \cdot L^2}{2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (2.3)$$

Considerando un material tipo  $n$  en equilibrio, el número de electrones por unidad de área extraídos de la región de carga espacial de espesor  $L$  será igual al número de electrones por unidad de área capturada en la superficie  $N_S$ , es decir

$$N_i \cdot L = N_S \quad (2.4)$$

reemplazando (2.4) en (2.3) obtenemos

$$\Psi_S = -\frac{q \cdot N_S^2}{2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot N_i} \quad (2.5)$$

o bien,

$$q\Psi_S = -\frac{q^2 \cdot N_S^2}{2 \cdot \varepsilon \cdot \varepsilon_0 \cdot N_i} \quad (2.6)$$

Estas importantes relaciones describen la diferencia de potencial entre la superficie y el volumen (“bulk”) del semiconductor y, la diferencia de energía superficial de electrones entre la superficie y el “bulk”, en función de la densidad de carga  $N_S$  en la superficie.

La densidad de electrones en la superficie  $n_s$ , para un semiconductor tipo  $n$ , suponiendo que la densidad de electrones en el “bulk” es igual a la densidad de donores  $n_b = N_D$ , será

$$n_s = N_D \cdot \exp\left(\frac{-q \cdot \Psi_s}{k \cdot T}\right) \quad (2.7)$$

y reemplazando (2.5) en (2.7)

$$n_s = N_D \cdot \exp\left(-\frac{q^2 \cdot N_s^2}{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_o \cdot k \cdot T \cdot N_i}\right) \quad (2.8)$$

Esto presupone un equilibrio electrónico hasta la superficie del semiconductor. El parámetro  $n_s$  es importante cuando se estima la velocidad a la cual los electrones se mueven hacia la superficie para adsorber un gas o conducir electricidad a través de un contacto intergranular.

La presencia de los estados superficiales, que inducen la capa de vaciamiento, produce modulaciones importantes de la resistencia del semiconductor. Para una película delgada sin resistencia intergranular (es decir no hay barrera de potencial), de ancho  $W$ , espesor  $t$  y longitud  $l$ , la conductancia está dada por

$$G = \sigma \cdot \frac{W \cdot t}{l} \quad (2.9)$$

donde  $\sigma$  es la conductividad expresada en  $\text{S} \cdot \text{cm}^{-1}$  y, para un material tipo  $n$ , está dada por

$$\sigma = N_D \cdot q \cdot \mu_n \quad (2.10)$$

siendo  $\mu_n$  la movilidad de los electrones (en  $\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ). La conductividad superficial  $\sigma_s$  se define como

$$\sigma_s = N_D \cdot t \cdot q \cdot \mu_n \quad (2.11)$$

y se expresa generalmente en “S por cuadrado”, siendo independiente del tamaño del cuadrado, para los tamaños de interés. Consecuentemente, la conductancia superficial  $G_s$  determinada por la densidad de carga en la superficie será

$$G_s = N_s \cdot q \cdot \mu_n \cdot \frac{W}{l} \quad (2.12)$$

y considerando que la película delgada está expuesta a la atmósfera sólo de un lado, la conductividad estará dada por [7]

$$G = \sigma \cdot \frac{W \cdot t}{l} \left(1 - \frac{L}{t}\right) \quad (2.13)$$

y si el espesor de la capa de vaciamiento  $L$  es comparable a  $t$ , la ec. (2.13) será

$$\frac{dG}{G} = -\frac{dL}{(t-L)} \quad (2.14)$$

con lo cual encontramos que el cambio de la conductancia será sensible a la profundidad de la región de vaciamiento de la carga espacial  $L$ .

En el caso de pastillas sinterizadas a partir de polvos compactados, la resistencia depende fuertemente de la adsorción de los gases y de la morfología y, en este caso, los contactos intergranulares dominan la resistencia. La región de carga espacial, que está vacía de portadores de corriente, es más resistiva que el “bulk”; con lo cual los contactos intergranulares proveen la mayor parte de la resistencia. Los portadores deben superar la barrera de potencial  $\Psi$  para cruzar desde un grano a otro, siendo la corriente proporcional a la densidad de electrones  $n_S$  con energía  $q\Psi$ , por lo tanto la conductancia estará dada por

$$G = G_0 \cdot \exp(-q \cdot \Psi_S / k \cdot T) \quad (2.15)$$

siendo  $G_0$  una constante de proporcionalidad. La ec. (2.15) depende sólo de las propiedades físicas y microestructurales del material semiconductor y no tiene en cuenta las interacciones con el medio ambiente. Comparando las (2.13) y (2.15) observamos que la conductancia de polvos comprimidos varía exponencialmente con la altura de la barrera, mientras que, en una película fina, la conductancia varía linealmente con  $L$ , y de la ec. (2.3)  $L$  varía con la raíz cuadrada de  $-q\Psi_S$ . Esto demuestra que en el caso de los polvos la conductancia es mucho más sensible a  $\Psi_S$ . En el caso de películas sinterizadas aparece otra característica a tener en cuenta, la formación de cuellos entre los granos, que se analizará en el Apartado 2.3.

## 2.2 Interacción sólido – gas

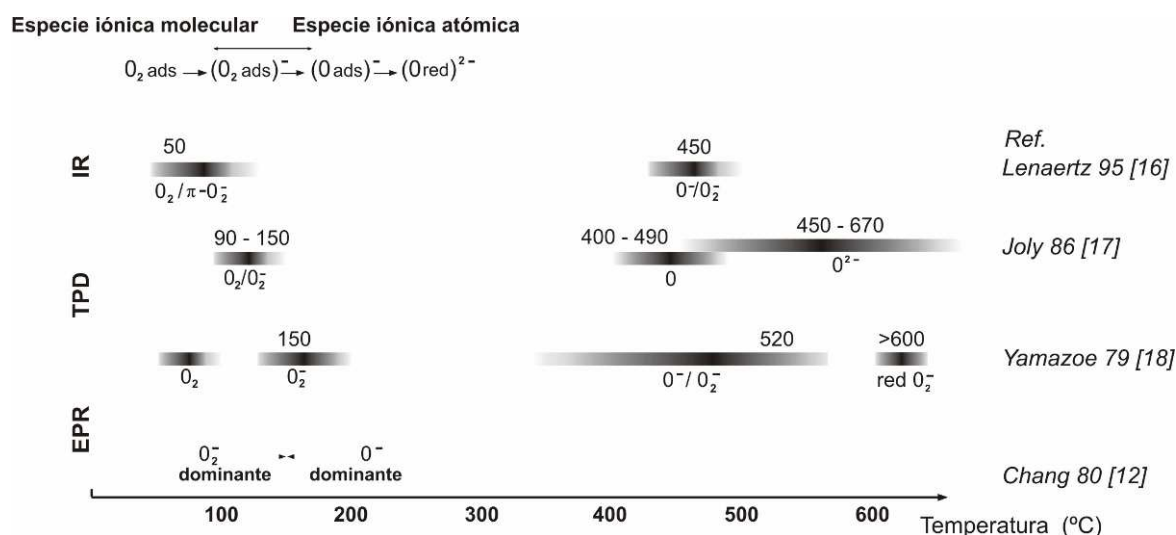
La adsorción de un gas, entendida como una interacción química directa entre las moléculas gaseosas y la superficie del sólido, va acompañada de un intercambio de carga. Desde el punto de vista electrónico, tal intercambio se interpreta como la creación de un nivel dentro de la banda prohibida (“inter band-gap”) cuya probabilidad de ocupación está dada por la función distribución de Fermi-Dirac (ec. 2.1) y, su comportamiento como aceptor o donador, dependerá del tipo de molécula adsorbida. Así, cuando la superficie del semiconductor entra en contacto con moléculas en fase gaseosa que se adsorben en la superficie, los estados existentes sufrirán modificaciones y/o aparecerán nuevos niveles superficiales. Sin embargo, expone D. Kohl [8], en la mayoría de los casos no hay una relación directa entre la presencia de un cierto gas en el ambiente y el tipo de nivel creado debido a que pueden ocurrir algunas reacciones intermedias.

La magnitud del estímulo químico dependerá de la reactividad del analito con el semiconductor y, una medida de ésta, es el calor de adsorción de la molécula. Así, las interacciones débiles del tipo dipolo-dipolo entre adsorbato y adsorbente (típicamente para energías arbitrarias  $\leq 6\text{Kcal.mol}^{-1}$ ) se las denomina fisisorción; diferenciándolas de la quimisorción que se caracteriza por transferencia de carga y formación de nuevos enlaces químicos y que, en consecuencia, corresponde a mayores calores de adsorción ( $\geq 15\text{Kcal.mol}^{-1}$ ). En la fisisorción la energía de enlace es del orden de 0.01-0.1eV, mientras que en la adsorción química las energías de enlace son mayores a 1eV [9].

Una tercera posibilidad de adsorción es la transferencia de carga sin enlaces localizados, cuyo caso se denomina ionosorción. El adsorbato actuará como un estado superficial que inyecta electrones (agente reductor) o acepta electrones (agente oxidante) del semiconductor, manteniéndose en la superficie por atracción electrostática, generando o variando la capa de carga espacial (ec. 2.3). La densidad de electrones en la superficie del semiconductor, que está regulada por la densidad y ocupación de estados superficiales, produce un cambio en la conductividad superficial.

Particularmente la ionosorción de oxígeno, que puede ser adsorbido como  $O_2^-$ ,  $O^-$  y  $O^{2-}$  [10-11], es de especial interés en aplicaciones como sensores de gases. A su vez, dependiendo de la temperatura del sustrato, una especie prevalecerá sobre las otras. Esta clase de comportamiento de un óxido con un analito en particular permite, por ejemplo, sintonizar la sensibilidad con la temperatura de operación del sensor dando origen a una respuesta química selectiva.

A temperatura ambiente, el equilibrio se alcanza lentamente entre la cobertura del  $O_2^-$  y el  $O_2$ , aunque la reacción es exotérmica. Medidas de Resonancia Electrónica Paramagnética (EPR) realizadas por S. C. Chang sobre películas de  $SnO_2$  [12] demuestran que al aumentar la temperatura en el rango de  $100^\circ C$  a  $200^\circ C$  comienza la disociación de  $O_2^-$  a  $O^-$ , y por encima de aproximadamente  $180^\circ C$  predomina la especie  $O^-$ , que de acuerdo con Lundsord [13], Morrison [14] y Lenaerts et al. [15] resulta mucho más reactiva que  $O_2^-$ . La Fig. 2.3 resume datos experimentales de las especies de oxígeno formadas por adsorción en la superficie de  $SnO_2$  obtenidos por distintas técnicas [12, 16-18].

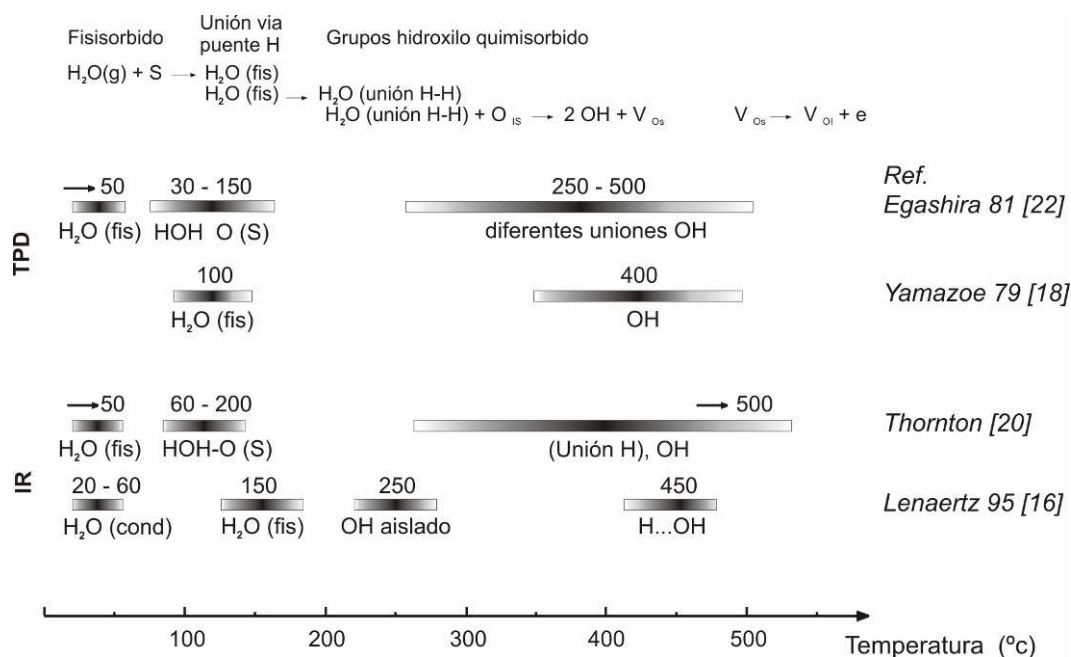


**Fig. 2.3** Datos experimentales de especies de oxígeno adsorbidas en la superficie de  $SnO_2$  obtenidos por análisis infrarrojo (IR), desorción por temperatura programada (TPD) y resonancia electrónica paramagnética (EPR).

Otra especie química importante en el comportamiento de sensores de gases es el agua en estado gaseoso,  $H_2O$  (g). Cuando el semiconductor se expone a vapor de agua, tal como ocurre en condiciones reales de operación de un sensor de gas, el incremento de la conductancia se puede describir como un proceso de disociación seguida de reducción [10]. Yamazoe et al. [18] utilizando espectroscopía de desorción térmica (TDS), determinaron que la desorción de agua existe principalmente en dos rangos de temperatura, alrededor de los  $100^\circ C$  y entre  $400-500^\circ C$ . Estudios realizados con IR por Thornton et al. [20] mostraron que a bajas temperaturas la desorción se debe a agua adsorbida molecularmente mientras que, a altas temperaturas, el proceso responde a grupos de  $OH^-$  que se recombinan para formar agua. Căldăraru et al. [21] estudiaron la interacción del agua

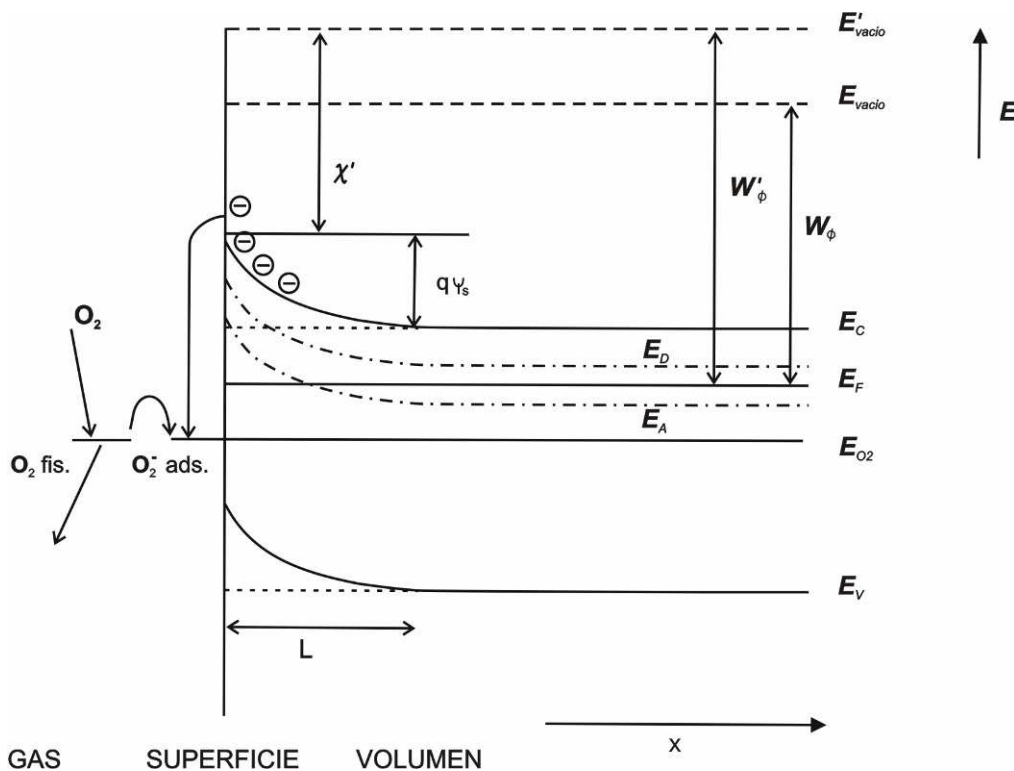
adsorbida con el oxígeno adsorbido y cómo depende la distribución superficial de los grupos hidroxilos y las especies oxígeno de la historia de las muestras. La Fig. 2.4 contiene datos experimentales de especies formadas por adsorción de agua en la superficie de SnO<sub>2</sub>.

Como consecuencia del oxígeno adsorbido los electrones de la banda de conducción tienden a ocupar los niveles de los estados superficiales aceptores. La Fig. 2.5 representa el diagrama de bandas afectado por la quimisorción de oxígeno y la correspondiente transferencia de carga en la superficie del semiconductor. Con líneas rectas se indican las bandas de conducción (E<sub>C</sub>) y de valencia (E<sub>V</sub>) antes de la transferencia de carga, mientras que la curvatura de bandas son consecuencia de la quimisorción, cuya energía es típicamente de ≈ 1eV ( qΨ<sub>S</sub> ). En equilibrio esta barrera superficial refleja la diferencia entre los potenciales electroquímicos de los electrones, en el sólido y de los pares redox O<sub>2</sub> / O<sub>2</sub><sup>-</sup> ó O<sub>2</sub> / O<sup>-</sup>. Con el aumento de la densidad superficial (N<sub>S</sub>) de oxígenos ionosorbidos la curvatura de bandas de la capa de vaciamiento aumenta, elevándose la diferencia de potencial (ec. 2.5).



**Fig. 2.4** Datos experimentales de especies formadas por adsorción de agua en la superficie de SnO<sub>2</sub> obtenidos mediante análisis infrarrojo (IR) y desorción por temperatura programada (TPD). S representa los sitios superficiales

En aire, la atmósfera más común en que operan los sensores de gases, el oxígeno adsorbido cargado negativamente es el que domina la carga superficial y, por ende, la resistencia del semiconductor. Así, como se muestra a continuación, para un semiconductor tipo  $n$ , la adsorción de oxígeno aumenta la resistencia del semiconductor. Contrariamente, la exposición a un gas reductor, por ejemplo CO, involucra reacciones con las especies oxígeno adsorbidas y los productos de la reacción se desorben cediendo uno o varios electrones a la banda de conducción, disminuyendo así la resistencia del semiconductor.



**Fig. 2.5**

Representación esquemática de la quimisorción de oxígeno en la superficie de un semiconductor.  $\Phi$  y  $\Phi'$  indican la función trabajo<sup>§</sup> antes y después de la quimisorción, respectivamente. Con  $\chi$  y  $\chi'$  representamos la afinidad electrónica\* y  $-q\Psi_s$  la curvatura de banda. El  $O_2$  quimisorbido (aceptor) crea un estado superficial con carga parcial  $O_2^-$ . La posición del nivel de Fermi  $E_F$  en el "bulk" está determinada por los donores ( $E_D$ ) y aceptores ( $E_A$ ) del bulk, que resultan de defectos intrínsecos (por ej. vacancias de oxígeno) formados durante el pretratamiento a altas temperaturas y/o de dopajes intencionales [23].

<sup>§</sup> La función trabajo  $W_\Phi$  es la diferencia de energía entre el nivel de Fermi y el nivel de vacío (estado de reposo fuera de la superficie).

\* La afinidad electrónica  $X$  es la diferencia de energía entre el nivel de vacío y el borde de la banda de conducción en la superficie. Si no hay campo eléctrico dentro del semiconductor (banda plana)  $\Phi$  y  $X$  están relacionadas por  $\Phi \equiv X + E_C + E_F$

Si la cobertura de especies ionosorbidas en la superficie del semiconductor es  $\theta$ , la altura de la barrera estará dada por el cuadrado de la carga superficial ( $N_S \cdot \theta$ )<sup>2</sup> a través de la ec. (2.5). En general la cobertura  $\theta$  estará determinada por la presión del gas  $p$  y existirán cargas adicionales como consecuencia de estados ocupados resultantes de trampas en la superficie. Por lo tanto, la barrera estará dada por

$$\Psi_s = -\frac{q^2 \cdot (Q_0 + N_S \theta_s(p))^2}{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot N_i} \quad (2.16)$$

La adsorción de oxígeno, en ausencia de gases reductores, se puede representar de manera simplificada como



donde  $k_i$  representan las constantes de reacción. Según el modelo de fisorción de oxígeno de Lennard-Jones [14] y, considerando que la fisorción del oxígeno  $O_2$  cumple la ley de Henry (la concentración de  $O_2$  adsorbido es constante y proporcional a la presión de oxígeno en la atmósfera) de (2.17), (2.18) y (2.19), se obtiene que la superficie de un semiconductor de tipo  $n$  se encuentra saturada de oxígeno a cualquier presión próxima a la atmosférica y, en consecuencia, la carga superficial  $N_S$  es independiente de la presión parcial de oxígeno [8].

En presencia de un gas reductor (como por ej. CO) el oxígeno que se está adsorbiendo a una velocidad particular, se remueve a la misma velocidad por reacción con el agente reductor. La carga superficial total será la suma de las contribuciones debidas a los estados superficiales previos a la adsorción y a las especies oxígeno adsorbidas (ec. 2.17-2.19). La reacción del gas a ser detectado puede ser representada esquemáticamente por

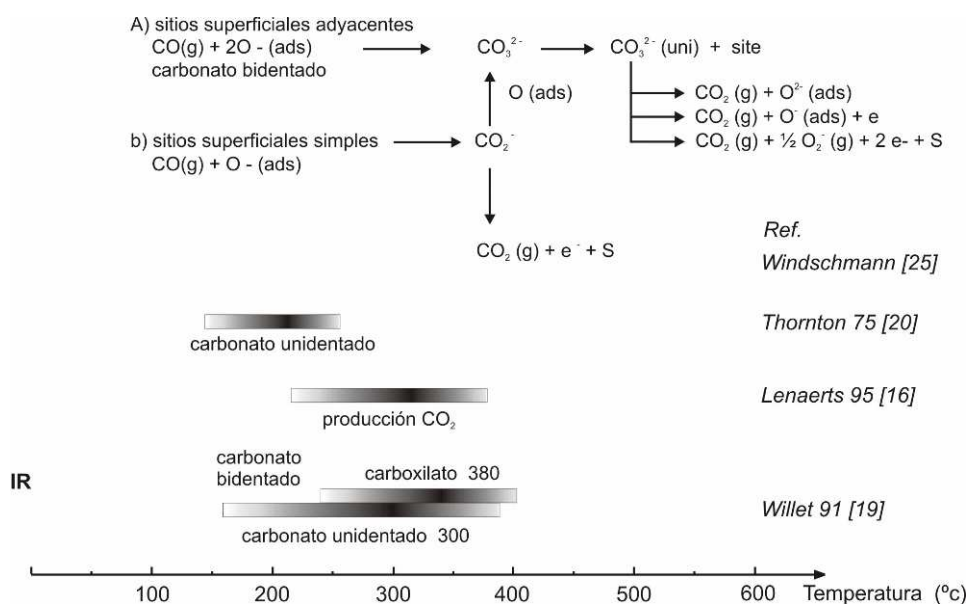


donde  $R$  representa el gas reductor (en el Capítulo 6 se tratarán en detalle). Aplicando la ley de acción de masas se obtiene



$$N_s = \frac{k_1 \cdot n_s \cdot [O_2]}{k_{-1} + k_2 \cdot n_s} \left( \frac{1 + 2 \cdot k_2 \cdot n_s}{k_3 \cdot [R]} \right) \tag{2.21}$$

Cuando la concentración del gas reductor  $[R]$  varía, lo hacen también  $N_s$  y  $n_s$ . Como a su vez  $n_s$  depende exponencialmente de  $N_s$  (ec. 2.7), se puede considerar que la densidad de carga superficial  $N_s$  es constante para variaciones moderadas de  $[R]$  y  $n_s$ . Con lo cual se puede resolver la ec. (2.21) de forma cuadrática para determinar  $n_s$  en función de  $[R]$  y así la resistencia en función de la concentración del gas reductor. Debido a que la resolución de estas ecuaciones es engorrosa, aún partiendo de presupuestos y aproximaciones, en general se las resuelve empíricamente. En la Tabla 2.1 se listan algunas de las ecuaciones reportadas por diferentes autores, obtenidas por diferentes procedimientos mientras que, en la Fig. 2.6, se resume la formación de especies de carbono por adsorción de CO sobre la superficie de SnO<sub>2</sub> preconditionada por O<sub>2</sub>.



**Fig. 2.6** | Formación de especies de carbono por adsorción de CO sobre la superficie de SnO<sub>2</sub>

### 2.3 Microestructuras y modelos de conducción

Debido a que es de interés para esta tesis la conducción en polvos, la estructura de contactos entre las partículas del SnO<sub>2</sub> es especialmente importante. Un cuerpo poroso lo consideramos formado por caminos óhmicos de baja resistencia a través del “bulk” de las partículas, alternado con resistencias más altas como resultado de los puntos de contacto.

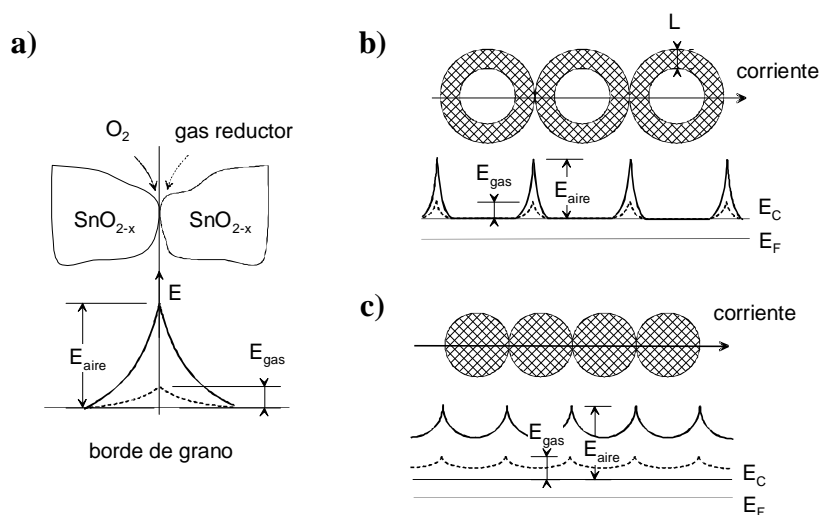
Ihokura et al. [35] desarrollaron un modelo de conducción de barrera de potencial en borde de grano, donde los electrones de conducción se mueven atravesando una barrera de potencial en cada unión de grano (Fig. 2.7a) y, donde el cambio de la altura de la barrera que modula la resistencia eléctrica del elemento, refleja la composición de la atmósfera.

**Tabla 2.1** Resumen de algunas ecuaciones empíricas y analíticas que describen las curvas de calibración de sensores de SnO<sub>2</sub> expuestos a gases reductores.

Fórmula	Procedimiento	Comentarios	Ref.
$G = A_1 \cdot c^\beta$	empírico	base de datos completa y desviación a altas concentraciones	[24]
$G = G_0 + A_1 \cdot p_{CO}^{1/2}$	ec. de velocidad y física de semiconductor	reacción de CO y O <sub>2</sub> quimisorbido	[25]
$R = R_0 p_{O_2}^\beta (1 + k_{CO} [H_2O][CO])^{-\beta}$	empírico	para CO, CH <sub>4</sub> , CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> , T constante y modulada	[26]
$\frac{R}{R_0} = p_{O_2}^\beta \{1 + S_j K_j \sum (A_i p_i)^{N_{ij}}\}^{-\beta}$ $\beta = kT / E_0$	ec. de velocidad y física de semiconductor	oxígeno fisisorbido; E <sub>0</sub> describe una sup. desordenada, depende de la preparación	[27]
$\sigma \approx (p_R p_{H_2O})^{1/3}$	ec. de velocidad y física de semiconductor	óxidos metálicos tipo n; especies O <sup>-</sup>	[28]
$G \approx p_{O_2}^{-m/2.18} (A_0 + A_1 p_R^m)^{0.92}$	ec. de velocidad y física de semiconductor	especies (O <sub>m</sub> <sup>-</sup> ) especificado para m=0.5,1,2	[29]
$R = p_R^\beta, \beta = -0.5(1 + 1/(1 - 2aR/b))$	ec. de velocidad y física de semiconductor	especies O <sup>-</sup> , exponente depende de la resistencia	[1]
$G/G_0 = \sum (p_i / p_{i,0})^{\beta_i}$	empírico	en mezcla de gases, normalizada a una referencia	[30]
$(G^2 - G_0^2)/G_0 \approx p_{CO}$	empírico	procedimiento para interferencia reducida de humedad	[31]
$G/G_0 = (p_{CO}/p_{0,CO})^{\beta_{CO}} (p_{H_2O}/p_{0,H_2O})^{\beta_{H_2O}}$	ec. de velocidad y física de semiconductor	interacción vapor de agua	[32]
$G = p_R^{2m/(s+1)}$	ec. de velocidad y física de semiconductor	interacción especies (O <sub>m</sub> <sup>-</sup> ), m y s=1,2; efecto de la movilidad para granos completamente vacíos	[33]
$G = A_0 (A_1 p_R)^\beta$	empírico	propiedades en períodos largos para calibración con gas de referencia	[34]

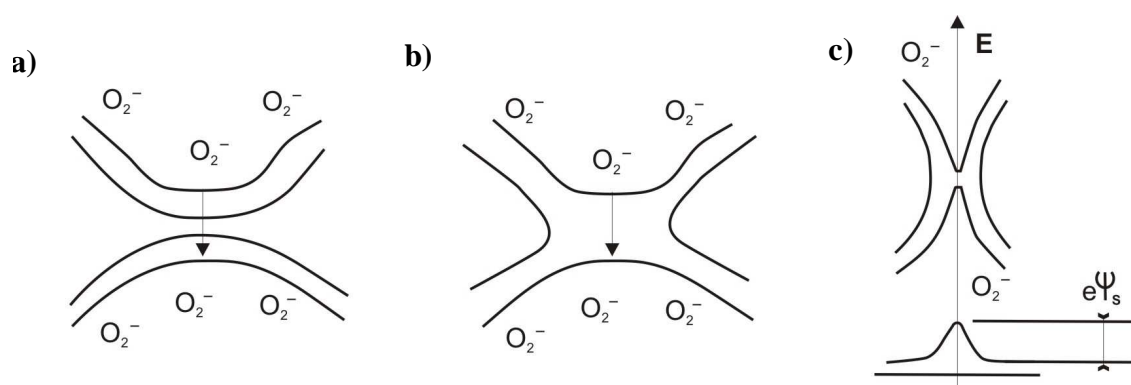
Plantea dos casos, vinculando tamaño de partícula ( $d$ ) y espesor de la capa de carga espacial ( $L$ ).

1. Cuando  $d \gg 2L$ , la barrera de potencial en los contactos es un factor dominante en el valor de resistencia del sensor. Para una gran densidad de iones negativos de oxígenos adsorbidos, la barrera de potencial será alta y lo mismo la resistencia. Contrariamente, si la densidad se reduce debido a la presencia de un gas reductor, la barrera de potencial cae al igual que la resistencia (Fig. 2.7b). Por lo tanto, en este modelo se propone que la barrera en aire es alta debido a la adsorción de oxígeno, mientras que disminuye cuando se lo expone a un gas reductor. La resistencia y, por ende la sensibilidad al gas, en este caso, no son en principio dependientes del tamaño de partícula.
2. En cambio, si el tamaño de la partícula es menor a dos veces el espesor de la capa de carga espacial ( $d < 2L$ ), cada partícula actúa como un canal en un transistor de efecto de campo (FET) y la carga superficial negativa, debida a los iones oxígeno adsorbidos, tiene un efecto similar a la tensión de compuerta del FET. En la Fig. 2.7c se ilustra este modelo, donde se ve que el potencial de borde de grano nunca cae al nivel  $E_C$ , con lo cual el valor de resistencia es muy alto. En presencia de una atmósfera reductora, donde la densidad de oxígeno adsorbido disminuye, el potencial de barrera se reduce, sin caer al nivel  $E_C$  y, la resistencia baja.



**Fig. 2.7** Representación esquemática del modelo de barrera de potencial propuesto para el mecanismo de conducción del  $\text{SnO}_2$  policristalino. a) Barrera de potencial en borde de grano. b) Potencial y dirección de corriente en granos con  $d \gg 2L$ . c) Potencial y dirección de corriente en granos con  $d < 2L$ . [35].

Por otra parte, J. McAleer et al [36] proponen un modelo que se aplica principalmente al caso de óxidos de estaño sinterizados y porosos, en el cual la conductancia está controlada por granos interconectados por cuellos. Para el caso de cuellos abiertos con zonas de vaciamiento que se extienden a ambos lados del cuello (Fig. 2.8a), la conductividad está determinada por la energía de activación de los estados donores del sólido  $N_D$  (régimen limitado por trampas del sólido) y el ancho del canal estará afectado por la composición de la atmósfera. En este caso los electrones se moverán de un grano a otro a través del canal formado dentro de cada cuello.



**Fig. 2.8** | Representación del modelo de conducción limitadas a uniones intergranulares. a) cuellos abiertos entre granos. b) cuellos cerrados. c) barrera Schottky [36].

Si el cuello está cerrado (Fig. 2.8b), las zonas de vaciamiento de las dos superficies se solapan y el camino a través del centro tiene una alta resistencia óhmica. En este caso la conductividad está determinada por la energía de activación de los estados superficiales (régimen limitado por trampas superficiales) y depende de las especies de oxígeno quemisorbidas. Un tercer modelo planteado corresponde a la conducción por barrera de potencial, que concuerda con el propuesto por Ihokura [35] (Fig. 2.8c).

N. Yamazoe et al.[37] y C. Xu et al. [38-39] estudiaron el efecto del tamaño de grano en la sensibilidad a gases, donde el control de resistencia está fuertemente relacionado con la microestructura de los elementos policristalinos y caracterizado, nuevamente, por el tamaño de partícula ( $d$ ) y el ancho de la capa de carga espacial ( $L$ ). Ambos autores proponen un modelo simplificado compuesto por una cadena uniforme de cristalitas conectadas en su

mayoría por *cuellos* y por un número menor de *contactos intergranulares*. Este modelo es una combinación de los dos anteriormente mencionados:

i) En el caso de *contactos por borde de grano* los electrones de conducción se mueven a través de la barrera de potencial de cada borde de grano (Fig. 2.9a) y, la altura que queda determinada por el cuadrado de la carga superficial (ec. 2.5), cambia en función de la composición de la atmósfera. Dependiendo de los tamaños de grano, de las formas de las partículas que conforman la película porosa y del número de coordinación (número de partículas vecinas en contacto con una partícula en particular), la conductancia está dada por una distribución de barreras de diferentes alturas [40-42]. Sin embargo, se ha encontrado que para una distribución uniforme de barreras la energía de activación de la conductancia es constante en un rango de temperatura entre 350-900K. Dependiendo del tamaño de grano y de la cobertura de las especies cargadas negativamente, partículas individuales pueden estar completamente vacías de electrones. Así, para granos muy pequeños las trampas de borde de grano pueden inducir a granos completamente vacíos, con lo cual la condición de contorno aplicada para la resolución de la ec. de Poisson (Apéndice 10.1) no es válida. Para el caso límite de tamaño de grano muy pequeño, la condición de contorno estaría dada por la condición de banda plana, por lo tanto la conductancia está determinada por la diferencia entre la banda de conducción y el nivel de Fermi

$$G = G_0 \cdot \exp\left[-\frac{(E_c - E_F)_{bulk}}{k \cdot T}\right] \quad (2.22)$$

La condición de banda plana ocurre cuando el tamaño de la partícula es menor a  $2L$ , donde  $L$ , como se ha dicho, es la longitud de la capa espacial. La condición  $2L_D$  encontrada usualmente en la literatura [23] no es realmente correcta. Tal confusión surge de la relación longitud Debye<sup>†</sup> y ancho de la región de carga espacial (Apéndice 10.1) dada por

$$L = L_D \sqrt{\frac{2 \cdot q \cdot \Psi_s}{k \cdot T}} \quad (2.23)$$

expresión que presupone el origen de la confusión.

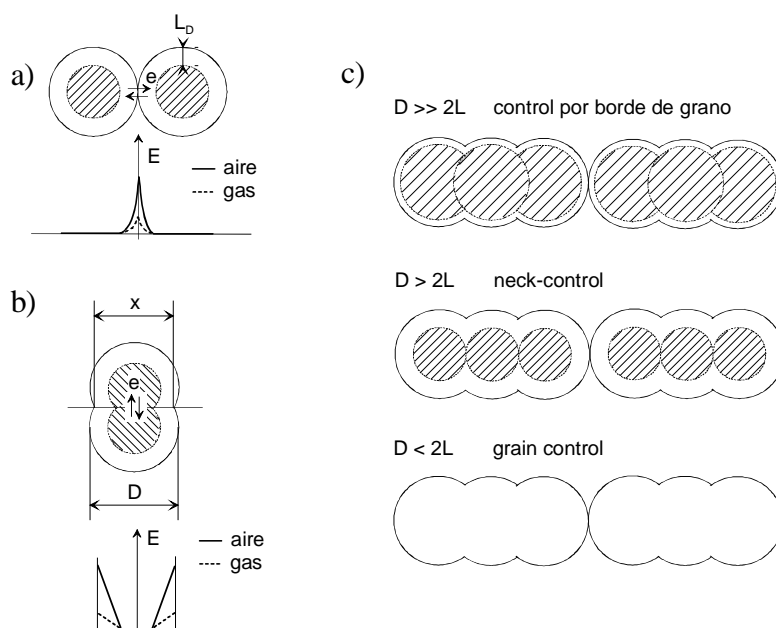
---

<sup>†</sup> La longitud de Debye se define como  $L_D = \sqrt{\frac{\epsilon \cdot k \cdot T}{q^2 \cdot N_D}}$

ii) Para el caso de *contactos por cuello* los estados superficiales correspondiente a las especies adsorbidas causan una zona de empobrecimiento, extendiéndose a cierta profundidad. La conductancia está determinada por la energía de activación  $E_D$  de los electrones de los estados donores en el “bulk” (régimen limitado por trampas del “bulk”) y el gas atmosférico afecta el ancho del canal. Para este tipo de contacto se aplican los mismos modelos de control de cuello abierto y cerrado planteados. Los electrones de conducción se mueven a través del canal formado en cada cuello (Fig. 2.9b).

De lo dicho, los diferentes modelos de conducción propuestos de óxidos semiconductores metálicos policristalinos, según los tamaños de partículas y formas de contacto, en presencia de oxígeno y de un gas reductor, se los puede resumir de la siguiente manera:

1. *Control por borde de grano*: cuando  $d \gg 2L$  los contactos entre granos dominan el mecanismo de conducción y la sensibilidad es prácticamente independiente del tamaño de grano. La conductancia estará controlada por la barrera Schottky y el gas reductor provocará cambios en dichas barreras electrónicas de los contactos intergranulares.



**Fig. 2.9**

Representación de los efectos de la quimisorción de oxígeno (línea punteada) y de un gas reductor (línea quebrada) en el modelo de conducción por control de resistencia en función del tamaño de grano y tipo de contacto. a) Control por borde de grano ( $d \gg 2L$ ). b) Control por cuello ( $d = 2L$ ). c) Control por grano ( $d < 2L$ ). La región rayada muestra la región interna (baja resistencia), mientras la zona no rayada indica la región de carga espacial (alta resistencia) [37-39].

2. *Control por cuello*: cuando  $d$  decrece y se hace comparable a  $2L$  los cuellos gobiernan el transporte a través del canal entre la carga espacial en cada cuello. El ancho del canal está modulado por el ancho de la carga espacial, el cual se estrecha en presencia de aire debido a la adsorción de oxígeno y se ensancha con un gas reductor el cual consume el oxígeno adsorbido. En este modelo la sensibilidad es dependiente del tamaño de grano y la resistencia eléctrica en los cuellos domina la resistencia del elemento.
3. *Control por granos*: cuando  $d < 2L$  la resistencia eléctrica de los granos domina la resistencia total de la cadena, con lo cual la sensibilidad al gas está controlada por los granos en sí mismo. La Fig. 2. 9c resume las tres posibilidades.

#### 2.4 *Influencia de aditivos*

Desde los primeros trabajos de Shaver [43] en 1967, se ha confirmado que los metales nobles en los sensores semiconductores de gas son, en general, los que modifican y controlan las propiedades superficiales del óxido, acelerando la adsorción de un gas. Los efectos más importantes del catalizador, que dependen de su naturaleza, de la cantidad adicionada y de su forma de preparación, consisten en incrementar la sensibilidad y la velocidad de respuesta, como así también disminuir la temperatura óptima de operación a la máxima sensibilidad [44-49].

Una gran cantidad de metales y óxidos se han estudiado como aditivos para la detección de diferentes gases. La Tabla 2.2 resume algunos de los reportados en la literatura para el óxido de estaño y los gases para los cuales presentan buena selectividad.

Para explicar los resultados observados de la influencia de aditivos en el óxido de estaño se han propuesto dos mecanismos de interacción metal - semiconductor [1, 37, 47], esquematizados en la Fig. 2.10:

- i) *Sensibilidad química*: el metal, localizado en la superficie del semiconductor formando pequeños “clusters”, presenta una doble acción: a) exhiben un coeficiente de captación mayor a los gases que el semiconductor puro; b) todas las moléculas del gas son disociadas sobre el “cluster” y los productos de las disociaciones son esparcidas (efecto “spill-over”) sobre el

semiconductor. En otras palabras, se tiene una adsorción sobre el catalizador seguido de una difusión desde el catalizador al semiconductor.

Los “clusters” metálicos actúan como centros de adsorción específicos, ya sea para la disociación de las moléculas de oxígeno como para la adsorción de las moléculas a detectar; en este caso, las energías de activación son más bajas que la de la adsorción directa sobre el semiconductor. Asimismo, un único centro puede disociar muchas moléculas ya que al recobrar su estado inicial está preparado para recibir nuevas moléculas. Es evidente que, por medio del mecanismo de migración, se obtienen selectividad y disminución de la temperatura de operación. Se puede considerar, por ej., el caso de H<sub>2</sub> donde se activa por el metal y los fragmentos activados (H<sup>+</sup>) migran a la superficie del semiconductor para reaccionar con el oxígeno adsorbido (Fig. 2.10a).

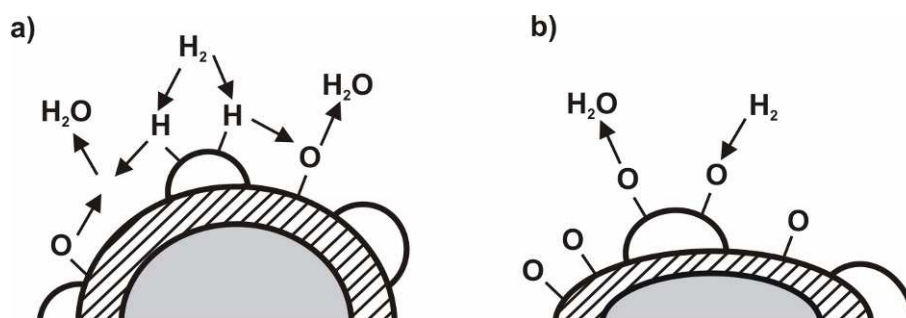
**Tabla 2.2** | Resumen de algunos catalizadores reportados para SnO<sub>2</sub> y los gases detectados con buena sensibilidad.

Aditivos	Gases
CaO	Nariz electrónica [50]
CeO <sub>2</sub>	CO, CH <sub>4</sub> [51]
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO <sub>2</sub> [52]
Pd	CO, CH <sub>4</sub> [53-54]
Pt	CO [55-56]
ThO <sub>2</sub>	CO, trimetilamina [57]
Metales del grupo III (Ga, Al, In,...)	NO <sub>x</sub> [58]
Bi <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CO [59]
Os	CH <sub>4</sub> [60]
Cd	EtOH, H <sub>2</sub> [61]
Rh	Acetaldehído [62]
Au	CO [63]
Ag	H <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S, propano [64-65]
RuO <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> [66]



**ii) Sensibilidad electrónica:** en este caso no hay transferencia de masa entre las partículas y el semiconductor. Hay en cambio, una interacción electrónica entre ambos a través de la carga espacial creada en el semiconductor por la presencia de los “clusters” superficiales. Los aditivos actúan como receptores mientras el semiconductor actúa como transductor de los cambios que tienen lugar en la superficie bajo la adsorción del gas. Este tipo de sensibilidad se observó en SnO<sub>2</sub> impregnado con Ag, Pd (los cuales forman óxidos metálicos estables cuando se los exponen al aire). La interacción electrónica generalmente aparece entre los óxidos metálicos y el SnO<sub>2</sub> y desaparecen cuando los óxidos se convierten en metales (Ag y Pd). Así, el estado de oxidación de las partículas cambia en contacto con el gas, induciendo el correspondiente cambio en el estado electrónico del semiconductor (Fig. 2.10b).

Los dos mecanismos mencionados son los más aceptados en la literatura, sin embargo, otros autores han propuesto mecanismos diferentes para explicar sus resultados. Por ej. bajo ciertas condiciones de tamaño y distribución de los “clusters” metálicos, ocurre un efecto de tuneo entre islas discretas. Papadopoulus et al. [67] propusieron que el transporte de portadores por emisión termoiónica es dominante; mientras Vlachos et al [68] consideraron que el efecto de la región de vaciamiento, creada por la presencia de aditivos en la superficie del semiconductor, es más relevante que la disminución del tamaño de grano efectivo. También se ha explicado la mejora de la respuesta a un gas, con el agregado de un metal noble, por la interacción de las moléculas del gas con los estados electrónicos introducidos por el aditivo cerca de la banda de valencia [69].



**Fig. 2.10** | Modelo de mecanismo de interacción entre un metal y óxido de estaño.  
a) Sensibilidad química (efecto “spill-over”). b) Sensibilidad electrónica.

Probablemente, todos los mecanismos mencionados estén presentes al mismo tiempo y dependiendo de la naturaleza del material catalítico, de su distribución y cantidad [69-70] dominará uno sobre el otro. Asimismo, de los resultados de la literatura analizados se ha observado que la

máxima sensibilidad a un gas con un aditivo dado dependerá del método de impregnación o agregado utilizado [71] y de la estructura cristalina del catalizador [72]. Por otra parte, la temperatura de operación del sensor puede también determinar la función del aditivo, por ej. dependiendo del tipo de gas, el efecto derrame o “spill-over” puede ocurrir sólo a ciertas temperaturas.

El caso del Pt [73-74] y del Pd [75] son especialmente importantes y los más empleados como aditivos en óxidos de estaño. El Pt puede estar cubierto por una capa de oxígeno y dependiendo del tamaño del “cluster” metálico depositado se lo puede considerar completamente en su forma oxidada y no en forma metálica [76]. Por otra parte, el estado químico final del Pd, que se supone siempre que está en su forma oxidada, dependerá de los gases presentes y de la forma de introducción en el semiconductor.

## **2.5 Síntesis de polvos de SnO<sub>2</sub> nanométrico**

La fabricación de sensores de gas de película gruesa generalmente incluye dos etapas. La primera es la preparación de polvos del material seleccionado, compuesto en principio por partículas tan pequeñas como sea posible y con una conveniente distribución de tamaño. La segunda es la fabricación de pastas utilizando este material y su posterior impresión (deposición) sobre un sustrato adecuado.

La síntesis de óxido de estaño en polvo tiene una gran influencia en las propiedades finales del material semiconductor y, por ende, la selección de una adecuada ruta de procesamiento determina gran parte del comportamiento de un sensor de gas. En este aspecto, la síntesis de compuestos a través de métodos químicos por vía húmeda se ha convertido en un paso invaluable para lograr mejoras en las propiedades de los materiales sensibles a ser utilizados en los sensores. Típicamente estos procesos parten de una solución líquida de los cationes de interés. Para la obtención de los polvos precursores de SnO<sub>2</sub>, se pueden seguir diferentes métodos tales como co-precipitación, pulverización seca, hidrotérmico, sol-gel y gel-combustión, entre los más estudiados.

A continuación se hará una breve descripción de algunas técnicas utilizadas para la preparación de polvos de óxido de estaño, con sus ventajas e inconvenientes según el uso que se le desee dar. Las técnicas de obtención de SnO<sub>2</sub> policristalino por deposición de películas (“sputtering” [77-78],

CVD “Chemical Vapor Deposition” y “spray pyrolysis” [79-81], RGTO “Rheotaxial Growth and Thermal Oxidation” [82], láser pulsado [83], entre otras), no serán tratados aquí.

### ***Co-precipitación***

Este método tradicional y sencillo consiste en precipitar un producto sólido a partir de una solución homogénea de sales solubles de los cationes de interés, por el agregado de un agente químico precipitante. El agregado de una base fuerte a la disolución (cambio del pH), un cambio de la temperatura, o por exceso del producto de solubilidad de la especie deseada, son algunos de los cambios de las condiciones de la mezcla que inducen a la precipitación. Se habla de una co-precipitación porque en general se da la precipitación de una mezcla de compuestos. Los inconvenientes que tiene este método es la segregación que puede ocurrir durante la precipitación y el no control de la estequiometría.

La obtención de polvos de SnO<sub>2</sub> mediante co-precipitación se basa en una solución acuosa de SnCl<sub>4</sub> que con el agregado de amoníaco precipita Sn(OH)<sub>4</sub>. A continuación, el precipitado se seca y se somete a una calcinación a temperaturas mayores a 400°C [84-87]. En cuanto al agregado de aditivos al SnO<sub>2</sub> se han investigado diferentes procesos: co-precipitación de SnO<sub>2</sub> y compuestos metálicos de interés en la solución o bien agregados de cloruros metálicos de interés a la solución y posterior co-precipitación [88-89]. Es importante señalar que, en este caso, no se puede evitar la contaminación de los iones cloruros que pueden afectar las propiedades del material.

### ***“Spray” seco***

Este método consiste en pulverizar una solución o emulsión precursora, de las sales de los metales correspondientes con la concentración adecuada, mediante la inyección de un flujo de gas a una determinada presión y caudal constante. Se genera así un finísimo aerosol (“spray”) que es transportado por el mismo gas hasta una zona de altas temperaturas, en la que se elimina el agua de la disolución y se produce la descomposición. Las partículas generadas pueden ser depositadas para obtener películas o bien recolectadas a la salida del sistema mediante electroforesis. Un conjunto de parámetros de síntesis tales como el perfil de temperatura del gas, el flujo del gas transportador, la concentración de la solución precursora y el tamaño de las gotitas iniciales determina la velocidad de secado y por lo tanto la posibilidad de una segregación parcial y una distribución final de tamaño de polvo.

### ***Sol-gel***

El proceso de sol-gel, similar al de co-precipitación, ha sido ampliamente estudiado pues permite la síntesis de polvos muy finos y con bajo grado de aglomeración. Se parte de una solución que se transforma en un gel semi-sólido para luego por descomposición llegar al polvo precursor. A veces, los geles se obtienen con el agregado de agentes complejos a la solución para evitar precipitados durante la fase de concentración y en la transición de solución a gel. La generación de polvos por esta ruta incluye dos etapas: la formación del gel húmedo y el secado del mismo.

La síntesis de SnO<sub>2</sub> mediante esta ruta, que es el más reportado en la literatura, parte de una solución acuosa de sales de Sn<sup>4+</sup> (por ej. SnCl<sub>4</sub>), la cual con el agregado de hidróxido de amonio precipita y forma un gel. Para permitir la formación de dicho gel, se ha observado que es necesario eliminar los iones NH<sub>4</sub><sup>+</sup> y Cl<sup>-</sup>, para lo cual se enjuaga en agua destilada por un período largo, de hasta aproximadamente 30 días en algunos casos y luego se lo calcina [90-95].

### ***Hidrotérmico***

El método hidrotérmico consiste en una solución acuosa de estaño metálico disuelto en ácido nítrico, calefaccionada a temperaturas superiores a 100°C, durante varias horas, no menos de 24h. El polvo obtenido debe ser lavado hasta que no se detecten iones NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y luego calcinado a temperatura de 150°C durante un período de 24h [96-97]. Este método es sencillo y no involucra iones cloruro.

### ***Gel-combustión***

La síntesis de materiales avanzados mediante reacciones de combustión en estado sólido comienza a despertar interés en los años 60, cuando se encuentra que numerosas reacciones exotérmicas no catalíticas sólido-sólido o sólido-gas liberan suficiente calor como para que, una vez iniciadas, puedan autopropagarse. A partir del trabajo de A.G. Merzhanov [98] se desarrolló un nuevo método de producción de materiales SHS (“Self-propagating High-temperature Síntesis). La principal característica de este método es la utilización del calor desprendido en las rápidas reacciones exotérmicas, en lugar de utilizar largos períodos de calentamiento en hornos de alta temperatura. Este método se ha utilizado para la obtención de carburos, boruros, siliciuros, nitruros, compuestos intermetálicos, óxidos superconductores, etc. Si la reacción es entre dos elementos, uno actúa como oxidante y el otro como reductor [99]. El método SHS tiene el inconveniente que se necesita partir de productos muy finamente divididos para que la reacción evolucione bien.

Más recientemente, se ha desarrollado una modificación del proceso de combustión anterior llegando a lo que se conoce actualmente como síntesis por gel-combustión. Este nuevo método de preparación de partículas finas mediante combustión utiliza la energía desprendida en la descomposición de una mezcla redox de una sal del metal deseado (por ej. nitratos, que son fuertes oxidantes) y un compuesto orgánico, que actúa como reductor o “fuel”. La mezcla de los gases desprendidos de la descomposición arde cuando alcanza una determinada temperatura, lo cual produce un aumento de la temperatura del sistema. Comienzan a desprenderse humos y a aumentar el volumen de la mezcla debido a la gran cantidad de gases formados. La reacción genera de forma rápida partículas nanométricas de óxidos metálicos, que mediante tratamientos térmicos posteriores da lugar a las partículas de los compuestos deseados. La reacción de combustión es autopropagable, autocatalítica y altamente exotérmica, pero no explosiva.

La naturaleza de la combustión influye en algunas de las propiedades de los polvos obtenidos, tales como tamaño y aglomeración de partículas, área superficial, porosidad, entre otras. El desprendimiento de los gases que acompaña a la reacción redox es el factor que contribuye no sólo a disgregar los polvos favoreciendo la formación de material poroso, sino también a disipar el calor de combustión, lo cual inhibe la sinterización de las partículas. Este desprendimiento de gases depende del tipo de combustible elegido, de la proporción oxidante-combustible, de la velocidad de calentamiento de la mezcla y del tiempo que dura la combustión. Las principales ventajas de los métodos de gel-combustión son su simplicidad, su bajo costo y tiempos cortos de obtención y en especial su excelente control de la estequiometría.

Varios autores han estudiado rutas con diferentes compuestos orgánicos (combustible), tales como ácido cítrico [100-102], urea [103-104], glicina [105], carbohidracina [106], dihidracina oxálica [107], etc. En CINSO-CITEFA-CONICET se ha investigado el sinterizado de polvos nanoestructurados mediante este método utilizando diversos combustibles [108-111], con obtención de polvos muy homogéneos en composición [112-114].

Este método ha sido exitosamente utilizado en esta tesis para la obtención de polvos nanocristalinos de óxido de estaño puro y dopado [115-116], a partir de los cuales se formularon las pastas y se fabricaron las películas sensibles de los sensores de película gruesa, tema de estudio de esta tesis [117]. Cabe mencionar que hasta el comienzo de este trabajo no se había reportado la preparación de dióxido de estaño (puro y dopado) por métodos de gel-combustión, lo que constituye una contribución muy importante de esta tesis doctoral.

## **2.6 Tecnología de película gruesa para la fabricación de sensores de gases**

La tecnología de película gruesa, que data de los años 50 y se utiliza para la fabricación de circuitos electrónicos es, además, la tecnología más aplicada para la obtención de sensores de gases. Un circuito electrónico de película gruesa consiste de capas de pastas o tintas depositadas sobre un sustrato aislado que, sumado a circuitos integrados y otras películas depositadas mediante otras tecnologías, conforman lo que se conoce como un circuito híbrido de película gruesa.

Los orígenes de esta tecnología se remontan a unos 3000 años, cuando los chinos desarrollaron el método de impresión serigráfica mediante “mallas de seda”, en la cual tejidos de hilos de seda muy finos eran ideales para depositar multicapas coloreadas con dibujos. Es interesante notar que aún hoy el método es muy usado en artes gráficas y en decoración. El trabajo más reciente relevante para la tecnología de película gruesa fue hecho por Pulfrich en 1930 [118]. En ese trabajo, se fabricaron sellos de alto vacío mediante el pintado de cerámicas con polvos finamente distribuidos de hierro y molibdeno y luego el sinterizado de las muestras a altas temperaturas en atmósfera controlada. A fines de los años 50 con la amplia utilización de los transistores y, en los años 60 con el advenimiento del circuito integrado semiconductor y la aparición de materiales resistivos basados en paladio, se materializó el circuito híbrido de película gruesa. El proceso de película gruesa logra producir, a fines de los años 60, líneas conductoras finas con una alta densidad de componentes en un simple sustrato.

A pesar de que la esencia de la tecnología de película gruesa actual es casi idéntica a la utilizada hace 30 años, la composición moderna de pastas de película gruesa permite una expansión de la aplicación clásica, tal como es el caso de sensores de gases.

Uno de los factores clave que distingue un circuito de película gruesa es el método de deposición serigráfico (“screen printing”) utilizado, el cual es posiblemente como se mencionó una de las formas más antiguas de reproducción de artes gráficas pero, la principal diferencia yace en los materiales de las mallas y en el grado de sofisticación de los equipos de impresión. Básicamente, un proceso de película gruesa involucra: i) una malla de finos hilos de acero inoxidable (nylon o poliéster) con el patrón que se desea imprimir montado bajo tensión sobre un marco metálico; ii) la impresión de las capas; iii) el secado y sinterizado de las mismas [118].

A continuación se describirán brevemente las propiedades de las pastas y luego, cada una de las etapas de proceso de fabricación de películas gruesas.

### 2.6.1 *Pastas de película gruesa*

Las pastas de película gruesa tiene tres constituyentes principales:

- **material activo** (metales, aleaciones, óxidos o compuestos cerámicos). Polvo finamente dividido con un tamaño típico de unos pocos micrones.
- **material de unión** (“binder”). Vidrio fritado que mantiene unidas las partículas del material activo y adhiere la película al sustrato.
- **vehículo orgánico**. Le da a la pasta la viscosidad necesaria para una adecuada impresión. A menudo se usa borosilicato de plomo y resina disuelta en un solvente con un tensioactivo para asegurar que las partículas sólidas no se aglutinen.

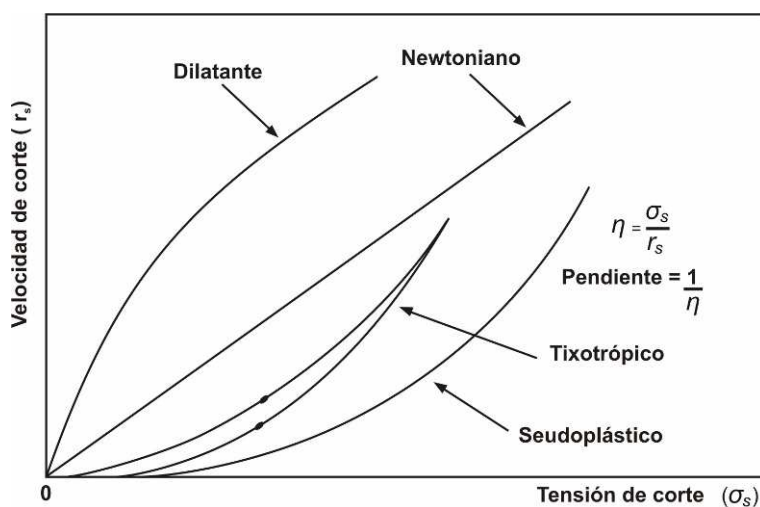
Las proporciones relativas del material activo y del elemento de unión definen las características eléctricas de las pastas, pudiéndolas clasificar en conductoras, dieléctricas y resistivas [119]. Sin embargo, la tecnología de sensores emergente prescribe un nuevo rango de materiales con propiedades adecuadas para la interacción con el mundo exterior [120]. Estos nuevos materiales naturalmente están menos desarrollados y optimizados que los anteriores, con lo cual tienden a perder alguna de las propiedades más deseadas. Tal es el caso de la propiedad de adherencia, donde hay una solución de compromiso con las propiedades de interacción deseadas.

El *vidrio fritado*, que mantiene las partículas metálicas en contacto y une el film al sustrato, en la mayoría de las pastas incluyendo conductoras, es un vidrio de bajo punto de ablandamiento, el cual no tiene un punto de fusión definido debido a su estructura interatómica desordenada. A medida que aumenta la temperatura, la viscosidad del vidrio disminuye hasta alcanzar fluidez. Si se aumenta la cantidad de vidrio aumenta la resistividad por unidad de área de la pasta debido a que las partículas estarán más aisladas.

El *vehículo orgánico*, que es una mezcla de solventes volátiles y polímeros o resinas, provee una suspensión homogénea de las partículas del material funcional y una reología adecuada para la impresión de la película. El vehículo, componente temporario de sacrificio que debiera ser eliminado completamente en los pasos posteriores de proceso durante el cual la microestructura del depósito se forma, determina la velocidad de secado, la resolución de líneas y algunas propiedades eléctricas. Las relaciones entre las propiedades (densidad, mojabilidad, tensión superficial, viscosidad, etc.) del vehículo orgánico y de los constituyentes inorgánicos de la pasta, contribuyen a las propiedades estáticas y dinámicas de las pastas. Los solventes no debieran ser tan volátiles que

luego de imprimir el resto de la pasta alojada en la máscara se endurezca pero, al mismo tiempo, debiera evaporarse rápidamente en la fase del proceso de secado. Este comportamiento se logra por las propiedades pseudo-plásticas y tixotrópicas de las pastas, dos de las cuatro propiedades reológicas de los materiales [121]. La Fig. 2.11 muestra las relaciones entre fuerza y velocidad de corte de fluidos. La fuerza de corte ( $\sigma_s$ ) es la presión (o fuerza por unidad de área medida en Pascal, Pa) aplicada a un fluido viscoso para causar su movimiento en un plano. La velocidad de corte ( $r_s$ ) es la velocidad ( $v$ ) del desplazamiento relativo de dos planos, separados por un fluido en una distancia  $x$ , dividido por esa distancia ( $r_s = \delta v / \delta x$ ). La viscosidad  $\eta$  de un fluido es la relación entre estas dos magnitudes ( $\eta = \sigma_s / r_s$ ). En un fluido newtoniano  $\eta$  es una constante mientras, en uno dilatante, el valor de  $\eta$  se incrementa con  $\sigma$ . En los fluidos pseudo plásticos y tixotrópicos el comportamiento es similar ya que  $\eta$  se incrementa al aplicar una fuerza de corte, pero la tixotropía implica histéresis.

Para un estudio básico y de factibilidad de preparación de pastas es posible formular vehículos orgánicos muy simples, basados en mezclas de solventes tipo terpinol y resinas tipo celulosa.



**Fig. 2.11** | Respuesta característica de velocidad de corte vs fuerza de corte de fluidos.

Las *pastas conductoras* son las más utilizadas en los circuitos híbridos y, generalmente, son utilizadas para interconexión y terminales de componentes. Deben tener fundamentalmente baja resistividad (menor a  $10\text{m}\Omega/\square$ ), buena soldabilidad como así también buena línea de definición, compatibilidad con otras pastas y, esencialmente, buena estabilidad durante el proceso. Como elemento activo se utilizan metales preciosos (Au, Ag, Pt, Ag/Pd) y metales base (Al, Cu, Ni, Cr,



W, Mo), con un tamaño de partícula menor a  $5\mu\text{m}$  y una proporción del 50 al 70% del peso de la pasta. El tamaño, distribución y forma de las partículas metálicas en el vidrio determinan las propiedades eléctricas y físicas de la pasta. Finalizado el proceso de sinterizado, las partículas metálicas se unen para formar un camino eléctrico continuo a través del vidrio fritado.

Las dimensiones típicas de líneas conductoras preparadas con estas pastas son ancho desde  $0.5\text{mm}$  a  $125\mu\text{m}$  y espesor desde  $10$  a  $20\mu\text{m}$  con una rugosidad superficial de  $0.1\text{-}2\mu\text{m}$ . Mejores resultados se obtienen con pastas conductoras metal-orgánicas (MO), las cuales se descomponen durante el sinterizado y alcanzan espesores menores a  $0.5\mu\text{m}$ . Las pastas MO son de gran interés para la industria de cabezales de impresoras, metalización de celdas solares e interconexiones de alta densidad y, en especial, en el campo emergente de sensores de película gruesa. En dichas aplicaciones de sensores, las pastas conductoras juegan un rol muy importante en la formación de los electrodos, desde simples estructuras rectangulares a pares interdigitales con líneas de alta resolución. En el campo de los sensores de gases el Pt se utiliza tanto para la fabricación de las termorresistencias (calefactores) como de los electrodos.

La composición de las pastas dieléctricas, debido a que presentan una gran variedad de usos, depende de la aplicación requerida. Son generalmente utilizadas como dieléctricos de capacitores de película gruesa, como aislante entre cruces de conductores multicapa, como capa pasivante para la protección de resistores y, más recientemente, como aislante de sustratos de acero. Esto es particularmente útil para el diseño de sensores que a menudo requieren geometrías diferentes [122-123]. Independientemente de la aplicación, el material debe tener alta resistencia de aislamiento (mayor a  $10^{10}\Omega$ ), alta tensión de ruptura (mayor a  $10\text{KV/mm}$ ), mínima tendencia a formar agujeros y buena propiedad de impresión.

Modificando las proporciones del material conductor y del vidrio fritado se obtienen diferentes resistividades, desde aproximadamente  $1\Omega/\square$  a  $10\text{M}\Omega/\square$ . Esta gran variedad de valores permite “hibridizar” casi cualquier circuito analógico o digital utilizando película gruesa. La selección del vidrio es más crítica para este tipo de pasta, puesto que afectará las propiedades eléctricas del resistor; factores tales como tamaño de partícula y condiciones de sinterizado definirán las características del mismo. En cuanto a su composición varía de fabricante en fabricante.

### 2.6.2 **Sustratos**

Desde un punto de vista estructural, el sustrato, parte importante del proceso de película gruesa, es el soporte mecánico donde se conectan eléctricamente los componentes montados en él. Sus propiedades afectan tanto al proceso utilizado como las características finales del circuito híbrido. Para propósitos electrónicos generales, el sustrato es un rectángulo que puede ser montado en un encapsulado estándar. Sin embargo en aplicaciones de sensores, en especial en arreglos de sensores de gases, la estructura del sustrato es esencial, ya que los varios elementos del arreglo pueden operar a diferentes temperaturas y la alta conductividad térmica de un sustrato convencional limitará la performance.

Se pueden enumerar algunos de los requerimientos básicos que los sustratos deben tener:

- ser mecánicamente resistentes, para evitar tensiones y vibraciones,
- poseer buena estabilidad a las temperaturas de sinterizado (hasta 1000°C),
- poseer alta conductividad térmica, permitiendo la disipación de los componentes de película gruesa y de los dispositivos discretos,
- poseer baja conductividad eléctrica (buen aislamiento eléctrico),
- poseer un buen coeficiente de temperatura de expansión (TCE) lineal apareado con la capa de película gruesa,
- tener un adecuado acabado superficial que permita obtener una buena adherencia, impresión uniforme y buena definición,
- estar libre de curvaturas o cambios dimensionales durante el proceso,
- poseer alta resistencia a productos químicos y humedad, y ser químicamente inerte,
- finalmente y, no menos importante, ser relativamente económicos.

La mayoría de los sustratos utilizados se basan en materiales cerámicos, tales como berilia, magnesita, circonia, alúmina o combinación de éstos: nitrato de aluminio, cuarzo y cerámicas verdes. Algunos de ellos se describen a continuación:

#### ***Berilia (BeO)***

La conductividad térmica de la berilia es aproximadamente la misma que la de la alúmina a temperatura ambiente pero, la combinación de la alta resistencia y alta conductividad térmica, le dan la propiedad de poder ser utilizada en aplicaciones donde se requieren rápidos cambios térmicos. Su TCE es ligeramente superior al de la  $Al_2O_3$ , mientras su constante dieléctrica es levemente menor.

### **Nitruro de aluminio (AlN)**

Es uno de los nuevos materiales con una mejorada conductividad térmica, la cual es superior a la de berilia (entre 4 y  $4.5 \times 10^{-6}/K$ ) y muy próxima a la del silicio. Tiene una muy buena resistencia a los cambios térmicos bruscos, es químicamente inerte y su dureza es baja, por lo cual es posible mecanizarlo y realizar cortes con láser.

### **Aceros esmaltados**

Recientemente, los sustratos de acero esmaltado han cobrado popularidad, particularmente para aplicaciones de alta potencia y de sensores. Además de poseer propiedades de alta resistencia mecánica y buenas propiedades térmicas, son excelentes por sus características de blindaje electromagnético y electrostático. Asimismo, el metal se puede maquinar para producir estructuras en 3D sin limitación de tamaño. Estos sustratos se basan en aceros de bajo carbono recubiertos por una capa de vidrio o cerámica-vidrio de 100 a 200  $\mu m$ . El acero se esmalta con diferentes técnicas (electroforesis, spray electrostático o inmersión) con un vidrio de bajo contenido alcalino y se sinteriza a 950-1000°C. A esta temperatura se forma una superficie vítrea, que permite ser re-sinterizada a 850°C sin re-ablandamiento.

### **Cerámicas LTCC**

Estos sustratos son preparados por laminación y posterior prensado y tratamiento térmico de láminas de compuestos vidrio-cerámica (básicamente  $MgO-Al_2O_3-SiO_2$ ). La particularidad de estos sustratos es que se sinterizan a bajas temperaturas y por tal motivo son identificadas como cerámicas LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics). Presentan baja constante dieléctrica, alta resistencia a la fractura y bajo TCE y, debido a su baja temperatura de sinterizado, permite obtener estructuras multicapas usando pastas conductoras de baja resistividad, tales como Cu, Ag, Au, Pd/Ag. Debido que estos sustratos pueden ser mecanizados en estado verde (previo a ser sinterizados) son particularmente interesantes para el área de sensores [124-125].

### **Alúmina ( $Al_2O_3$ )**

La alúmina es el material más utilizado como sustrato de película gruesa, debido a que combina las propiedades físicas y químicas más adecuadas y con gran ventaja económica. La composición  $Al_2O_3$  96% es la estándar y aproximadamente el 90% de los circuitos híbridos fabricados en el mundo usan esta composición. Tanto su alto módulo de elasticidad como su alta resistencia mecánica hacen que este tipo de sustrato resulte ideal para la implementación de sensores de

presión, celdas de carga y de desplazamiento de película gruesa [126-128]. En la Tabla 2.3 se detallan las características más relevantes de la alúmina utilizadas como sustrato de película gruesa.

### 2.6.3 Mallas

Las mallas, que definen tanto la forma como la cantidad de pasta que se deposita, son una parte muy importante del equipamiento de película gruesa. Esencialmente, una malla está compuesta por un tejido de finos hilos montada sobre un marco metálico (normalmente de aluminio) por la cual pasa la pasta cuando se le aplica una fuerza. El tamaño y densidad de hilos (dado generalmente en términos de líneas por pulgadas), tensión mecánica, orientación y material son algunos de los parámetros importantes a tener en cuenta en el tipo de malla a utilizar [129]. Asimismo, la definición de línea del patrón a transferir como el tipo de pasta son otros factores que definen el tipo de malla. La Fig. 2.12 muestra una sección transversal de una malla, donde se aprecia que, a menor diámetro de hilo, se obtiene mayor apertura de malla y en consecuencia se deposita mayor volumen de pasta.

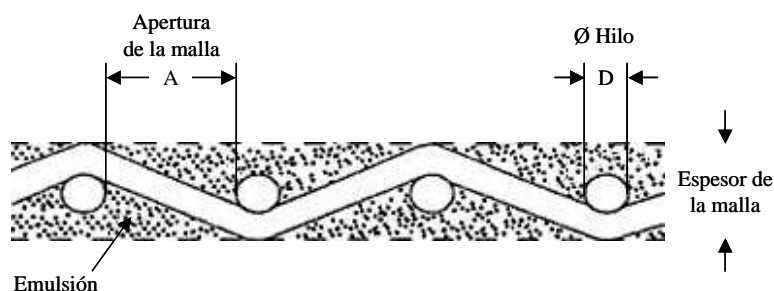
**Tabla 2.3** | Propiedades de sustrato de alúmina de película gruesa 96%.

Propiedades eléctricas	
Constante dieléctrica relativa (@ 1MHz)	9.6
Tensión de ruptura (KV/mm)	12
Factor de disipación ( $\times 10^{-4}$ )	3
Resistividad de volumen ( $\Omega\cdot\text{cm}$ )	$>10^{14}$
Propiedades térmicas	
Coefficiente de expansión ( $10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	7.1
Conductividad térmica (W/mK)	20.9
Máxima temperatura de uso ( $^{\circ}\text{C}$ )	1500
Propiedades mecánicas	
Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )	3.8
Resistencia a la flexión (Mpa)	274
Módulo de Young (Gpa)	314
Coefficiente de Poisson	0.23
Adsorción de agua (%)	0

Otro parámetro usado en mallas de película gruesa es el porcentaje de área abierta, definida como

$$\% \text{ área abierta} = \frac{100 \cdot A^2}{(A + D)^2} \quad (2.24)$$

siendo A la apertura entre hilos y D el diámetro. En la Tabla 2.4 se listan los tipos de mallas estándar.



**Fig. 2.12** | Sección transversal de una malla de película gruesa.

Los hilos pueden alinearse a 45°, 90° y 22.5° respecto de la dirección de la espátula, siendo la primera la más utilizada para aplicaciones generales, a pesar de producir bordes tipo serrucho en líneas conductoras. Con orientaciones a 90° o paralelas a la espátula puede ocurrir que, para líneas finas, el hilo coincida con la línea y en tal caso la línea desaparece. Por tal motivo, se eligen mallas con orientaciones de hilo entre 22.5° a 30° como solución de compromiso.

Las mallas pueden ser de poliéster, nylon o acero inoxidable, teniendo cada uno de estos materiales sus ventajas y desventajas. Las mallas de poliéster son flexibles y se las pueden utilizar para impresiones sobre superficies no uniformes. Son más elásticas que las de acero inoxidable, sin embargo tienen un tiempo de vida menor.

Las mallas de nylon son las más elásticas de las tres pero las áreas abiertas se deforman con el tiempo resultando imágenes deformadas. Otra desventaja es que tienden a pegarse al sustrato con lo cual resulta una pobre calidad de impresión. En cambio, las mallas de acero inoxidable permiten obtener líneas con alta definición, buen registro y control del depósito de la pasta. Son ideales para usar en superficies planas, pero por su pobre elasticidad hace que sean difíciles de usar en superficies no uniformes. Generalmente, se recomienda su uso en superficies reducidas en las que se necesita alta resolución.

Como se mencionó, las mallas se sujetan a un marco metálico utilizando un adhesivo, previo estiramiento en todas las direcciones para mantener forma y tensión uniformes.

**Tabla 2.4** | Tipo de mallas estándar.

Número de hilos	Diámetro de hilo ( $\mu\text{m}$ )	Área abierta (%)
105	76.2	46.9
165	50.8	44.9
200	40.6	46.2
250	40.6	36.0
280	30.5	44.1
325	27.9	41.3
400	25.4	36.0

La transferencia del patrón de interés a la malla se realiza mediante un proceso fotolitográfico. Para ello se aplica sobre la malla una emulsión (sensible a la luz) de poliacetato de vinilo o alcohol de polivinilo sensibilizado con solución de dicromato, con espesores entre 13 a 23  $\mu\text{m}$ . Se utiliza una fuente de luz de UV para su polimerización, donde el tiempo de exposición es función de la intensidad de la fuente de UV, de la distancia entre la luz y la malla, del tipo y espesor de la emulsión y del tipo de patrón a transferir. El patrón no expuesto se elimina con agua.

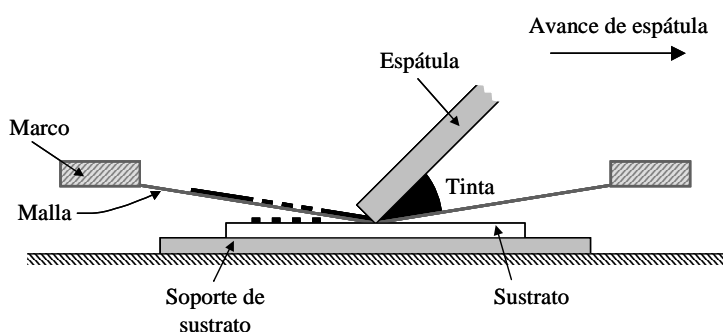
#### 2.6.4 Impresión

El proceso de impresión se realiza utilizando una impresora serigráfica o “screen printer”, la cual transfiere la pasta al sustrato mediante la acción de una espátula que fuerza el paso de la pasta a través de las áreas abiertas de la malla. Como se observa en la Fig. 2.13, la espátula se desplaza a través de la malla dejando un depósito de pasta sobre el sustrato con el patrón deseado, cuando la malla se despega del sustrato.

Los parámetros de proceso más relevantes que definen la calidad del patrón depositados son:

- “*snap-off*”: distancia entre la cara inferior de la malla y la cara superior del sustrato. Para fijar este parámetro se baja la malla hasta tocar el sustrato y luego se la comienza a separar hasta alcanzar la distancia deseada. En la Tabla 2.5 se resumen valores típicos de “*snap-off*”.

- **ángulo de ataque:** ángulo entre el borde de la espátula y la superficie del sustrato. Controla la transferencia del material al sustrato.
- **presión de espátula:** es la fuerza requerida para levantar la espátula de su posición más baja en modo impresión.
- **velocidad de espátula:** velocidad a la cual la espátula se desplaza a través de la malla.
- **dureza de espátula:** es un factor a considerar y el número de dureza está relacionado con diferentes colores dependiendo del fabricante.
- **“peel”:** liberación de la malla del área pintada.



**Fig. 2.13** | Esquema simplificado del proceso de impresión de película gruesa.

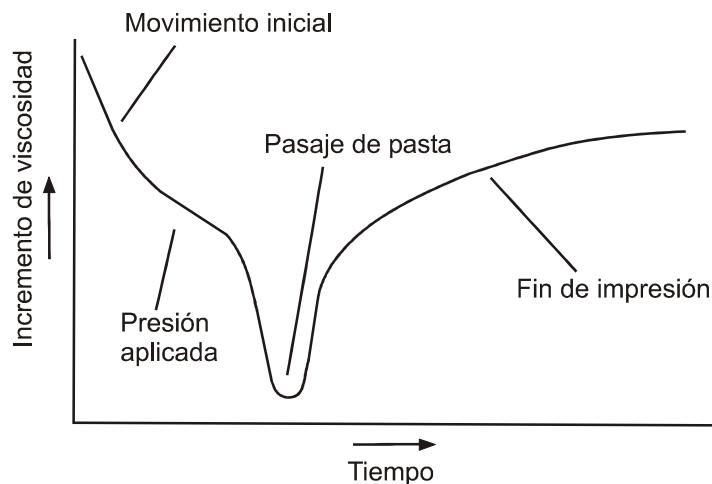
**Tabla 2.5** | Valores típicos de “snap-off”

Tamaño de malla (pulgadas)	Típico “snap-off” (pulgadas)
5 x 5	0.025
5 x 7	0.025
8 x 10	0.040
12 x 12	0.060

La espátula, que es esencialmente una cuchilla flexible de poliuretano o neopreno y debe ser resistente a los solventes y pasta utilizadas, tiene un ángulo de ataque de usualmente 45°.

Otro aspecto importante en la impresión, como se mencionó, es la viscosidad de las pastas de película gruesa, la cual debe ser estrictamente controlada si se quiere una película de alta calidad.

Cuando la pasta es forzada a atravesar la malla, la viscosidad disminuye; luego de la impresión la viscosidad aumenta de tal manera que la película mantiene su geometría y no se produce un efecto de derrame (Fig. 2.14)



**Fig. 2.14** Esquema simplificado de la variación de la viscosidad de las pastas en las diferentes etapas del proceso de impresión de películas gruesas.

El espesor de las películas, luego de la impresión, debe ser cuidadosamente monitoreado y controlado. Para ello se utilizan técnicas de medición sin contacto, tales como interferometría o elipsometría.

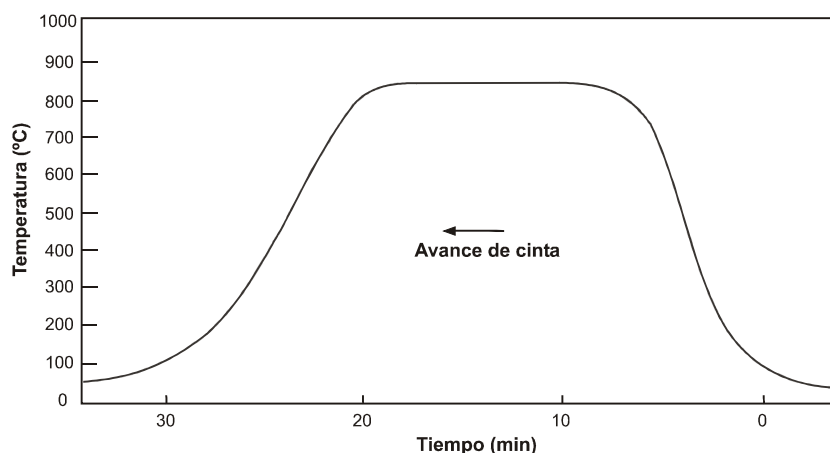
### 2.6.5 *Proceso de secado y sinterizado*

Completada la etapa de impresión, la película es aireada unos minutos a temperatura ambiente con el fin de que la pasta se nivele, pierda las marcas de la malla y se evaporen lentamente los solventes más volátiles. Luego la película es sometida a un secado forzado mediante un horno (entre 70° y 150°) para remover los solventes orgánicos. A continuación, se puede sobre imprimir otra capa de pasta o bien se procede a la etapa de sinterizado.

El ciclo de sinterizado a altas temperatura (hasta 1000°C) permite remover el material orgánico remanente, alcanzar las características eléctricas de las pastas y adherir éstas al sustrato. Las propiedades eléctricas de las películas son muy sensibles a las condiciones de sinterizado (velocidad de calentamiento, temperatura pico, tiempo de sinterizado, entre otras); por esta razón se necesita tener un control exacto sobre las condiciones del proceso. Los hornos de sinterizado, generalmente, tienen varias zonas de calentamiento separadas que permiten obtener diferentes



perfiles de sinterizado según el tipo de pasta. La Fig. 2.15 muestra un perfil de temperatura típico de una pasta resistiva comercial, donde se diferencian tres zonas.



**Fig. 2.15** | Perfil típico de sinterizado de una pasta resistiva comercial.

La primera zona de calentamiento, donde se remueven los solventes orgánicos remanentes (350-400°C) y el vidrio fritado comienza a ablandarse (600-800°C). La segunda zona donde la temperatura permanece constante durante unos 10 minutos y el material activo se sinteriza. Finalmente, la zona de enfriamiento donde el vidrio se solidifica. Cabe mencionar que se utilizan hornos con atmósfera inerte (nitrógeno) cuando se sinterizan pastas de cobre o níquel, las cuales se oxidan en atmósfera de aire.

## 2.7 Definición de parámetros de sensores de gases

A continuación se listan algunos parámetros de medida a tener en cuenta en la evaluación de sensores de gases [130]:

**Temperatura de operación:** la característica de un sensor semiconductor dependerá de la temperatura de trabajo y será diferente para diferentes óxidos y para diferentes gases.

**Conductancia (R):** la conductancia o resistencia del semiconductor es el principal parámetro medido, ya sea en sensores del tipo de película delgada, película gruesa policristalina, cristal simple o de cualquier forma física.

**Línea base:** se define como el valor de conductancia o resistencia en aire limpio y seco, excepto cuando se mide el efecto de la humedad sobre la sensibilidad: en ese caso se especifica la resistencia en aire limpio con la cantidad específica de vapor de agua agregada.

**Sensibilidad:** es la característica del dispositivo que percibe la variación en las propiedades del material sensible cuando se lo expone al gas. La sensibilidad se define como la variación de la resistencia (o conductancia) cuando el sensor se expone a un gas incógnita respecto de la resistencia que el sensor presenta a un gas de referencia, generalmente aire o aire sintético. La sensibilidad relativa, que es la expresión más utilizada para un material sensible semiconductor tipo  $n$ , como es el  $\text{SnO}_2$ , está dada por

$$S = \frac{R_{gas}}{R_{aire}} \quad (2.25)$$

para gases oxidantes y

$$S = \frac{R_{aire}}{R_{gas}} \quad (2.26)$$

para gases reductores. También algunos autores definen la sensibilidad diferencial porcentual como

$$S\% = \frac{(R_{aire} - R_{gas})}{R_{aire}} \cdot 100 \quad (2.27)$$

**Curva de calibración:** es la curva que se obtiene cuando se grafica la sensibilidad en función de la concentración. Es deseable tener valores de sensibilidad altos.

**Velocidad de respuesta:** se suele definir como el tiempo que toma para alcanzar el 90% del valor de resistencia (o conductancia) cuando se lo expone a una concentración de gas. Este parámetro es muy importante ya que puede determinar la aplicabilidad del sensor.

**Selectividad:** es la capacidad de un sensor de discriminar un gas en presencia de otros o mezcla.

**Estabilidad:** es la capacidad de un sensor de mantener su valor de resistencia (o conductancia) durante cierto período de tiempo.

## 2.8 Referencias

- [1] M. J. Madou, S. R. Morrison, "Chemical sensing with solid state devices", Academic Press., New York, 1989.
- [2] S. M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, New York, 1981.

- [3] E. H. Nicollian, J. R. Brews, "MOS physics and technology", John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [4] H. Lüth, "Surface and interface of solid materials", Third Ed., Springer, Berlin, 1995.
- [5] C. G. Fonstad and R. H. Rediker, "Electrical properties of High-Quality Stannic Crystals", *J. Applied Physics*, vol. 42, 7 (1971) 2911-2918.
- [6] Z. M. Jarzebski and J. P. Marton, "Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials", *J. Electrochemical Society*, vol. 123, 9 (1976) 299C-310C.
- [7] S. R. Morrison, "Chemical sensors", en *Semiconductor Sensors*, S. M. Sze (ed.), John Wiley & Son, New York, 1994, 383-413.
- [8] D. Kohl, "Surface processes in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub> based devices", *Sensors and Actuators B*, 18 (1989) 71-113.
- [9] H. Geistlinger, "Electron theory of thin film gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 17 (1993) 47-60.
- [10] G. Heiland, D. Kohl, "Physical and chemical aspects of oxidic semiconductor gas sensors", en *Chemical Sensor Technology*, vol. 1, T. Seiyama (ed.), Elsevier, Amsterdam, 1988, 15-38.
- [11] A. Bielánski, J. Haber, "Oxygen in catalysis on transition metal oxides", *Catal. Rev. Sci. Eng.* 19 (1979), 1-41.
- [12] S. C. Chang, "Oxygen chemisorption on tin oxide: correlation between electrical conductivity and EPR measurements", *J. Vac. Sci. Technol.*, 17 (1980) 366-369.
- [13] J. H. Lundsord, "ESR of adsorbed oxygen species", *Catalysis Reviews*, 8 (1) (1973) 135-157.
- [14] S. R. Morrison, "The Chemical Physics of Surfaces", Plenum Press, New York, 1990.
- [15] S. Lenaerts, M. Honoré, G. Huyberechts, J. Roggen, G. Maes, "In situ infrared and electrical characterization of tin dioxide gas sensors in nitrogen/oxygen mixtures at temperatures up to 720 K", *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994) 478-482.
- [16] S. Lenaerts, J. Roggen, G. Maes, "FTIR characterization of tin dioxide gas sensor materials under working conditions", *Spectrochimica Acta*, Vol. 51 A, No 5, (1995) 883-894.
- [17] J. P. Joly, L. Gonzalez-Cruz, Y. Arnaud, "Desorption a temperature programme de l'oxygene labile de SnO<sub>2</sub>", *Bull. Soc. Chimique. France.* (1986) 11-17.
- [18] N. Yamazoe, J. Fuchigama, M. Kishikawa and T. Seiyama, "Interactions of tin oxide surface with oxygen, water and hydrogen", *Surf. Sci.* 86 (1979) 335-344.
- [19] V. Lantto and P. Romppainen, "Electrical studies on reactions of CO with different oxygen species on SnO<sub>2</sub> surfaces", *Surf. Sci.* 192 (1987) 243-264.

- [20] E. W. Thornton, P. G. Harrison, "Tin oxide surfaces. Part I: Surface hydroxyl groups and the chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin (IV) oxide", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I* 71 (1975) 461-472.
- [21] M. Căldăraru, D. Sprinceana, V. T. Popa, N. Ionescu, "Surface dynamics in tin dioxide-containing catalysts. II. Competition between water and oxygen adsorption on polycrystalline tin oxide", *Sensors and Actuators B*, 30 (1996) 35-41.
- [22] M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi, "Change of thermal desorption behaviour of adsorbed oxygen with water co-adsorption on Ag doped Tin (IV) oxide", *J. Chem. Soc. Chem. Comm.* (1981) 1047-1049.
- [23] W. Göpel, K. D. Schierbaum, "SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects", *Sensors and Actuators B*, 26-27 (1995) 1-12.
- [24] Figaro Engineering Inc. Figaro Gas sensor, Products Catalogue, 2005.
- [25] H. Windischmann, "A model for the operation of a thin-film SnO<sub>x</sub> conductance-modulation carbon monoxide sensor", *J. Electrochem. Soc.* 126 (1979), 627-633.
- [26] P. K. Clifford and D. T. Tuma, "Characteristics of semiconductor gas sensors. I. Steady state gas response", *Sensors and Actuators*, 3 (1982/83) 233-255.
- [27] P. K. Clifford and D. T. Tuma, "Characteristics of semiconductor gas sensors. I. Steady state gas response", *Sensors and Actuators*, 3 (1982/83) 255-281.
- [28] S. Strassler and A. Reis, "Simple models for N-type metal oxide gas sensors", *Sensors and Actuators*, 4 (1983) 465-472.
- [29] D. E. Williams, "Conduction and gas response of semiconductor gas sensors" en P.T. Moseley and B.C. Tofield (Eds.), *Solid State Gas Sensors*, Adam Hilger, Bristol (1987) 71-123.
- [30] K. D. Schierbaum, U. Weimar, W. Göpel, R. Kowalkowski, "Conductance, work function and catalytic activity of SnO<sub>2</sub>-based gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 3 (1991) 205-214.
- [31] R. Ionescu, V. Vasilescu, A. Vancu, "Conduction-concentration relationship in chemoresistive thick film SnO<sub>2</sub> gas Sensors", *Sensors and Actuators B*, 12 (1992) 151-154.
- [32] N. Bârsan, R. Ionescu, "The mechanism of the interaction between CO and SnO<sub>2</sub> surface: the role water vapor", *Sensors and Actuators B*, 8 (1993) 71-75.
- [33] N. Bârsan, "Conduction models in gas sensing SnO<sub>2</sub> layers: grain-size effects and ambient atmosphere influence", *Sensors and Actuators B*, 17 (1994) 241-246.
- [34] N. Bârsan, R. Tomescu, "The temperature dependence of the response of SnO<sub>2</sub> based gas sensing layers to O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO", *Sensors and Actuators B*, 26-27 (1995) 45-48.
- [35] K. Ihokura, J. Watson, "The stannic oxide gas sensor", CRC Press, 1994.

- [36] J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris, D. E. Williams, "Tin dioxide gas sensors. Part 1: Aspects of the surface chemistry revealed by electrical conductance variations", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83 (1987) 1323-1346.
- [37] N. Yamazoe, N. Miura, "Some Basic Aspects of Semiconductor Gas Sensors", en *Chemical Sensor Technology*, vol. 4, S. Yamauchi (ed.), Elsevier, 1992, 19-42.
- [38] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, "Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements", *Sensors and Actuators B*, 3 (1991), 147-155.
- [39] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe, "Correlation between gas sensitivity and crystallite size in porous SnO<sub>2</sub> based sensors", *Chem. Lett.*, (1990) 441-444.
- [40] S. R. Morrison, "Semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators*, 2 (1982) 329-341.
- [41] N. Bârsan and U. Weimar, "Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors", *J. Electroceramics*, 7 (2001) 143-167.
- [42] X. Wang, S. S. Yee, W. P. Carey, "Transition between neck-controlled and grain-boundary-controlled sensitivity of metal-oxide gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 24-25, (1995), 454-457.
- [43] P. J. Shaver, "Activated tungsten oxide gas detectors", *Applied Physics Letters*, 11 (1967), 255-256.
- [44] W. Fliegel, G. Behr, J. Werner and G. Krabbes, "Preparation, development of microstructure, electrical and gas-sensitive properties of pure and doped SnO<sub>2</sub> powders", *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994), 474-477.
- [45] Y. Shimizu, T. Maekawa, Y. Nakamura and M. Egashira, "Effect of gas diffusivity and reactivity on sensing properties of thick film SnO<sub>2</sub> based sensors", *Sensors and Actuators B*, 46 (1998), 163-168.
- [46] G. Williams and G. Coles, "The gas sensing potential of nanocrystalline tin dioxide produced by a laser ablation technique", *MRS Bulletin* 26 (4), (1999) 25-29.
- [47] N. Yamazoe, "New approaches for improving semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 5 (1991), 7-19.
- [48] J. F. McAleer, P. T. Moseley, J. O. W. Norris, D. E. Williams, B. C. Tofield, "Tin dioxide gas sensors part 2. The role of surface additives", *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 84 (1988) 441-457.
- [49] Y. Shimizu and M. Egashira, "Basic aspects and challenges of semiconductor gas sensors", *MRS Bulletin* 26 (4), (1999) 18-24.
- [50] K Fukui, "Detection and measurements of odour by sintered tin oxide gas sensor", *Sensors and Actuators B*, 5 (1991), 27-32.

- [51] H. Teterycz, B. Licznarski, K. Wisniewski, L. Golonka, "Anomalous behaviour of new thick film gas sensitive composition", *Sensors and Actuators B*, 47 (1998), 153-157.
- [52] D. H. Kim, J. Y. Yoon, H. C. Park, K. H. Kim, "CO<sub>2</sub>-sensing characteristics of SnO<sub>2</sub> thick film by coating lanthanum oxide.", *Sensors and Actuators B*, 62 (2000), 61-66.
- [53] M. Sauvan, C. Pijolat, "Selectivity improvement of SnO<sub>2</sub> films by superficial metallic films", *Sensors and Actuators B*, 58 (1999), 295-301.
- [54] A. Cabot, J. Arbiol, J. Morante, U. Weimar, N. Bârsan and W. Göpel, "Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO<sub>2</sub> sol-gel nanocrystals for gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 70 (2000), 87-100.
- [55] G. J. Li, X. H. Zhang, S. Kawi, "Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO<sub>2</sub> gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 60 (1999), 64-70.
- [56] P. H. Wei, G. B. li, S. Y. Zhao, L. R. Chen, "Gas-Sensing Properties of Th/SnO<sub>2</sub> Thin-Film Gas Sensor to Trimethylamine", *J. Electrochem. Soc.*, 146 (1999) 3536-3537.
- [57] I. Sayago, J. Gutiérrez, L. Arés, J. Robla, M. Horrillo, J. Getino, J. Rino and J. Agapito, "The effect of additives in tin oxide on the sensitivity and selectivity to NO<sub>x</sub> and CO", *Sensors and Actuators B*, 26-27 (1995) 19-23.
- [58] G. Sarala Devi, S. V. Manorama, V. J. Rao, "SnO<sub>2</sub>/Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: A Suitable System for Selective Carbon Monoxide Detection", *J. Electrochem. Soc.*, 145 (1998) 1039-1044.
- [59] R. Rella, P. Siciliano, L. Vasanelli, C. Gerardi, A. Licciulli, "Physical properties of osmium doped tin oxide thin films", *J. Appl. Phys.*, 83 (4) (1998) 2369-2371.
- [60] Z. Tianshu, P. Hing, Y. Li, Z. Jiancheng, "Selective detection of ethanol vapour and hydrogen using Cd-doped SnO<sub>2</sub>-based sensors", *Sensors and Actuators B*, 60 (1999), 208-215.
- [61] Y. Shimizu, K. Yamaguchi, K. Fukunaga, Y. Takao, T. Hyodo, M. Egashira, "Acetaldehyde Gas-Sensing Properties and Surface Chemistry of SnO<sub>2</sub>-Based Sensor Materials" *J. Electrochem. Soc.*, 146 (3) (1999) 1222-1226.
- [62] P. Nelli, G. Faglia, G. Sverveglieri, E. Cereda, A. Dieguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, "The aging effect on SnO<sub>2</sub>-Au thin film sensors: electrical and structural characterization", *Thin Solid Films*, 371 (2000) 249-253.
- [63] J. Zhang, K. Colbow, "Surface silver clusters as oxidation catalysts on semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 40 (1997), 47-52.
- [64] C. H. Liu, L. Zhang, Y. J. He, "Properties and mechanism study of Ag doped SnO<sub>2</sub> thin films as H<sub>2</sub>S sensors", *Thin Solid Films*, 304 (1997) 13-15.
- [65] G. Carbajal-Franco, A. Tiburcio-Silver, J. M. Domínguez, A. Sánchez-Juárez, "Thin film tin oxide-based propane gas sensors", *Thin Solid Films*, 373 (2000) 141-144.

- [66] V. Chaudhary, L. Mulla and K. Vijayamohanan, "Synergistic sensitivity effects in surface-modified tin oxide hydrogen sensors using ruthenium and palladium oxides", *J. Mat. Science Lett.* 16, (1997) 1819-1821.
- [67] C. A. Papadopoulos and J. N. Avaritsiotis, "A model for the gas sensing properties of tin oxide thin films with surface catalysis", *Sensors and Actuators B*, 28 (1995), 5201-210.
- [68] D. S. Vlachos, C. A. Papadopoulos and J. N. Avaritsiotis, "On the electronic interaction between additives and semiconducting oxide gas sensors", *Appl. Phys. Letters*, 69 (5) (1996) 650-652.
- [69] G. S. Henshaw, R. Ridley and D. E. Willians, "Room-temperature response of platinised tin dioxide gas sensitive resistors", *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 92 (18) (1996) 3411-3417.
- [70] R. Pestman, R. M. Koster, J. A. Z. Pieterse, V. Ponec, "Reactions of carboxylic acids on oxides, 1. Selective hydrogenation of acetic acid to acetaldehyde", *J. Catal.*, 168 (1997) 255-264.
- [71] I. Kocemba and T. Paryjczak, "Metal films on a SnO<sub>2</sub> surface as selective gas sensors", *Thin Solid Films*, 272 (1996) 15-17.
- [72] J. N. Carstens, S. C. Su and A. T. Bell, "Factors affecting the catalytic activity of Pd/ZrO<sub>2</sub> for the combustion of methane", *J. Catal.* 176 (1998) 136-142.
- [73] M. Labeau, B. Gautheron, F. Cellier, M. Vallet-Regi, E. García and J. M. González-Calbet, "Pt nanoparticles dispersed on SnO<sub>2</sub> thin films: a microstructural study", *J. Sol. Stat. Chem.* 102, (1993) 434-439.
- [74] M. Gaidi, J. Hazemann, I. Matko, B. Chenevier, M. Rumyantseva, A. Gaskov and M. Labeau, "Role of Pt aggregates in Pt/SnO<sub>2</sub> thin films used as gas sensors. Investigations of the catalytic effect", *J. Electrochem. Soc.* 147 (8) (2000) 3131-3138.
- [75] M. Labeau, B. Gautheron, G. Delabourglise, J. Peña, V. Ragel, A. Varela, J. Román, J. Martínez, J. M. González-Calbet and M. Vallet-Regi, "Synthesis, structure and gas sensitivity properties of pure and doped SnO<sub>2</sub>", *Sensors and Actuators B*, 15-16 (1993) 379-383.
- [76] J. Kappler, N. Bârsan, U. Weimar, A. Dieguez, J.L. Alay, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, W. Göpel, "Correlation between XPS, Raman and TEM measurements and the gas sensitivity of Pt and Pd doped SnO<sub>2</sub> based gas sensors", *Fresenius J. Anal. Chem.* 361 (1998) 110-114.
- [77] P. Serrini, V. Briois, M. Horrillo, A. Traverse, L. Manes, "Chemical composition and crystalline structure of SnO<sub>2</sub> thin films used as gas sensors", *Thin Solid Films* 304 (1997) 113-122.
- [78] M. Horrillo, I. Sayago, L. Arés, J. Rodrigo, J. Gutiérrez, A. Götz, I. Gràcia, L. Fonseca, C. Cané and E. Lora-Tamayo, "Detection of low NO<sub>2</sub> concentrations with low power micromachined tin oxide gas Sensors", *Sensors and Actuators B*, 58 (1999) 325-329.

- [79] A. Ivashchenko, I. Kerner, G. Kiosse, I. Maronchuk, "Dimensional effect on the electrical conductivity of polycrystalline SnO<sub>2</sub> thin films", *Thin Solid Films* 303 (1997) 292-294.
- [80] A. Mukhopaghyay, P. Mitra, A. Chatterjee, H. Maiti, "A new method of preparing tin dioxide thin film sensors", *J. Mat. Sci. Letters* 17 (1998) 625-627.
- [81] T. Sham, L. Lädler, A. Gurlo, N. Bârsan, S. Pratsinis and U. Weimar, "Flame spray synthesis of tin dioxide nanoparticles for gas sensing", *Sensors and Actuators B*, 98 (2004) 148-153.
- [82] G. Faglia, E. Comini, A. Cristalli, G. Sberveglieri and L. Dori, "Very low power consumption micromachined CO sensors", *Sensors and Actuators B*, 55 (1999) 140-146.
- [83] F. Ding, Z. Fu, M. Zhou, Q. Qin, "Tin-Based Composite Oxide Thin-Film Electrodes Prepared by Pulsed Laser Deposition", *J. Electrochem. Soc.* 146 (10), (1999) 3554-3559.
- [84] G. Martinelli and M. Carotta, "A study of the conductance and capacitance of pure and Pd-doped SnO<sub>2</sub> thick film", *Sensors and Actuators B*, 18-19 (1994) 720-723.
- [85] N. Bârsan and Ionescu, "SnO<sub>2</sub> based gas sensors as chromatographic detectors", *Sensors and Actuators B*, 19 (1994) 470-473.
- [86] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J. Morante, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, "Morphological analysis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> for gas sensor applications", *Sensors and Actuators B*, 31 (1996) 1-8.
- [87] L. Abello, B. Bochu, A. Gaskov, S. Koudryavtseva, G. Lucazeau and M. Roumyantseva, "Structural characterization of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> by X-ray and Raman spectroscopy", *J. Sol. State Chem.* 135 (1998) 78-85.
- [88] J. H. Park, K. H. Kim, "Improvement of long-term stability in SnO<sub>2</sub>-based gas sensor for monitoring offensive odour", *Sensors and Actuators B*, 56 (1999) 50-58.
- [89] Chang-bin Lim, Seajin Oh, "Microstructure evolution and gas sensitivities of Pd-doped SnO<sub>2</sub>-based sensor prepared by three different catalysis-addition processes", *Sensors and Actuators B*, 30 (1996) 223-231.
- [90] A. Chiorino, G. Ghiotti, E. Prinetto, M. Carotta, D. Gnani and Martinelli, "Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> and MoO<sub>x</sub>/SnO<sub>2</sub> nano sized powders for thick film gas sensors", *EuroSensors XII*, 13-16 Sep. 1998, 657-660.
- [91] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez and J. Morante, "Non-destructive assessment of grain size distribution of SnO<sub>2</sub> nanoparticles by low-frequency Raman spectroscopy", *Appl. Phys. Letter* 71 (1997) 1957-1959.
- [92] G. De, A. Licciulli, C. Massaro, A. Quirini, R. Rella, P. Siciliano and L. Vasanelli, "Sol-gel derived pure and palladium activated tin oxide films for gas-sensing applications", *Sensors and Actuators B*, 55 (1999) 134-139.



- [93] Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J. Alay, J. Morante, N. Bârsan, J. Kappler, U. Weimar, W. Göpel, "Parameter optimisation in SnO<sub>2</sub> gas sensors for NO<sub>2</sub> detection with low cross-sensitivity to CO: sol-gel preparation, film preparation, powder calcination, doping and grinding", *Sensors and Actuators B*, 65 (2000) 166-168.
- [94] Diéguez, A. Vilà, A. Cabot, A. Romano-Rodríguez, J. Morante, J. Kappler, N. Bârsan, , U. Weimar, W. Göpel, "Influence on the gas sensor performances of the metal chemical states introduced by impregnation of calcinated SnO<sub>2</sub> sol-gel nanocrystals", *Sensors and Actuators B*, 68 (2000) 94-99.
- [95] S. Capone, P. Siciliano, N. Bârsan, , U. Weimar, L. Vasanelli, "Análisis of CO and CH<sub>4</sub> gas mixtures by using a micromachined sensor array", *Sensors and Actuators B*, 78 (2001) 40-48.
- [96] J. Zuo, C. Xu, X. Liu, C. Wang, C. Wang, Y. Hu and Y. Qian, "Study of the Raman spectrum of nanometer SnO<sub>2</sub>", *J. Appl. Phys.* 75 (3), (1994) 1835-1836.
- [97] Q. Chen, Y. Qian, Z. Chen, G. Zhou, Y. Zhang, "Fabrication of ultrafine SnO<sub>2</sub> thin films by the hydrothermal method ", *Thin Solid Film*, 264 (1995) 25-27.
- [98] A.G. Merzhanov, "Solid flames: discoveries, concepts and horizons of cognition", *Combustion Sci. Tech.*, vol. 98, 4-6 (1994) 307-336.
- [99] R. Pampuch, L. Stobierski, J. Lis, "Microstructure development upon sintering of SHS-derived and conventional silicon carbide and nitride powders", *Intern. J.SHS*, vol. 2, 2 (1993) 159-164.
- [100] S. Roy, A. Das Sharma, S Roy and H. Maiti, "Synthesis of Yba<sub>2</sub>Cu<sub>3</sub>O<sub>7-x</sub> powder by auto ignition of citrate-nitrate gel", *J. Materials Research* 8 (1993) 2761-2766.
- [101] M. Shaji Kumar, T. Srinivasan, P. Ramasamy and C. Subramaniam, "Synthesis of lanthanum aluminate by citrate-combustion route", *Materials Letters* 25 (1995), 171-174.
- [102] S. Roy, W. Sigmund and F. Aldinger, "Nanostructured yttria powders via gel-combustion", *J. Materials Research* 14 (1999) 1524-1531.
- [103] E. Zhou, S. Bhaduri and S.B. Bhaduri, "Development of phases in combustion synthesized nanocrystalline-ZrO<sub>2</sub>", *Ceram. Eng. Sci. Proc.* 18 (1997) 653-660.
- [104] S. Bhaduri and S.B. Bhaduri, "Enhanced low temperature toughness of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> nano/nao composites", *NanoStructured Materials* 8 (1997) 755-763.
- [105] L. Chick, L. Pederson, G. Maupin, J. F. Bates, L. E. Thomas and G. J. Exarthos, "Glycine-nitrate combustion synthesis of oxide ceramic powders", *Materials Letters* 10 (1990) 6-12.
- [106] A. K. Shulka, V. Sharma, N. Arul Dhas and K. C. Patil, "Oxide-ion conductivity of calcia and yttria-stabilized zirconias prepared by a rapid-combustion route", *Mater. Sci. Eng. B* 40 (1996) 153-157.

- [107] K. R. Venkatachari, D. Huang, S. P. Ostrander, W. A. Shulze and G. C. Stangle, "Preparation of nanocrystalline yttria-stabilized zirconia", *J. Materials Research* 10 (1995) 756-761.
- [108] D. G. Lamas, G. E. Lascalea and N. E. Walsøe de Reca, "Synthesis and characterization of nanocrystalline powders for partially stabilized zirconia ceramics", *J. European Ceramic Soc.* 18 (1998) 1217-1221.
- [109] D. G. Lamas, R. E. Juárez, A. Caneiro and N. E. Walsøe de Reca, "Preparation of novel calcia-stabilized TZP ceramics", *NanoStructured Materials* 10 (1998) 1199-1207.
- [110] M. F. Bianchetti, R. E. Juárez, D. G. Lamas, N. E. Walsøe de Reca, L. Pérez and E. Cabanillas, "Synthesis of nanocrystalline  $\text{CeO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$  powders by nitrate-glycine gel-combustion process", *J. Materials Research* 17 (2002) 2185-2188.
- [111] G. Lascalea, D. Lamas, L. Pérez, E. Cabanillas and N. E. Walsøe de Reca, "Synthesis of  $\text{ZrO}_2\text{-15 mol% CeO}_2$  nanopowders by a pH-controlled nitrate-glycine process", *Materials Letters* 58 (2004) 2456-2460.
- [112] D. G. Lamas and N.E. Walsøe de Reca, "X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders", *J. Materials Sci.* 35 (2000) 5563-5567.
- [113] D. G. Lamas, R. E. Juárez, G. E. Lascalea and N.E. Walsøe de Reca, "Synthesis of compositionally homogeneous, nanocrystalline  $\text{ZrO}_2\text{-35 mol% CeO}_2$  powders by gel-combustion", *J. Materials Sci. Letters* 20 (2001) 1447-1449.
- [114] D. G. Lamas, G. E. Lascalea, R. E. Juárez, E. Djurado, L. Pérez and N.E. Walsøe de Reca, "Metastable forms of the tetragonal phase in compositionally homogeneous, nanocrystalline zirconia-ceria powders synthesised by gel-combustion", *J. Materials Chemistry* 13 (2003) 904-910.
- [115] L. B. Fraigi, D. G. Lamas and N. E. Walsøe de Reca, "Novel method to prepare nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  powders by gel-combustion process", *NanoStructured Materials* 11 (3) (1999) 311-318.
- [116] L. B. Fraigi, D. G. Lamas and N. E. Walsøe de Reca, "Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline  $\text{SnO}_2$  powders", *Materials Letters* 47 (2001) 262-266.
- [117] L. B. Fraigi, O. Milano, N. E. Walsøe de Reca, "Sensor de gas fabricado con tecnología microelectrónica híbrida de película gruesa", VII Workshop IBERCHIP, Uruguay, Marzo 2001.
- [118] J. C. Taylor, "Basic thick film processing", en *Hybrid Microelectronic Technology*, P. Moran (ed.), Gordon and Breach Science Publishers, (1984) 19-40.
- [119] R. D. Jones, "Hybrid circuit design and manufacture", Marcel Dekker, Inc., New York, 1982.

- [120] N. M. White and J. D. Turner, "Thick-film sensors: past, present and future", *Measurement Science and Technology*, 8 (1997) 1-20.
- [121] M. Prudenziati, "Pastes, Inks and Slurries", en *Thick film Sensors*, M. Prudenziati (ed.), (1994) 113-124.
- [122] L. Fraigi, D. Lupi, L. Malatto, "A thick film pressure transducer for car propelled by natural gas", *Sensors and Actuators A*, 13 (1994) 439-441.
- [123] M. L. Malatto, L. B. Fraigi, O. D. Lupi, D. Rossi, "Transductor de presión piezorresistivo realizado en tecnología microelectrónica de película gruesa integrado a un manómetro tipo tubo bourdon" Patente en trámite (2005).
- [124] M.R. Góngora-Rubio, P. Espinoza-Vallejos, L. Sola-Laguna, J. Santiago-Avilés, "Overview of low temperature co-fired ceramics tape technology for meso-system technology (MsST), *Sensors and Actuators A*, 89 (2001) 222-241.
- [125] M. Gongora-Rubio, M. B. A. Fontes, Z. Mendes da Rocha, E. M. Richter and L. Angnes, "LTCC manifold for heavy metal detection system in biomedical and environmental fluids", *Sensors and Actuators A*, 103 (2004) 469-473.
- [126] M. Prudenziati (ed), "Thick film Sensors", Elsevier Science, Amsterdam (1994).
- [127] L. Fraigi, "Sensores de película gruesa", en *Sensores, tecnologías y aplicaciones*, SECYT (ed.), (1996) 267-313.
- [128] J. E. Brignell, N. M. White, A. Cranny, "Sensor applications of thick film technology", *IEE Proc. I*, 135 (1998) 77-84.
- [129] N. M. White, "Thick film technology", en *Thick film sensors*, M. Prudenziati (ed.), (1994) 3-33.
- [130] T. A. Jones, "Characterisation of semiconductor gas Sensors", en *Solid State Gas Sensors*, P.T. Moseley and B. C. Tofield (eds), Adam Hilger, (1987) 51-70.

***Trabajo experimental***

*Síntesis de polvos de SnO<sub>2</sub> nanoestructurado*

*Caracterización del proceso de combustión*

*Caracterización estructural y morfológica de los polvos*

*Formulación de pastas de película gruesa*

*Fabricación de sensores de película gruesa*

*Resistencia calefactora*

*Electrodos interdigitales (EID)*

*Elemento sensible*

*Medición eléctrica*

*Banco de control de mezcla de gases*

*Referencias*

## 3

---

**Trabajo Experimental****3.1 Síntesis de polvos de SnO<sub>2</sub> nanoestructurado**

El desarrollo de un sensor de gases comienza por la síntesis del material funcional que, en la presente tesis, es el óxido de estaño nanoestructurado puro o dopado. Requisitos como superficie específica, temperatura de operación y gas a detectar determinan la conveniencia de un material frente a otro, así como su morfología o proceso de síntesis.

Los materiales de este trabajo se sintetizaron mediante un proceso de gel combustión nitrato-citrato. Se exploraron dos rutas distintas. En un caso (que se identificará como Ruta I) se utilizó ácido cítrico como material combustible y estaño metálico como material base el que previamente se trata con ácido nítrico NO<sub>3</sub>H; mientras que en un segundo caso (Ruta II) el material base fue dicloruro de estaño hidratado Cl<sub>2</sub>Sn.2H<sub>2</sub>O el que también se trata con NO<sub>3</sub>H para agregarle luego el combustible que es, como en el caso anterior, el ácido cítrico. Se emplearon reactivos químicos de pureza analítica.

La secuencia experimental de la Ruta I es la siguiente: se agrega 0.02M de Sn<sup>0</sup> (Mallinckrodt, granular) a una solución de 50ml de ácido nítrico (70% Merck) y 50ml de agua bidestilada. Para evitar la precipitación de β-H<sub>2</sub>SnO<sub>3</sub> el agregado se realiza lentamente obteniéndose una solución transparente. Luego se agregan diferentes proporciones de ácido cítrico (Merck) con la finalidad de estudiar la influencia del contenido de combustible en el tamaño de las partículas. Se probaron relaciones molares de Sn/combustible 1:4, 1:6 y 1:8, con pH entre 6.5 y 7 ajustado mediante hidróxido de amonio.

La solución se calienta a 80°C en un recipiente Pyrex bajo continua agitación, que al concentrarse cambia de color y aumenta su viscosidad, sin producirse ningún precipitado.

Cuando se alcanza la consistencia de gel de color negro se incrementa la temperatura a 250°C, se liberan gases, aumenta considerablemente su volumen y se forma espuma. Esto marca el inicio de una fuerte reacción de combustión autopropagada con gran desprendimiento de gases. El proceso completo de combustión dura unos pocos segundos. Se estudia la síntesis a dos temperaturas de ignición: 300°C y 850°C, medidas con un pirómetro digital.

Al finalizar la combustión se obtienen cenizas oscuras que se calcinan a diferentes temperaturas (500°C, 600°C y 700°C) durante 30 y 60 min. Estas condiciones fueron elegidas de modo de asegurar la eliminación de residuos carbonosos sin provocar un aumento apreciable en el tamaño de cristalita del material.

La preparación de la Ruta II es similar a la anterior pero se parte de una solución acuosa transparente de  $\text{Cl}_2\text{Sn}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (Merck) que se trata con ácido nítrico (50ml, 70% Merck) y se agrega al combustible (ácido cítrico Merck), manteniendo el pH entre 6.5 y 7. Se prepararon soluciones con diferentes relaciones molares de Sn/combustible y distintas concentraciones de ácido nítrico. En este caso, debido a los resultados obtenidos con la Ruta I, las cenizas negras resultantes de la combustión fueron calcinadas sólo a 600°C durante 60 min hasta completar la eliminación de residuos carbonosos.

La incorporación de trazas metálicas al material base de  $\text{SnO}_2$  tiene como objetivo aumentar la sensibilidad y selectividad en el sensado de diferentes gases cuando el dispositivo está terminado. Dichos aditivos actúan alterando las propiedades eléctricas del  $\text{SnO}_2$  como p. ej. su conductividad (por adición de Au [1]), introduciendo propiedades catalíticas (Pt o Pd [2-4]) o incorporando su propia selectividad a analitos específicos como en el caso del indio o sus óxidos [5].

A su vez dichos aditivos afectan de distinta manera la sensibilidad según como se los incorpora al material base de óxido de estaño. Típicamente, la inclusión de estas impurezas constituye un post proceso en la síntesis del polvo base, como es el caso de la deposición de películas delgadas seguida de difusión térmicamente controlada [6] o mezcla directa con o sin proceso térmico posterior. En esta clase de "dopado" las impurezas no se encuentran realmente en la fase intracristalina del material sino que constituyen fases separadas que existen en regiones definidas de la superficie de las partículas de  $\text{SnO}_2$ , como en defectos puntuales o en bordes de grano.

En esta tesis se explora una alternativa menos frecuente que consiste en incorporar las impurezas durante la síntesis del material base con la intención de obtener materiales funcionales de características repetibles y, potencialmente menos sensibles a las etapas de procesamiento

posteriores que demanda la fabricación del sensor. Una técnica posible y atractiva en términos de simplicidad y bajo costo de implementación es la de autocombustión [7] empleada en esta tesis. En este caso, el material de base más el dopante se obtienen simultáneamente.

La incorporación de trazas metálicas se utilizó solamente en la Ruta I (material de partida  $\text{Sn}^0$ ). El óxido de estaño modificado con Pt se obtiene a partir de ácido cloro platínico ( $\text{PtCl}_6\text{H}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , Merck) que se incorpora a la solución transparente de  $\text{Sn}^0$  y ácido nítrico. En este caso el gel precursor es de color marrón oscuro. Se sintetizaron así polvos de  $\text{SnO}_2$  con 0.5% y 1% de Pt en relación con el peso del óxido de estaño.

En el caso del  $\text{SnO}_2$  dopado con In se disuelven 0.02M de  $\text{Sn}^0$  en 45ml de ácido nítrico para formar el nitrato de estaño y separadamente In en 5ml de ácido nítrico para formar el nitrato de indio, obteniendo una solución transparente a la que se agrega ácido cítrico como combustible y amoníaco para ajustar el pH. El gel precursor obtenido es de color negro. Mediante este procedimiento se obtuvieron polvos con una relación en peso de In en  $\text{SnO}_2$  de 0.5% y 1%, respectivamente.

### **3.2 Caracterización del proceso de combustión**

El proceso de combustión fue caracterizado mediante el análisis termogravimétrico (TGA) y de calorimetría diferencial de barrido (DSC) durante la reacción de autocombustión y en función de los parámetros optimizados.

TGA se realizó con un analizador TA Instrument-DuPont 951 desde temperatura ambiente a  $775^\circ\text{C}$ , a una velocidad de calentamiento de  $20^\circ\text{C min}^{-1}$ , mientras que las mediciones DSC se hicieron con un calorímetro TA Instruments-DuPont 910, barriendo desde temperatura ambiente hasta  $400^\circ\text{C}$ , a una velocidad de calentamiento de  $10^\circ\text{C min}^{-1}$ . En este estudio se trabajó con un gel precursor preparado en una relación Sn:ácido cítrico 1:6 molar, a partir de las Rutas I y II.

El análisis termogravimétrico permitió determinar la temperatura de calcinación más adecuada como así también, comprobar la temperatura a la cual se interrumpe la pérdida de peso que asegura la completa eliminación de los residuos de la combustión.

La determinación semi-cuantitativa de los aniones cloruro en los polvos obtenidos por la Ruta II, requirió espectrometría de fluorescencia de rayos X (XRF, espectrómetro Philips PW 2400).

### 3.3 Caracterización estructural y morfológica de los polvos

Para la caracterización estructural de los polvos de SnO<sub>2</sub> se utilizó difracción de rayos X (XRD, difractómetro Philips PW 3710 operado con una fuente K $\alpha$  del Cu a 40kV, 30 mA con un monocromador de grafito). Se barrió en el intervalo  $2\theta = 20-90^\circ$ , con pasos de  $0.02^\circ$  y 2 s. por paso.

El ensanchamiento de las líneas de difracción, consecuencia de la desviación de las condiciones ideales de difracción (tamaño finito del cristal, rayos incidentes no paralelos, difracción de bajos ángulos que no satisfacen exactamente la ley de Bragg, etc.) permitió determinar el tamaño de cristalita [8-11]. Para ello se aplicó la ecuación de Scherrer

$$\langle D \rangle = 0.9 \frac{\lambda}{\beta \cdot \cos \theta} \quad (3.1)$$

donde  $\langle D \rangle$  es el tamaño de cristalita que se desea caracterizar,  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación incidente ( $1.4518 \text{ \AA}$  para la radiación Cu-K $\alpha$ ),  $\beta$  el ancho a mitad de altura del pico considerado y  $\theta$  el ángulo de incidencia. Esta expresión supone la presencia de cristalitas esféricas; en caso contrario la constante 0.9 se modifica.

La contribución propia del equipo al ancho de líneas (ancho instrumental) se obtuvo analizando un polvo patrón de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  con tamaño de partícula promedio de  $25 \mu\text{m}$ . El valor corregido de  $\beta$  se obtiene aplicando el método de Warren y ajustando el perfil del pico a una función del tipo Lorentziano [12]

$$\beta^2 = \beta_M^2 - \beta_P^2 \quad (3.2)$$

donde  $\beta$  es el ancho correspondiente a la muestra,  $\beta_M$  el ancho correspondiente a la muestra e instrumento, que es lo que se mide realmente, y  $\beta_P$  el ancho instrumental.

Para la caracterización morfológica de los polvos se empleó microscopía estereográfica (STEMI SV11 Carl Zeiss), microscopía electrónica de barrido (SEM, Philips 505) y microscopía electrónica de transmisión (TEM) y TEM de alta resolución (HRTEM, Philips PW6061 CM200, PW6595/55).



La microscopía estereográfica permite una visualización tridimensional de los agregados macroscópicos que conforman el polvo; mientras que en SEM se observan las partículas a nivel microscópico.

TEM y HRTEM se usaron en la caracterización morfológica y microestructural de los polvos puro y dopado obtenidos a partir de las Rutas I y II. En estas técnicas se usan grillas de cobre de unos pocos micrones de espesor con un patrón de orificios rectangulares como portamuestras, donde el tamaño de estas ventanas rectangulares se especifica por la cantidad de líneas por pulgada (“mesh”) que las separan. Para el montaje en grillas, los polvos previamente molidos en mortero de agata, se los dispersa en etanol y se los somete a ultrasonido. Luego se sumerge la grilla y parte del polvo queda adherido a ésta cuando se absorbe desde su cara posterior.

Información morfológica complementaria se obtuvo usando espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR, Nicolet Magna 550). En este caso, los espectros de transmisión se obtuvieron con pastillas preparadas a partir de los polvos diluidos en KBr.

Un dato importante para su utilización como material funcional en sensores de gases es el área específica de los polvos, que fue caracterizada mediante la técnica de isothermas de BET (Brunauer-Emmett-Teller) con adsorción de nitrógeno (Autosob-1 Quantachrome) a partir de la medida de área ( $A$ ) por unidad de peso ( $P$ ) (área específica BET [13])

$$A_{BET} = A/P \quad (3.3)$$

y suponiendo que las partículas están formadas por partículas esféricas de área  $A = \pi d^2$ , volumen  $V = \frac{1}{6} \pi d^3$  y peso  $P = \rho V$ , siendo  $\rho$  la densidad del material, se calcula el tamaño promedio de partícula ( $d$ )

$$d = \frac{6}{\rho \cdot A_{BET}} \quad (3.4)$$

siendo  $\rho$  la densidad teórica del polvo de  $\text{SnO}_2$  ( $6.95 \text{ g cm}^{-3}$ ) y  $A_{BET}$  el área específica medida. Este tamaño de partícula se comparó con el observado por TEM y HRTEM.

### 3.4 *Formulación de pastas de película gruesa*

El desarrollo de materiales para sensado químico requiere procesos complementarios a la síntesis y caracterización de los materiales funcionales, de forma tal que pueda ser incorporado a un dispositivo electrónico compatible con la tecnología más conveniente a la aplicación requerida.

El sensado de CO, del que es objeto esta tesis, puede responder a muy diversas aplicaciones que definirán la tecnología más adecuada. En este caso se trata de tecnología de película gruesa (Apartado 2.6), tal vez la más robusta y sin duda la más frecuente en aplicaciones automotrices que junto con el monitoreo ambiental constituyen los principales mercados de sensores de gases.

Compatibilizar el material funcional con la tecnología de película gruesa demandó que, a partir de polvos nanoestructurados, se obtuviera una emulsión con propiedades tixotrópicas apta para ser transferida a un sustrato mediante “screen printing”, el principal método de impresión de películas gruesas. Esta formulación requiere de un proceso de mezcla controlada y el agregado de aditivos desaglomerantes, con el objeto de obtener una fina y homogénea dispersión de partículas, capaz de conformarse en una película continua, homogénea y adherente sobre los electrodos de medición.

La tixotropía (viscosidad dependiente de la presión) se refiere a la necesidad de que la emulsión sea de viscosidad pastosa en condiciones normales, pero bajo presión de la espátula de barrido fluya a través de la máscara recobrando su viscosidad natural una vez depositada [14].

Con este fin, el polvo de SnO<sub>2</sub> se mezcla con un vehículo orgánico compuesto por etilcelulosa, acetato de butilcarbitol, propilenglicol y terpinol (ESL 400) y un solvente compatible (thinner ESL 401) que controla su dilución.

La forma en que se realiza la mezcla, las relaciones porcentuales en peso del material funcional y el grado de dilución permiten controlar las propiedades reológicas.

El procedimiento optimizado al que se arribó comprende: molienda del SnO<sub>2</sub> nanoestructurado obtenido por gel-combustión en un mortero de agata; dilución en solvente y desaglomeración por agitación ultrasónica; agitación mecánica e incorporación de vehículo orgánico; 24 h de agitación; incorporación de solvente y 24 h adicionales de agitación.

De esta manera se consigue una suspensión homogénea del material funcional con las propiedades adecuadas. Sin embargo, existe un proceso de decantación natural que debe ser

compensado si es que la pasta se debe usar luego de un período de almacenamiento, en cuyo caso se requieren 3 h adicionales de agitación previas a su aplicación.

La caracterización morfológica de las películas se realizó por microscopía de fuerza atómica y por microscopía estereográfica (STEMI SV11 Carl Zeiss). La microscopía de fuerza atómica es una excelente herramienta para la obtención de imágenes en tres dimensiones, con una resolución en altura del orden del nm. El principio del método [15] consiste en crear una imagen topográfica de la muestra haciendo uso de la de la fuerza de interacción entre átomos, que es fuertemente dependiente de la separación entre los mismos. Esto se logra moviendo una punta muy fina sobre la superficie, muy próxima a ella, mientras se sensa la fuerza de interacción entre la punta y la muestra. El microscopio en sí consiste en la punta montada sobre una viga (que hace de resorte plano), una unidad piezoeléctrica de traslación x-y-z, un interferómetro óptico para medir las variaciones de altura, un circuito electrónico de realimentación y una computadora que controla todo el sistema. Si bien el AFM tiene diversas formas de operación, en general se usa el modo de fuerza constante. En este modo la fuerza de interacción entre la punta y la superficie se mantiene constante: mientras la punta barre la superficie, su altura se ajusta de tal forma que la fuerza de interacción se mantenga constante. Los ajustes de altura darán la imagen topográfica de la muestra. En esta tesis se utilizó un equipo marca Ultra Objective (Surface Imaging System). Las puntas sensoras fueron de Si (Nano Probes), con un radio de curvatura  $R < 20$  nm. El análisis de las imágenes se realizó mediante el programa especializado SPIP (Scanning Probe Image Processor).

### **3.5 *Fabricación de sensores de película gruesa***

Conjuntamente con el acondicionamiento del material funcional para su utilización como sensor, se requiere de elementos adicionales para la medición eléctrica del dispositivo, como son los electrodos de contacto con el material funcional, calefacción compatible con la temperatura de operación del SnO<sub>2</sub> (típicamente hasta 450°C) y un elemento de medición de temperatura.

En el presente diseño todos estos elementos están integrados con tecnología de película gruesa sobre un mismo sustrato cerámico que también contiene los terminales de contacto con el circuito de medición.

De los posibles mecanismos de transducción, el más conveniente debido a su simplicidad es el de cambios de resistencia del material por efecto de la exposición a distintos gases (Apartado 2.2). Debido a la elevada resistividad de SnO<sub>2</sub>, la forma más conveniente de

medición consiste en depositar el material sobre electrodos interdigitales (EID), con la forma típica usada en sensores conductimétricos, dos peines enfrentados uno respecto del otro.

En la fabricación de los dispositivos que se detallan a continuación, se siguió la siguiente secuencia: se diseñó el “layout” de los elementos calefactores, los EID y el elemento sensible. A continuación, se fabricaron las máscaras fotográficas y sus respectivas mallas de “screen printing”, con las cuales se conforman los depósitos, y por último la sinterización a altas temperaturas en atmósfera de aire de las películas sensibles.

### **3.5.1 Resistencia calefactora**

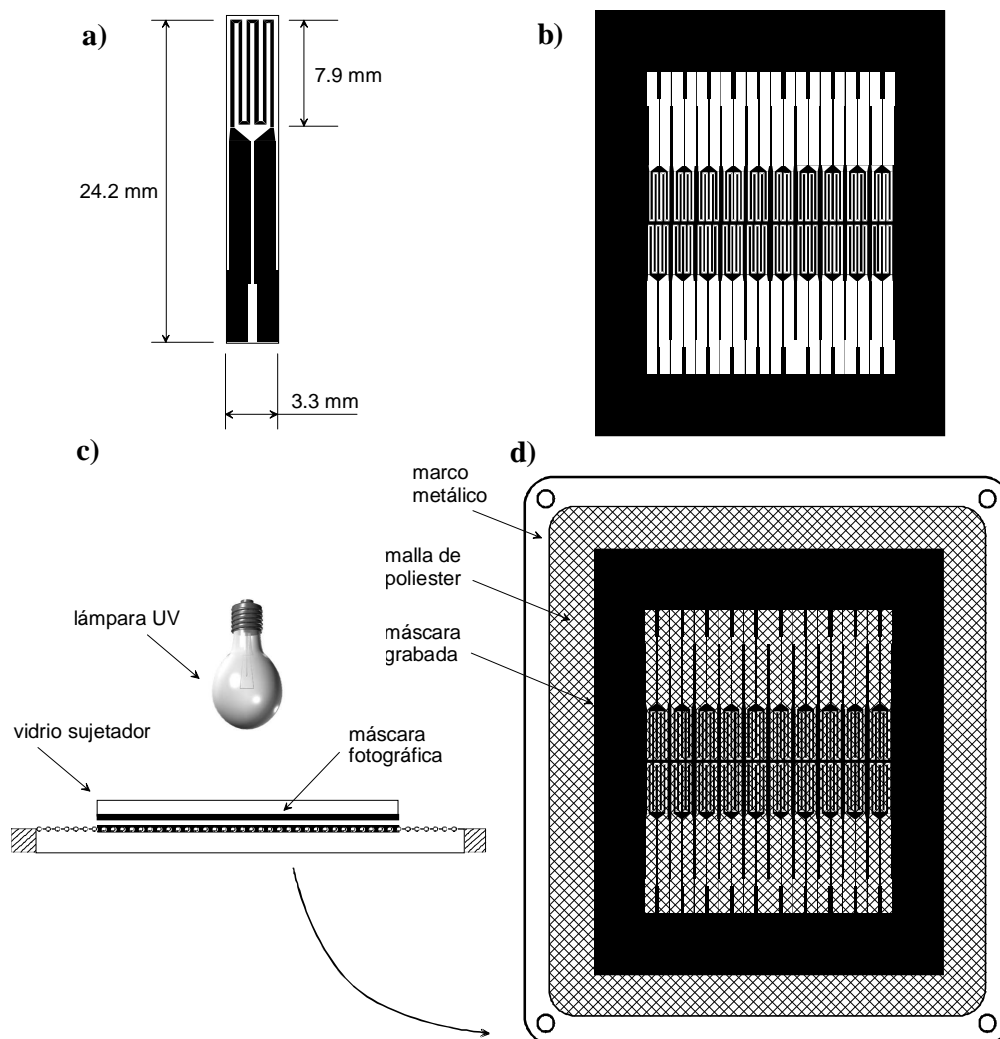
La resistencia calefactora está impresa al dorso del sustrato y posee un área efectiva de calefacción de 3.3 mm x 7.9 mm (Fig. 3.1a). Se la imprimió de a 20 dispositivos por vez por razones de economía de los materiales y de repetibilidad de los componentes.

Partiendo de un “layout” sobre acetato de alto contraste (Fig. 3.1b) se transfiere el patrón a la malla serigráfica mediante fotolitografía. Para esto se cuenta con mallas de poliéster de 400 hilos por pulgada recubiertas con una película fotosensible ultradelgada (Ulano 2), aplicada a temperatura ambiente y curada durante 30 min. Luego de ser expuesta a UV (~8 min.) las zonas no cubiertas por la máscara de acetato se remueven con agua corriente (Figs. 3.1c y 3.1d).

La malla serigráfica a su vez se utiliza para transferir el patrón de las resistencias calefactoras sobre sustratos de alúminas de 50.8 x 50.8 mm de lado y de 0.63 mm de espesor y pureza 96% mediante “screen printing”. Se emplea en este caso una pasta comercial de Pt del tipo órgano-metálica (Du Pont RP10003) que consiste en una fina dilución de micropartículas de Pt en un medio de alta fluidez y baja temperatura de evaporación, lo que resulta en depósitos de alta pureza (sin aditivos) y delgado espesor (décimas de  $\mu\text{m}$ ) una vez sinterizados.

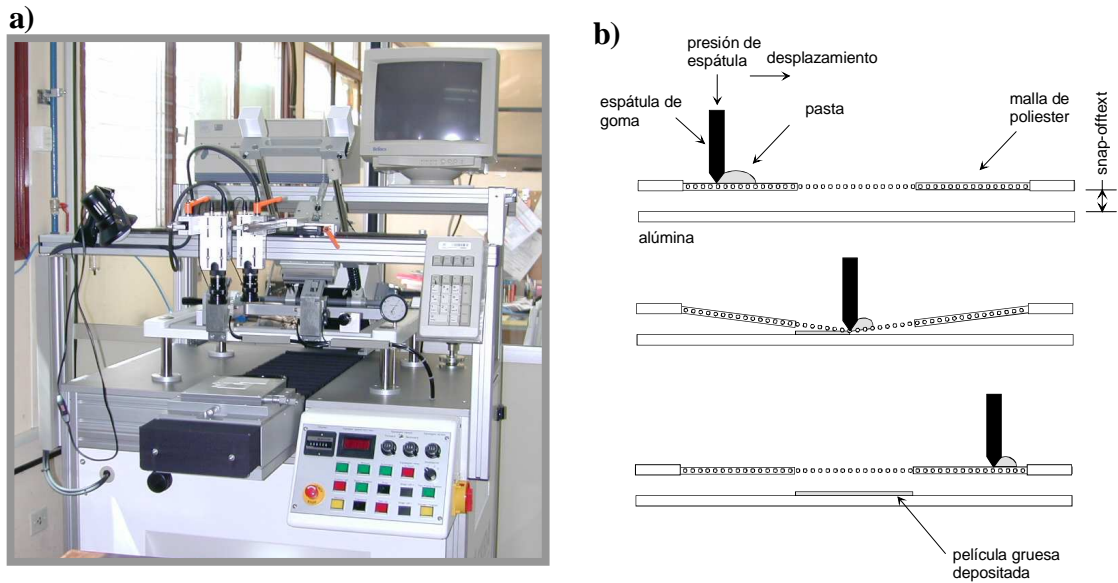
La Fig. 3.2 muestra el equipo de serigrafía Ekra Microtronic-II y un esquema del proceso de deposición utilizados en la obtención de los sensores desarrollados en la presente tesis. En el proceso de serigrafiado, existen diversos parámetros (presión de espátula, velocidad de barrido, distancia malla-sustrato, etc.) que determinan la calidad del depósito, y que deben ser ajustados experimentalmente según el material a depositar (Apartado 2.6). En el caso de las pastas órgano-metálicas de Pt utilizadas, las condiciones óptimas fueron: presión de espátula

= 2.5 bar, velocidad de desplazamiento =  $25 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  y distancia malla-sustrato (“snap-off”)  $\sim 2.5 \text{ mm}$  respecto a la plataforma.



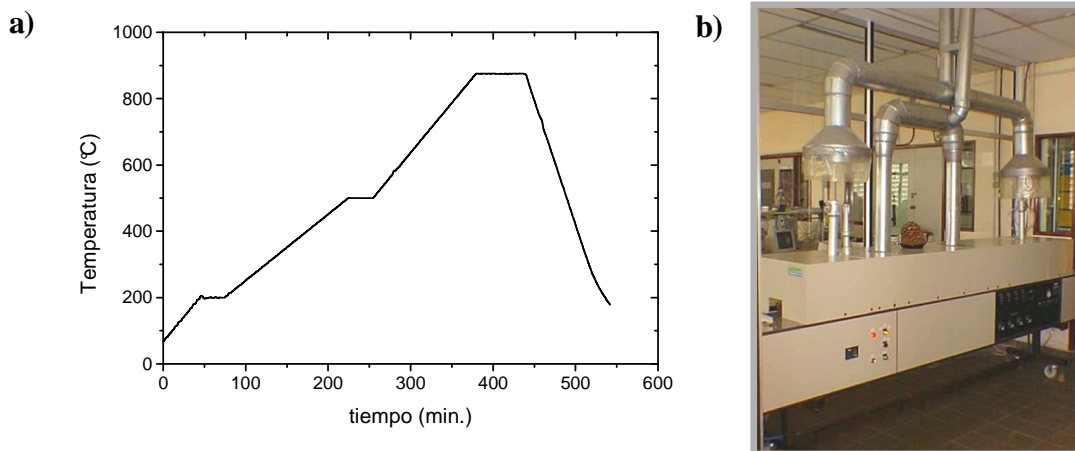
**Fig. 3.1** a) Resistencia calefactora de Pt. b) Máscara fotográfica impresa sobre acetato. c) Esquema simplificado del proceso de transferencia fotográfica de la máscara sobre malla de poliéster. d) Esquema de malla serigráfica.

Una vez depositada la película de Pt se tiene sobre el sustrato un líquido viscoso que debe aún ser transformado en una película conductora. Con este fin deben decantar las partículas metálicas que conforman el depósito y liberarse los solventes de baja temperatura de evaporación (aireado de 10 min. inmediatamente después de la aplicación). Luego se debe producir una evaporación gradual de los restantes solventes de forma tal de evitar burbujas que afecten la homogeneidad y continuidad de la película. Para ello se expone el depósito a secado en estufa de convección (Thermal TH400 DH) a  $90^\circ\text{C}$  durante 15 min.



**Fig.3.2** a) Impresora serigráfica semiautomática Ekra Microtronic-II. b) Esquema simplificado del proceso de impresión. La espátula de goma fuerza la pasta a atravesar las aberturas de la malla, que se mantiene paralela al sustrato a una distancia fija ("snap-off").

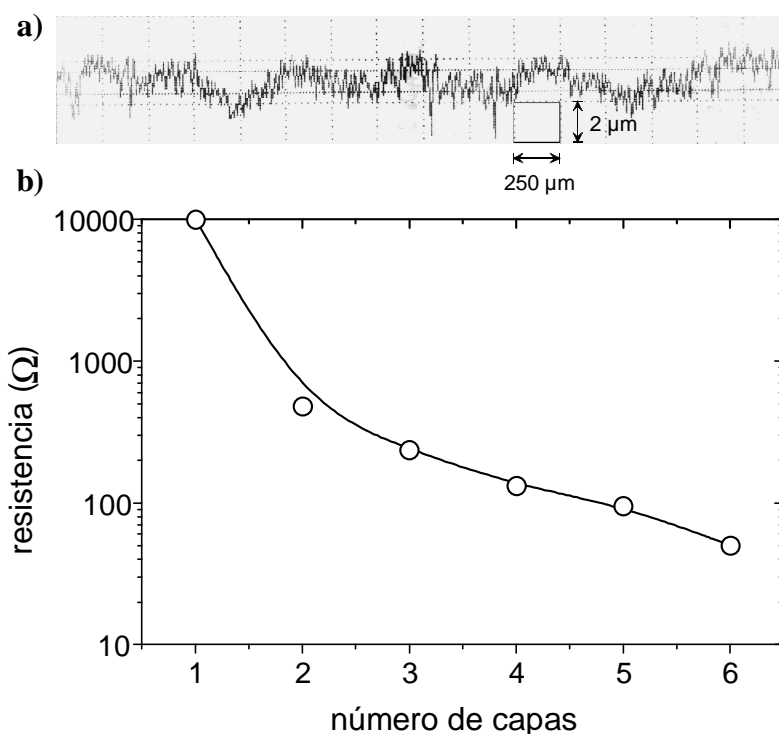
Finalmente el depósito es sinterizado a alta temperatura confiriéndole alta adherencia al sustrato y continuidad eléctrica. En este caso, el proceso se efectúa en un horno de radiación de cinta transportadora Lindberg Blue M de 4 zonas operadas a 430°C, 665°C, 850°C y 850°C con una velocidad de cinta de 1.8 pulgadas.min<sup>-1</sup> en atmósfera de aire, con un caudal de 50ml/min. (Fig. 3.3). Estas condiciones determinan un perfil de calentamiento/enfriamiento de 40 °C.min<sup>-1</sup> y una temperatura máxima de 850°C durante 12 min.



**Fig. 3.3** a) Esquema simplificado de perfil de temperatura de sinterizado para pasta de Pt. b) Horno de sinterizado Lindberg Blue M de 4 zonas.

Las películas así obtenidas no son conductoras debido a que las pastas de Pt órgano-metálicas sólo contienen un 12.5% del metal noble y no alcanza a conformar un espesor continuo sobre un sustrato de alta rugosidad como la alúmina disponible durante el presente trabajo. La rugosidad  $R_a^{\S}$ , medida con un perfilómetro superficial Hommel T1000 E, resultó superior a  $4\mu\text{m}$  (Fig. 3.4a). Para lograr los valores adecuados de resistencia se requirieron 6 capas. El valor de la resistencia con el número de capas aplicadas sigue una ley polinomial de cuarto orden (Fig. 3.4b)

$$R = 7.2 - 4.6\eta + 1.6\eta^2 - 0.25\eta^3 + 0.015\eta^4 \quad (3.5)$$



**Fig. 3.4**

a) Perfil del sustrato de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  96% medida con Hommel T1000 E. b) Valor de resistencia calefactora de Pt en función del número de capas depositadas por

Las resistencias calefactoras fueron térmicamente caracterizadas mediante la obtención del Coeficiente de Temperatura de Resistencia (TCR)

$$TCR = \left( \frac{1}{R_0} \right) \frac{dR}{dT} = \left( \frac{1}{R_0} \right) \left( \frac{R_n - R_{n-1}}{T_n - T_{n-1}} \right) \quad (3.6)$$

<sup>\S</sup> Se define rugosidad a la media aritmética de las desviaciones de la curva del perfil con respecto a la línea media.

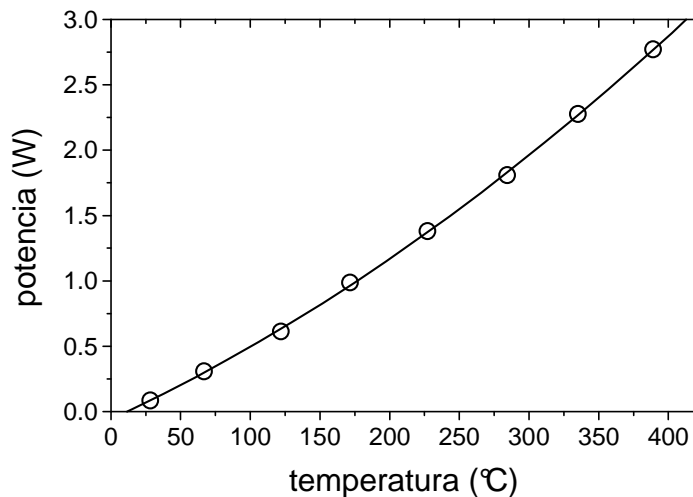
donde  $R_0$  es el valor de la resistencia del calefactor a 25°C.  $R_n$  son valores de  $R$  experimentales (multímetro Keithley 2000) medidos a las temperaturas  $T_n$ . Utilizando un calibrador de temperatura (TEK Now TC-150, en el rango 25°C a 150°C) se obtuvo un TCR de 3310 ppm/°C.

La repetibilidad de la resistencia calefactora también fue evaluada, obteniéndose dispersiones < 7% para  $R_0$ , que son consistentes con la tecnología involucrada.

Finalmente, se caracterizó el consumo de potencia con la temperatura de operación que ajusta a una función del tipo (Fig. 3.5)

$$P[W] = 6.10^{-6}T^2 + 0.0049T - 0.0582 \quad (3.7)$$

La Fig. 3.5 muestra la curva de calibración potencia-temperatura de las resistencias calefactoras de Pt de película gruesa.



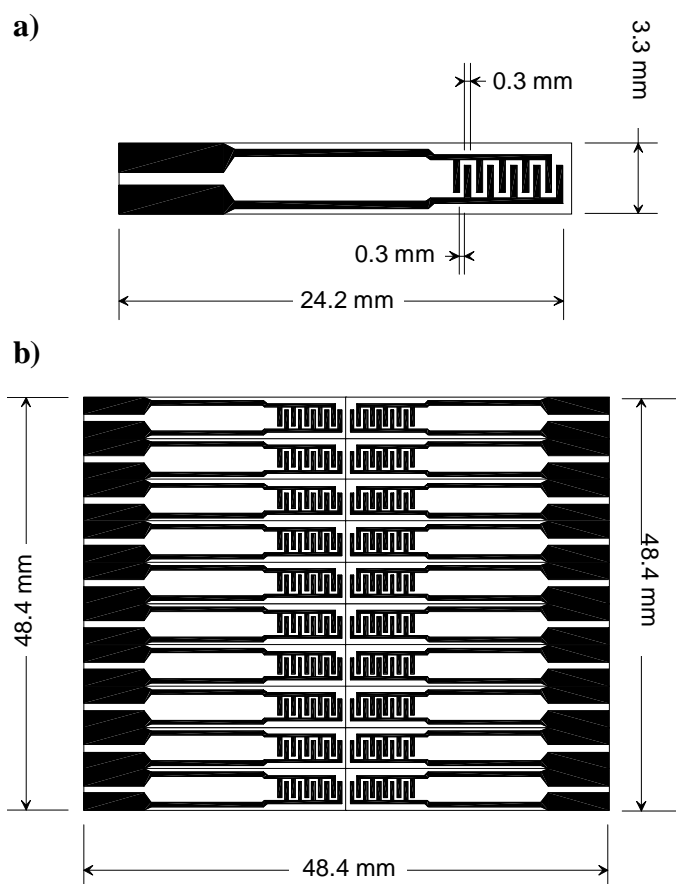
**Fig. 3.5** | Potencia calefactora en función de la temperatura de sustrato.

### 3.5.2 Electrodo interdigitales (EID)

Los electrodos interdigitales (EID) que efectúan el contacto con el material sensible se fabricaron sobre el anverso del sustrato que contiene la resistencia calefactora (Fig. 3.6). La máscara de los EID se obtuvo empleando el procedimiento anterior. En primer lugar se diseñó el formato de los electrodos, luego se preparó la máscara correspondiente y finalmente se obtuvo la malla de poliéster de 400 hilos por pulgada. El ancho de cada línea de electrodo



es de 0.3mm y la distancia entre líneas es de 0.3mm. En este caso sólo se requirieron dos capas de Pt (ESL-5050).

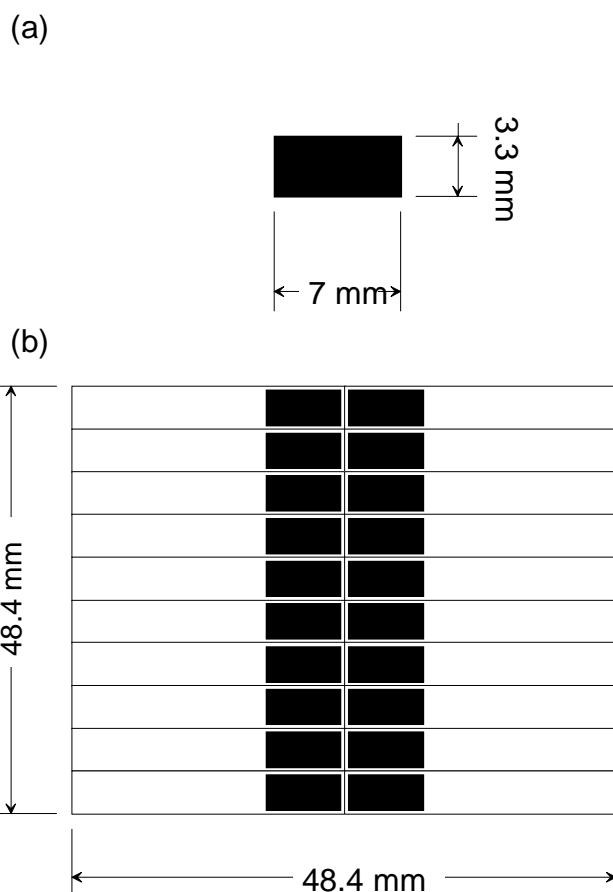


**Fig. 3.6** | a) Electrodo interdigital. b) Máscara fotográfica de los EID impresa sobre acetato de alto contraste de 20 dispositivos.

Debido al íntimo contacto entre los electrodos y el material funcional se probaron dos materiales de manera de establecer su influencia en la respuesta del sensor. En el primer caso se utilizó Pt como se ha detallado, y como opción electrodos de Au serigrafiados en el Instituto de Física y Química Teórica-IPC de la Universidad de Tübingen.

### 3.5.3 Elemento sensible

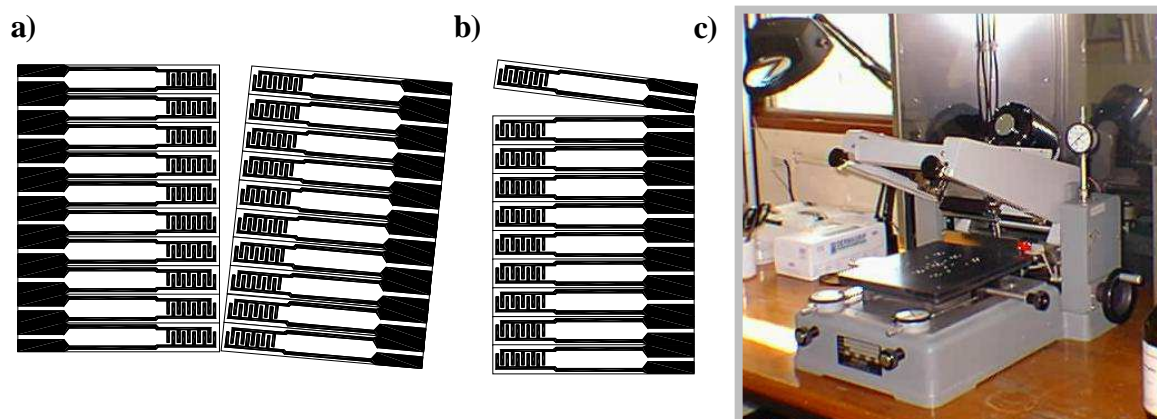
Se diseñaron películas sensibles de 3.3 mm x 7 mm (Fig. 3.7). El proceso de fabricación de máscaras fue similar al descrito en el Apartado 3.5.1 salvo que, en este caso, se usaron mallas de acero inoxidable de 300 hilos por pulgada.



**Fig. 3.7** a) Elemento sensible de SnO<sub>2</sub> (3.3 mm x 7 mm). b) Máscara fotográfica de 20 elementos sensibles.

Los sustratos de alúmina serigrafiados con las resistencias calefactoras y los EID fueron marcados y cortados en forma manual con un lápiz de diamante, obteniéndose elementos individuales de 4.98 mm x 25.4 mm x 0.63 mm (Figs. 3.8a y 3.8b).

A diferencia de los electrodos y calefactores que se fabrican con pastas comerciales y constituyen un proceso rutinario, los materiales funcionales resultan de síntesis de pequeñas cantidades especialmente acondicionadas con el objeto de estimular distintas respuestas químicas. Consecuentemente, las películas sensibles se depositaron sobre sustratos individuales en vez de lotes de 20 elementos como el caso de los electrodos y calefactores. Para estos depósitos individuales se utilizó una impresora serigráfica semiautomática Cristal Mark, Inc. La cual requiere menos material (Fig. 3.8c).



**Fig. 3.8** a) Marcado del sustrato en 10 elementos de 50.8 mm x 25.4 mm x 0.63 mm. b) Separación en elementos individuales para impresión de películas de SnO<sub>2</sub>. c) Impresora serigráfica semiautomática Cristal Mark, Inc.

Debido a que el proceso de sinterizado se realiza a elevadas temperaturas, incluso comparables con las de la síntesis del material funcional, es de esperar que se alteren las propiedades finales del depósito. Para determinar su influencia, se ensayaron procesos de sinterizado de 750°C y 850°C de máxima temperatura con tiempos distintos de sinterizado entre 10 y 30 minutos respectivamente con velocidades de calentamiento /enfriamiento de 20°C.min<sup>-1</sup>.

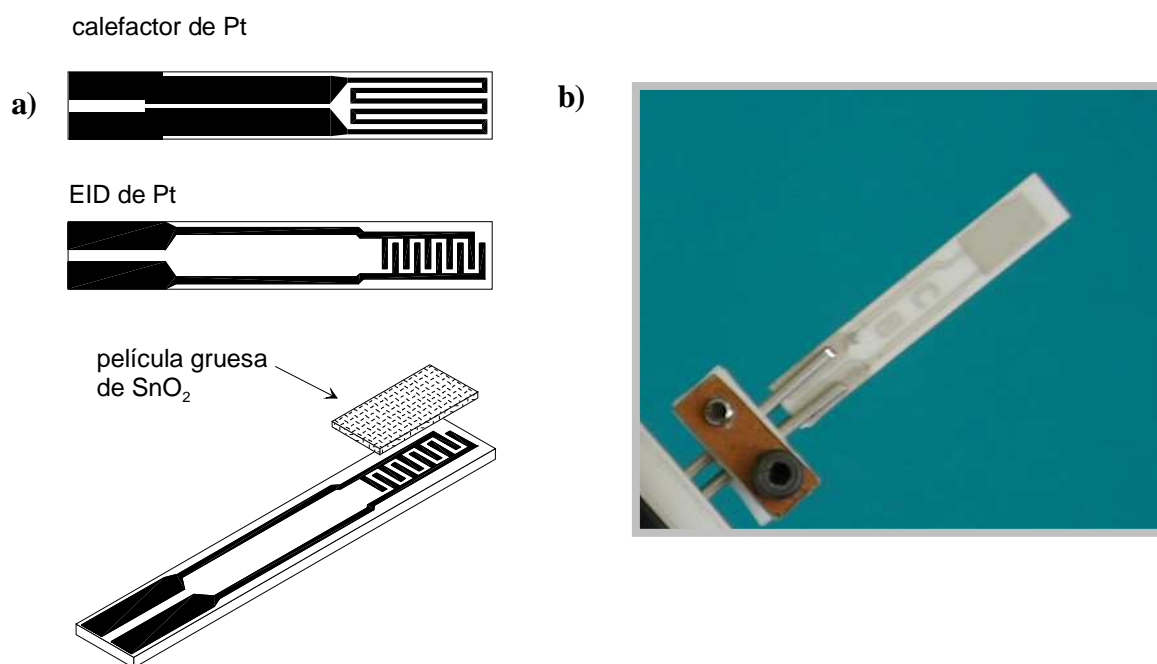
El espesor final de las películas de SnO<sub>2</sub> (entre 12μm a 18μm) fue medido con un microscopio interferométrico Carl Zeiss D-7280. La Fig. 3.9a representa esquemáticamente el sensor de SnO<sub>2</sub> de película gruesa desarrollado junto con una foto del dispositivo completo (Fig. 3.9b).

La influencia del proceso de fabricación en las propiedades microestructurales y morfológicas de las películas requirió de nuevos estudios de XRD, SEM y AFM sobre los dispositivos terminados. XRD permitió determinar las fases presentes y el tamaño de cristalita, mientras que con SEM y AFM se estudió la evolución de la morfología de las películas.

### 3.6 Medición eléctrica

La medición de los sensores requiere la exposición simultánea de los dispositivos a una atmósfera controlada en un recinto estanco que provea tanto protección al usuario ante gases

tóxicos, como mediciones en condiciones controladas no dependiente de la composición del ambiente.



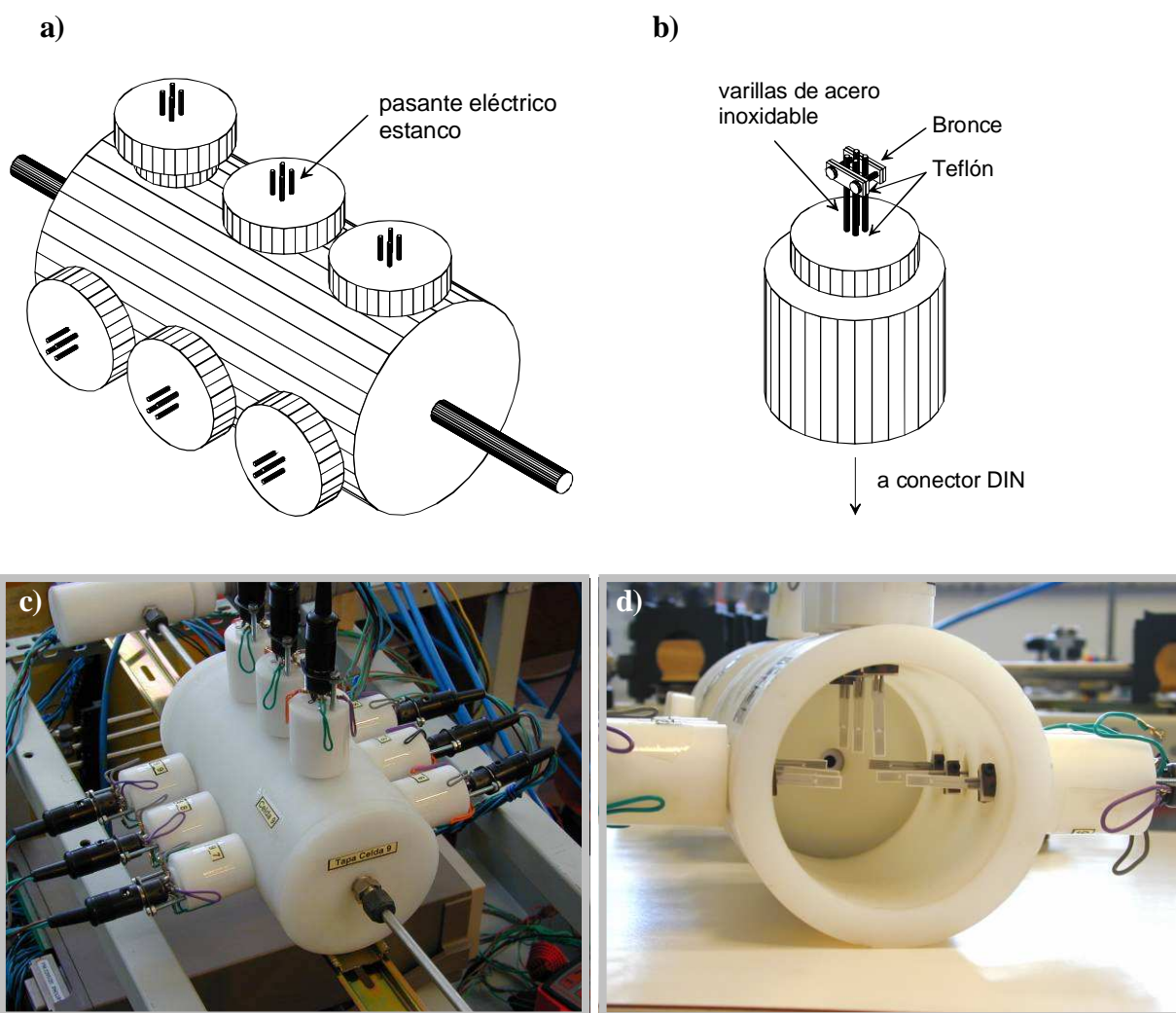
**Fig. 3.9** | a) Esquema del sensor de  $\text{SnO}_2$  de película gruesa. b) Imagen del sensor con su calefactor incorporado.

Se diseñaron con tal fin celdas estancas de múltiples bocas de Teflón de 100 mm de diámetro externo y 10.5 mm de pared interna, con dos tapas laterales que conectan los conductos de entrada y salida de gases (Fig. 3.10a). Radialmente se distribuyeron bocas de medición circulares de 30 mm de diámetro, donde se insertan los sensores. Se emplearon tres celdas: una de menor volumen (510 ml) que contiene 6 bocas y otras dos de 9 (645 ml) y 15 bocas (1290 ml), respectivamente. En cada boca se fija un soporte de Teflón con cuatro varillas de acero inoxidable que ajustan los terminales del sensor, mediante de una mordaza de epoxy con tornillos (Fig. 3.10b). Conectores DIN de cuatro terminales solidarios a las varillas de acero inoxidable completan la conexión. Las Figs. 3.10c y 3.10d corresponden a las fotografías de una celda de 9 bocas y el interior de la misma con 9 sensores. En la Fig. 3.9b se ve en detalle el sensor con las varillas de acero inoxidable y la mordaza de epoxy.

La respuesta de los dispositivos, monitoreada a través de las variaciones en la resistencia eléctrica, frente a distintas atmósferas se realizó mediante un sistema automático de barrido y adquisición de datos. Cada sensor se conecta a un “scanner” Keithley 7000 y éste a un

voltímetro digital Keithley 2000, ambos comandados mediante una PC a través de una interfaz IEEE 488. El almacenamiento sincronizado de los datos se hizo mediante un software desarrollado en el INTI-CITEI.

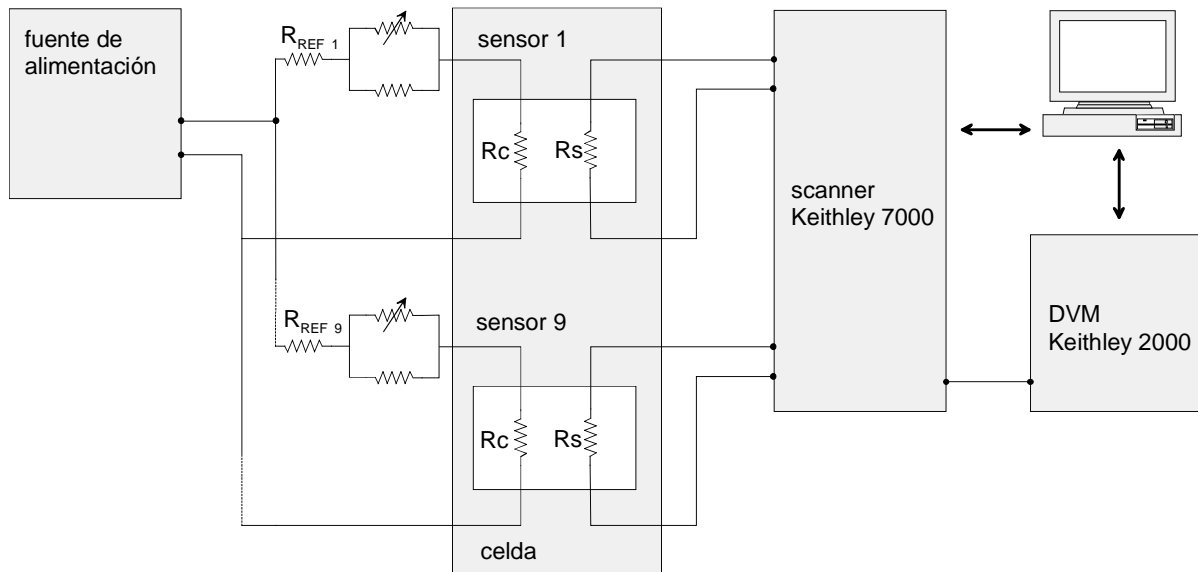
Seleccionada la temperatura de operación del sensor se aplica una potencia de acuerdo a la ec. (3.6), alimentando con una fuente de tensión HP E3620A, Denko S-406E y Protek dual 3032B, según sea la corriente requerida. La alimentación se fija con un potenciómetro en serie que permite controlar la potencia individual de cada calefactor.



**Fig. 3.10**

a) Esquema de la celda de medición de Teflón donde se indican las bocas de medición y las tapas laterales con sus conductos de entrada y salida de gases. b) Soporte de Teflón donde se ajustan los sensores mediante varillas de acero inoxidable con mordaza de epoxy. c) Fotografía de celda de nueve bocas. d) Imagen del interior de una celda donde están alojados los sensores de película gruesa.

La Fig. 3.11 muestra un diagrama esquemático del sistema de medición utilizado para la caracterización eléctrica de los sensores.



**Fig. 3.11**

Esquema del sistema automático de medición de sensores de  $\text{SnO}_2$  de película gruesa. La temperatura de operación se fija mediante la potencia aplicada (ec. 3.6) al calefactor integrado en el sensor.  $R_c$  resistencia calefactora,  $R_s$  resistencia del elemento sensible (película de  $\text{SnO}_2$ ).

### 3.7 Banco de control de mezcla de gases

La caracterización de sensores de gases requiere la generación de atmósferas controladas en concentración, presión, temperatura y humedad de forma tal de simular condiciones estables de medida, similares a las reales a las que se expondrán los dispositivos. Los sistemas de mezclas de gases deben proporcionar concentraciones gaseosas en rangos apropiados con la mayor reproducibilidad y precisión posible y flujos de gases constantes frente a las maniobras de operación.

Existen dos métodos de aplicación de concentraciones de gases: el régimen estático y el régimen dinámico. El primer método consiste en aplicar una cantidad conocida de gas en un recipiente de volumen dado. La limitación que presenta este método es que los gases son fácilmente adsorbidos en la superficie de los materiales y, por lo tanto, la concentración que se aplica es inferior a la deseada. Este régimen en particular introduce errores considerables

en la medición de sensores sometidos a gases tóxicos de bajas concentraciones, como es el presente caso.

El segundo método consiste en aplicar un flujo determinado de diferentes concentraciones gaseosas a la celda de medición. De esta manera se minimiza el problema de adsorción/desorción de gas en las paredes del sistema de medida. A pesar del mayor consumo de gas que demanda, se eligió esta segunda alternativa, la que a su vez es la utilizada en la mayoría de los sistemas de medición de sensores de gases [16-20], permitiendo una más fácil comparación de resultados.

La determinación de la concentración deseada de mezcla de gas se logra mediante la relación de caudales del gas incognita y el gas portador. Las diferentes concentraciones de gases  $c_{gas}$  se calculan según

$$[c_{gas}] = c_{ref} \frac{Q_g}{Q_g + Q_p} \quad (3.8)$$

donde  $c_{ref}$  es la concentración volumétrica de cilindros de referencia, mientras que  $Q_g$  y  $Q_p$  son los caudales del gas de referencia y del gas portador, respectivamente. Estos caudales se fijan mediante controladores de flujo másico (MFC) que mantienen constante el flujo de gas deseado. Estos dispositivos operan midiendo la cantidad de calor transportado por el flujo de masa que es función del caudal [21]. La obtención de las mezclas de gases y sus incertidumbres utilizadas en la Caracterización eléctrica de los sensores de SnO<sub>2</sub> nanoestructurado se basó en el procedimiento desarrollado en el Laboratorio de Calibraciones de Detectores de Gases del INTI-CITEI [22].

El sistema de mezcla de gases utilizado en esta tesis consta de 4 líneas de gases, una interfaz de medición y control y un sistema de adquisición con su software de control.

Cada línea de gas está construida con tuberías de acero inoxidable de 6 mm con uniones Parker de bajas pérdidas, también de acero inoxidable. Cada línea posee una válvula esférica manual de cuarto de vuelta (Hoke serie 7300) utilizada como medida de seguridad, un manómetro de presión (Ashcroft FS 21 bar), un controlador de flujo másico (Brooks Instrument modelo 5850TR) y una válvula mecánica unidireccional “check valve” (Parker serie C IN1205) que evita el flujo a contracorriente producido por diferencias de presión. Así

los gases fluyen desde los cilindros de referencia hacia los MFC y electroválvulas (ASCO y Automación Micromecánica) que conmutan el gas de ensayo con el gas de barrido, manteniendo las mismas condiciones de velocidad de flujo y presión sobre el sensor. Las tuberías se unen en un tubo común conectado a la entrada de la celda de medición. La salida de gases de dicha celda presenta dos vías, una de venteo conectada al exterior a través de un flotámetro (Cole Parmer FS 1249 ml.min<sup>-1</sup>) que permite evaluar las pérdidas del sistema y otra conectada a un cromatógrafo de gases (HP 6890) con el cual se comprueba las concentraciones obtenidas.

La presión de entrada de cada línea se ajusta por medio de reguladoras de dos etapas marca AGA, debido a que los MFC son fuertemente dependientes de dicha presión.

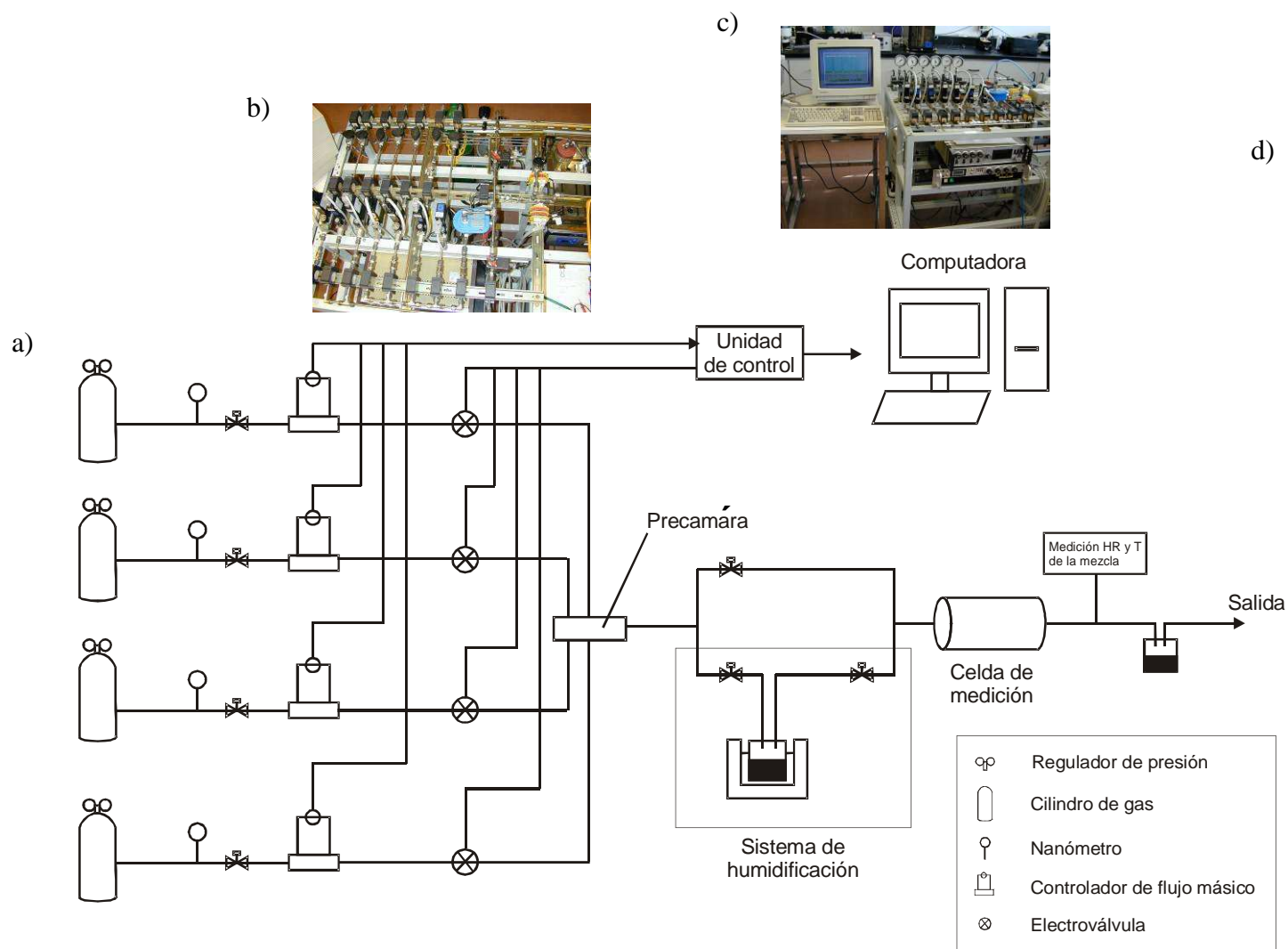
Las líneas 1, 2 y 3 se utilizaron para el ingreso del gas de referencia a detectar y del gas portador, mientras que la línea 4 se empleó para el gas de barrido. Los gases a detectar fueron CO y CH<sub>4</sub> AGA, de calidad patrón certificada, de 152 ppm y 102 ppm de CO y 500ppm de CH<sub>4</sub>. Como gas portador y de barrido se usó aire sintético extra seco AGA 5.0. Los experimentos se hicieron a caudales de 300 ml.min<sup>-1</sup>. La Fig. 3.12a muestra el diagrama de conexión del banco de control de mezcla de gases usado en este trabajo.

La interfaz de medición y control, desarrollada en el INTI-CITEI [23] permite controlar en forma manual o automática (desde una PC) los cuatro MFC y las electroválvulas. Dicha interfaz permite seleccionar el caudal deseado mediante potenciómetros multivuelta, y elegir el modo de operación, manual o automático, mediante llaves selectoras. Cuenta además con visualización de caudal y la electrónica necesaria para el manejo de las electroválvulas que conmutan las líneas de gases.

La interfaz se maneja en forma remota mediante dos placas de múltiples entradas - salidas analógicas y digitales, Keithley DAS-1600 de 12 bits, conectadas a una PC. Un software desarrollado en el INTI-CITEI [24] que corre en el sistema operativo GNU/Linux, permite seleccionar el tipo de gas, la concentración de la mezcla, el tiempo de aplicación de la mezcla y la configuración de las electroválvulas.

La humidificación de la mezcla gaseosa se realiza por el método de saturación. Tres válvulas de aguja (Hoke) permiten bifurcar el flujo de la mezcla gaseosa, haciendo que sólo una parte se humidifique en un balón con agua destilada sumergido en un baño termostático (Vicking modelo Masson) donde burbujea la mezcla gaseosa. La salida del balón se conecta a una serpentina de acero inoxidable con un reservorio para el agua condensada. A la celda de medición llega el flujo húmedo (saturado) y el seco con un valor de humedad relativa dado por la temperatura del baño y el caudal de la mezcla que burbujea. Inmediatamente a la salida de la celda un sensor de temperatura y humedad Vaisala monitorea la mezcla.





**Fig. 3.12.** Banco de control de mezcla de gases. a) Esquema de conexión del sistema. b) Vista superior del sistema de conexionado. c) Vista de la unidad de control. d) Vista del sistema de mezcla de gases.

### 3.8 Referencias

- [1] P. Montmeat, J. Marchand, R.Lalauze, J. Viricelle, G. Tournier and C. Pijolat, “Physico-chemical contribution of gold metallic particles to the action of oxygen on tin dioxide sensors”, *Sensors and Actuators B*, 95 (2003) 83-89.
- [2] B. Esfandyarpour, S. Mohajerzadeh, S. Famini, A. Khodadadi and E. Asl Soleimani, “High sensitivity Pt-doped SnO<sub>2</sub> gas sensors fabricated using sol-gel solution on micromachined (100) Si substrates”, *Sensors and Actuators B*, 100 (2004) 190-194.
- [3] P. Ivanov, E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek and X. Correig, “Development of high sensitivity ethanol gas sensors based on Pt-doped SnO<sub>2</sub> surfaces”, *Sensors and Actuators B*, 99 (2004) 201-206.
- [4] G. Martinelli and M. C. Carotta, “A study of the conductance and capacitance of pure and Pd-doped SnO<sub>2</sub> thick films”, *Sensors and Actuators B*, 19 (1994) 720-723.
- [5] B. Kim, J. Kim, D. Lee, J. Lim and J. Huh, “Effects of crystal structures on gas sensing properties of nanocrystalline ITO thick films”, *Sensors and Actuators B*, 89 (2003) 180-186.
- [6] F. Cirilli, S. Kaciulis, G. Mattogno, A. Galdikas, A. Mironas, D. Senuliene and A. Setkus, “Influence of Cu overlayer on the properties of SnO<sub>2</sub>-based gas sensors, *Thin Solid Films* 315, (1998) 310-315
- [7] [1] L. B. Fraigi, D. G. Lamas and N. E. Walsøe de Reca, “Sensor de SnO<sub>2</sub> nanoestructurado de película gruesa para monitoreo de gases”, *CYTED*, 57-72, 1999.
- [8] H. Klug, L. Alexander, “X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials”, John Wiley and Sons, New York, 1974.
- [9] B. E. Warren, “X-ray diffraction”, Dover Publications, Inc. New York, 1990.
- [10] J. I. Langford, A. J. C. Wilson, “Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of the crystallite size”, *J. Appl. Cryst.* 11, (1978) 102-113.
- [11] J. I. Langford, R. Delhez, T. H. de Keijser, E. J. Mittemeijer, “Profile analysis for microcrystalline properties by Fourier and others methods”, *Aust. J. Phys.* 41, (1988) 173-187.
- [12] B. D. Cullity, “The structure of polycrystalline aggregates”, Addison-Wesley, Publis. Co. 1959, 259-263.
- [13] P. W. Atkins, “Physical Chemistry”, Third Edition, Oxford University Press, Oxford, UK, 1986.
- [14] M. Prudenziati, “Pastes, Inks and Slurries”, en *Thick film Sensors*, M. Prudenziati (ed.), (1994) 113-124.

- [15] G. Brinnig, C. F. Quate, Ch. Gerber, "Atomic Force Microscope", *Phys. Rev. Lett.* 56 (1986) 930-933.
- [16] H. E. Endres, H. D. Jander, W. Göttler, "A test system for gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 23 (1995) 163-172.
- [17] I. Harvey, G. Coles, J. Watson, "The development of an environmental chamber for the characterisation of gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 16 (1989) 393-405.
- [18] P. Corcoran, H. V. Shurmer and J. W. Gardner, "Integrated tin oxide sensors of low power consumption for use in gas and odour sensing", *Sensors and Actuators B*, 15 (1993) 32-37.
- [19] P. Camagni, G. Faglia, P. Galinetto, C. Perego, G. Samoggia and G. Sberveglieri, "Photosensitivity activation of SnO<sub>2</sub> thin film gas sensors at room temperature", *Sensors and Actuators B*, 31 (1996) 99-103.
- [20] E. Llobet, R. Ionescu, S. Al-Khalifa, J. Brezmes, X. Vilanova, X. Correig, N. Barsan, J.W. Gardner, "Multicomponent gas mixture analysis using a single tin oxide sensor and dynamic pattern recognition", *IEEE Sensors Journal*, 1 (2001) 207-213.
- [21] Installation and operating manual, Brooks Mass Flow Meter/Controller, Dec. 1998.
- [22] L. Fraigi, L. Malatto, "Procedimiento para la calibración de aparatos eléctricos de detección y medición de concentración de gases combustibles y tóxicos", *Lab. de Calibración de Detectores de Gases, INTI*, (2002) 1-23.
- [23] S. Tropea, D. Brengi, L. Malatto, L. Fraigi, "Obtención de mezcla de gases utilizando controladores de caudal máxicos", 2<sup>da</sup> Jornada de Desarrollo Tecnológico e Innovación, Buenos Aires (2000).
- [24] S. Tropea, D. Brengi, L. Malatto, L. Fraigi, "Internet controlled gas mixing system", 2<sup>nd</sup> IberoAmericam Conference on Sensors, Buenos Aires (2000).

***Polvos de SnO<sub>2</sub> nanoestructurado  
Resultados y discusión***

***Síntesis y caracterización estructural de polvos de SnO<sub>2</sub> nanoestructurado***

***Síntesis de SnO<sub>2</sub> puro obtenido mediante la Ruta I***

***Síntesis de SnO<sub>2</sub> puro obtenido mediante la Ruta II***

***Síntesis de SnO<sub>2</sub> dopado***

***Caracterización morfológica de polvos de SnO<sub>2</sub> nanoestructurado***

***Caracterización por microscopía estereográfica***

***Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)***

***Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM-HREM)***

***Caracterización por espectroscopía infrarroja (FTIR)***

***Referencias***

---

## 4

---

### *Polvos de SnO<sub>2</sub> nanoestructurado*

#### *Resultados y discusión*

##### **4.1 Síntesis y caracterización estructural de polvos de SnO<sub>2</sub> nanoestructurado**

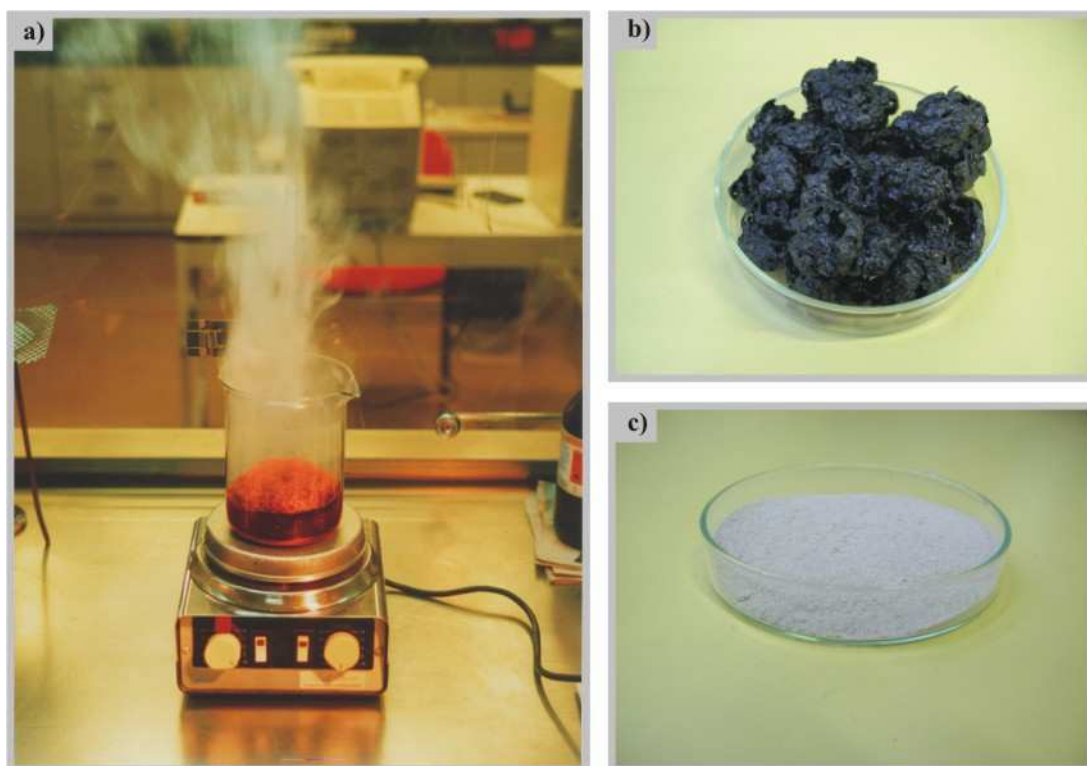
En esta tesis se desarrolló un nuevo método de gel-combustión, utilizando ácido cítrico como combustible, para la síntesis de polvos de dióxido de estaño nanoestructurado. Este método se basa en una reacción redox altamente exotérmica que tiene lugar entre los nitratos metálicos (oxidantes) y el ácido cítrico que actúa como combustible o “fuel” reductor [1-3]. Es importante destacar que la preparación de polvos de SnO<sub>2</sub> nanocrystalino por gel-combustión no ha sido reportada previamente por otros autores [4].

Se parte de una solución transparente de nitratos con ácido cítrico como combustible orgánico, la cual al ser calentada aumenta su viscosidad pudiendo alcanzar la textura de gel. Si se continúa calentando el gel cambia de color, se seca y se transforma en una masa espumosa que se expande y, a partir de la cual, se produce una reacción exotérmica con gran desprendimiento de gases. En pocos segundos la combustión se propaga a todo el material hasta que se consume por completo el combustible.

Si bien las reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de gel-combustión no son bien conocidas, este proceso involucra una reacción altamente exotérmica entre los iones nitratos y citratos, donde los iones nitratos actúan como agentes oxidantes para la reacción, mientras que los iones citratos se comportan como agentes reductores [5]. El ácido cítrico cumple con dos roles importantes: por una parte es el material combustible para la reacción de combustión y, por otro lado, forma complejos con los iones estaño evitando la precipitación de compuestos de estaño (IV) hidroxilados.

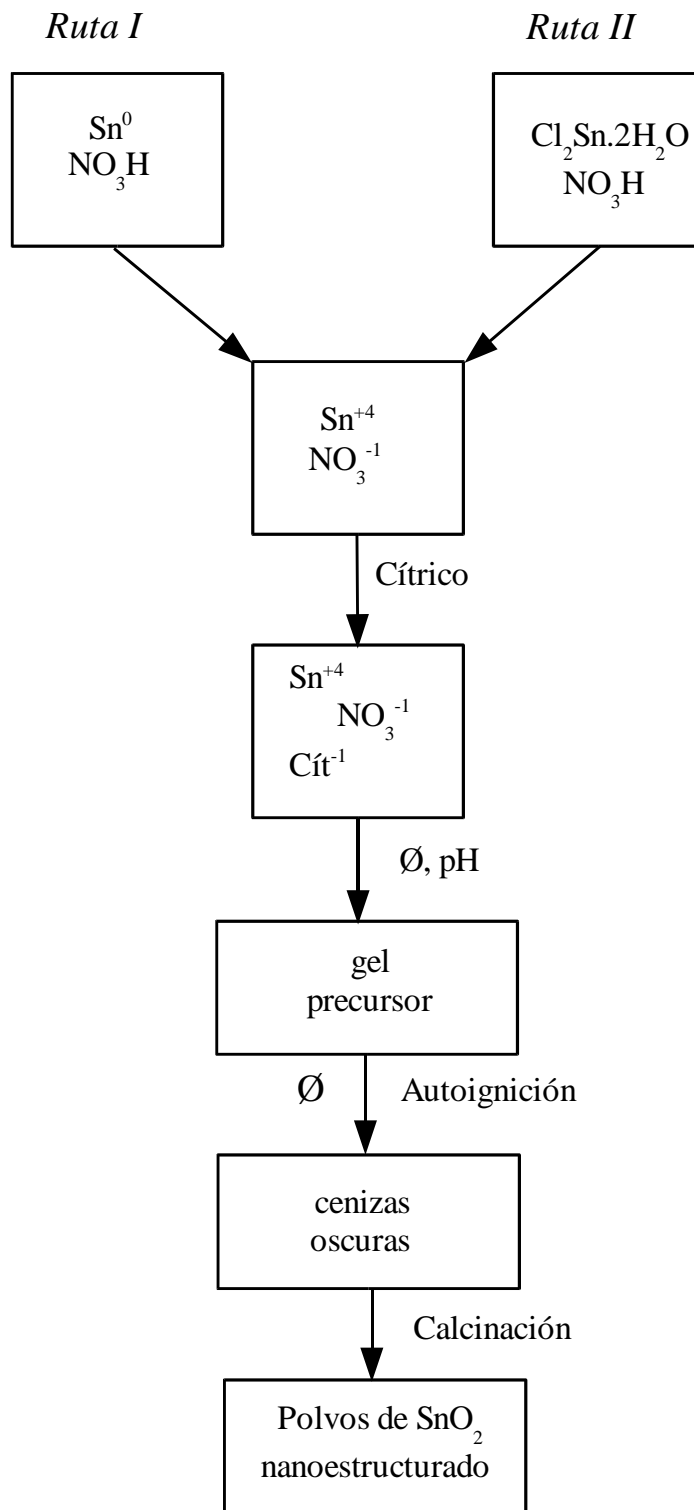
El gran volumen de gases producidos y liberados durante esta reacción promueve tanto la disgregación del precursor dando partículas nanocristalinas, como la disipación del calor de combustión lo cual inhibe la sinterización de las partículas.

Al final de la reacción se obtienen cenizas de color oscuro que deben ser calcinadas para eliminar los residuos carbonosos. La Fig. 4.1a muestra el inicio de la reacción de combustión autopropagada cuando se extiende a todo el precursor. Este caso corresponde al precursor obtenido a partir de estaño metálico (al que se referirá como Ruta I) con una relación molar de 1:6 [Sn<sup>0</sup> / ácido cítrico]. Las Fig.4.1b y 1c muestran, respectivamente, las cenizas que resultan de la autoignición y el aspecto del polvo de óxido de estaño luego de la calcinación (600°C durante 30 min).



**Fig. 4.1** a) Fotografía de un proceso de gel combustión nitrato citrato durante la auto propagación. b) Aspecto de las cenizas obtenidas luego de la combustión. c) Aspecto del polvo de SnO<sub>2</sub> puro obtenido luego de la calcinación.

En la Fig. 4.2 se presenta un esquema del método de gel-combustión por nitrato-citrato utilizado en la síntesis del óxido de estaño nanoestructurado, tanto para la Ruta I (material de partida estaño metálico) como para la Ruta II (material de partida dicloruro de estaño).



**Fig. 4.2** Esquema del proceso de síntesis de polvos nanocristalinos de dióxido de estaño por el método de gel-combustión

### 4.1.1 Síntesis de SnO<sub>2</sub> puro obtenido mediante la Ruta I

La reacción redox exotérmica asociado a la Ruta I se produce cuando se mezcla el agente oxidante (nitrato de estaño obtenido a partir de la solución acuosa Sn<sup>0</sup> y ácido nítrico NO<sub>3</sub>H) con el combustible orgánico (ácido cítrico).

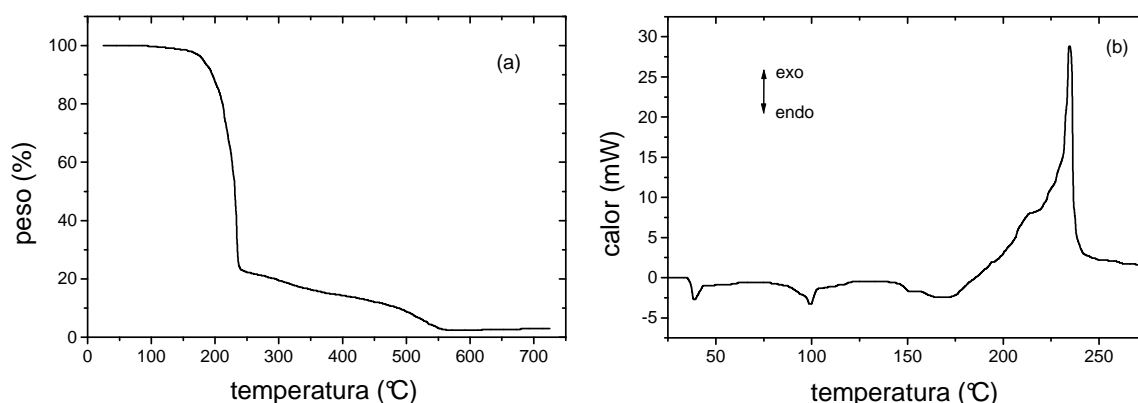
Las curvas TGA/DSC obtenidas del gel precursor con una proporción de 6 moles de ácido cítrico por mol de estaño indican un proceso de descomposición muy rápido [6] y en una única etapa, como lo muestra el escalón extremadamente abrupto de la curva TGA (Fig. 4.3a) y el pico muy estrecho e intenso del gráfico DSC (Fig. 4.3b).

La drástica caída en peso y el pronunciado pico exotérmico observados a los 235°C corresponden al proceso de autoignición, durante la descomposición del precursor. Los pequeños picos endotérmicos observados entre 60°C y 180°C en la curva DSC se deben a la desorción de humedad, con una pérdida en peso de 1.5% en dicho intervalo de temperaturas. Las otras pérdidas en peso producidas a temperaturas más altas, entre 300 a 550°C, corresponden a la eliminación de residuos carbonosos por oxidación a CO<sub>2</sub>.

La temperatura de ignición afecta fuertemente la iniciación de la reacción de combustión. Se observó que sólo a partir de los 250°C el gel precursor comienza a reaccionar, consistente con los experimentos TGA/DSC. A su vez mediante el análisis termogravimétrico se determinó la temperatura óptima de calcinación sin pérdida de peso asegurando la completa eliminación de los residuos de combustión. Debido que a partir de los 550°C no hay una pérdida de peso apreciable, se eligió 600°C como temperatura de calcinación.

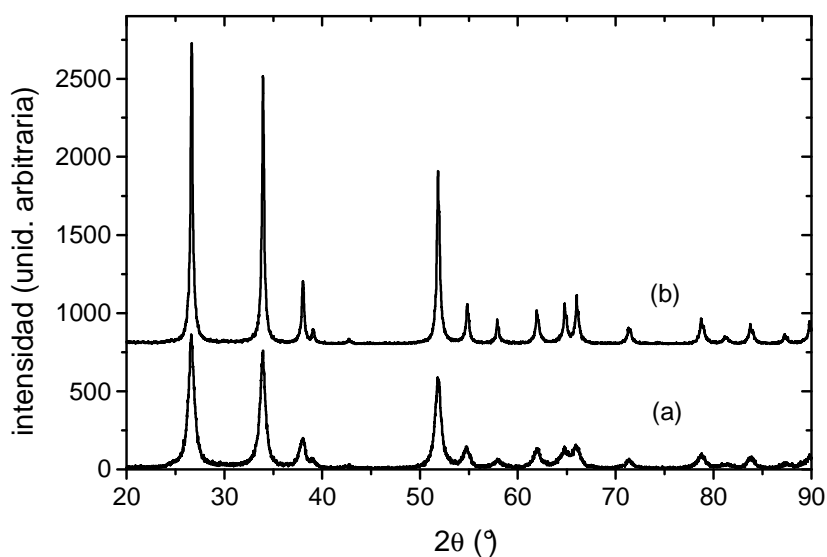
La importancia de la superficie específica en la sensibilidad del material funcional es bien conocida [7] y en parte ha sido resaltada en el Capítulo 2. Dicha superficie específica depende entre otros parámetros del tamaño de las partículas del polvo base, la cual, a su vez, es función de las condiciones experimentales de la síntesis del material. Se investigaron dos alternativas de ignición, en un caso partiendo del precursor en un vaso de precipitado y calentando a 300°C (Apartado 3.1) y una segunda alternativa para pequeñas cantidades de precursor (la que a su vez resulta conveniente en la etapa de desarrollo de nuevos materiales) calentando a 850°C en un crisol de acero inoxidable.





**Fig. 4.3** a) Curva de termogravimetría (TGA). b) Curva de calorimetría diferencial de barrido (DSC). En ambos casos se partió del gel precursor con relación molar 1:6 [estaño / ácido cítrico].

La Fig. 4.4 muestra los espectros XRD de los polvos obtenidos mediante la Ruta I con relación molar Sn/combustible 1:6 a las temperaturas de ignición de 850°C (a) y 300°C (b), ambos calcinados a 600°C durante 30 min. En ambos difractogramas se observan las reflexiones características de la estructura cristalina tipo rutilo del SnO<sub>2</sub> (Apéndice 10.2), que corresponde al grupo espacial  $P4_2/mnm$  con iones Sn<sup>4+</sup> y O<sup>2-</sup> en las posiciones 2a y 4f, respectivamente.

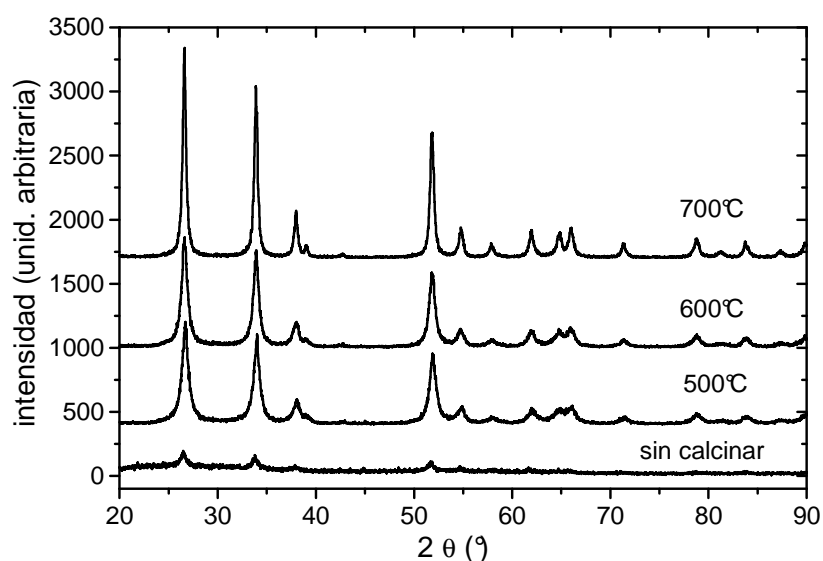


**Fig. 4.4** Difractogramas de polvos de SnO<sub>2</sub> obtenidos con relación molar 1:6 [estaño / ácido cítrico] para dos temperaturas de ignición: (a) 850°C. (b) 300°C.

El tamaño de cristalita  $\langle D \rangle$  extraído de dichos espectros (ec. 3.1) es de 30 nm y 10 nm para temperaturas de ignición de 300 a 850°C, respectivamente.

Esta disminución del tamaño de cristalita se debe al aumento de la velocidad de la reacción con la temperatura de ignición que libera violentamente los gases que desintegran al gel precursor, generando nanopartículas más pequeñas [8].

Junto con temperatura de ignición, tanto la temperatura de calcinación como la relación molar Sn/combustible regulan el crecimiento de la cristalita [2]. La Fig. 4.5 corresponde a los espectros XRD de polvos preparados con una relación molar 1:6 sin calcinar y calcinados a 500°C, 600°C y 700°C, durante 30 min. Las cenizas obtenidas en el proceso de combustión exhiben una estructura cristalina cuasi-amorfa (sin calcinar). A medida que aumenta la temperatura de calcinación se observa que los picos se hacen cada vez más angostos correspondientes a un mayor tamaño de cristalita, de entre 10 a 20nm, para 500°C, 600°C y 700°C respectivamente.



**Fig. 4.5** | Difractogramas de polvos de SnO<sub>2</sub> obtenidos con relación molar 1:6 [estaño / ácido cítrico].

La Tabla 4.1 reúne los tamaños de cristalita  $\langle D \rangle$  de polvos obtenidos a partir de diferentes relaciones molares de estaño/combustible donde la máxima variación del tamaño de cristalita para una misma relación molar (1:6) debido a la temperatura de calcinación es de 10 nm; mientras que, para una misma temperatura de calcinación (700°C), se tiene una variación máxima de 8 nm, a las distintas relaciones molares. Por lo tanto, se observa un incremento

leve de  $\langle D \rangle$  con la temperatura de calcinación, mientras que resulta casi independiente de la proporción [estaño metálico / ácido cítrico] utilizado.

**Tabla 4.1** | *Tamaño de cristalitas  $\langle D \rangle$  (en nm) de polvos obtenidos a diferentes proporciones de [estaño/combustible] y temperaturas de calcinación.*

Temp. Calcinación (°C)	Relación molar Sn <sup>0</sup> /ácido cítrico		
	1:4 (nm)	1:6 (nm)	1:8 (nm)
500	9±1	9±1	8±1
600	11±1	10±1	9±1
700	15±2	19±2	11±1

El análisis del área específica determinada por isothermas de BET (al que se referirá como área específica BET) indica una importante influencia del contenido molar del combustible usado. La Tabla 4.2 reúne estos resultados y los correspondientes tamaños de partículas promedios  $d$  calculados mediante la ec. (3.4), de polvos obtenidos a partir de la Ruta I y calcinados a 600°C.

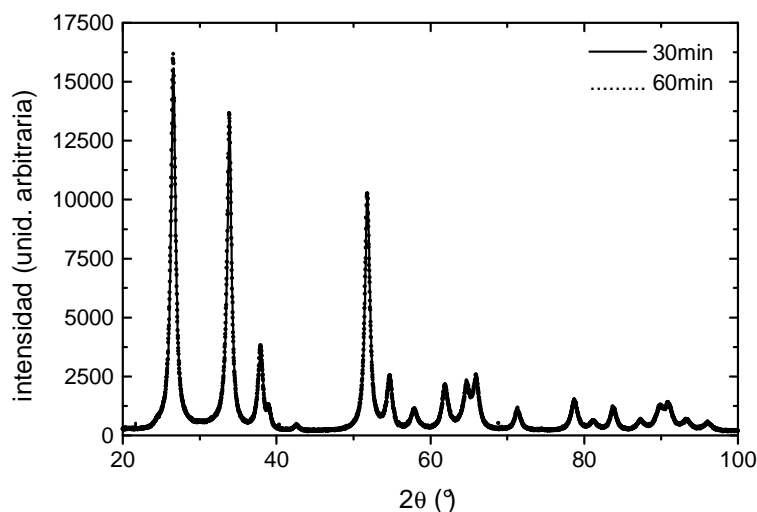
La mayor área superficial fue de 49.4 m<sup>2</sup>/g y correspondió al gel con relación molar 1:6. El tamaño de partícula correspondiente a esa área fue de 17.4 nm, de donde se deduce que los polvos presentan un bajo grado de agregación.

**Tabla 4.2** | *Tamaño de cristalitas  $\langle D \rangle$ , área específica BET y tamaño de partículas  $d$ , de polvos sintetizados a diferentes relaciones molares de [estaño/combustible] y calcinados a 600°C durante 30 min.*

Relación molar Sn <sup>0</sup> /ácido cítrico	$\langle D \rangle$ (nm)	Área específica BET (m <sup>2</sup> /g)	Tamaño de partícula $d$ (nm)
1:4	11±1	25±1	35±1
1:6	10±1	49.4±0.3	17.4±0.1
1:8	9±1	33±1	26±1

El tamaño de cristalita no se vio afectado por diferentes tiempos de calcinación. La Fig. 4.6 muestra los espectros XRD de polvos preparados con una relación molar 1:6, calcinados a

600°C durante 30 min. y 60 min., respectivamente. Como se observa los dos espectros son coincidentes.



**Fig. 4.6** | Difractogramas de polvos de SnO<sub>2</sub> obtenidos con relación molar 1:6 [Sn / ácido cítrico] y calcinados a 600°C durante 30 min. y 60 min., respectivamente.

Frente a estos resultados se eligió calcinar los polvos, a ser utilizados para la formulación de las pastas, durante 60 min. para asegurar la eliminación de residuos carbonosos.

#### 4.1.2 Síntesis de SnO<sub>2</sub> puro obtenido mediante la Ruta II

La síntesis de los polvos de SnO<sub>2</sub> nanocrystalinos obtenidos mediante Cl<sub>2</sub>Sn.2H<sub>2</sub>O (Ruta II) presenta similitudes con la Ruta I. La reacción redox exotérmica asociado a la Ruta II se lleva a cabo al mezclar el agente oxidante (nitrato de estaño obtenido a partir de la solución acuosa Cl<sub>2</sub>Sn.2H<sub>2</sub>O y ácido nítrico NO<sub>3</sub>H), con el combustible orgánico (ácido cítrico).

De las diferentes relaciones molares de [Cl<sub>2</sub>Sn.2H<sub>2</sub>O / ácido cítrico] y concentraciones de ácido nítrico exploradas se observó que el tamaño de cristalita  $\langle D \rangle$  está afectado levemente por las concentraciones de ácido nítrico, pero es fuertemente dependiente de la relación molar estaño/combustible. La Tabla 4.3 reúne los valores de  $\langle D \rangle$  calculados mediante la ec (3.1).

El análisis térmico TGA/DSC del gel precursor de la Ruta II, con relación molar 1:6 de estaño/ácido cítrico, mostró también un comportamiento de descomposición en una única etapa. La respuesta TGA fue similar a la obtenida en la Ruta I (Fig. 4.3a), presentando una drástica pérdida en peso (mayor a 70%) alrededor de los 235°C, siendo esta la misma temperatura de ignición que la de la ruta anterior. Sin embargo la curva DSC exhibió algunas diferencias. En la Fig. 4.7 se grafican las curvas DSC de las Rutas I (a) y II (b) respectivamente, para una mejor comparación. El pico exotérmico de la Ruta I es un 16 % más intenso que el de la Ruta II y aparece a los 235°C. El pico correspondiente a la Ruta II está ubicado alrededor de los 230°C y es más ancho con un área mayor. Los iones cloruros involucrados en el proceso pueden ser los responsables de esa diferencia de velocidad de reacción.

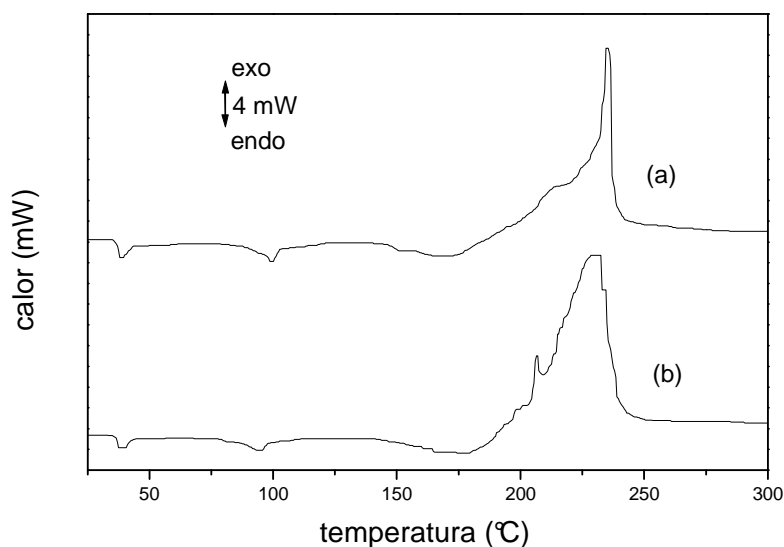
**Tabla 4.3** Resultados de tamaño de cristalitas  $\langle D \rangle$  de polvos sintetizados mediante la Ruta II a diferentes relaciones molares de estaño/combustible y diferentes concentraciones de ácido nítrico, calcinados a 600°C durante 60 min.

Relación molar SnCl <sub>2</sub> ·2H <sub>2</sub> O/ácido cítrico	Ácido nítrico (ml)	$\langle D \rangle$ (nm)
1:1.3	50	35±3
1:2	50	30±2
1:2	20	35±2
1:4	50	70±5
1:6	50	21±1

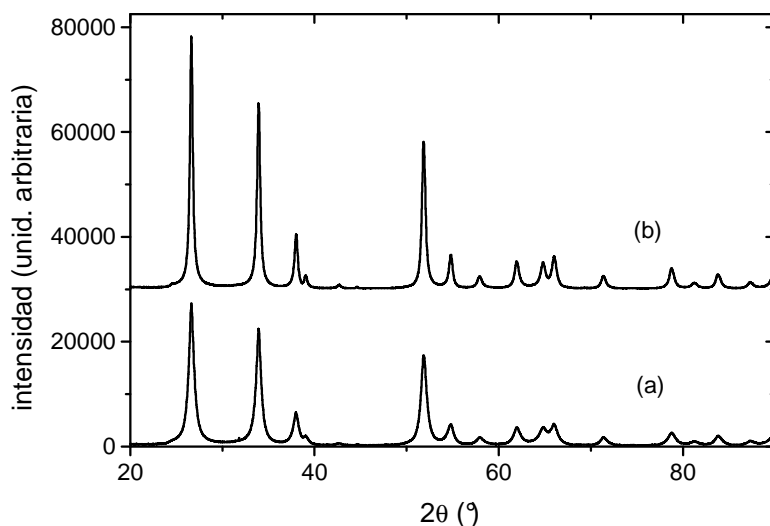
En los difractogramas de la Fig. 4.8 se comparan los polvos de SnO<sub>2</sub> obtenidos mediante las dos rutas. Los geles fueron preparados en las mismas condiciones: relación molar de Sn (Sn<sup>0</sup> en Ruta I y Sn<sup>+4</sup> en Ruta II) a ácido cítrico de 1:6 y 50 ml de ácido nítrico, temperatura de ignición de 850°C y calcinación a 600°C durante 30 min. Los picos del polvo obtenido a partir del Sn metálico + NO<sub>3</sub>H (Ruta I) son más anchos, lo que indica un menor tamaño de cristalita (10 nm frente a los 21 nm de la Ruta II).

Esta diferencia concuerda con el resultado del análisis DSC, puesto que para una reacción exotérmica más rápida se espera un tamaño de cristalita menor. Cabe mencionar que para la Ruta II no se logró un ajuste completo en el perfil del pico. Esto puede deberse a que hay

menos homogeneidad en el tamaño de partículas, como consecuencia de una reacción exotérmica más lenta.



**Fig. 4.7** Curvas DSC de geles precursores obtenido mediante: (a) Ruta I (a partir de  $\text{Sn}^0$ ); (b) Ruta II (a partir de dicloruro de estaño). En ambos casos se utilizaron relaciones molares de 1:6 [estaño/combustible].



**Fig. 4.8** Difractogramas de polvos de  $\text{SnO}_2$  obtenidos mediante: a) Ruta I, b) Ruta II. Polvos preparados con relación molar de 1:6 [Sn / ácido cítrico], 850°C de temperatura de ignición, temperatura de calcinación de 600°C durante 30 min.

Los valores de los parámetros de celda de ambos polvos, listados en la Tabla 4.4, fueron muy próximos a los reportados en la ficha 41-1445 del International Center for Diffraction Data

(ICDD) ( $a = 4.738 \text{ \AA}$ ;  $c = 3.187 \text{ \AA}$ ). La pequeña diferencia de los valores experimentales con los valores de la Tabla se puede deber a la deficiencia de contenido de oxígeno en los polvos.

**Tabla 4.4** Parámetros de celda de polvos de SnO<sub>2</sub> preparados mediante ambas rutas de gel combustión.

Ruta	$a$ (Å)	$c$ (Å)
I	4.736±0.001	3.181±0.001
II	4.736±0.001	3.181±0.001

Comparando las dos rutas de síntesis se ve claramente que a iguales relaciones molares el tamaño de cristalita es mucho mayor en el SnO<sub>2</sub> obtenido mediante la Ruta II. Por otra parte, la influencia de contenido de combustible en la Ruta II es determinante en el tamaño de partículas. En la Tabla 4.5 se resumen los valores de  $\langle D \rangle$  calculados para las relaciones molares 1:4 y 1:6 de [Sn/combustible] y las variaciones porcentuales del tamaño de cristalita respecto a las relaciones molares y a la ruta de síntesis.

**Tabla 4.5** Tamaño de cristalita  $\langle D \rangle$  y variación porcentual del tamaño de cristalita de polvos sintetizados por Rutas I y II a diferentes relaciones molares de [estaño/combustible] y calcinados a 600°C durante 30 min.

Síntesis	Relación molar Sn/ácido cítrico		Disminución $\langle D \rangle$
	1:4	1:6	
Ruta I	11 nm	10 nm	9 %
Ruta II	70 nm	21 nm	70 %
Incremento $\langle D \rangle$	> 85 %	> 47 %	

El área específica BET de la Ruta II mostró una importante diferencia respecto de la Ruta I. La Tabla 4.6 resume las áreas específicas BET, las partículas promedios y tamaño de cristalitas para polvos preparados por ambas rutas [9]. Puede verse que el menor tamaño de partícula y cristalita correspondió al polvo preparado a partir de estaño metálico más NO<sub>3</sub>H. Sin embargo, comparando el tamaño de partícula y cristalita se observa que la Ruta II presenta un mayor grado de aglomeración respecto al de la Ruta I.

**Tabla 4.6** | Resultados de tamaño de cristalitas  $\langle D \rangle$ , área específica BET y tamaño de partículas  $d$ , de polvos sintetizados mediante Ruta I y II con relación molar 1:6 de estaño/combustible, calcinados a 600°C durante 30 min.

Ruta	$\langle D \rangle$ (nm)	Área específica BET (m <sup>2</sup> /g)	$d$ (nm)
I	10±1	49.4±0.3	17.4±0.1
II	21±1	23.1±0.6	37±1

La espectrometría de fluorescencia de rayos X confirmó la presencia de iones cloro en los polvos sintetizados a partir de SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O más NO<sub>3</sub>H (Ruta II), con relación molar 1:6, calcinados a 600°C durante 30 min. La concentración obtenida fue de 0.1% en peso y estos iones pueden tener efecto sobre el tamaño de cristalita.

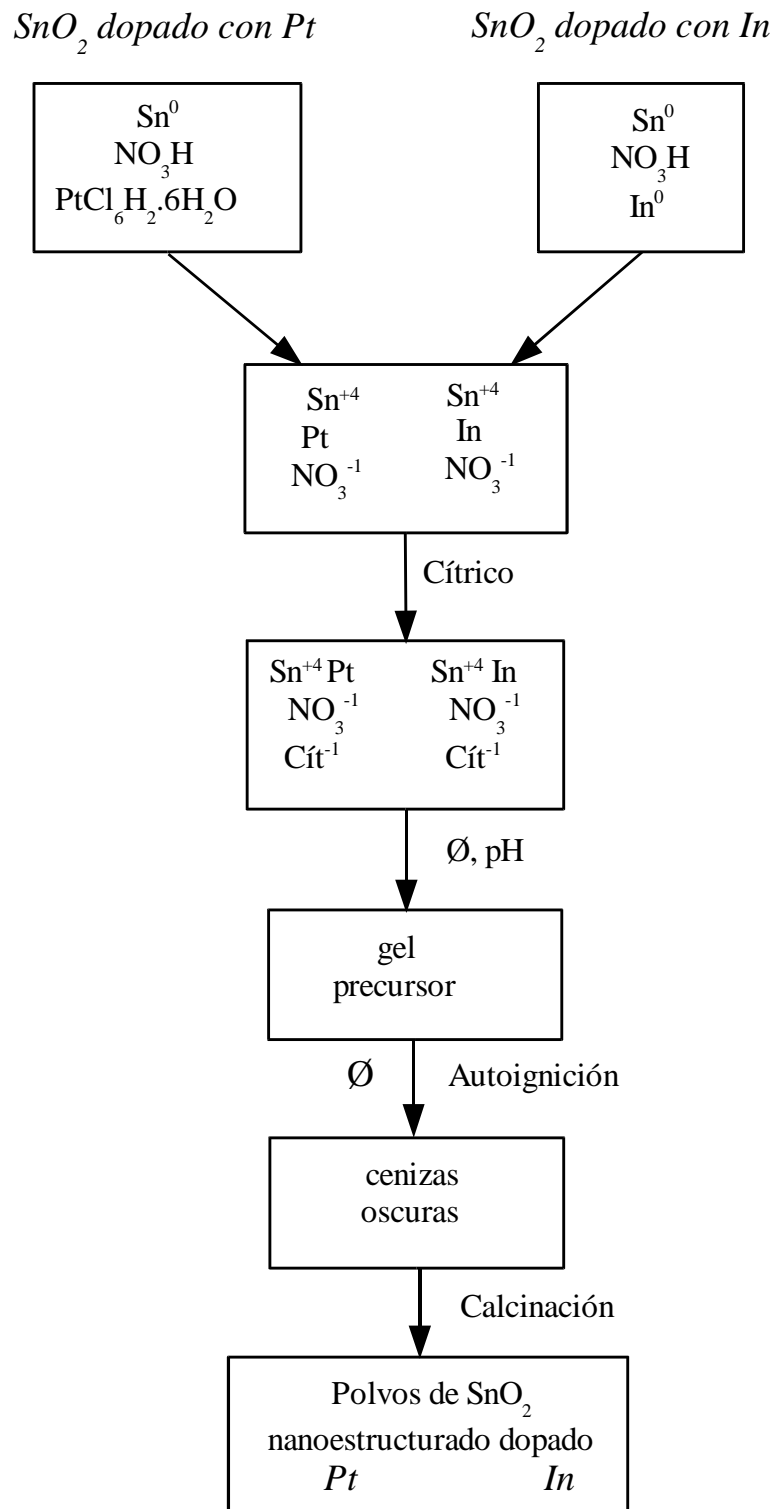
#### 4.1.3 Síntesis de SnO<sub>2</sub> dopado

El proceso de síntesis de polvos de óxido de estaño dopado tanto con Pt como con In, fue similar al utilizado para la obtención de SnO<sub>2</sub> puro. En ambos casos se utilizó la Ruta I con relación molar 1:6 de [estaño / ácido cítrico].

Para las concentraciones de 0.5% y 1% de platino la solución transparente de nitrato de estaño (Sn<sup>0</sup> + NO<sub>3</sub>H) se torna amarilla con el agregado del ácido cloro platínico. Al agregar el combustible y calentar, la solución se concentra pasando de color blanco amarillento a verdoso hasta alcanzar un marrón oscuro previo a la combustión. Durante la autoignición se produce un intenso desprendimiento de gases [8] como en la síntesis del SnO<sub>2</sub> puro.

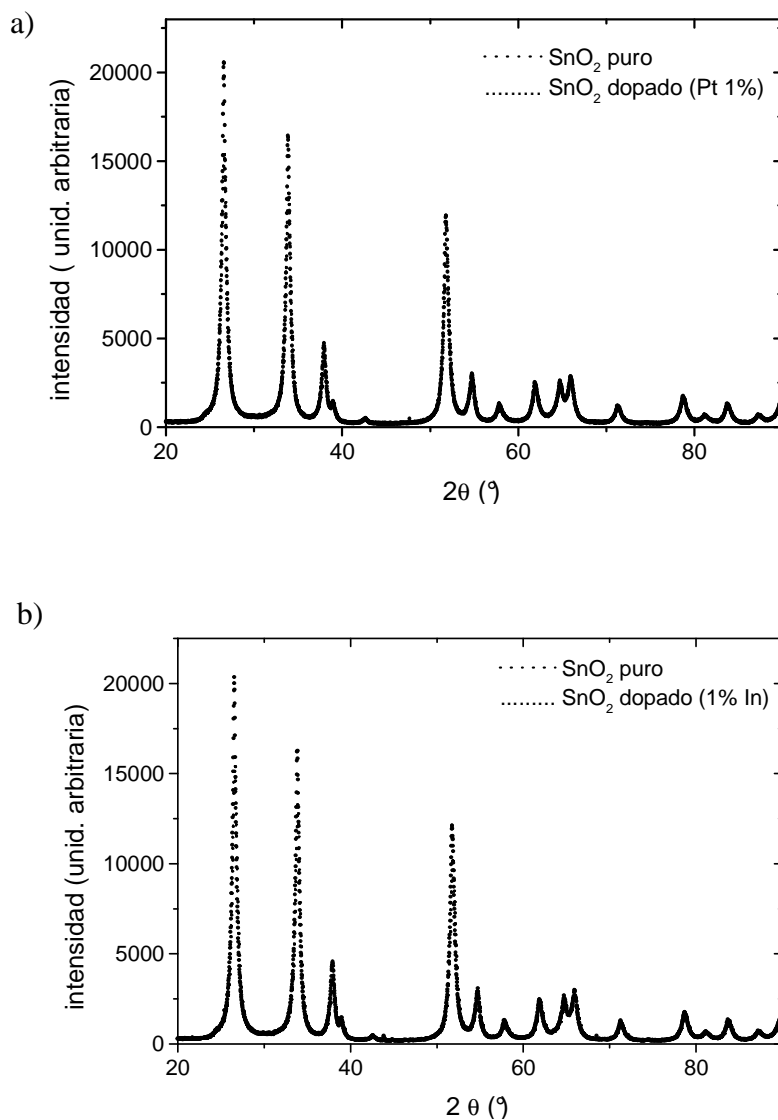
En el caso del SnO<sub>2</sub> dopado con indio (0.5% y 1%) la solución acuosa nitrato de estaño (Sn<sup>0</sup> + NO<sub>3</sub>H) y nitrato de indio (In<sup>0</sup> + ácido nítrico) es de color blanca no traslúcida. Luego de agitar y mantener a temperatura de 80°C, la solución se vuelve transparente. Finalmente, el gel precursor obtenido previo a la combustión es de color negro. También en este caso se produce una reacción fuertemente exotérmica con un gran volumen de desprendimiento de gases. En la Fig. 4.9 se presenta un esquema del método de gel-combustión desarrollado para la obtención de dióxido de estaño nanocristalino dopado con Pt e In.





**Fig. 4.9** | Esquema del proceso de síntesis de polvos nanocristalinos de dióxido de estaño por el método de gel-combustión

Los difractogramas XRD de los polvos de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt e In no presentaron diferencias con el de SnO<sub>2</sub> puro. La no detección de las impurezas en las partículas se puede deber a la baja proporción del material por debajo del límite de detección del equipo o bien a que los átomos de impurezas se encuentran formando parte de la red del óxido semiconductor. La Fig. 4.10 muestra los espectros superpuestos de óxido de estaño puro y dopado con 1% de Pt (Fig.4.10a) y 1% de In (Fig.4.10b) respectivamente.



**Fig. 4.10** Difractogramas de polvos de SnO<sub>2</sub> puro y con impurezas obtenidos mediante la Ruta I con relación molar 1:6 y calcinados a 600°C durante 60 min. a) Superposición de espectros de SnO<sub>2</sub> puro y con dopado de Pt (1%). b) Superposición de espectros de SnO<sub>2</sub> puro y con dopado de In (1%).

El tamaño calculado de cristalita  $\langle D \rangle$  de estos espectros con la técnica de Scherrer (ec. 3.1), entre 11 nm a 13 nm, no presentó mayor diferencia con el del óxido de estaño puro obtenido mediante la Ruta I. Sin embargo el área específica BET de los dopados fue menor. Para el caso de los polvos dopados con 0.5% de In el área específica se redujo un 54% y para los dopado con Pt un 40% respecto al óxido de estaño puro (Ruta I). Estos resultados indican que las partículas de los polvos dopados presentan un mayor grado de agregación. La Tabla 4.7 resume los valores hallados para las concentraciones de impurezas dopantes.

**Tabla 4.7** | Resultados de tamaño de cristalita  $\langle D \rangle$ , área BET y tamaño de partícula de polvos de óxido de estaño nanoestructurado dopados con In y Pt.

Material	$\langle D \rangle$ (nm)	Área específica BET (m <sup>2</sup> /g)	$d$ (nm)
SnO <sub>2</sub> :0.5% In	12±1	22.5±0.2	38.3±0.3
SnO <sub>2</sub> :1% In	11±1	19.9±0.2	43.3±0.4
SnO <sub>2</sub> :0.5% Pt	13±1	31.0±0.4	27.8±0.3
SnO <sub>2</sub> :1% Pt	13±1	30.0±0.4	28.7±0.3

Estos valores permiten concluir que el proceso de síntesis por gel-combustión de polvos de SnO<sub>2</sub> dopado con In y Pt es similar al del óxido de estaño puro ya que, en ambos casos, se obtienen polvos nanoestructurados, aunque el agregado de trazas metálicas modifica el estado de aglomeración de las partículas resultantes.

## 4.2 Caracterización morfológica de polvos de SnO<sub>2</sub> nanoestructurado

### 4.2.1 Caracterización por microscopía estereográfica

Los polvos obtenidos por gel-combustión con las mismas relaciones molares [estaño / combustible], tanto puros como dopados, mostraron morfologías similares. Imágenes estereoscópicas típicas de SnO<sub>2</sub> se presentan en la Fig. 4.11, donde se visualizan en forma tridimensional los agregados resultantes de la combustión luego de la calcinación. Dichos agregados presentan el aspecto de espuma muy aireada tanto para los obtenidos por la Ruta I

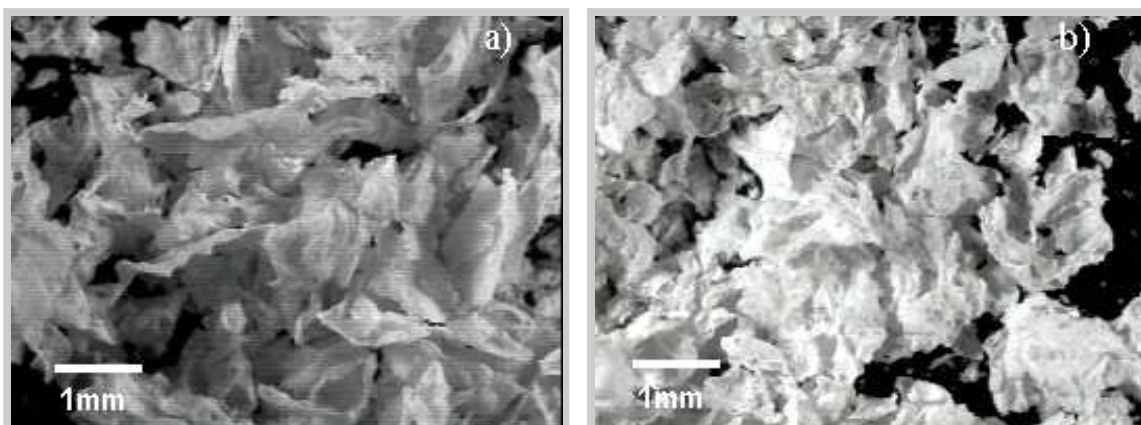
(Fig. 4.11a) como los de la Ruta II (Fig. 4.11c). La Fig. 4.11b se muestra con mayor detalle el aspecto esponjoso de la estructura de los aglomerados.



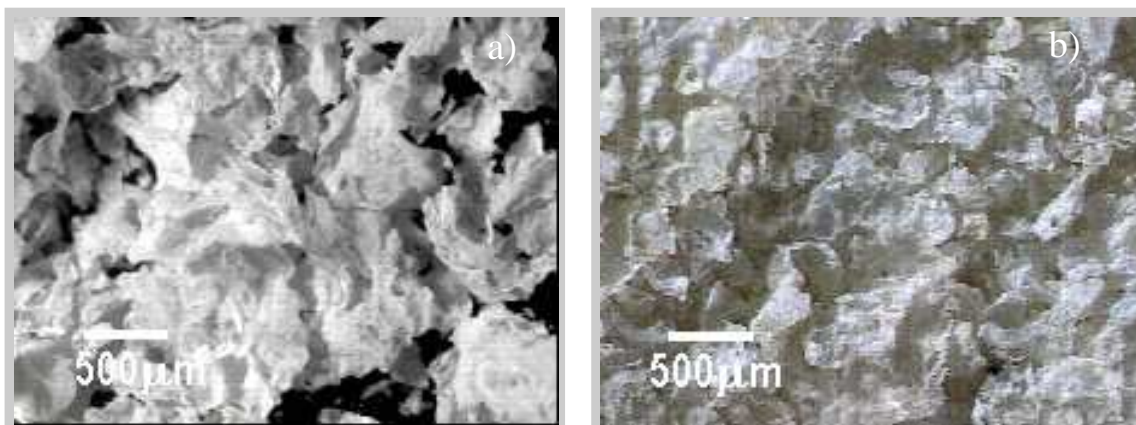
**Fig. 4.11** | *Imágenes estereoscópicas de polvos de SnO<sub>2</sub> obtenidos mediante ambas rutas con relación molar 1:6 [estaño / combustible], temperatura de ignición de 850°C y calcinación de 600°C durante 60 min. a) Ruta I (partiendo de Sn metálico). b) Magnificación del círculo indicado en (a). c) Ruta II (partiendo de dicloruro de estaño acuoso).*

Al manipular las cuasi-burbujas, éstas se desintegran fácilmente y toman un aspecto de escamas (“flakes”) (Fig. 4.12). En todos los casos se observó un comportamiento similar en cuanto a la desaglomeración de los agregados.

Las imágenes de la Fig. 4.13 muestran los polvos de óxido de estaño dopado con Pt 1% e In 1%, obtenidos mediante la Ruta I con relación molar 1:6 [estaño/combustible] y una concentración de NO<sub>3</sub>H de 50ml, a una temperatura de ignición de 850°C y una temperatura de calcinación de 600°C durante 60 min. También en estos óxidos dopados las aglomeraciones tomaron un aspecto de escamas muy livianos y de fácil desintegración.



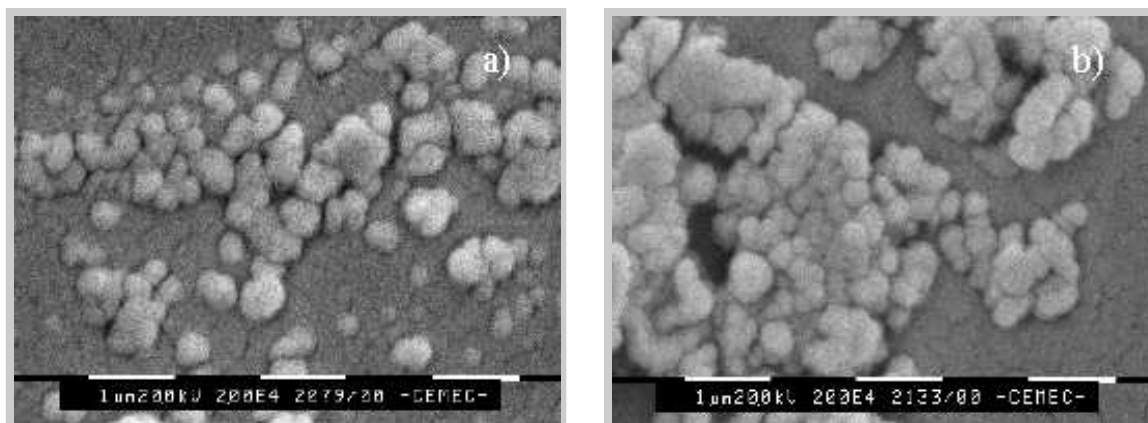
**Fig. 4.12** | *Imágenes estereoscópicas de polvos de SnO<sub>2</sub> desagregados obtenidos bajo las mismas condiciones. a) Ruta I. b) Ruta II.*



**Fig. 4.13** | Imágenes estereoscópicas de polvos de SnO<sub>2</sub> dopado. a) Pt 1%. b) In 1%.

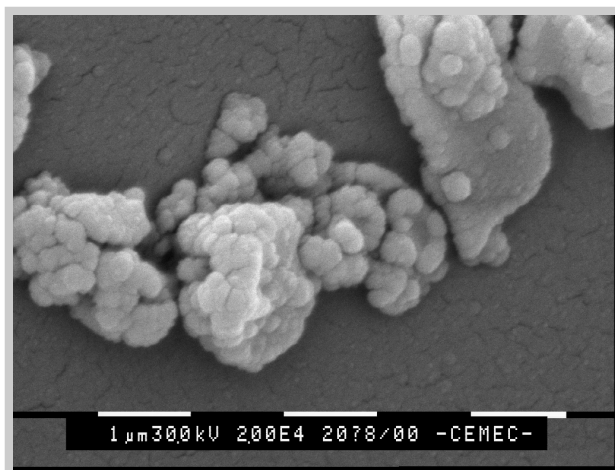
#### 4.2.2 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

El análisis por SEM [10] permitió confirmar la morfología similar de los polvos puro obtenidos mediante las Rutas I y II, en igual relación molar [Sn / combustible] (1:6) e igual concentración de ácido nítrico (50ml). En ambos casos, los agregados están constituidos principalmente por “clusters” de pequeñas esferas levemente aglomeradas (Fig. 4.14).



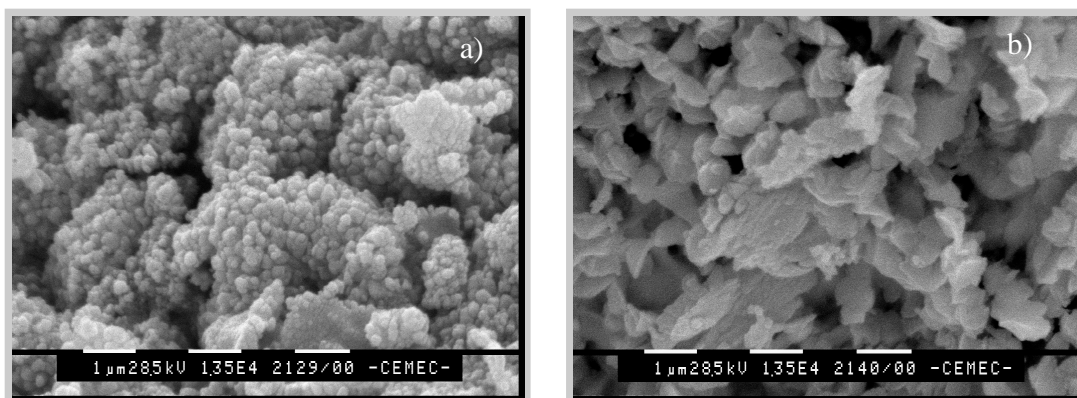
**Fig. 4.14** | Micrografías SEM de polvos de SnO<sub>2</sub> obtenidos mediante ambas rutas con igual relación molar 1:6:50: a) Ruta I. b) Ruta II. En ambos casos se calcinaron a 600°C durante 60 min.

La micrografía obtenida de los polvos provenientes de la Ruta I (Fig. 4.15) con relación molar 1:4 [Sn/combustible] mostró una estructura similar a la de la relación 1:6 (Fig. 4.14), lo cual confirma lo resumido en la Tabla 4.1 donde el tamaño de cristalita no se ve afectado por las proporciones [estaño metálico/ácido cítrico] utilizado.



**Fig. 4.15** | Micrografías SEM de polvo de  $\text{SnO}_2$  obtenidos mediante la Ruta I con relación molar 1:4 [Sn/combustible]

Por el contrario, en el caso de los polvos sintetizados mediante la Ruta II con relación molar 1:2 [estaño/combustible] y diferentes concentraciones de ácido nítrico (50 y 20 ml) se observaron estructuras diferentes. En las micrografías de las Figs. 4.16a y 4.16b se observa nítidamente la diferencia morfológica.



**Fig. 4.16** | Micrografías SEM de polvos de  $\text{SnO}_2$  obtenidos mediante la Ruta II con relación molar 1:4 [Sn/combustible]. a) Con 50 ml de ácido nítrico. b) Con 20 ml de ácido nítrico. En ambos casos se calcinaron a  $600^\circ\text{C}$  durante 60 min.

Los polvos sintetizados a partir de una concentración de 50 ml de ácido nítrico muestran agregados formados por partículas esféricas. En cambio aparecen aglomeraciones con partículas de aspecto poliédrico para el caso de concentraciones de 20 ml de  $\text{NO}_3\text{H}$ . Estas observaciones complementan los resultados obtenidos por difracción de rayos X resumidos

en la Tabla 4.3, donde el tamaño de cristalita aumenta sólo un 16% al disminuir la concentración de ácido nítrico.

Los polvos de dióxido de estaño dopado con Pt e In, en ambas concentraciones de 0.5% y 1%, mostraron una morfología similar a las obtenidas mediante la Ruta I y la Ruta II con relación molar 1:6 [Sn / combustible].

#### **4.2.3 Caracterización por microscopía electrónica de transmisión (TEM-HRTEM)**

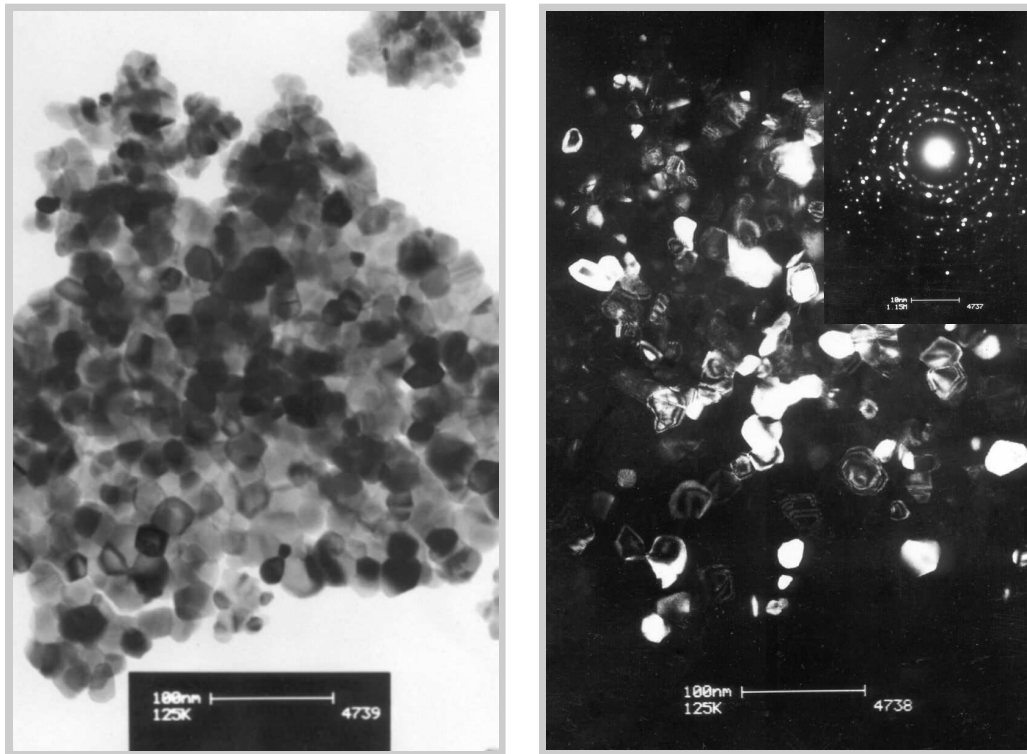
Se observaron por TEM y HRTEM los polvos de SnO<sub>2</sub> puro (Rutas I y II) y dopado con Pt (0.5% y 1%) con el fin de completar su análisis morfológico [11]. Todos ellos presentaron la misma estructura de rutilo con celda unitaria tetragonal (Apéndice 10.2). La Figs. 4.17 y 4.18 muestran las imágenes de campo claro, campo oscuro<sup>1</sup> y diagrama de difracción de polvos de óxido de estaño puro obtenidos a partir de estaño metálico (Ruta I) y cloruro de estaño (Ruta II). Las imágenes de campo oscuro revelan cual región de la muestra está contribuyendo al haz difractado. Esta técnica permitió seleccionar un área de difracción la cual relaciona el área de difracción con la imagen.

De los primeros 5 anillos del diagrama de difracción se calcularon las correspondientes distancias entre planos: 0.33nm, 0.26nm, 0.23nm, 0.21 y 0.18nm, que concuerdan con la de los planos [110], [101], [200], [210] y [211] de la fase tetragonal del SnO<sub>2</sub>.

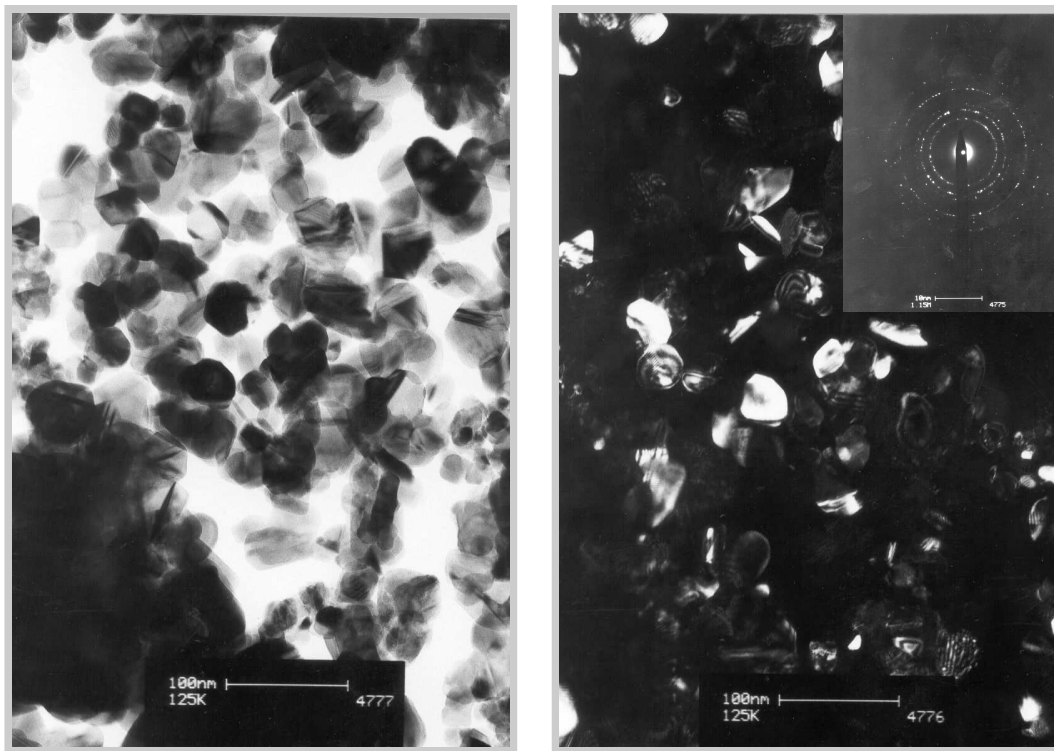
Las aglomeraciones observadas en los polvos provenientes de la Ruta I mostraron buena homogeneidad en tamaño de partículas. Para cuantificar dicho tamaño se procedió a digitalizar una micrografía de campo claro (Fig. 4.17a) y luego se le aplicó técnicas de procesamiento de imágenes. Para ello se fijó un umbral de tonalidades, se suavizaron las zonas resultantes y se erosionaron las partículas obtenidas.

---

<sup>1</sup> En la imagen de campo claro la apertura del objetivo se coloca de manera tal que permite pasar sólo el haz incidente. Si la apertura del objetivo se desplaza desde el haz incidente a un haz difractado dado, se forma la imagen de campo oscuro.



**Fig. 4.17** | *Imágenes TEM de campo claro, campo oscuro y diagrama de difracción de SnO<sub>2</sub> puro obtenidos mediante la Ruta I (material de partida: Sn metálico).*



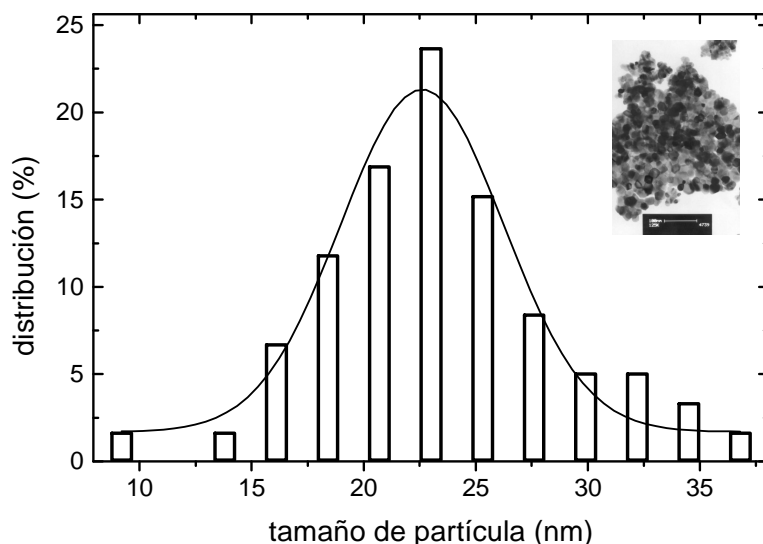
**Fig. 4.18** | *Imágenes TEM de campo claro, campo oscuro y diagrama de difracción de SnO<sub>2</sub> puro obtenidos mediante la Ruta II (material de partida: dicloruro de estaño).*



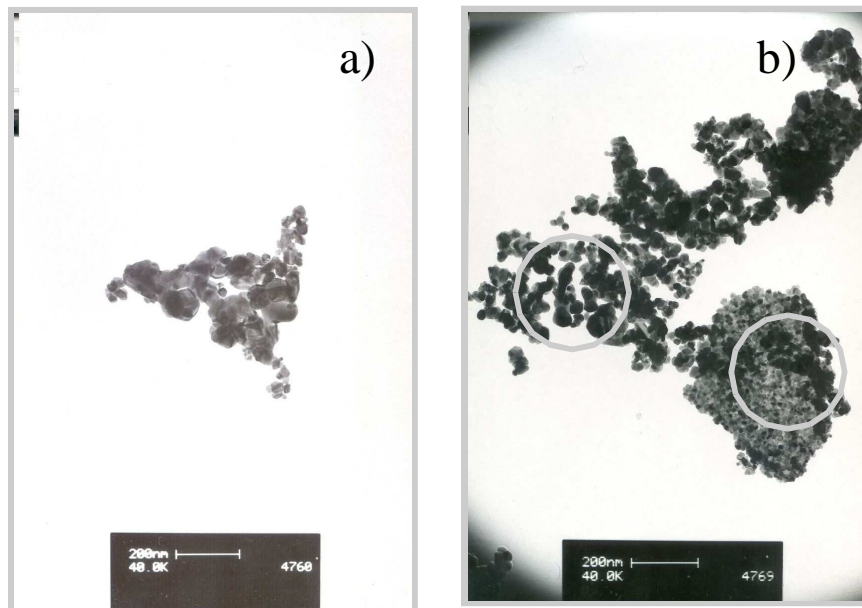
La Fig. 4.19 muestra la imagen y el histograma de la cuantificación con un valor medio de 22.6 nm. Este valor es levemente superior al reportado en la Tabla 4.2 (17.4 nm). Esta diferencia se debe probablemente a que las partículas no son totalmente esféricas, con lo cual el valor calculado mediante la ec. (3.4) es sólo una aproximación.

Los polvos obtenidos mediante la Ruta II mostraron, sin embargo, una menor homogeneidad de tamaño. Las imágenes TEM de las Figs. 4.20a y 4.20b muestran aglomerados con diferentes tamaños de partículas, mientras las Figs. 4.21a y 4.21b son imágenes magnificadas de las dos zonas indicadas con círculos marcadas en la Fig. 4.20b. Esta menor homogeneidad en el tamaño de las partículas confirma los resultados dados por el análisis térmico DSC y los difractogramas de los geles precursores analizados en el párrafo 4.1.2. Los precursores de la Ruta II permanecen durante más tiempo a la misma temperatura que los de la Ruta I.

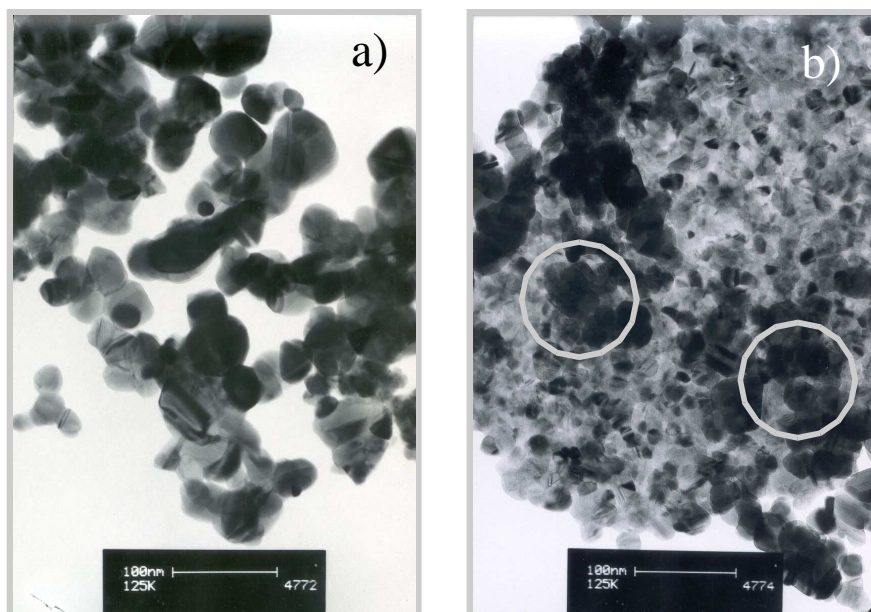
En cuanto a los polvos dopados con Pt mostraron una homogeneidad similar a la del óxido de estaño puro Ruta I, como lo muestran las micrografías de campo claro, campo oscuro y diagrama de difracción de la Fig. 4.22.

**Fig. 4.19**

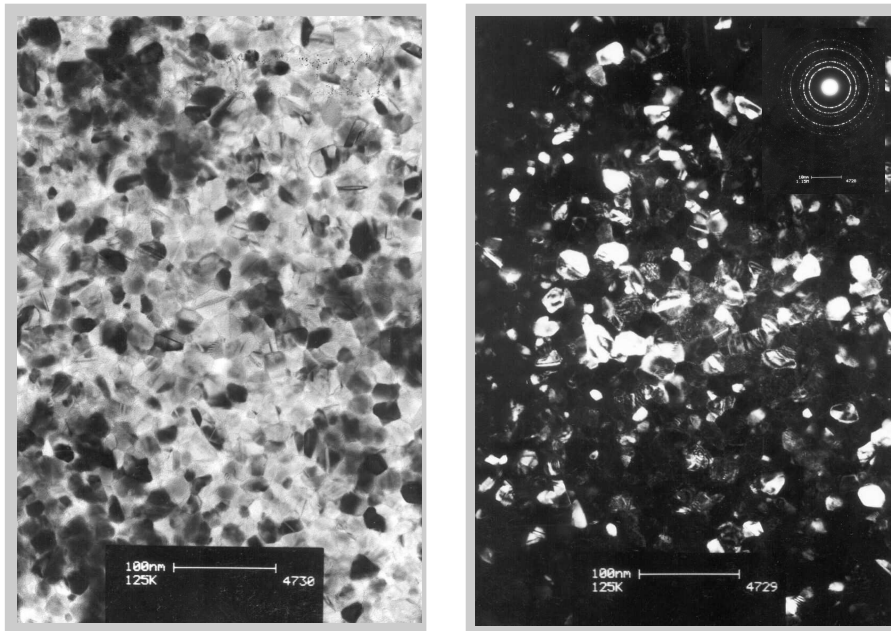
*Distribución de tamaño de partículas de polvos de SnO<sub>2</sub> puro obtenidos mediante la Ruta I (Sn metálico). Proceso de cuantificación de tamaño de partículas a partir de la imagen TEM (Fig. 4.17a) de campo claro, procesada para resaltar los contornos.*



**Fig. 4.20** Imágenes TEM de polvos de SnO<sub>2</sub> puro obtenidos mediante la Ruta II. a) Micrografía de un aglomerado. b) Micrografía de aglomerados de diferentes tamaños.



**Fig. 4.21** Imágenes TEM magnificadas de la micrografía de la Fig. 4.20b correspondiente a polvos de SnO<sub>2</sub> puro obtenidos mediante la Ruta II. a) Micrografía de aglomerado de partículas de mayor tamaño (círculo superior). b) Micrografía de aglomerado de partículas de menor tamaño (círculo inferior).

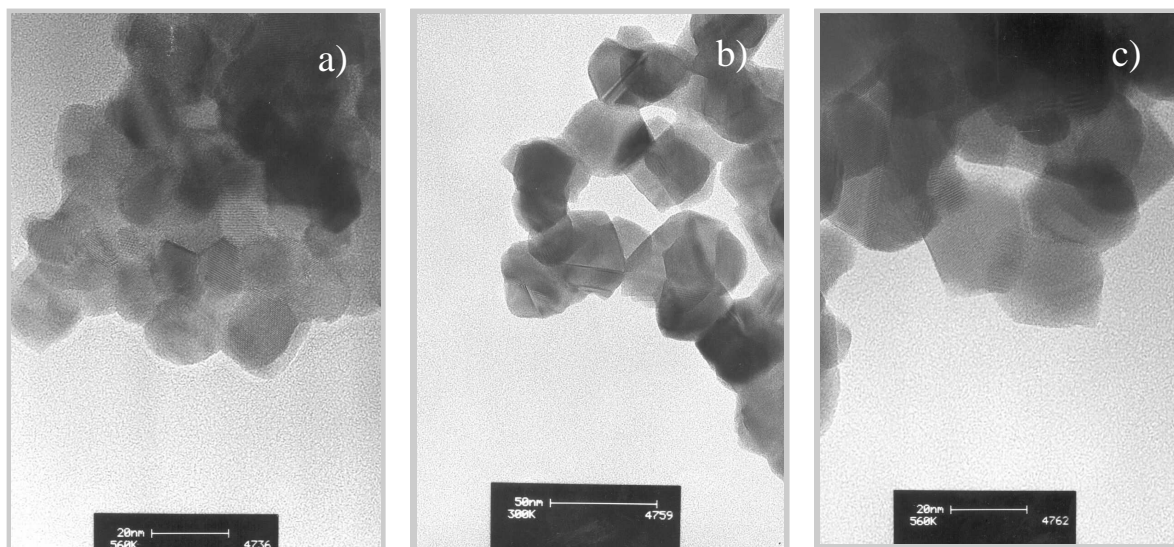


**Fig. 4.22** | Imágenes TEM de campo claro, campo oscuro y diagrama de difracción de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt 1%.

La identificación de defectos tiene un interés específico para el mecanismo de conducción en sensores de gases. Los defectos en los semiconductores de SnO<sub>2</sub> pueden influir en la densidad de portadores de carga y por lo tanto en las características del material para la detección del gas.

Se ha observado que la síntesis de SnO<sub>2</sub> por gel-combustión genera aglomerados de cristales de diferentes tamaños (de 7 a 70nm) con una cantidad de defectos relativamente mayor en los más pequeños. Es probable que, durante el proceso de combustión, hayan estado sometidos a un enfriamiento más brusco o que hayan permanecido durante un tiempo más corto a la misma temperatura que los de mayor tamaño; este es el caso de los polvos provenientes de la Ruta I. Sus bordes son redondeados y el aspecto del cristal es el de una lenteja. Los defectos de los granos de mayor tamaño, al estar sometidos éstos a una temperatura más alta o durante más tiempo a la misma temperatura que los cristales de menor tamaño, los defectos pueden haber tenido tiempo de aniquilarse en superficies o en sumideros. Por otra parte, los bordes de los cristales son generalmente rectos tendiendo a formar plaquetas de forma cuasi hexagonal. Las imágenes de la Fig. 4.23 muestran el efecto de bordes redondeados en

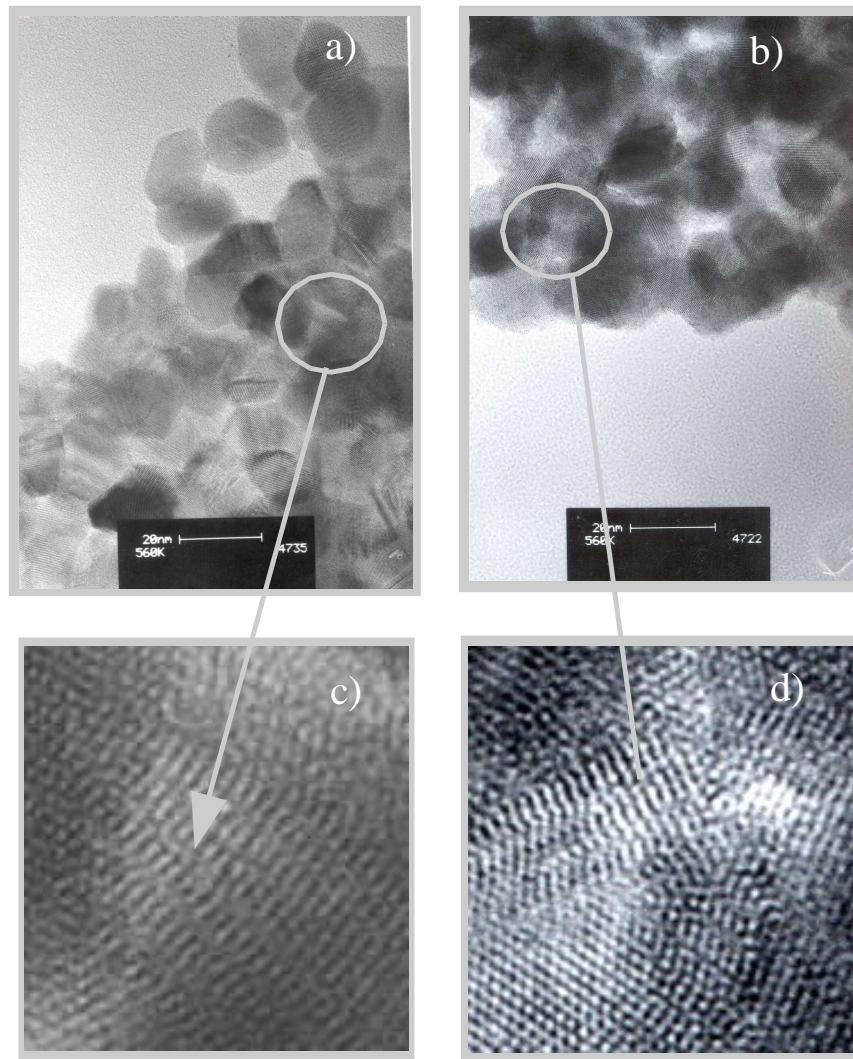
partículas de menor tamaño (Fig. 4.23a, Ruta I) frente a bordes más rectos para partículas más grandes provenientes de la Ruta II ( Fig. 4.23b y c).



**Fig. 4.23** Imágenes HRTEM de polvos de SnO<sub>2</sub> puro. a) Ruta I. Bordes redondeados (magnificación 560000x). b) Ruta II. Bordes rectos (magnificación 300000x). c) Ruta II. Bordes rectos (magnificación 560000x).

Las Fig. 4.24c) y d), que corresponden a magnificaciones de las zonas indicadas con círculos en las micrografías HRTEM de SnO<sub>2</sub> puro Ruta I (Fig.4.24a) y SnO<sub>2</sub> dopado Pt 1% (Fig. 4.24b), muestran dislocaciones de borde simples, doble y de lazo (Apéndice 10.3). Este tipo de dislocaciones se observó con frecuencia en los diferentes tipos de polvos. Las dislocaciones son defectos de tipo lineal y pasantes y siempre terminan en la superficie de un cristal.

La conductividad del cristal perfecto se ve afectada por la presencia de estos defectos que actúan como barreras. Las dislocaciones están cargadas eléctricamente ya que, por ejemplo en una dislocación de borde, las uniones de los átomos en el borde del extraplano no están todas saturadas y generan uniones con carga (dangling bonds) capaces de producir que el núcleo de la dislocación esté cargado opuestamente con respecto al resto del cristal.

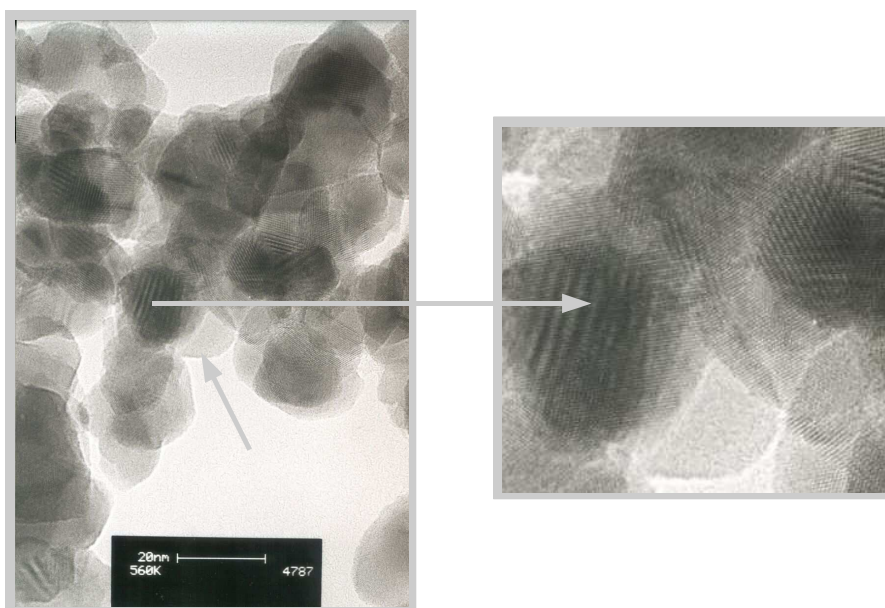


**Fig. 4.24** | *Dislocaciones simples, dobles y de lazo. a)  $\text{SnO}_2$  puro a partir de Ruta I. b)  $\text{SnO}_2$  dopado con Pt 1%. c) Imagen magnificada del círculo indicado en (a). d) Imagen magnificada del círculo indicado en (b).*

La Fig. 4.25 muestra zonas de Moiré netas. Se observan franjas de Moiré prácticamente en todas las micrografías HRTEM ya que los cristales se superponen al aglomerarse.

Las maclas (Apéndice 10.3) pueden deberse a procesos diferentes: maclas de recristalización (las que se forman durante el proceso de cristalización o de reorientación de un cristal durante una recristalización) y las de deformación (que se generan por tensiones debidas a la aplicación de una fuerza que deforma el cristal). Estos defectos pueden ser únicos en un cristal o múltiples, los que, a su vez, pueden tener planos espejos paralelos o que se

intercepten. Es muy probable que las maclas en este caso se hayan formado durante el proceso de obtención de los cristales por el método de gel-combustión.

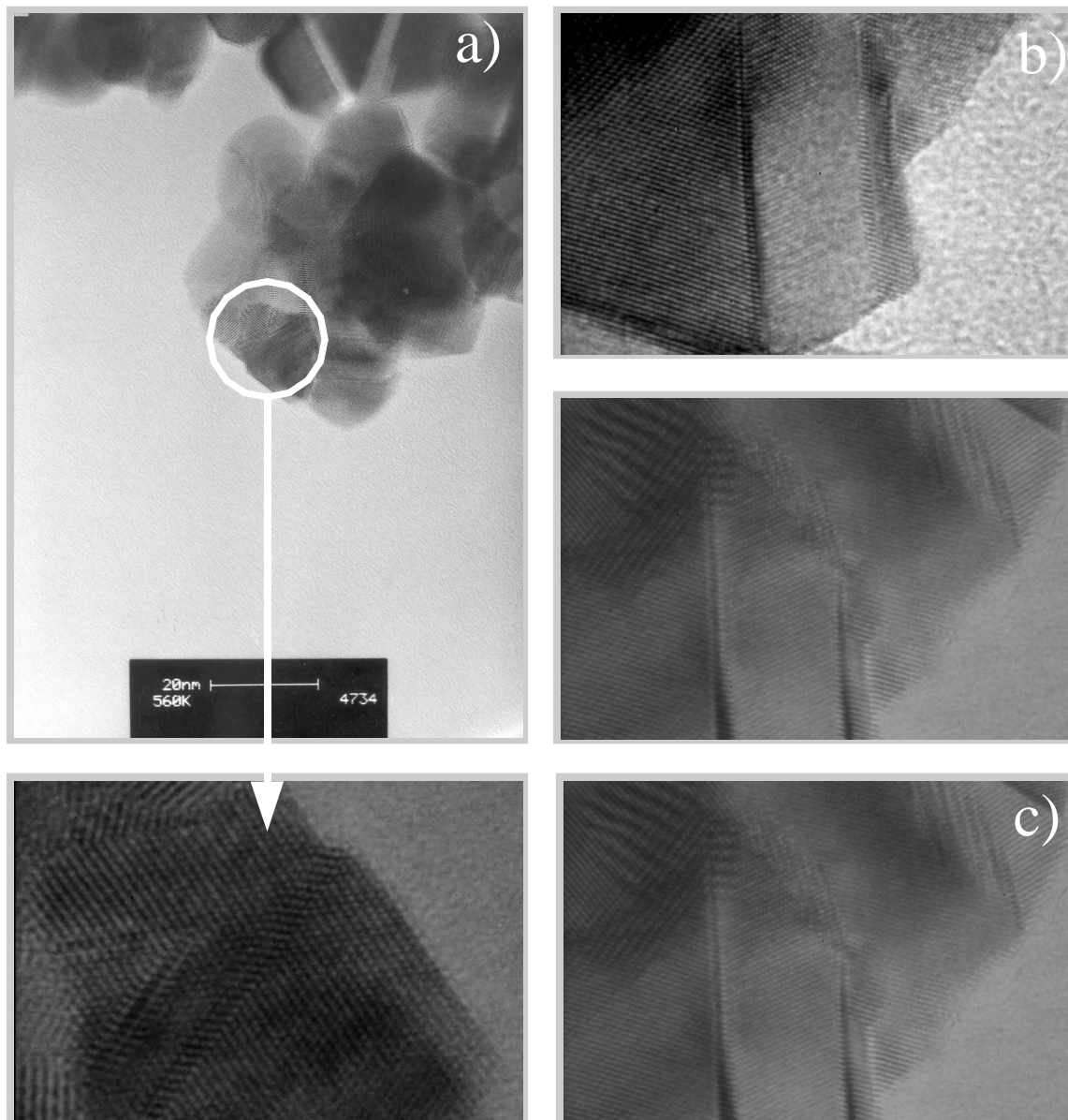


**Fig. 4.25** | Ampliación de franjas de Moiré señalada con cuadrado de polvos de SnO<sub>2</sub> dopados con Pt 1%.

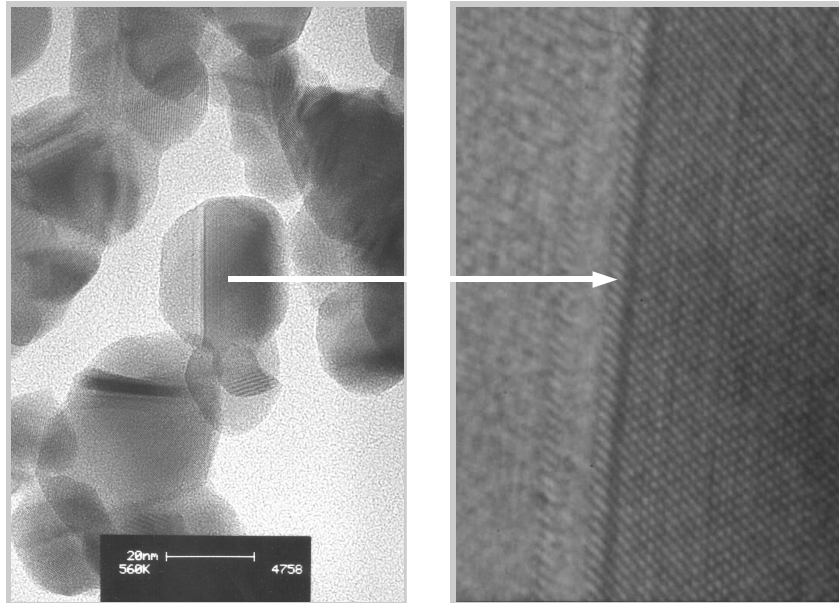
La Fig. 4.26 muestra una serie de imágenes de maclas observadas en los polvos puros y dopados.

La magnificación (imagen inferior) del cuadrado marcado en la micrografía HRTEM de la Fig.4.26a de óxido de estaño puro Ruta I corresponde a maclas múltiples con plano de maclado paralelo e intercepción de planos maclados. Las imágenes de la Fig. 4.26b son ampliaciones de maclas observadas en el polvo de óxido de estaño puro obtenido mediante la Ruta II, con presencia de franjas de Moiré. La Fig. 4.26c muestra la intersección de dos maclas de polvos dopados con Pt 1%. En la zona de intersección se tiene una zona con mayor desorden en la cual parece haber cambiado el tipo de apilamiento de los átomos.

La Fig. 4.27 muestra una magnificación de macla con su límite coherente correspondiente a la zona marcada con rectángulo en la imagen HRTEM de SnO<sub>2</sub> puro-Ruta II. Durante el crecimiento de los cristales, con frecuencia, se producen en superficie terrazas de uno o varios escalones, muchas veces formadas por maclas paralelas, como las que se observan en la Fig. 4.28 (ampliación la micrografías HRTEM de las Fig. 4.23c indicada con rectángulo) donde las terrazas han sido señaladas con flecha.

**Fig. 4.26**

*Imágenes de maclas de polvos nanocristalinos de SnO<sub>2</sub> obtenidos mediante el proceso de gel-combustión. a) HRTEM de SnO<sub>2</sub> puro-Ruta I con imagen aumentada de zona indicada con cuadrado. b) HRTEM aumentada de SnO<sub>2</sub> puro-Ruta. c) Magnificación de HRTEM de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt 1%.*



**Fig. 4.27** | Micrografía HRTEM de SnO<sub>2</sub> puro obtenido mediante Ruta II con imagen de macla magnificada. Con una flecha se señala el límite coherente de la macla.

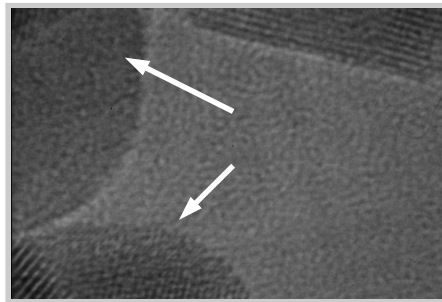


**Fig. 4.28** | Terrazas en la superficie de cristales de SnO<sub>2</sub> puro obtenido mediante Ruta II

En los bordes de los cristales se observaron con frecuencia zonas de completo desorden las que, probablemente, se deban a la interacción del haz de electrones del HRTEM con el óxido, los que pueden incluir reducción, re-oxidación y amorfización. Las zonas señaladas en la Fig. 4.29 con flechas (ampliación de la zona indicada con flecha negra de la micrografía HRTEM

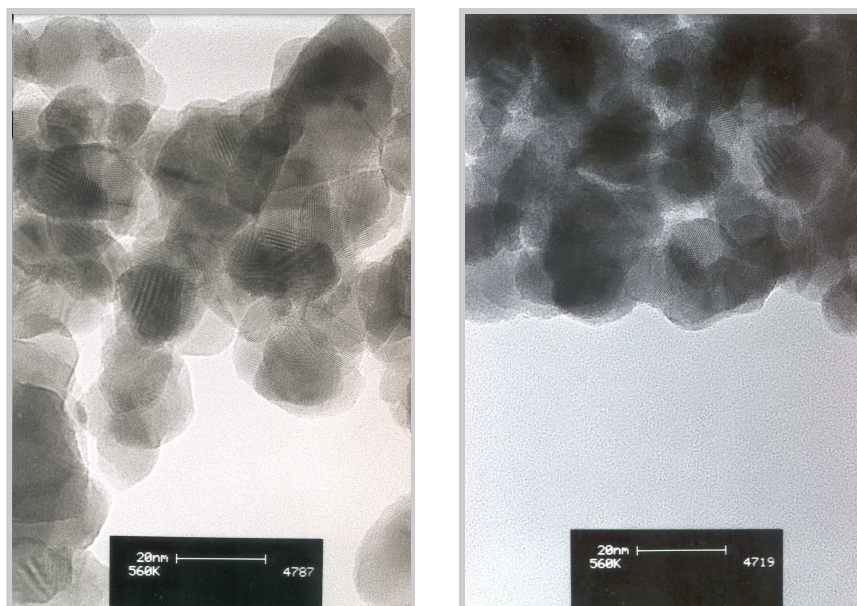


de la Fig. 4.25) muestran regiones que presentan un aspecto notablemente similar a las encontradas por Mc Cartney y Smith para el mismo material [12].

**Fig.4.29**

Zonas desordenadas marcadas con flecha debido, probablemente, a la reacción del material con el haz de electrones de alta energía del TEM. Ampliación de la zona indicada con flecha negra de la micrografía HRTEM de la Fig. 4.25.

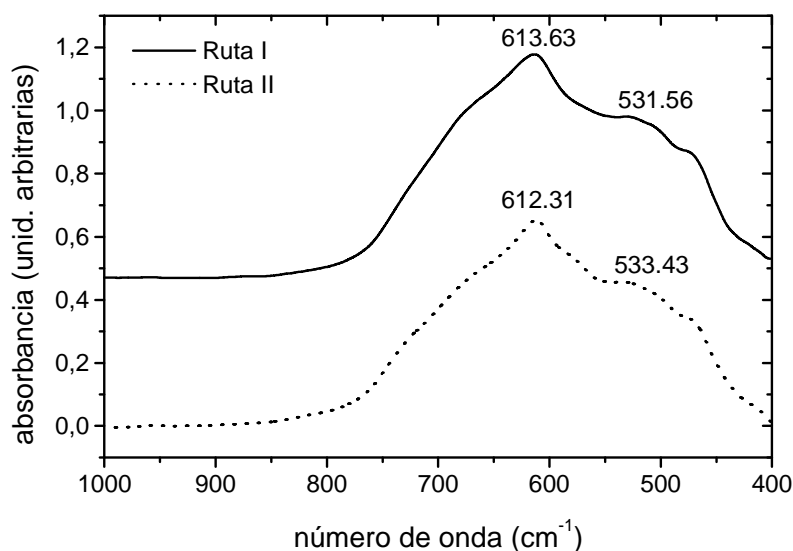
A pesar que se realizó un análisis exhaustivo en los polvos de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt (0.5% y 1%) (Fig. 4.30) no se logró detectar la presencia de dicho metal en regiones definidas de la superficie de las partículas tales como en defectos puntuales, como se informa en la literatura [13-15]. Esto, probablemente, se deba a la baja concentración de la traza metálica o bien podría deberse a que se encuentra formando parte de la estructura cristalina del óxido semiconductor. Se volverá a analizar este aspecto en función de la respuesta eléctrica.

**Fig.4.30**

Micrografías HRTEM de polvos de SnO<sub>2</sub> dopado. a) Pt 0.5%. b) Pt 1%.

#### 4.2.4 Caracterización por espectroscopía infrarroja (FTIR)

Los polvos obtenidos fueron estudiados por espectroscopía infrarroja por transformada de Fourier (FTIR). La Fig. 4.31 muestra los espectros del SnO<sub>2</sub> obtenido por ambas rutas con una relación molar Sn/ácido cítrico 1:6.



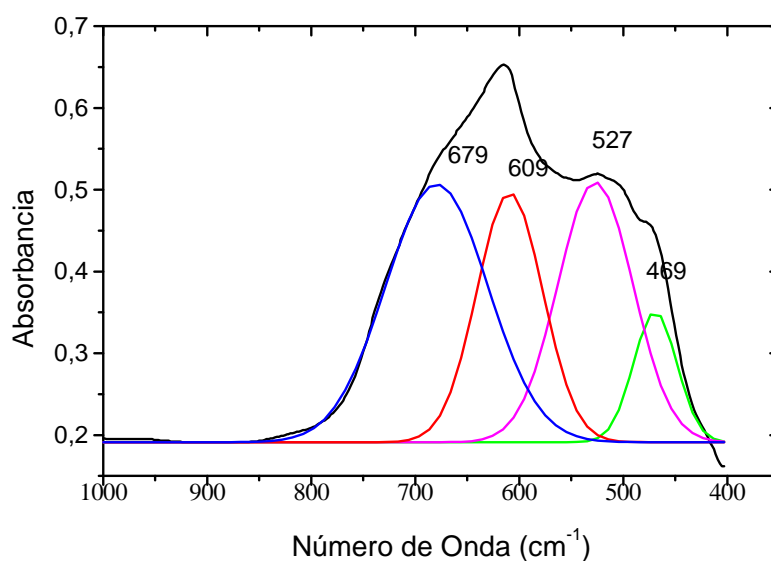
**Fig. 4.31** Espectros FTIR de polvos de SnO<sub>2</sub> obtenidos mediante ambas rutas. Sólo se indican las bandas bien definidas.

En ambos casos se obtuvieron dos bandas bien definidas en 613.63 y 531.56 cm<sup>-1</sup> y 612.31 y 533.43 cm<sup>-1</sup> para la Ruta I y Ruta II, respectivamente. Ambos espectros muestran además una banda de intensidad media poco definida a aproximadamente 470 cm<sup>-1</sup> y un hombro centrado en 680 cm<sup>-1</sup>.

En la Fig. 4.32 se muestra la deconvolución de las bandas correspondiente al espectro de SnO<sub>2</sub> Ruta I. Puede apreciarse que se definen claramente cuatro bandas a 469, 527, 609 y 679 cm<sup>-1</sup>. La deconvolución de los espectros correspondientes a la Ruta II muestran que están compuestos por cuatro bandas en posiciones similares a las de la Fig. 4.32.

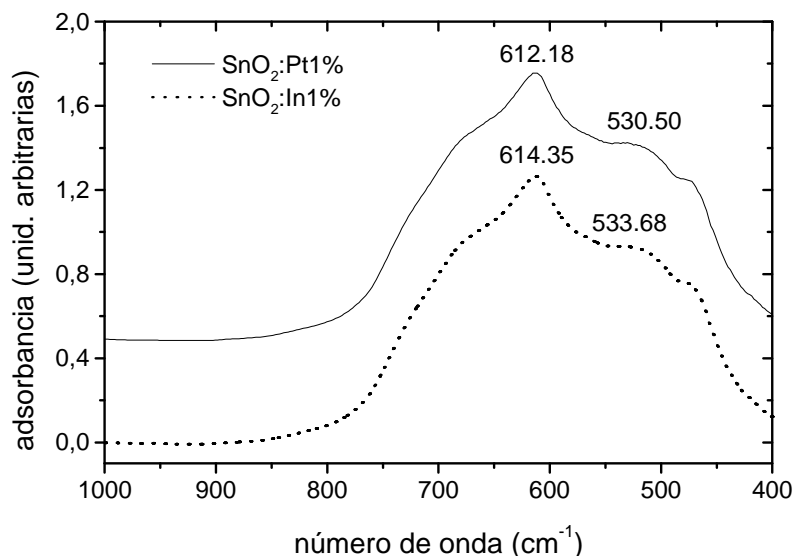
El óxido de estaño (IV) monocristalino presenta cuatro modos de vibración activos en el IR: un modo de simetría A<sub>2u</sub> en 465 cm<sup>-1</sup> y tres modos de simetría E<sub>u</sub> en 243, 284, y 605 cm<sup>-1</sup>

[16-18]. Por lo tanto, puede asignarse la banda a 470 cm<sup>-1</sup> al modo A<sub>2u</sub> y la banda a 610 cm<sup>-1</sup> al modo E<sub>u</sub>. Sin embargo, restan asignar las bandas centradas en 527 y 679 cm<sup>-1</sup>, que en principio no corresponden a los modos normales del SnO<sub>2</sub> monocristalino. Como lo han señalado Diéguez et al. [19] y Ocaña et al. [18, 20-21] las posiciones, intensidad relativa y anchos de las bandas de absorción IR de los materiales nano y microcristalinos dependen marcadamente de la forma y del estado de agregación de las partículas presentes en el polvo. En este caso, las bandas se pueden asociar a partículas con modos de vibración modificados por un factor de forma y/o de agregación. Siguiendo el trabajo de M. Ocaña [20], los presentes espectros se pueden interpretar como la suma de contribuciones debidas a partículas cuasi-esféricas en 480 y 525 cm<sup>-1</sup> para el modo A<sub>2u</sub> y en 615 y 679 cm<sup>-1</sup> para el modo E<sub>u</sub>. Estos resultados confirman la semejanza de la morfología del SnO<sub>2</sub> sintetizado por ambas rutas.



**Fig. 4.32** | Deconvolución de las bandas de espectro FTIR de polvos de SnO<sub>2</sub> obtenido mediante la Ruta I.

Similares resultados se alcanzaron con los polvos dopados. En la Fig. 4.33 se presentan los espectros de SnO<sub>2</sub> dopados con Pt (1%) y con In (1%). Los mismos muestran una distribución de bandas similar a la de los polvos puros. En ambos casos se obtuvieron dos bandas bien definidas en 612.18 y 530.50 cm<sup>-1</sup> y 614.35 y 533.68 cm<sup>-1</sup>, así como una banda de baja intensidad a 470 cm<sup>-1</sup> y un hombro amplio centrado en 679 cm<sup>-1</sup>.



**Fig. 4.33** Espectros FTIR de polvos de SnO<sub>2</sub> dopados con Pt 1% e In 1%. Sólo se indican las bandas bien definidas.

Comparando los espectros presentados en las Figs. 4.31 y 4.33 puede concluirse que, a los niveles de concentración usados en este trabajo, los dopantes no afectan en forma apreciable los modos de vibración de los polvos.

### 4.3 Referencias

- [1] C. Peng, Y. Zhang, Z. W. Cheng, X. Cheng and J. Meng, "Nitrate-citrate combustion synthesis and properties of Ce<sub>1-x</sub>Sm<sub>x</sub>O<sub>2-x/2</sub> solid solutions", *J. Materials Science: Materials in Electronics*, 13 (2002) 757-762.
- [2] Purohit, R.D.; Saha, S.; Tyagi, A.K, "Nanocrystalline Ceria Powders Through Citrate-Nitrate Combustion", *J. Nanoscience and Nanotechnology* 6 (2006) 209-214.
- [3] S. Basu, P. Sujatha Devi, H. S. Maiti, "Nb-Doped La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>: A new material with high ionic conductivity", *J. Electrochem. Soc.* 152 (2005) 2143-2147.
- [4] L.B.Fraigi, D.G.Lamas, N.E.Walsøe de Reca, "Novel method to prepare nanocrystalline SnO<sub>2</sub> powders by a gel-combustion process", *NanoStructured Materials*, 11 (1999) 311-318.
- [5] B. Chung, J. park and S. Sim, "Synthesis of yttrium aluminium garnet powder by a citrate gel method", *J. Ceramic Procc. Research* 4 (2003) 145-150.

- [6] S. Roy, W. Sigmund and F. Aldinger, "NanoStructured yttria powders via gel-combustion", *J. Materials Research* 14 (1999) 1524-1531.
- [7] C. Baratto, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, M. Zha and A. Zappettini, "Metal oxide nanocrystals for gas sensing", *Sensors and Actuators B*, 109 (2005) 2-6.
- [8] D. G. Lamas, G. E. Lascalea, R. E. Juárez, E. Djurado, L. Pérez and N.E. Walsøe de Reca, "Metastable forms of the tetragonal phase in compositionally homogeneous, nanocrystalline zirconia-ceria powders synthesised by gel-combustion", *J. Materials Chemistry* 13 (2003) 904-910.
- [9] Ahmad, A.; Walsh, J., "The influence of precursor powders and processing parameters on the properties of SnO<sub>2</sub>-based gas sensors", *J. Materials Science* 38 (2003) 4325-4332.
- [10] Chiorino A.; Ghiotti G.; Prinetto F.; Carotta M.C.; Gnani D.; Martinelli G., "Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> and MoO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> nanosized powders for thick film gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 58 (1999) 338-349.
- [11] Chiorino A.; Ghiotti G.; Prinetto F.; Carotta M.C.; Malagu C.; Martinelli G., "Preparation and characterization of SnO<sub>2</sub> and WoO<sub>x</sub>-SnO<sub>2</sub> nanosized powders and thick films for gas sensing", *Sensors and Actuators B*, 78 (2001) 89-97.
- [12] M.R. Mc Cartney y D. J. Smith; *Mat. Res. Soc. Symp. MRS. Vol. 183* (1990) 311-316.
- [13] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J. Morante, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, "Morphological analysis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> for gas sensor applications", *Sensors and Actuators B*, 31 (1996) 1-8.
- [14] J. Kappler, N. Bârsan, U. Weimar, A. Diéguez, J. L. Alay, A. Romano-Rodríguez, J. Morante, W. Göpel, "Correlation between XPS, Raman and TEM measurements and gas sensitivity of Pt and Pd doped SnO<sub>2</sub> based gas sensors", *Fresenius J. Anal. Chem.* 361 (1998) 110-114.
- [15] A. Cabot, J. Arbiol, J. Morante, U. Weimar, N. Bârsan and W. Göpel, "Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO<sub>2</sub> sol-gel nanocrystals for gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 70 (2000), 87-100.
- [16] R. Summitt, N. F. Borrelli, "Infrared absorption in single crystal stannic oxide", *J. Phys. Chem. Solids* 26 (1965) 921-925.
- [17] R. Summitt, "Infrared absorption in single crystal stannic oxide: Optical lattice-vibration modes", *J. Appl. Phys.* 39 (1968) 3762-3767.
- [18] M. Ocaña, V. Fornés, J. V. García Ramos, C. J. Serna, "Factors affecting the infrared and Raman spectra of rutile powders", *J. Solid State Chemistry* 75 (1988) 364-372.

- [19] Diéguez, A. Vilà, A. Cabot, A. Romano-Rodríguez, J. Morante, J. Kappler, N. Bârsan, U. Weimar, W. Göpel, “Influence on the gas sensor performances of the metal chemical states introduced by impregnation of calcinated SnO<sub>2</sub> sol-gel nanocrystals”, *Sensors and Actuators B*, 68 (2000) 94-99.
- [20] M. Ocaña, C. J. Serna, “Variations of infrared power spectra of TiO<sub>2</sub> and SnO<sub>2</sub> (rutile) with polarization”, *Spectrochim. Acta* 47A, 6 (1991) 765-774.
- [21] M. Ocaña, C. J. Serna, E. Matijevic, “Preparation and characterization of uniform nanocrystalline prismatic SnO<sub>2</sub> particles”, *Materials Letters* 12 (1991) 32-36.

*Películas nanoestructuradas de SnO<sub>2</sub>*  
*Resultados y discusión*

*Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM)*

*Caracterización morfológica por microscopía de fuerza atómica (AFM)*

*Referencias*

---

## 5

---

### *Películas nanoestructuradas de SnO<sub>2</sub>*

#### *Resultados y discusión*

##### **5.1** *Caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido (SEM)*

Para la formulación de las pastas de óxido de estaño, tanto puro como dopado, se tuvo en cuenta como aspecto importante obtener una adecuada viscosidad, la cual asegura una alta calidad de la película depositada. Las pastas de película gruesa requieren, en términos de reología, baja viscosidad cuando se las presiona a través de la máscara y alta viscosidad cuando se completa la impresión de manera que la película mantenga su geometría y no fluya.

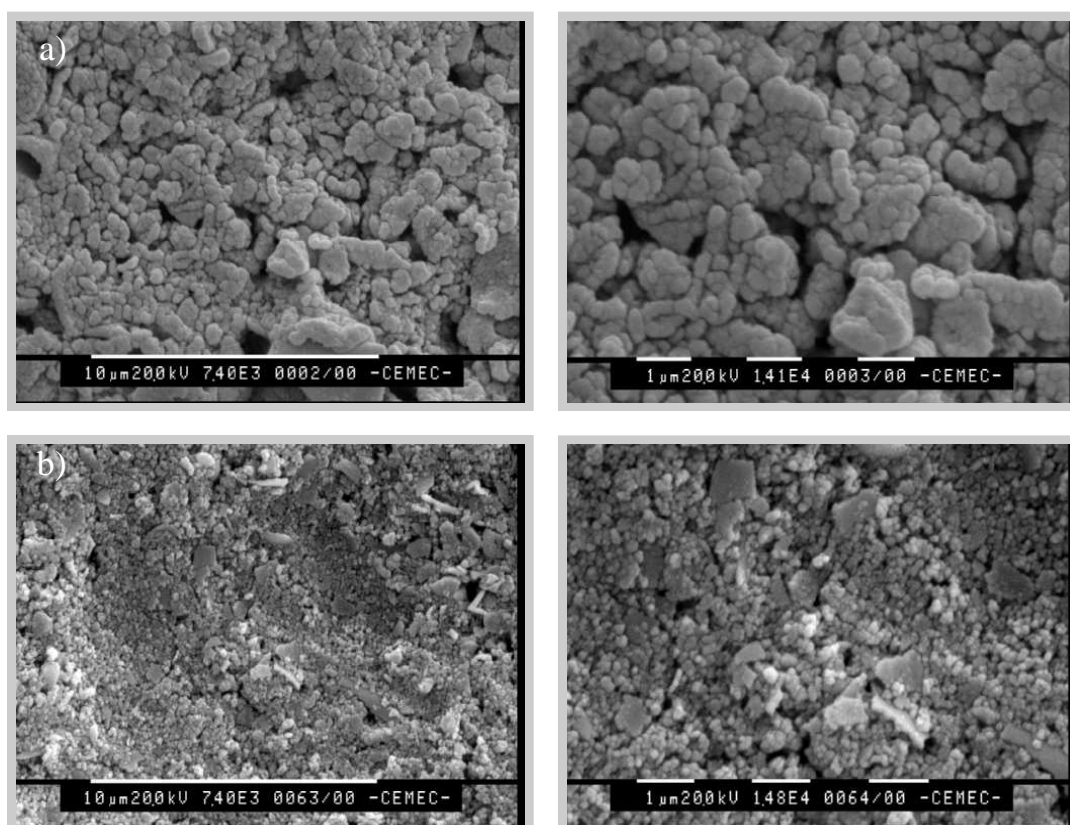
En fluidos ideales (newtonianos) la viscosidad es independiente de la presión y varía solamente con la temperatura. En pastas de película gruesa, en cambio, se requiere de un comportamiento tixotrópico [1], es decir, que la viscosidad varía con la presión de espátula (Apartado 2.6.1). Para alcanzar estas características se controlaron los porcentajes de la mezcla de vehículo orgánico y solvente. El agregado de dichos componentes se hizo en relación porcentual respecto del peso del elemento activo (Sn). El vehículo orgánico, término genérico que describe una mezcla de polímeros o resinas, es necesario para lograr una suspensión homogénea de las partículas del material funcional y, junto con el solvente, una adecuada reología para la impresión de las películas con la geometría deseada. Dicho vehículo es un ingrediente temporario de sacrificio, que se elimina completamente en las etapas siguientes del proceso de película gruesa (secado y sinterizado) durante las cuales, se forma la microestructura de los depósitos [2].

Para encontrar las proporciones óptimas se formularon distintas relaciones y se estudio la influencia de los porcentajes de solvente en la fluidez y aplicabilidad de la pasta [3].



Se utilizará indistintamente en este Capítulo las expresiones “películas modificadas (dopadas)” o “películas de SnO<sub>2</sub> modificada (dopada)”.

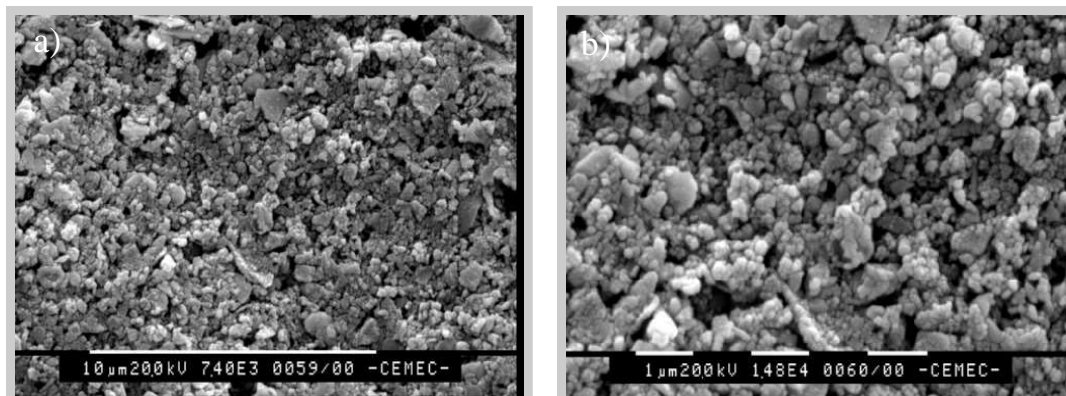
En el caso de las pastas formuladas a partir de los polvos de SnO<sub>2</sub>-Ruta II obtenidos con diferentes relaciones molares estaño/combustible y diferentes concentraciones de ácido nítrico, mostraron el siguiente comportamiento: con igual porcentaje de vehículo (41%) se obtuvo una mejor desagregación de aglomerados a menor porcentaje de solvente. Tal es el caso de los polvos SnO<sub>2</sub>-Ruta II 1:1.3:50 y 1:2:20 con tamaño de cristalita de 35nm en ambos casos (Tabla 4.3), donde se obtuvo una mejor desaglomeración cuando se pasó de 28% a 15% de solvente, respectivamente. Las micrografías de la Fig. 5.1 muestran la leve mejoría en la homogeneidad y desaglomeración como consecuencia de la disminución de porcentajes de solventes.



**Fig. 5.1**

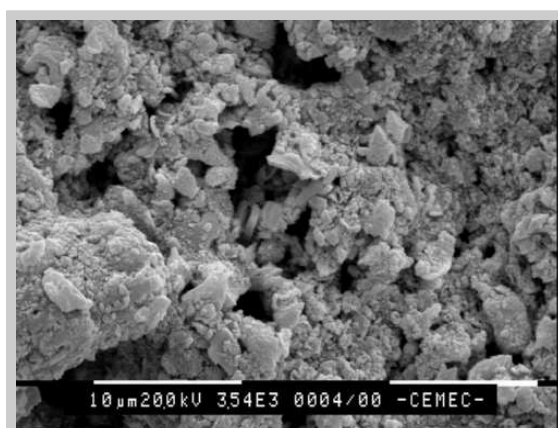
Micrografías de películas de SnO<sub>2</sub>-Ruta II (ver Tabla 4.3) obtenidas a partir de pastas formuladas con 41% de vehículo y diferentes porcentajes de solvente. a) SnO<sub>2</sub>-Ruta II 1:1.3:50 con 28% de solvente (7400x y 14100x). b) SnO<sub>2</sub>-Ruta II 1:1.2:20 con 15% de solvente (7400x y 14800x). Ambas películas se sinterizaron a temperatura máxima de 850°C durante 30min.

Similares resultados en la morfología se logró en películas obtenidas a partir de polvos de SnO<sub>2</sub>-Ruta II con relación molar 1:4:50, tamaño de cristalita de 70nm, para una formulación óptima con 44% de vehículo y 7 % de solvente (Fig. 5.2).



**Fig. 5.2** Micrografías de películas de SnO<sub>2</sub> Ruta II 1:4:50 obtenidas a partir de pastas formuladas con 44% de vehículo y mínimo porcentaje de solvente (7%); sinterizadas a la temperatura máxima de 850°C durante 30min. a)7400x. b) 14000x.

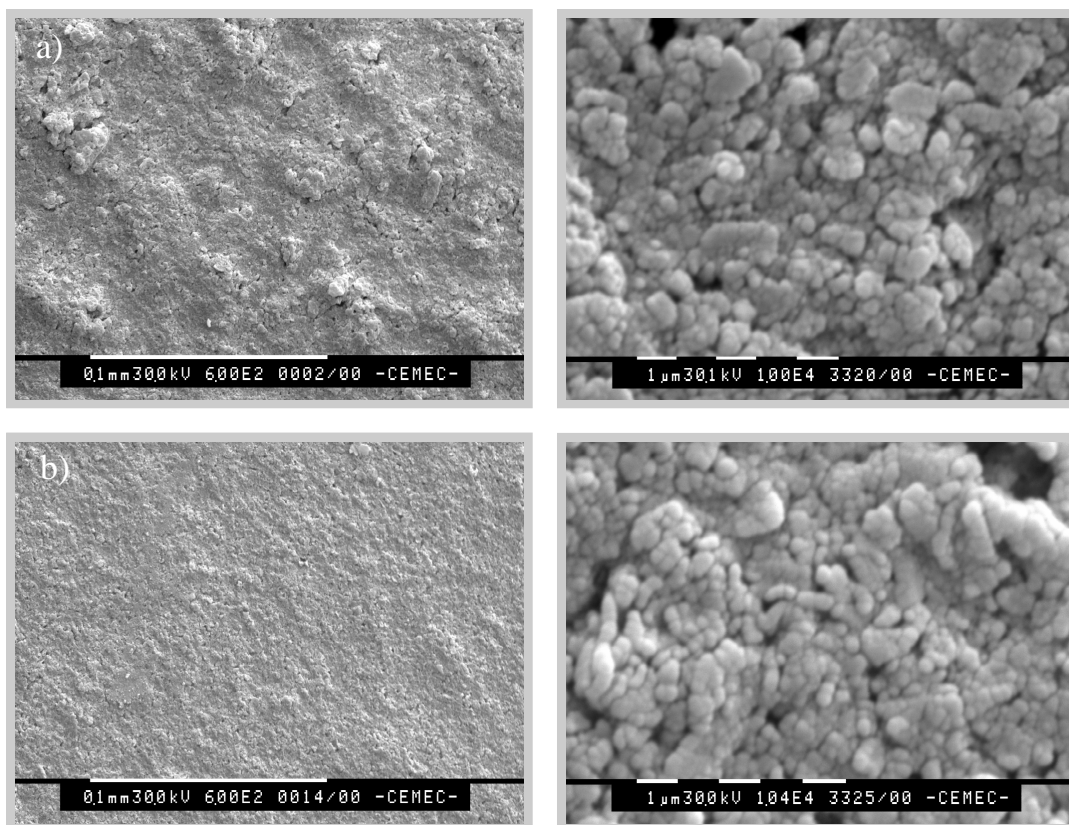
En cambio, en el caso de SnO<sub>2</sub>-Ruta II con relación molar 1:2:50 y tamaño de cristalita de 30nm, se observa una mayor aglomeración de partículas (Fig. 5.3) debido a que en la formulación se aplicó un porcentaje mayor (62%) de solvente.



**Fig. 5.3** Micrografía de película de SnO<sub>2</sub>-Ruta II con relación molar 1:1:2:50 formulada con 41% de vehículo y 62% de solvente (3500x).

Las pastas formuladas a partir de polvos obtenidos con relación molar 1:6:50, tanto SnO<sub>2</sub> puro como dopado, mostraron un comportamiento diferente de los casos anteriores. La

fluidez óptima se obtuvo para una relación en peso entre 54 y 55% de vehículo y entre 30 y 44 % de solvente, según las características de aglomeración de los polvos nanoestructurados. En todos los casos se logró una suspensión homogénea de las partículas del material funcional y una reología adecuada para la impresión de las películas. Se observó que para los polvos de menor área específica (SnO<sub>2</sub> puro-Ruta II y dopado con In 0.5% y 1% en peso, ver Tabla 4.7) la fluidez de la pastas depende en menor medida del porcentaje de solvente utilizado.

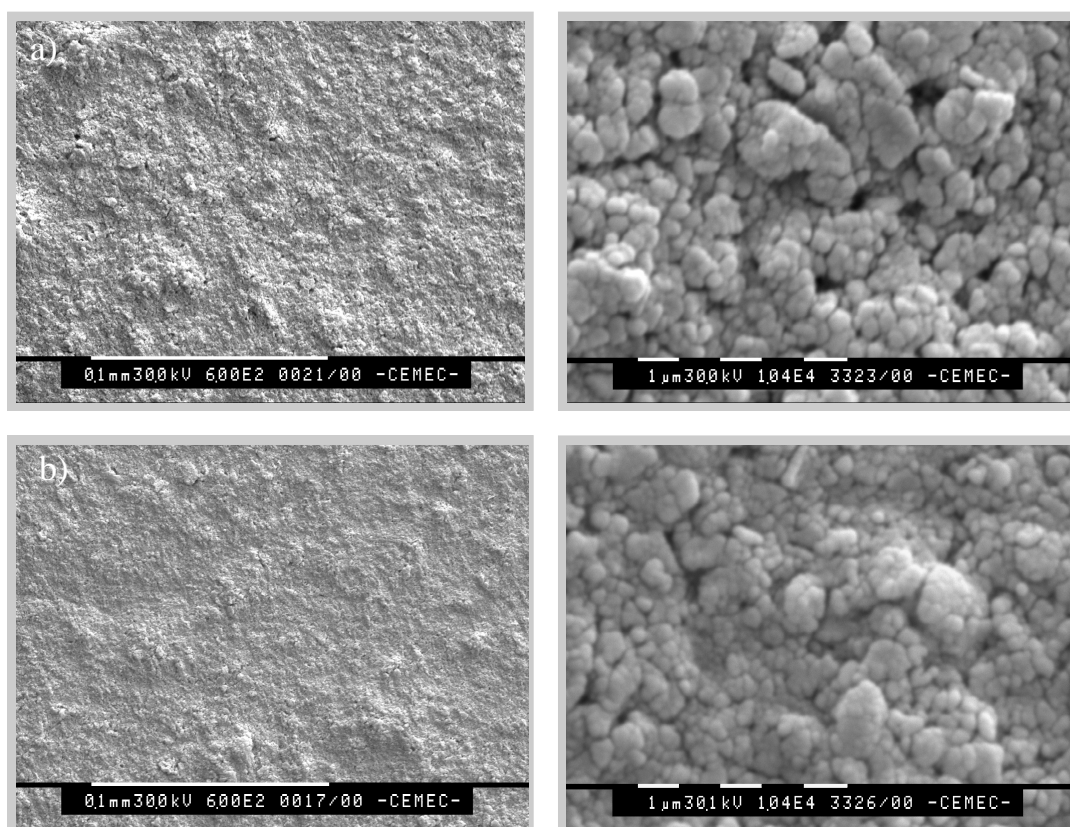
**Fig. 5.4**

Micrografías SEM de películas sensibles de SnO<sub>2</sub> puro sinterizadas a la temperatura máxima de 850°C durante 30min. a) Película gruesa de SnO<sub>2</sub> puro-Ruta I (600x y 10400x). b) Película gruesa de SnO<sub>2</sub> puro-Ruta II (idem (a)).

La óptima formulación se obtuvo con un 30% de solvente para SnO<sub>2</sub> puro-Ruta II, 44% para In 0.5% y 42% para In 1% y, un 55% de vehículo en todos los casos. Sin embargo, para los polvos con mayor área específica BET (SnO<sub>2</sub> puro-Ruta I y dopados con Pt 0.5% y 1%) se tuvo una mayor dependencia de la fluidez con el porcentaje de solvente agregado. Por ejemplo se obtuvo una pasta espesa con 24% de solvente y pasta líquida con 38% de

solvente, para el caso de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt. La morfología de las películas de SnO<sub>2</sub> puro mostraron ciertas diferencias (Fig. 5.4). Las películas provenientes de la Ruta I presentaron aglomeraciones con partículas de diferentes tamaños y cierto grado de porosidad, mientras que en la película de SnO<sub>2</sub> puro-Ruta II se observó una mayor homogeneidad. Las micrografías SEM de dichas películas y sus imágenes magnificadas permiten ver con más detalle un mayor grado de aglutinamiento de partículas en la película proveniente de los polvos de la Ruta I.

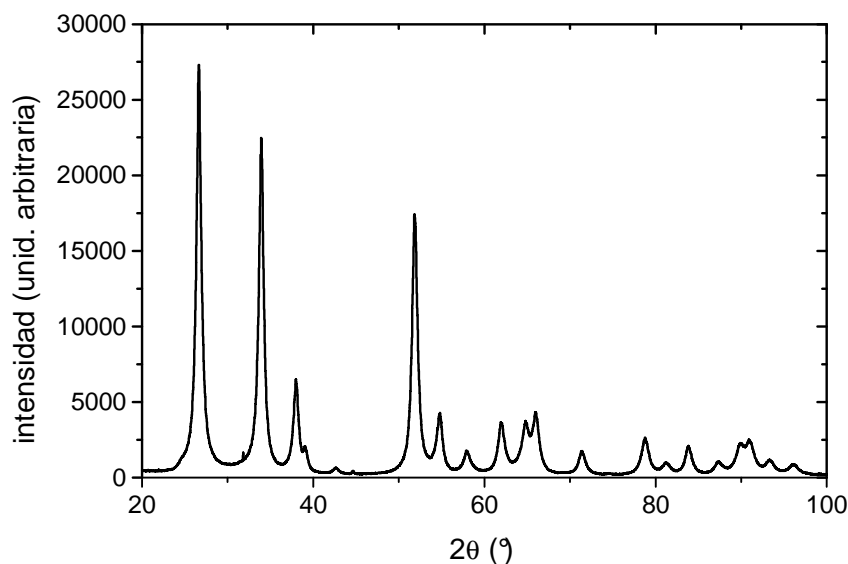
Las películas dopadas mostraron una morfología similar a las películas de SnO<sub>2</sub>-Ruta I, las cuales presentaron un aspecto poroso con aglomeración de partículas. En las micrografías de la Fig. 5.5, que corresponden a las películas dopadas con Pt 0.5% y 1%, se observan el alto grado de similitud con las películas SnO<sub>2</sub>-Ruta I (Fig. 5.4a).



**Fig. 5.5** Micrografías SEM de películas sensibles de SnO<sub>2</sub> dopadas con Pt sinterizadas a temperatura máxima de 850°C durante 30min. a) Película gruesa de SnO<sub>2</sub>:Pt 0.5% ((600x y 10400x). b) Película gruesa de SnO<sub>2</sub>:Pt 1% (idem a)).

Los análisis XRD de las películas sensibles sinterizadas a 750°C y 850°C de temperatura máxima durante 10 y 30 min. mostraron tamaños de cristalita muy similares a la de los polvos base correspondientes [4-5]. La Fig. 5.6, que muestra el difractograma de una película

de gruesa de SnO<sub>2</sub> preparada a partir de polvos obtenidos mediante la Ruta I y sinterizada a 850°C durante 30 min., coincide con el del polvo base correspondiente, analizado en el Apartado 4.1 (Fig. 4.6). Por lo tanto, el tamaño de cristalita de la película, extraído de este espectro, es de 10nm coincidente con el del polvo.



**Fig. 5.6** | *Diffractogramas de película gruesa de SnO<sub>2</sub> puro-Ruta I, sinterizada a temperatura máxima de 850°C durante 30min.*

Este resultado es de gran importancia pues demuestra que el proceso de obtención de las películas por “screen printing” con su correspondiente tratamiento de sinterizado no modifica la morfología de los polvos originales base, con lo cual la compatibilidad entre todas las tecnologías utilizadas para lo obtención de los sensores de gas de película gruesa es total. Es decir, se ha logrado fabricar un sensor con diferentes tecnologías, desde la síntesis de los polvos nanoestructurados, pasando por la impresión de los EID y el calefactor hasta la formulación de la pasta y la posterior impresión de la película sensible, que no alteran las características iniciales de los polvos [6].

Los análisis realizados con microscopía electrónica de barrido, al igual que los obtenidos con XRD, permiten concluir que la morfología de las películas es similar a la de los polvos de partida y que los procesos de “screen printing” y sinterizado no afectan dichas morfologías. Asimismo, se observó que sólo las películas de SnO<sub>2</sub>-Ruta II presentan mayor uniformidad y menor aglutinamiento de partículas.

## 5.2 Caracterización morfológica por microscopía de fuerza atómica (AFM)

El microscopio de fuerza atómica (AFM) permite obtener tamaños de partículas en un amplio rango de escalas. Sin embargo, cuando el tamaño de las partículas es del orden del radio de curvatura de la punta sensora, el tamaño aparente medido es mayor que el real debido a un efecto de convolución debido a las características geométricas de la punta. En una primera aproximación, para partículas esféricas puede emplearse la siguiente fórmula de corrección [7]

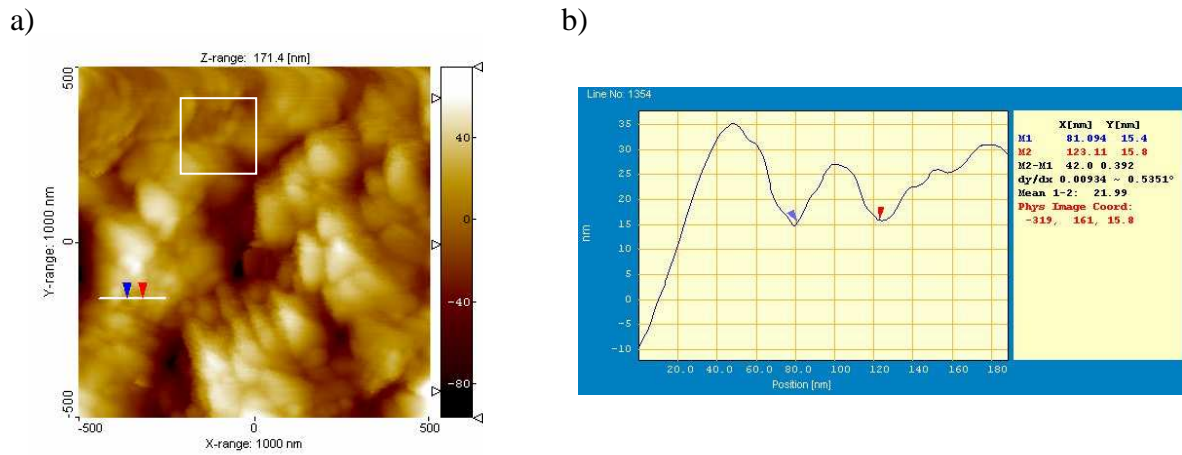
$$R_{corr} = \left( R_{ap}^2 + R_{tip}^2 \right)^{1/2} - R_{tip} \quad (5.1)$$

donde  $R_{corr}$  es el radio corregido,  $R_{ap}$  es el aparente debido a los efectos convolutivos y  $R_{tip}$  el de curvatura de la punta.

Existe un conjunto estandarizado de parámetros de rugosidad que permiten la caracterización de varias propiedades superficiales. La técnica de AFM permite el análisis sub-micrométrico de parámetros de rugosidad. En particular, se analizará cuatro *parámetros de amplitud* para una caracterización más completa de la superficie de las películas [8]. La *rugosidad RMS*,  $R_a$ , es el más usado y da la desviación estándar de alturas. La *altura pico a pico promediada*,  $R_z$ , da el promedio de la diferencia de los cinco máximos locales más altos y los cinco mínimos más bajos.  $R_z$  brinda una idea de la disparidad en alturas de la superficie. La *sesgadura* (“*skewness*”) *superficial*,  $R_{sk}$ , describe la asimetría en la distribución de alturas. Un valor cero implica una distribución de tipo gaussiana. Valores negativos de  $R_{sk}$  indican una superficie con predominio de valles, mientras que un valor positivo indica un predominio de picos. Finalmente, la *kurtosis superficial*,  $R_{ku}$ , mide la dispersión en la distribución de alturas. Un valor de 3 indica una distribución gaussiana, valores menores a 3 indican una amplia distribución de alturas mientras que valores superiores a 3 indican una distribución estrecha de alturas (altura de picos pareja).

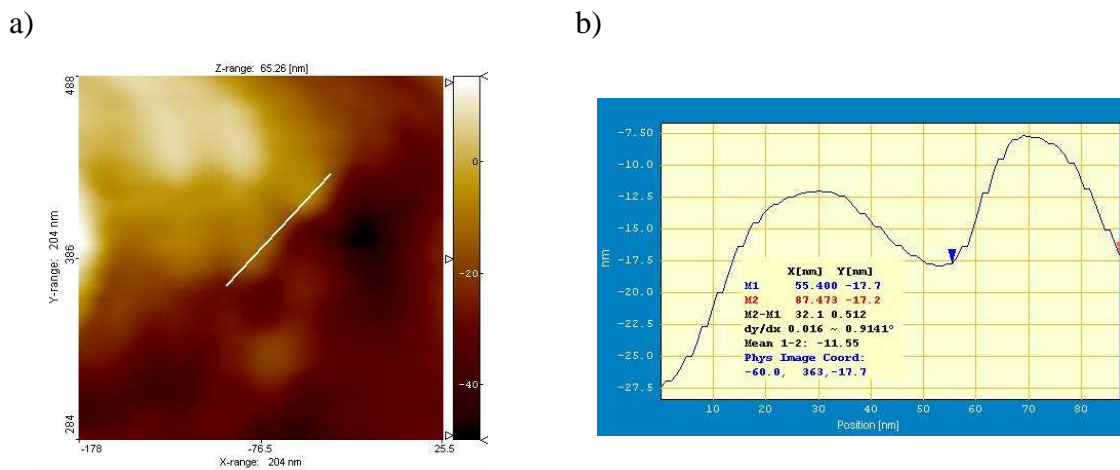
### Películas de SnO<sub>2</sub> puro

En la Fig. 5.7 se muestra la imagen de 1 x 1 μm<sup>2</sup> de una película de SnO<sub>2</sub> obtenida a partir de polvos de SnO<sub>2</sub>-Ruta I con relación molar 1:6:50 [Sn<sup>0</sup>/ácido cítrico/ácido nítrico]. Esta escala de barrido corresponde a un aumento del orden de 50000x.



**Fig. 5.7** a) Imagen AFM de película gruesa de SnO<sub>2</sub> puro-Ruta I, sinterizada a temperatura máxima de 850°C durante 30min. b) Perfil de la traza indicada en (a).

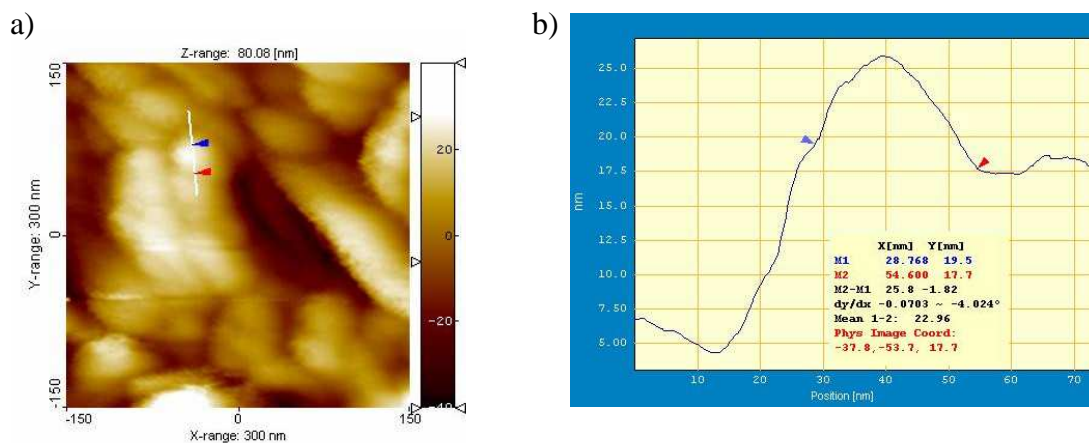
La superficie es irregular, presentando una rugosidad  $R_a$  de 29 nm y una  $R_z$  de 217 nm. La película muestra estructuras formadas por aglomerados de nanopartículas (Fig. 5.7b). El  $R_{sk}$  es de  $-0.1$  y  $R_{ku}$  es 2.75, indicando una presencia de poros, con una distribución amplia de alturas de pico. La Fig. 5.8 muestra la imagen magnificada de la zona indicada en la Fig. 5.7a y el perfil correspondiente.



**Fig. 5.8** a) Imagen AFM aumentada de la zona indicada con el cuadrado en la película gruesa de SnO<sub>2</sub> puro-Ruta I de la Fig. 4.39a. b) Perfil de la traza indicada en (a).

Se puede apreciar que el tamaño promedio aparente de las nanopartículas es del orden de los 40 nm. Efectuando la corrección por el efecto de convolución de la punta (ec. 5.1), que como se ha visto afecta la resolución lateral de las imágenes, se tiene partículas del orden de 20 nm.

Este valor es comparable al obtenido por TEM (22nm, Fig. 4.19) y por isoterms de BET (17.4nm, Tabla 4.2). Las diferencias en este último valor pueden deberse a que, por el método de BET, se obtiene un promedio de tamaño de partícula correspondiente a todo el volumen del polvo analizado. En cambio, las áreas barridas en las medidas de AFM son pequeñas y los tamaños medidos corresponden a estructuras individuales de la superficie de la muestra. En la Fig. 5.9 se muestra la imagen obtenida sobre un área de 300nm x 300nm, correspondiente a una magnificación de aproximadamente 180000x.



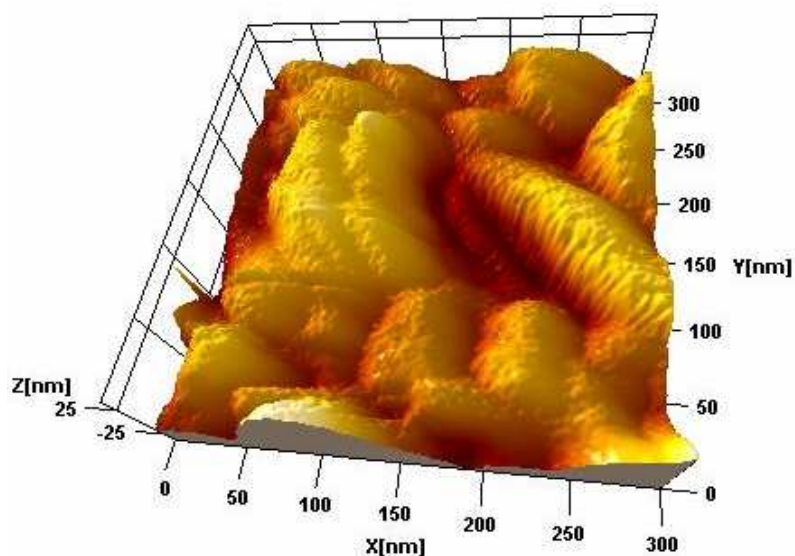
**Fig. 5.9** a) Imagen AFM de película gruesa de SnO<sub>2</sub> puro-Ruta I, sinterizada a temperatura máxima de 850°C durante 30min. b) Perfil de la traza indicada en (a).

Las estructuras alargadas son en realidad aglomerados de nanopartículas cuyos diámetros están en el rango de 17-22 nm, en excelente concordancia con los datos de la Tabla 4.2. La Fig. 5.10 muestra la imagen 3D correspondiente a la Fig.5.9a, en la cual se aprecian las características de las estructuras elongadas.

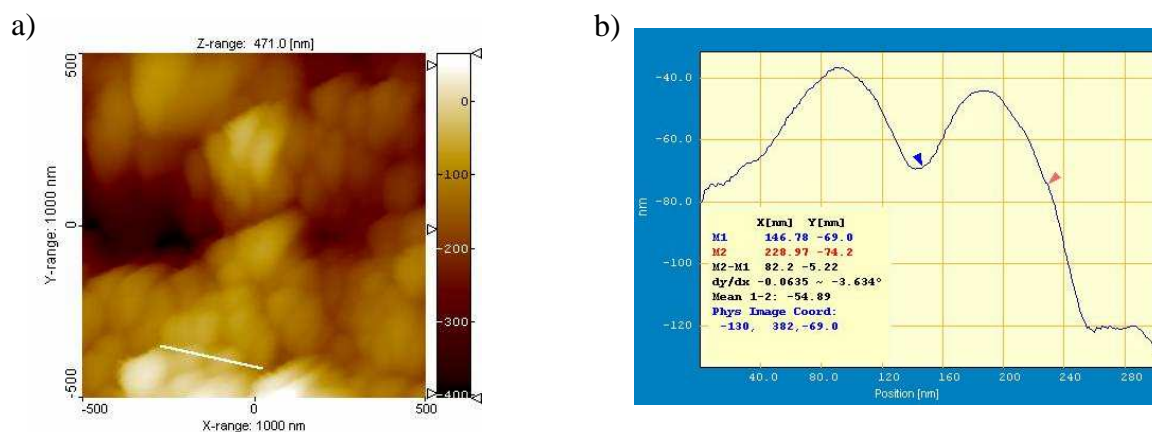
La Fig. 5.11 presenta la topografía de una película de SnO<sub>2</sub> obtenida a partir de polvos de SnO<sub>2</sub>-Ruta II con relación molar 1:6 [dicloruro de estaño /ácido cítrico].

La rugosidad sub-micrométrica de la película es similar a la observada en las películas Ruta I con un R<sub>a</sub> de 31 nm y un R<sub>z</sub> de 212 nm. Sin embargo R<sub>sk</sub> es de 0.3, mientras que R<sub>ku</sub> es 4.41, indicando que la superficie no presenta porosidad sino picos de una altura pareja. Se aprecian aglomerados formados por nanopartículas cuyo tamaño es en general mayor que el observado en Ruta I.





**Fig. 5.10** | Imagen 3D de la película sensible de SnO<sub>2</sub> puro-Ruta I (Fig. 5.9).



**Fig. 5.11** | a) Imagen AFM de película gruesa de SnO<sub>2</sub> puro-Ruta II, sinterizada a temperatura máxima de 850°C durante 30min. b) Perfil de la traza indicada.

En la imagen mostrada en la Fig. 5.12a se observan tamaños aparentes de 50 nm y 79.5nm (Fig. 5.12b), correspondiente a un tamaño real de unos 33 nm y 60 nm respectivamente, en buena concordancia con los resultados de la Tabla 4.6. La Fig. 5.13 muestra la imagen 3D de la película Ruta II.

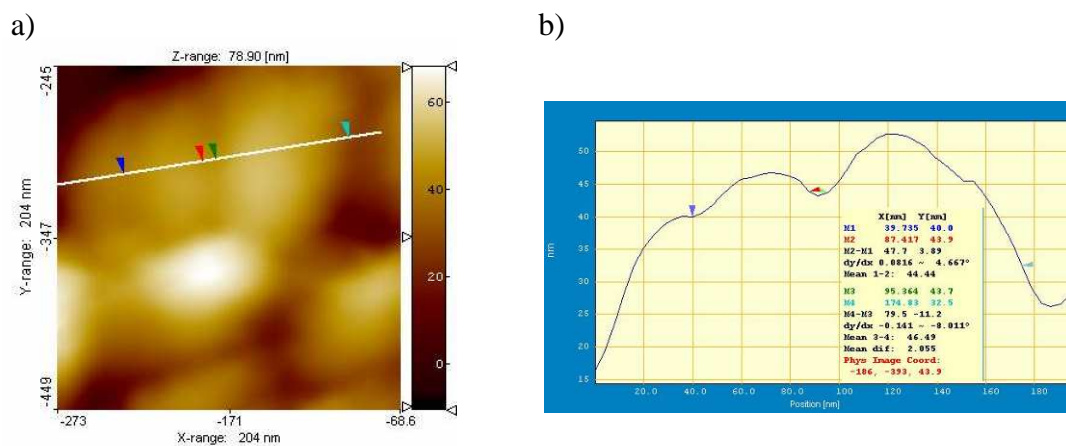


Fig. 5.12

a) Imagen de película gruesa de SnO<sub>2</sub> puro-Ruta II. b) Perfil de la traza indicada en (a).

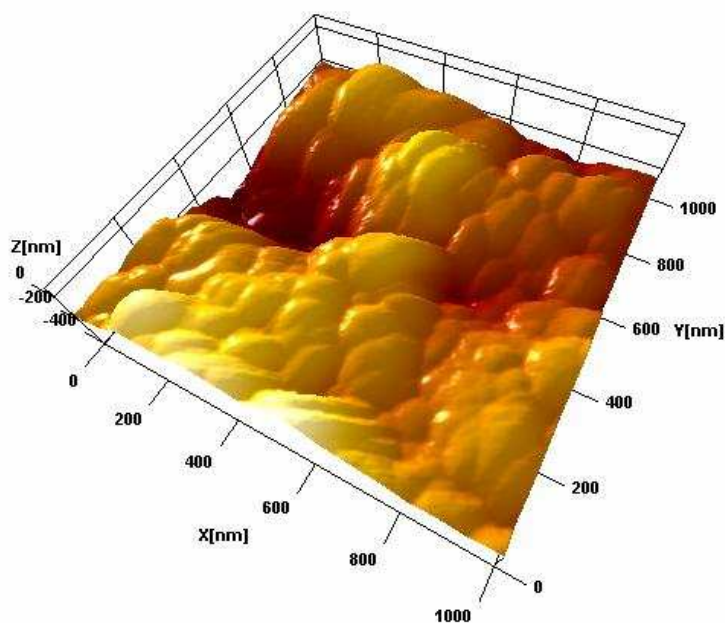
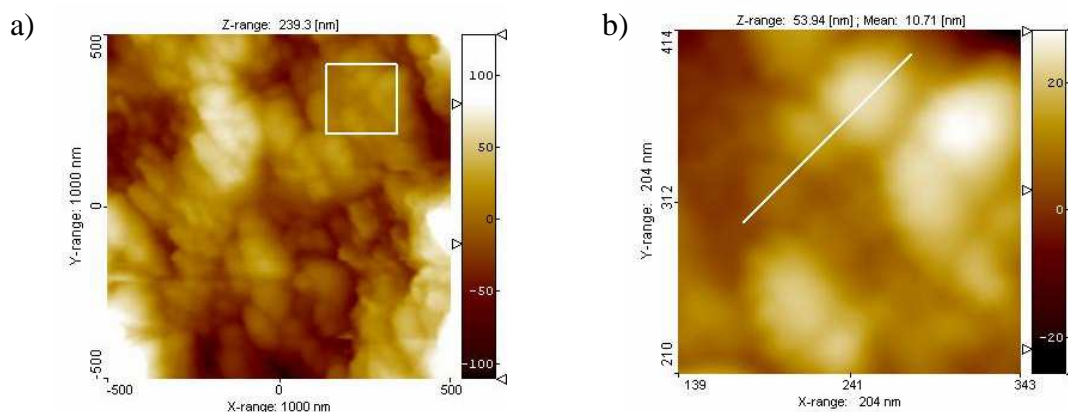


Fig. 5.13

Imagen 3D de la película gruesa de SnO<sub>2</sub> puro-Ruta II (Fig. 5.11).

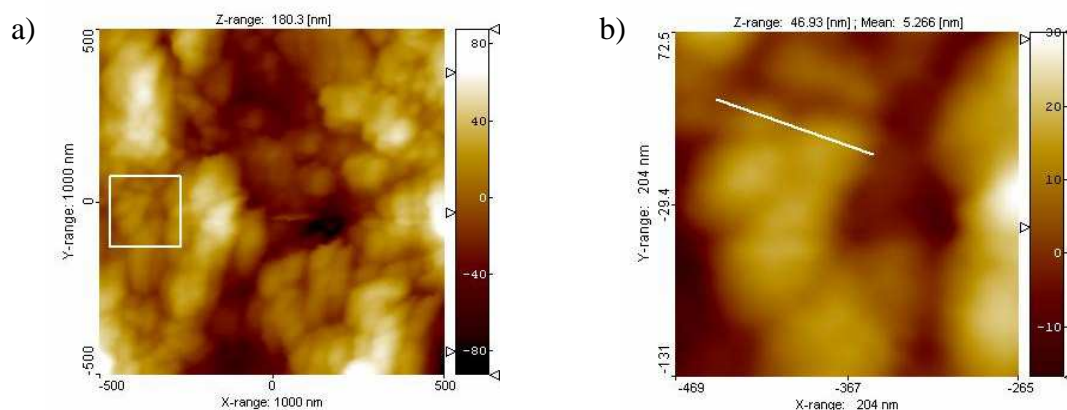
### Películas de SnO<sub>2</sub> dopado

En la Fig. 5.14a se muestra la imagen de una película de SnO<sub>2</sub> dopado con 0.5% de Pt. En la Fig. 5.14b se presenta el detalle del área marcada (aumento ~125000x), mientras que en la Fig. 5.16 se tiene el perfil de la traza correspondiente.



**Fig. 5.14** a) Imagen AFM de película gruesa de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt 0.5%. b) Imagen aumentada (~ 250000x) de la zona indicada con cuadrado.

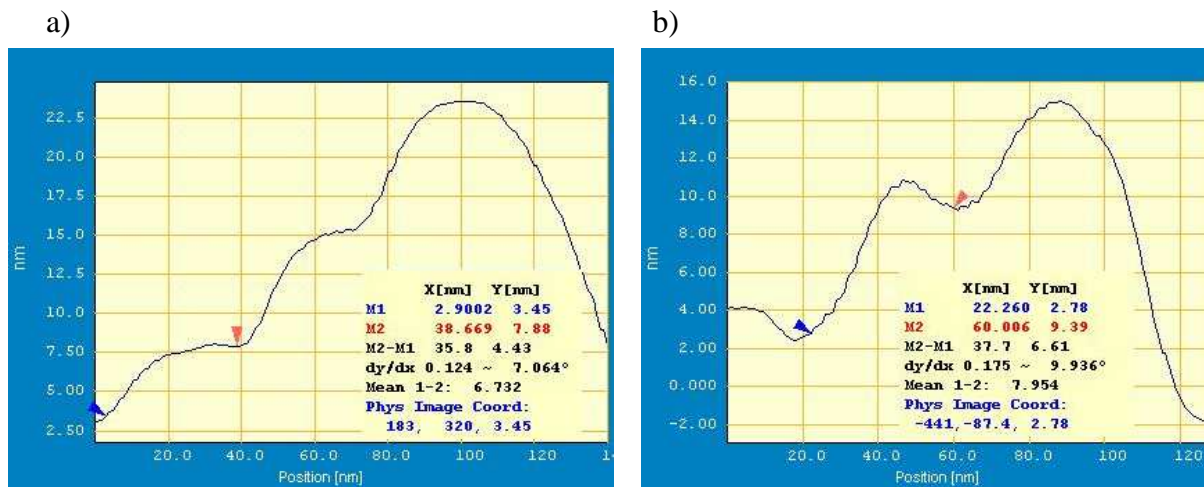
La Fig. 5.15 muestra las imágenes de una película gruesa de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt 1% y su imagen aumentada. Como se aprecia ambas películas (Pt 0.5% y 1%) presentan una morfología similar, coincidente con las imágenes SEM (Fig. 5.5).



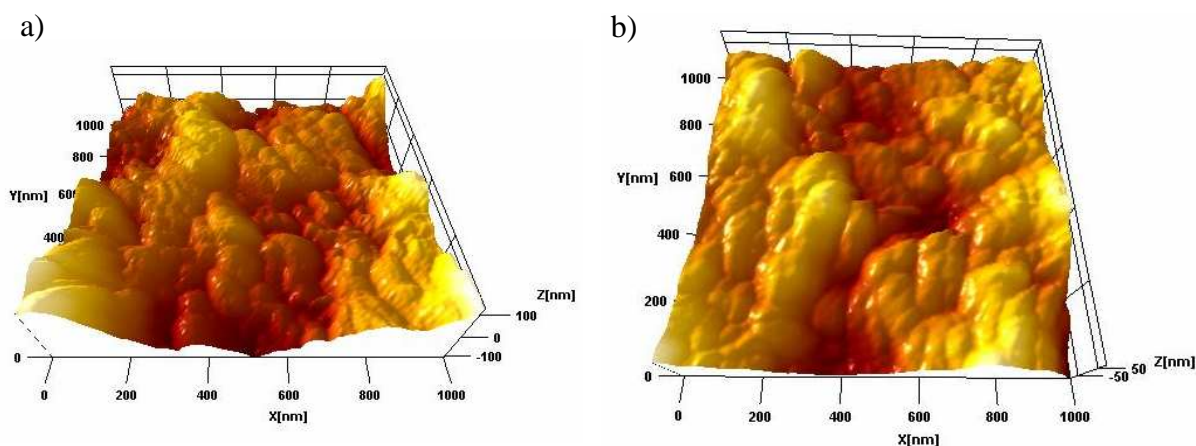
**Fig. 5.15** a) Imagen AFM de película gruesa de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt 1%. b) Imagen aumentada (~ 250000x).

El tamaño de partículas para Pt 0.5% y 1% es del orden de 35nm y 37nm (Fig. 5.16), respectivamente. Efectuando las correcciones se tienen valores coincidentes con los informados en la Tabla 4.7. Las rugosidades de ambas películas son similares, con  $R_a$  17 nm y  $R_z$  120 nm para Pt 0.5% y  $R_a$  18 nm y  $R_z$  143 nm para Pt 1%. No obstante la similitud en  $R_a$  y  $R_z$ , las características topológicas difieren. En el caso de Pt 0.5%  $R_{sk}$  es 0.05 y  $R_{ku}$  2.9 indicando distribuciones casi gaussianas de picos y depresiones, así como de alturas de pico. En Pt 1% se tiene una  $R_{sk}$  -0.2 y  $R_{ku}$  4.2, indicando una mayor presencia de depresiones y una

distribución de alturas estrecha. Las imágenes 3D correspondientes a las Figs. 5.14a) y 5.15a) se muestran en las Figs. 5.17 (a) y (b), respectivamente.

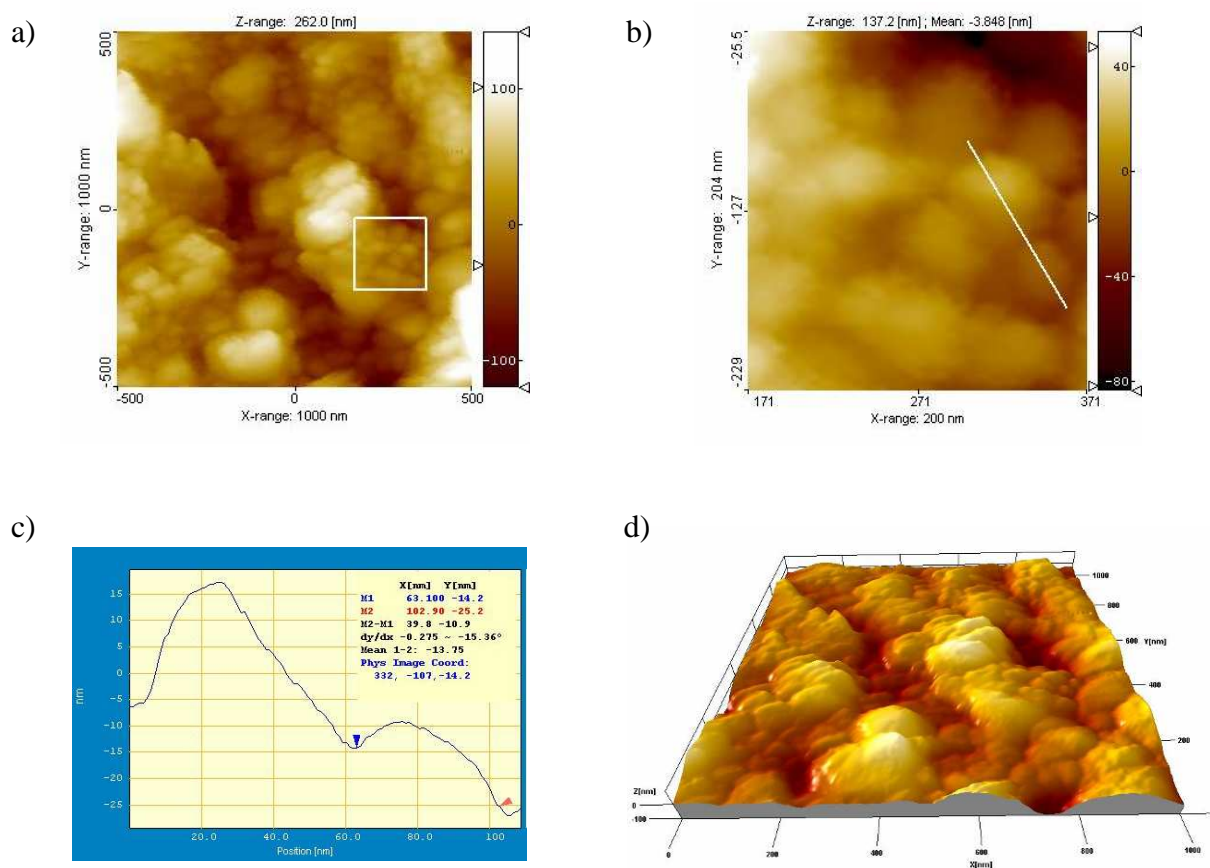


**Fig. 5.16** Perfil de las trazas indicadas en las imágenes AFM (Figs. 5.14b y 5.15b) de las películas gruesas de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt. a) 0.5%. b) 1%.



**Fig. 5.17** Imágenes 3D de películas gruesas de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt. a) Correspondiente a la Fig. 5.14a. b) Correspondiente a la Fig. 5.15a.

Por último, se analizaron las películas de SnO<sub>2</sub> dopadas con In 1% (Fig. 5.18). Las mismas presentan una morfología similar a la de las películas de Pt, con tamaño de partícula aparente del orden de 40nm (25 nm de diámetro corregido).



**Fig. 5.18** a) Imagen AFM de película gruesa de SnO<sub>2</sub> dopado con In 1%. b) Imagen aumentada ( $\sim 250000x$ ) de la zona indicada con cuadrado. c) Perfil de traza indicada en (b). d) Imagen 3D

La imagen 3D (Fig. 5.18) muestra que la distribución de tamaño de partículas presenta una baja dispersión. La rugosidad, por su parte, tiene valores intermedios, con  $R_a$  25 nm y  $R_z$  200 nm. En este caso  $R_{sk}$  es de 0.2 mientras que  $R_{ku}$  es 3.27, mostrando una preeminencia de picos con una distribución de altura casi gaussiana. La Tabla 5.1 presenta un resumen de todos los valores de los parámetros de rugosidad obtenidos.

**Tabla 5.1** Parámetros de rugosidad obtenidos por AFM de las películas nanoestructuradas de SnO<sub>2</sub>

	Ruta I	Ruta II	Pt 0.5%	Pt 1%	In 1%
$R_a$	27	29	16	18	26
$R_z$	153	204	121	143	200
$R_{sk}$	-0.09	0.3	0.07	-0.19	0.18
$R_{kv}$	2.75	4.41	2.88	4.18	3.27

Del análisis morfológico por AFM de las películas de SnO<sub>2</sub> sensibles, se observó que los polvos nanoestructurados no sufrieron modificaciones con las diversas etapas de proceso: la formulación de las pastas en primer lugar; luego, la aplicación de las mismas sobre el sustrato de alúmina por “screen printing” y finalmente el secado y sinterizado de las películas. Este se confirma al verificarse que los tamaños de partículas no presentan mayores variaciones respecto de los obtenidos en los polvos. Sin embargo, se observa en las películas una unión de las nanopartículas para formar estructuras mayores. Las variaciones en las características topológicas, por su parte, son atribuibles a las distintas reologías de las pastas, que llevan a variaciones en la aplicabilidad de las mismas.

Esta característica es de vital importancia, pues *se ha logrado compatibilizar la síntesis propuesta en esta tesis con la tecnología de fabricación de los sensores de gases.*

### 5.3 Referencias

- [1] P. Holmes, R. G. Loasby, Handbook of thick film technology, Glasgow Electrochemical Pub. 1976.
- [2] N. M. White and J. D. Turner, “Thick-film sensors: past, present and future”, Measurement Science and Technology, 8 (1997) 1-20.
- [3] M. Prudenziati, “Pastes, Inks and Slurries”, en Thick Film Sensors, M. Prudenziati (ed.), Elsevier Science, Amsterdam, 1994.
- [4] C. Bittercourt, E. Llobet, M. Silva, R. Landers, L. Nieto, K. Vicaro, J. Sueiras, J. Calderer, X. Correig, “Influence of the deposition method on morphology and elemental composition of SnO<sub>2</sub> films for gas sensing: atomic force and X-ray photoemission spectroscopy analysis”, Sensors and Actuators B, 92 (2003) 159-166.
- [5] K. Soo Yoo, N. Woong Cho, H. Sang Song and H. Jin Jung, “Surface morphology and gas-sensing characteristics of SnO<sub>2-x</sub> thin films oxidized from Sn films”, Sensors and Actuators B, 25 (1995) 474-477.
- [6] A. Ahmad, J. Walsh, T. A. Wheat, “Effect of processing on the properties of tin oxide-based thick-film gas sensors”, Sensors and Actuators B, 93 (2003) 538-345.
- [7] X. Xu, M. B. Cortie, M. Stevens, “Effect of glass pre-treatment on the nucleation of semi-transparent gold coatings”, Materials Chemistry and Physics 94 (2005) 266-274.
- [8] J. Peltonen, M. Jarn, S. Areva, M. Linden, J. B. Rosenholm, “Topographical parameters for specifying a three-dimensional surface”, Langmuir 20 (2004) 9428-9431.

*Caracterización eléctrica de  
sensores de SnO<sub>2</sub> puro  
Resultados y discusión*

*Sensores de SnO<sub>2</sub> puro*

*Respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> puro en aire*

*Respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> puro en presencia del gas reductor*

*Comportamiento transitorio en presencia de CO*

*Influencia de los electrodos en la respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> puro*

*Sensibilidad a gas interferente*

*Referencias*

---

## 6

---

### *Característica eléctrica de sensores de SnO<sub>2</sub> puro*

#### *Resultados y discusión*

Como se explicó anteriormente, la exposición de los sensores de gas de SnO<sub>2</sub> a gases produce cambios en la conductividad del semiconductor, principalmente por alteraciones en la densidad de portadores libres en el “bulk”, la formación de barreras de potencial superficiales y variaciones en la movilidad superficial. Tales cambios, cualquiera sea el origen (por ej. reacciones superficiales o reacción directa con la estructura superficial del semiconductor) se registran a través de una variación en la resistencia [1-3].

La variación de resistencia con la concentración de un gas en función del tiempo es una medida que permite evaluar los sensores de gases. La velocidad de respuesta y dependencia con la concentración, el corrimiento de la línea de base y el valor de saturación son algunas de las características de estos dispositivos que se ven afectadas tanto por el material sensible utilizado como por el proceso de fabricación de los dispositivos [4].

Por ello, en esta tesis se estudió la influencia de la temperatura de operación, el efecto del proceso de síntesis del material sensible (SnO<sub>2</sub>) y de su estructura nanocristalina, de aditivos (Pt e In) y del material utilizado para los electrodos interdigitales EID (Pt y Au) sobre la sensibilidad de los sensores fabricados con tecnología de película gruesa. Se incluyó en este estudio la influencia de un gas interferente (CH<sub>4</sub>), como también el efecto de la humedad relativa.



Con el objeto de utilizar los sensores de CO en aplicaciones tanto medioambientales como domésticas, se limitó la investigación a bajas concentraciones de CO (hasta 100 ppm) y bajas temperaturas de operación (hasta 300°C) tratando de optimizar la sensibilidad con menor consumo de potencia. Se intensificó el estudio en aquellos sensores que presentaron mejor sensibilidad. Cabe señalar que no fue tema de interés del presente trabajo encontrar la temperatura correspondiente a la máxima sensibilidad.

### 6.1 Sensor de SnO<sub>2</sub> puro

Se investigó la sensibilidad de los sensores de gases fabricados con los diferentes polvos nanoestructurados de óxido de estaño puro obtenidos mediante las dos síntesis de gel-combustión (Ruta I y II) a diferentes temperaturas de operación. De cada síntesis se eligió la relación molar 1:6 [estaño / combustible] que mejores resultados dio en tamaño de cristalita  $\langle D \rangle$ , tamaño de partícula  $d$  y área específica BET (Apartado 4.1).

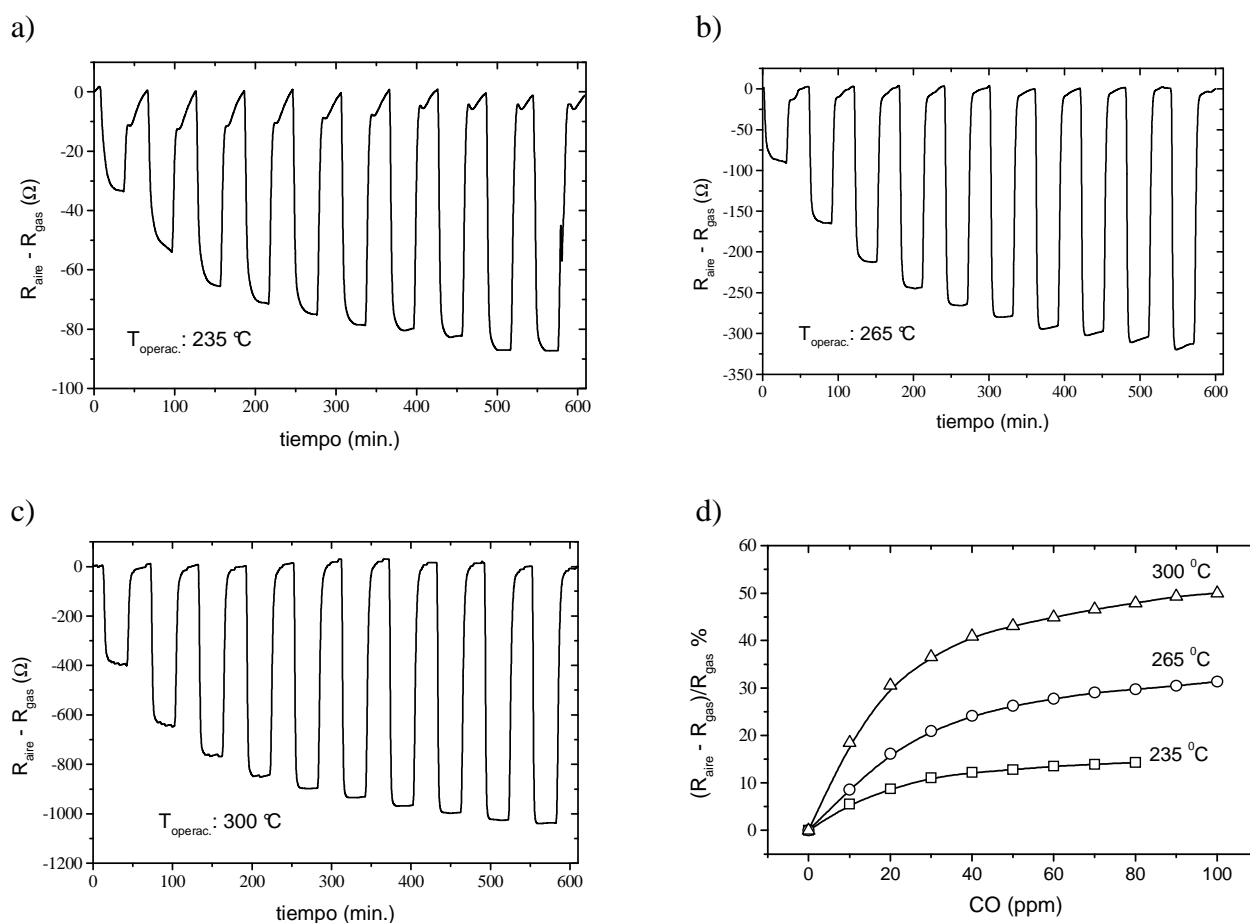
La Fig. 6.1 muestra la respuesta de un sensor de SnO<sub>2</sub> puro preparado con polvos nanocristalinos obtenidos a partir de la síntesis Ruta I (precursor estaño metálico con una relación molar de 1:6 [Sn<sup>0</sup>/ácido cítrico]) y se identificará como *sensor-Ruta I*, cuando se lo exponga a ciclos de 30 min. cada uno de aire sintético y concentraciones de monóxido de carbono (10, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90 y 100ppm), a un caudal de 300ml min.<sup>-1</sup>. Las temperaturas de operación fueron de 235°C, 265°C y 300°C. Para graficar dichas respuestas se toma en todos los casos el valor de resistencia en aire ( $R_{\text{aire}}$ ) como línea de base y se calcula la diferencia entre los valores de  $R_{\text{aire}}$  y la resistencia en presencia del gas ( $R_{\text{gas}}$ ). A la temperatura de 235°C se observa que la respuesta del sensor no llega a estabilizarse a bajas concentraciones de CO, ni a recuperar su valor base (Fig. 6.1a).

Al aumentar la temperatura de operación, la respuesta se estabiliza y aumenta la cinética de la reacción [5-6], mejorando tanto la velocidad de respuesta como el tiempo de descarga de monóxido (Fig. 6.1b y c). La sensibilidad diferencial relativa porcentual<sup>1</sup> (Fig. 6.1d) aumenta al incrementar la temperatura de operación del dispositivo.

<sup>1</sup> La sensibilidad diferencial relativa porcentual del sensor expuesto a un gas se define como (Apartado 2.7)

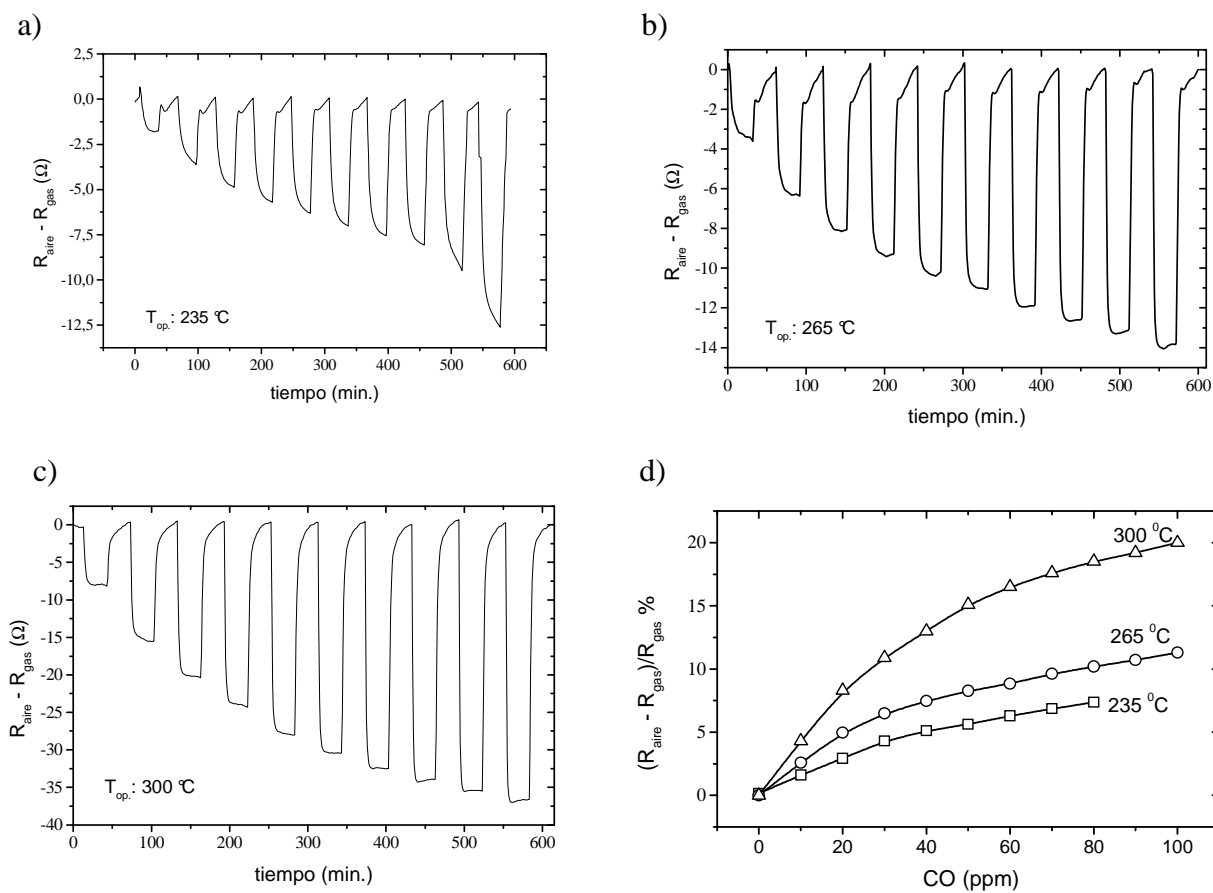
$$\left( R_{\text{aire}} - R_{\text{gas}} \right) / R_{\text{aire}} \times 100$$

La Fig. 6.2 resume la característica eléctrica de un sensor preparado con polvos de dióxido de estaño obtenidos a partir de la síntesis de la Ruta II (precursor dicloruro de estaño con una relación molar de 1:6 [Cl<sub>2</sub>Sn.2H<sub>2</sub>O/ácido cítrico]) identificado como *sensor-Ruta II*. En este caso, la respuesta del sensor no llega a estabilizarse ni a recuperar su valor base ( $R_{\text{aire}}$ ), cuando se lo opera a 235°C en todo el rango de las concentraciones de CO. Al igual que en el sensor-Ruta I, la sensibilidad relativa del dispositivo aumenta con el aumento de la temperatura de operación (Fig. 4.60d) mejorando la velocidad de respuesta y tiempo de desorción (Fig.6.2a, b y c).



**Fig. 6.1** Respuesta de un sensor de SnO<sub>2</sub> puro obtenido a partir de polvos sintetizados mediante la Ruta I (*sensor-Ruta I*), cuando se lo expone a concentraciones de CO y operado a tres temperaturas diferentes. a) 235°C. b) 265°C. c) 300°C. d) Sensibilidad diferencial relativa porcentual a las tres temperaturas de operación.

A continuación se estudiarán en forma exhaustiva el comportamiento de ambos sensores expuestos a una atmósfera de aire y otra de CO.



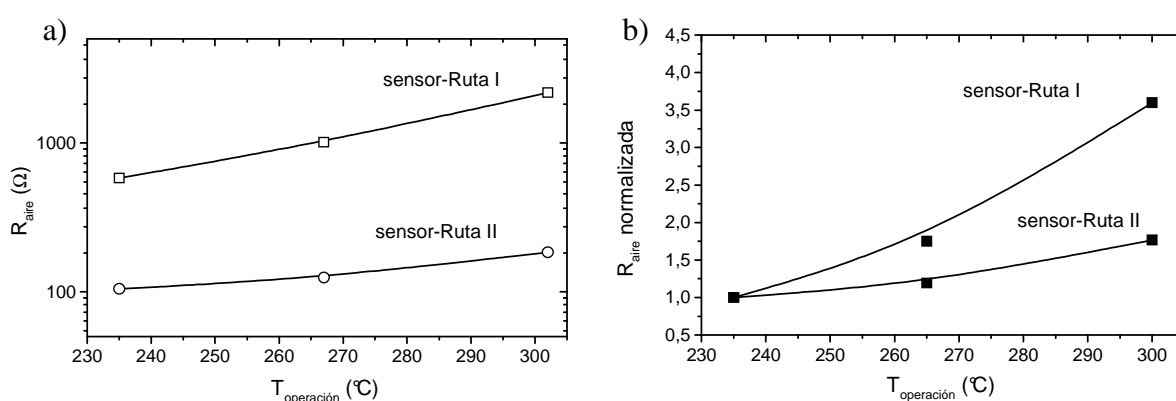
**Fig. 6.2** Respuesta de un sensor de SnO<sub>2</sub> puro preparado con polvos obtenidos mediante la síntesis de la Ruta II (sensor-Ruta II), expuesto a diferentes concentraciones de CO y operado a tres temperaturas diferentes. a) 235 °C. b) 265 °C. c) 300 °C. d) Sensibilidad diferencial relativa porcentual a las tres temperaturas de operación.

### 6.1.1 Respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> puro en aire

La Fig. 6.3 muestra el comportamiento de los sensores en aire sintético a las distintas temperaturas de operación. Se observa que, en ambos casos, la resistencia de base aumenta con la temperatura de operación.

Para explicar este aumento de la resistencia de base con la temperatura de operación debe analizarse el posible mecanismo de conducción. Como se mencionó en el Capítulo 2 (Apartado 2.2) durante la operación de los sensores de gases expuestos al aire se produce la ionosorción de diferentes especies de oxígeno O<sub>2</sub><sup>-</sup>, O<sup>-</sup>, O<sup>2-</sup>. Las especies predominantes dependerán de la temperatura de operación. Para las temperaturas utilizadas en este trabajo la especie dominante es O<sup>-</sup> [7-9]. La formación de tales iones de oxígeno adsorbidos en la superficie del semiconductor remueven electrones del sólido (“bulk”). El oxígeno actúa como una trampa de electrones

extraídos del interior del sólido, dejando una carga positiva en la capa de carga espacial. Se creará de esta forma un potencial superficial, el cual sirve como una barrera de potencial contra el flujo de electrones. La carga superficial total, que será la suma de los estados superficiales previos a la adsorción más las especies oxígeno adsorbidas, aumenta con la temperatura [8], con el consiguiente aumento de la altura de la barrera superficial. Como consecuencia, de acuerdo con este mecanismo, la resistencia del sensor en aire aumentará con la temperatura. Los valores de la resistencia de base obtenidos a diferentes temperaturas y presentados en la Fig. 6.3 pueden, en principio, analizarse en función del mecanismo descrito.



**Fig. 6.3** Variación de la resistencia de base ( $R_{\text{aire}}$ ) con la temperatura de operación de sensores de SnO<sub>2</sub> puro obtenidos a partir de la síntesis de la Ruta I y la Ruta II. a) Variación en escala logarítmica. b) Variación normalizada.

Como se ha detallado en el Capítulo 2 la barrera superficial,  $q\Psi_s$ , determina en gran medida las propiedades eléctricas del sensor. Como primera aproximación la variación de la resistencia  $R$  con la temperatura  $T$  puede ser descrita por una función empírica del tipo de Arrhenius [1]

$$R = R_0 \cdot \exp(-q \cdot \Psi_s / k \cdot T) \quad (6.1)$$

donde  $R_0$  es un factor que incluye la resistencia intragranular del “bulk” y los efectos geométricos y, donde se supone que la caída de potencial en cada contacto intergranular es menor que  $kT/q$ , de manera tal que la dependencia potencial-corriente sea óhmica. En atmósfera de aire (ausencia de gas) la barrera de energía  $q\Psi_s$  es sólo una función de la

temperatura y de la presión parcial de O<sub>2</sub> ( $q\Psi_S = f(T, p_{O_2})$ ) [8] luego, la ec. (6.1) puede escribirse como

$$\ln R_{aire} = \ln R_0 - \frac{q \cdot \Psi_S(T, p_{O_2})}{k \cdot T} \quad (6.2)$$

Si se deriva la ec. (6.2) respecto a  $1/T$ , considerando que, en este caso de estudio, la presión parcial de O<sub>2</sub> se mantiene constante y que el factor  $R_0$  no es sensible con la temperatura comparado con el término exponencial, se obtiene

$$\frac{\partial \ln R_{aire}}{\partial 1/T} = -\frac{q}{k \cdot T} \cdot \frac{\partial \Psi_S(T)}{\partial 1/T} - \frac{q}{k} \cdot \Psi_S(T) \quad (6.3)$$

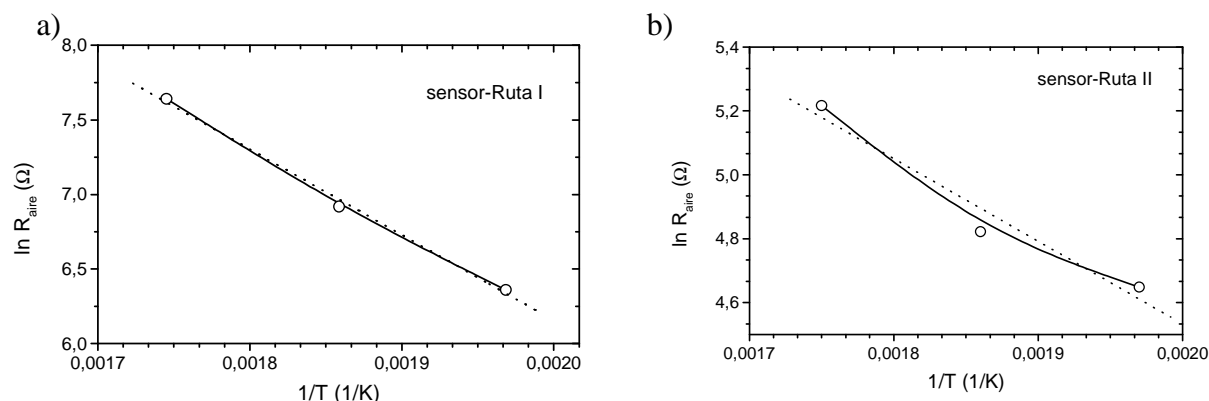
En la Fig. 6.4 se grafica los valores de  $\ln R_{aire}$  vs  $1/T$  del sensor-Ruta I y sensor-Ruta II en aire y los respectivos ajustes por cuadrados mínimos. Se observa que en el sensor-Ruta I (Fig. 6.4a) se tiene un mejor ajuste con un gráfico de Arrhenius, con lo cual se puede interpretar de la ec. (6.2) que la energía de activación es menos dependiente de la temperatura; luego, el primer término del segundo miembro de la ec. (6.3) podría despreciarse. Del gráfico de Arrhenius se calcula la energía de activación que, en el rango de temperaturas de trabajo, para el sensor-Ruta I es  $q\Psi_S \sim 0.494$  eV. En el caso del sensor-Ruta II, conforme con los resultados de la Fig. 6.4b se evidencia, en cambio, que la barrera de potencial es más dependiente de la temperatura de operación y, por lo tanto, el término que contiene  $\partial \Psi_S / \partial T^{-1}$  de la ec. (6.3) no es estrictamente despreciable. En este caso, la resolución de la ec. (2.3) requiere contar con una expresión analítica para  $q\Psi_S = f(T)$ . No existe, en nuestro conocimiento, una relación funcional que exprese  $\Psi_S$  como función de  $T$ .

Sin embargo es posible, a partir de los datos experimentales mostrados en la Fig. 6.4, encontrar una energía de activación dependiente de  $T$  mediante la expresión [10]

$$q\Psi_S = k \cdot T^2 \cdot (\partial \ln R_{aire} / \partial T)_T \quad (6.4)$$

Esta expresión se reduce a la anterior (dada por la pendiente de una representación de Arrhenius), en el caso de una  $q\Psi_S$  independiente de la temperatura, ya que utilizando  $d(1/T) = -dT/T^2$  se llega, reordenando, a la expresión clásica  $q\Psi_S^d = -k \cdot (\partial \ln R / \partial T)$  aplicada al caso anterior. Se calcula, a partir de  $\ln R$  en función de  $T$  la  $\partial \ln R_{aire} / \partial T$  a las tres

temperaturas y luego la energía de activación a cada temperatura. La Tabla 6.1 resume los valores hallados.



**Fig. 6.4** Aproximación a gráficos de Arrhenius de la resistencia de base ( $R_{\text{aire}}$ ) de sensores de SnO<sub>2</sub> puro obtenidos a partir de la síntesis de gel-combustión (línea llena). a) Sensor-Ruta I. b) Sensor-Ruta II. En ambos casos se grafican las rectas de ajuste por cuadrados mínimos (líneas de punto).

**Tabla 6.1** Energía de activación del sensor-Ruta II en presencia de aire, calculada a partir de la ec. (6.4).

Sensor	$T_{\text{operación}} (^{\circ}\text{C})$		
	235	265	300
Ruta II			
$q\psi_s$ (eV)	0.129	0.213	0.319

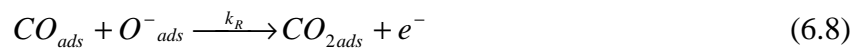
Del desarrollo anterior se desprende que en el rango de temperaturas de trabajo (235°C-300°C), la resistencia del sensor en ausencia de gas ( $R_{\text{aire}}$ ) depende de la ruta de síntesis empleada:

- i) *sensor-Ruta I*: la altura de la barrera  $q\psi_s$  es cuasi constante y R sigue aproximadamente una expresión tipo Arrhenius;
- ii) *sensor-Ruta II*: la altura de la barrera  $q\psi_s$  es más dependiente de la temperatura y R se aparta de un comportamiento Arrhenius puro. Sin embargo  $q\psi_s$  puede estimarse a través de la expresión (6.4).

Este comportamiento se puede atribuir a la presencia de los iones Cl<sup>-</sup> en los polvos sintetizados a partir de dicloruro de estaño (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) de la Ruta II. El cloro sustituye al óxido (O<sup>-</sup>) e introduce un electrón en la red con lo cual aumenta la conductividad, es decir disminuye la resistencia. Esto condice con el resultado de la Fig. 6.3, donde la resistencia del sensor-Ruta II en aire, a la misma temperatura de operación, es menor a la del sensor-Ruta I. Por otra parte, el cloro estaría neutralizando vacancias que son sitios activos para la adsorción de especies O [11-12], disminuyendo de esta manera la concentración de O<sub>ads</sub> y, por lo tanto, la altura de la barrera de energía, conforme con los resultados obtenidos: 0.494eV para el sensor-Ruta I y 0.319eV para el sensor-Ruta II, a 300°C.

### 6.1.2 Respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> puro en presencia del gas reductor

En presencia de CO en aire y para las temperaturas de operación utilizadas, se propone en ambos sensores un conjunto de reacciones químicas y electroquímicas, que pueden resumirse en el siguiente esquema



donde

S es un sitio activo en la superficie

$k_1$  y  $k_{-1}$  son las constantes de adsorción-desorción de (6.5)

$k_f$  y  $k_{-b}$  son las constantes de la reacción de transferencia de carga (6.6)

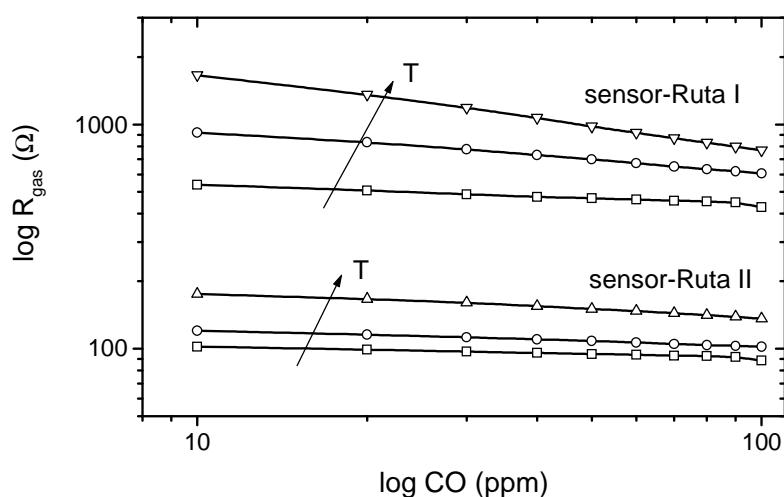
$k_a$  y  $k_{-d}$  son las constantes de adsorción-desorción de (6.7)

$k_R$  es la constantes de reacción de (6.8)

$k_d$  y  $k_{-a}$  son las constantes de desorción-adsorción de (6.9)

En el estado estacionario este conjunto de reacciones determinará el comportamiento eléctrico del sensor.

La Fig. 6.5 muestra las variaciones de la resistencia eléctrica del sensor ( $R_{\text{gas}}$ ) en presencia del gas reductor CO a las diferentes temperaturas de operación, en escala doble logarítmica. La respuesta de cada sensor es la esperada, de acuerdo con lo expuesto en el Capítulo 2. Las resistencias aumentan con la temperatura de operación y disminuyen con el aumento de la concentración de CO [13]. Este comportamiento puede explicarse en función de las reacciones superficiales representadas en el conjunto de ecs. (6.5) a (6.9). La reacción (6.6) indica que el  $O_{\text{ads}}$  se comporta como un estado superficial, que toma electrones de los estados donores del semiconductor, aumentando la curvatura de las bandas en la superficie,  $q\psi_s$  y, por lo tanto, aumenta el valor de resistencia. La reacción (6.8) por su parte, elimina estados superficiales aceptores disminuyendo  $q\psi_s$  y, por lo tanto, decrece la resistencia. Las reacciones (6.6) y (6.8) son fundamentales en el comportamiento eléctrico del sensor ya que son las que producen transferencias de cargas (*función transducción*, Capítulo 1). Estas reacciones, sin embargo, están condicionadas por las reacciones puramente químicas (6.5) y (6.7), que producen las especies reactivas  $O_{\text{ads}}$  y  $CO_{\text{ads}}$  (*función recepción*) y la reacción (6.9) que libera sitios activos  $S$  en donde la reacción (6.8) puede tener lugar. Se analizará en detalle este comportamiento.

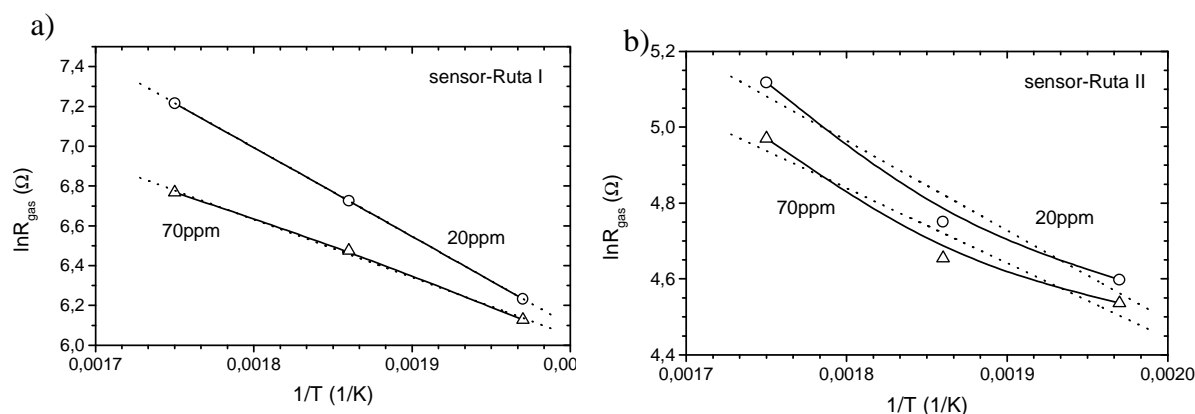


**Fig. 6.5** Variación de la resistencia eléctrica ( $R_{\text{gas}}$ ) del sensor puro obtenido mediante ambas rutas de gel-combustión, en función de la concentración de CO a diferentes temperaturas de operación ( $\nabla$   $-265^\circ\text{C}$ ,  $\circ$   $-300^\circ\text{C}$ ,  $\square$   $-235^\circ\text{C}$ ).

Como se mencionó anteriormente, la energía de activación es función de la temperatura, de la presión parcial de oxígeno y, en presencia de un gas reductor, de la presión parcial del gas



( $q\Psi_S = f(T, p_{O_2}, p_R)$ ) [8]. La presión de oxígeno es constante en todos los experimentos e igual a la presión parcial en aire. Por lo tanto, si se representa  $\ln R_{gas}$  en función de  $1/T$  a cada una de las concentraciones de CO, se obtendrán gráficos que pueden analizarse nuevamente mediante la expresión (6.3). Como ejemplo, en la Fig. 6.6 se muestran las curvas de ambos sensores para 20 y 70 ppm de CO.



**Fig. 6.6** Variación de la resistencia de sensores de SnO<sub>2</sub> puro, obtenidos a partir de la síntesis de gel-combustión, expuestos a 20ppm y 70ppm de CO (línea llena). a) Sensor-Ruta I. b) Sensor-Ruta II. En ambos caso se grafican las rectas de ajuste por cuadrados mínimos (línea punteada).

En el caso del sensor-Ruta I la variación es aproximadamente lineal (presenta un apartamiento muy ligero de la linealidad) (Fig. 6.6a), lo cual indica que la energía de activación  $q\Psi_S$  es poco dependiente de la temperatura, siguiendo un comportamiento similar al de su resistencia de base (Fig. 6.4a).

Para el sensor-Ruta II, en presencia de CO, la variación del logaritmo de la resistencia con  $1/T$  se aparta más de una recta (Fig. 6.6b), al igual que su correspondiente resistencia de base. Luego, la energía de activación presenta mayor grado de dependencia con la temperatura. Aplicando para este caso la ec. (6.4), calculamos  $q\Psi_S(T)$  a las tres temperaturas para cada concentración del gas reductor.

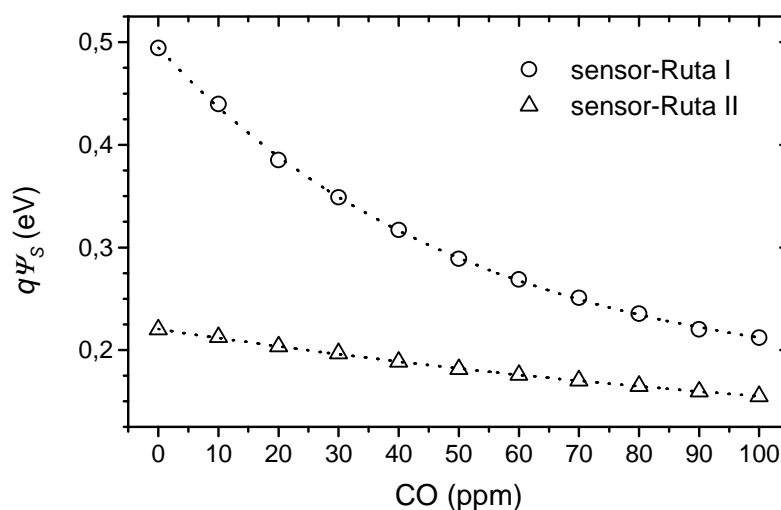
Al graficar la  $q\Psi_S$  en función de la concentración de CO (Fig. 6.7), observamos en ambos sensores que, a medida que aumenta la concentración de CO disminuye la energía de activación [6,14]. Éste es un resultado esperable, consecuencia de la competición de las reacciones (6.6) y (6.8). La presencia del gas reductor (donor de  $e^-$ ) neutralizará en parte el

vaciamiento de donores en el semiconductor por parte de las especies  $O^-$  adsorbidas. El efecto será mayor cuanto mayor sea la concentración de CO, ya que en este caso el equilibrio de la reacción (6.7) favorecerá la producción de  $CO_{ads}$  y, por lo tanto, un aumento del consumo de  $O^-_{ads}$  por la reacción (6.8).

Mediante un ajuste de cuadrados mínimos encontramos que la altura de la barrera de potencial sigue una ley del tipo

$$q\Psi_s \approx \alpha - \beta \cdot \ln[c_{gas}] \quad (6.10)$$

donde  $\alpha$  y  $\beta$  son parámetros característicos del sensor y  $[c_{gas}]$  la concentración del gas reductor. En la Tabla 6.2 se resumen los valores de dichas constantes.



**Fig. 6.7** Energías de activación en función de diferentes concentraciones de CO del sensor-Ruta I y del sensor-Ruta II. Se grafican las curvas de ajuste por cuadrados mínimos (líneas punteada).

**Tabla 6.2** Parámetros característicos que definen las energías de activación de los sensores puros obtenidos mediante las síntesis Ruta I y Ruta II.

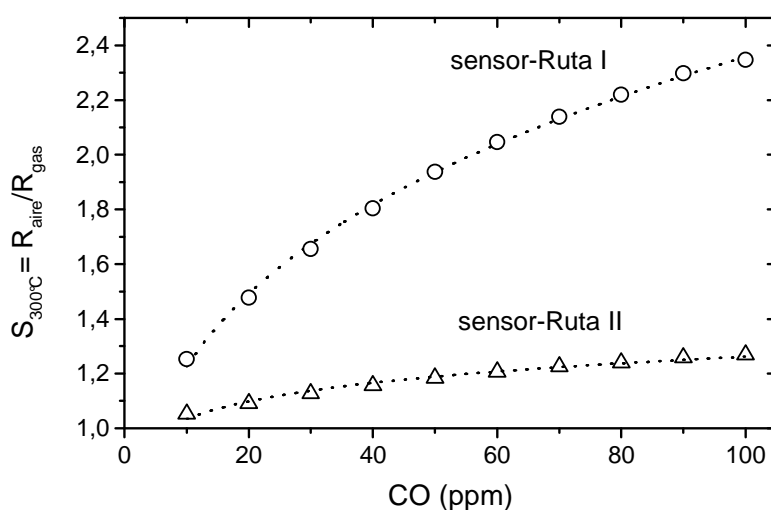
$q\Psi_s \sim \alpha - \beta \cdot \ln[c_{gas}]$	Sensor-Ruta I	Sensor-Ruta II
$\alpha$	0.718	0.328
$\beta$	0.113	0.035

La Fig. 6.7 muestra que el Sensor Ruta I presenta una mayor variación de  $q\Psi_S$  con la concentración de CO. Dado que  $q\Psi_S$  está asociada a la resistencia del sensor es de esperar en este caso una mayor sensibilidad en la detección.

La Fig. 6.8 muestra las curvas de calibración (sensibilidad) de los sensores a 300°C junto con las curvas de ajuste por cuadrados mínimos. La expresión aritmética que vincula la sensibilidad relativa<sup>2</sup> de ambos sensores a la concentración del gas reductor está dada por

$$S = a \cdot [c_{gas}]^b \quad (6.11)$$

siendo  $[c_{gas}]$  la concentración del gas, y  $a$  y  $b$  los parámetros que definen las curvas de calibración. La Tabla 6.3 resume los valores de  $a$  y  $b$  obtenidos del ajuste, para los sensores operados a 300°C. Cabe mencionar que para las otras temperaturas el comportamiento es similar, pero los valores de los parámetros  $a$  y  $b$  decrecen con la disminución de la temperatura.



**Fig. 6.8**

Curva de calibración de sensores de SnO<sub>2</sub> puro preparados con polvos obtenidos mediante la síntesis Ruta I y Ruta II, operados a 300°C. Con líneas de punto se grafican las curvas de ajuste por cuadrados mínimos.

Considerando la definición de sensibilidad dada por la relación de resistencias, la misma puede expresarse en función de las alturas de las barreras de activación

$$S = (R_{0,aire} / R_{0,gas}) \cdot \exp(-(\Delta q \cdot \Psi_S / k \cdot T)) \quad (6.12)$$

<sup>2</sup> La sensibilidad relativa para un gas reductor está dada por  $R_{aire} / R_{gas}$  (Apartado 2.7)

donde  $\Delta q\Psi_S = q\Psi_{S,aire} - q\Psi_{S,gas}$ . A partir de las ecs. (6.11) y (6.12) puede obtenerse una expresión del tipo (6.10), mostrando de esta forma la consistencia interna del sistema.

**Tabla 6.3** | Valores de las constantes  $a$  y  $b$  de la ley de potencia que ajusta la curva de calibración.

$S_{300^{\circ}C} = a \cdot [c_{gas}]^b$	Sensor-Ruta I	Sensor-Ruta II
$a$	0.64	0.85
$b$	0.28	0.09

Estos resultados se pueden explicar de la siguiente manera. Para que haya equilibrio de oxígeno adsorbido, los sitios activos de la superficie estarán saturados de oxígeno a la presión atmosférica [5,8,15]. La cuasi-independencia  $q\Psi_S$  con la temperatura en el sensor Ruta I podría deberse a un proceso controlado por concentración de sitios. En el rango de temperaturas estudiado la concentración de  $O_{ads}$  es constante e igual a la concentración de sitios:  $[O_{ads}] = [S_S]$ . En el sensor-Ruta I la mayor altura de barrera  $q\Psi_S$  se debería a una mayor densidad de estados superficiales  $N_S$  uniformemente accesibles. Mediante la ecs. (2.6) y (2.4) se puede estimar  $N_S$  y  $x_0$ , tomando una densidad de carga neta  $N_i \sim 2 \times 10^{19} \cdot \text{cm}^{-3}$  [6],  $\epsilon_{SnO_2} = 14$ ,  $\epsilon_0 = 8.854 \cdot 10^{-14} \text{ F} \cdot \text{cm}^{-1}$  y el valor de  $q\Psi_S$  calculado en aire ( $\sim 0.494 \text{ eV}$ ), esto es

$$N_S \sim 10^{13} \cdot \text{cm}^{-2} \quad L \sim 5 \text{ nm}$$

Este valor del espesor de la región de carga espacial  $L$ , si bien es estimativo, indica que no se alcanza una zona de vaciamiento en las nanopartículas ( $d \sim 20 \text{ nm}$ , Tabla 4.2 y Figs.4.19 y 5.8) y, que el mecanismo de conducción es por borde de grano y estaría limitado por los sitios superficiales activos  $N_S$ .

El sensor-Ruta II presenta características estructurales distintas, tal como se evidencia en los resultados TGA (Fig. 4.7) y TEM (Fig. 4.20). Por otra parte, como se ha mencionado la presencia de iones  $\text{Cl}^-$  al neutralizar sitios activos para la adsorción de especies O, llevará a una menor sensibilidad en la detección de CO [12].

### 6.1.3 Comportamiento transitorio en presencia de CO

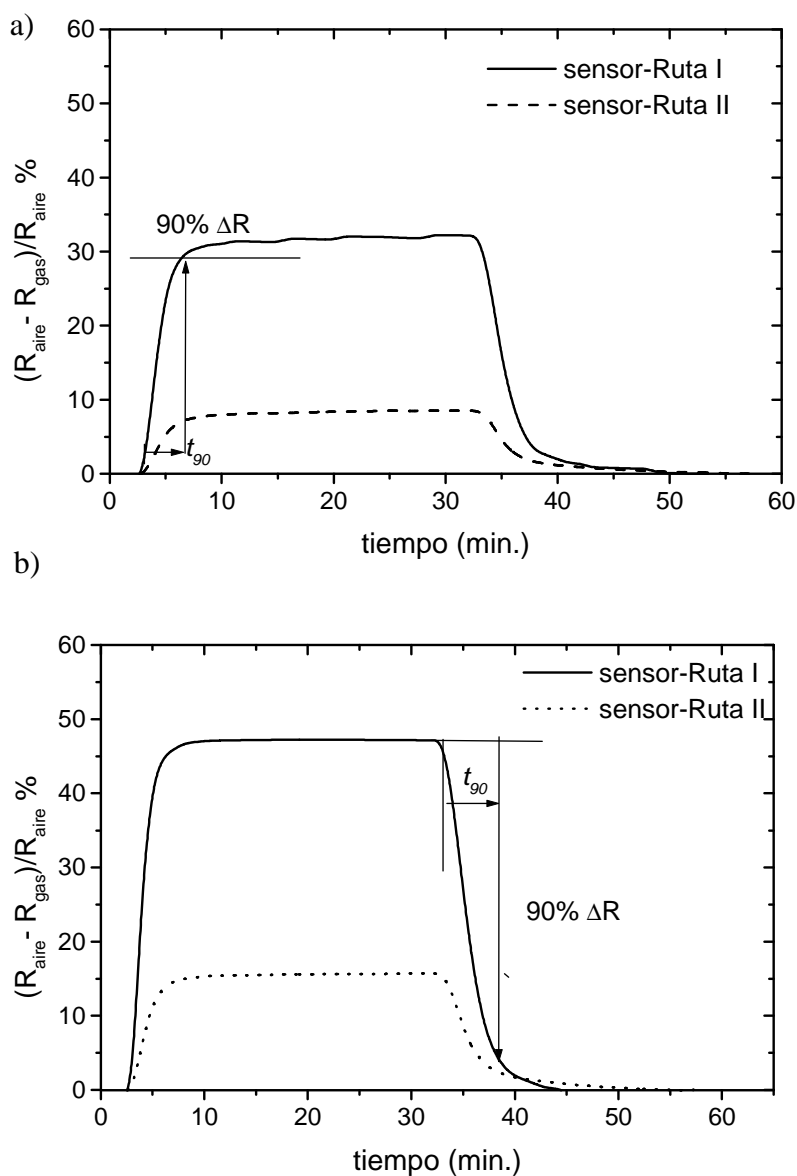
Durante la realización de los experimentos se observó que la velocidad de respuesta de los sensores se veía afectada según la ruta utilizada. Se comparan las respuestas de los sensores obtenidos mediante la Ruta I y Ruta II (Fig. 6.9), operados a 300°C, cuando se los expone durante 30 min. a 20ppm y 50ppm de CO, respectivamente, en una celda de 645ml a un caudal de 300ml.min<sup>-1</sup>. La velocidad de adsorción del sensor-Ruta I expuesto a 20ppm de CO, medida como el tiempo para completar el 90% de su valor final ( $t_{90}$ ) (Apartado 2.7) es de 3 min., mientras el sensor-Ruta II alcanza el valor equivalente a partir de los 5min (Fig. 6.9a). A 50ppm la respuesta del sensor-Ruta I alcanza el 90% del valor final a los 2 min., frente a los 4 min. del sensor- Ruta II (Fig. 6.9b).

Realizando un análisis exhaustivo de la variación relativa de la respuesta de cada sensor transcurridos 3 min. de exposición a diferentes concentraciones de monóxido, se obtienen los gráficos de la Fig. 6.10, donde se aprecia que el sensor-Ruta I presenta una velocidad de respuesta mayor que el del sensor-Ruta II. Sin embargo, la velocidad de desorción del sensor-Ruta I fue menor (Fig. 6.10b) a partir de las 40ppm de CO.

Una manera posible de interpretar los procesos transitorios que tienen lugar hasta la estabilización de la respuesta del sensor, es sobre la base del esquema detallado de las reacciones representadas por las ecs. (6.5) a (6.9). Se supondrá que a las temperaturas de trabajo, la única especie de oxígeno ionizado es el O<sup>-</sup> y, que la difusión superficial de las especies adsorbidas es un proceso rápido a dichas temperaturas. Considerando que el valor de resistencia es proporcional al  $CO_{ads}$ , el parámetro fundamental en la respuesta transitoria del sensor será la variación de  $CO_{ads}$  en el tiempo. Es de hacer notar que la especie  $CO_{ads}$  no suele ser tenida en cuenta en la literatura. Asumiendo que la concentración de O<sup>-</sup><sub>ads</sub> se mantiene constante para concentraciones de CO relativamente bajas (entre 0 y 100 ppm); en estas condiciones la variación con el tiempo de  $CO_{ads}$  dependerá fundamentalmente de las reacciones (6.7), (6.8) y (6.9) y sus constantes de reacción:  $k_a$ ,  $k_d$  y  $k_R$ .

Inicialmente, al inyectarse CO a una presión parcial  $p_{CO}$  la concentración superficial de  $CO_{ads}$  aumentará según la reacción (6.7). Paralelamente,  $CO_{ads}$  se consumirá de acuerdo con la reacción (6.8). Eventualmente, se llegará a un estado estacionario en el que el  $CO_{ads}$  y por lo tanto la resistencia tendrá un valor constante. La ecuación cinética correspondiente será

$$d[CO_{ads}]/dt = k_a \cdot p_{CO} - k_d \cdot [CO_{ads}] - k_R \cdot [CO_{ads}] \cdot [O_{ads}^-] \quad (6.13)$$



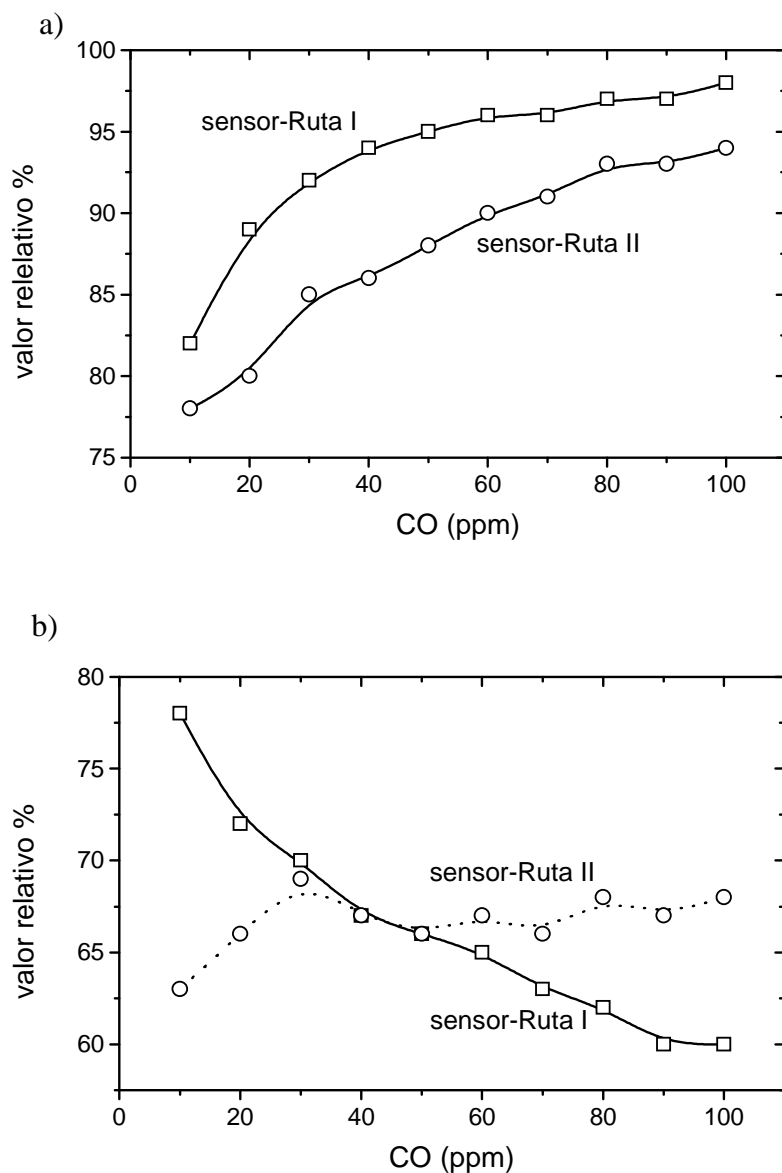
**Fig. 6.9** | Detalle de la respuesta de sensor-Ruta I y sensor-Ruta II, expuestos a dos concentraciones de CO y operados a 300°C. a) 20 ppm de CO. b) 50 ppm de CO.

La ec. (6.13) indica que  $[CO_{ads}]$  aumenta por adsorción desde la fase gaseosa y disminuye por desorción y por reacción con las especies  $O_{ads}^-$ . Reordenando

$$d[CO_{ads}]/dt + K \cdot [CO_{ads}] - k_a \cdot p_{CO} = 0 \quad (6.14)$$

donde  $K = k_d + k_R [O_{ads}^-]$ . Resolviendo la ecuación diferencial (4.14) se llega a la siguiente expresión para el transitorio de conmutación aire-gas (de ausencia a presencia de gas)

$$[CO_{ads}](t) = (k_a \cdot p_{CO} / K) \cdot (1 - e^{-K \cdot t}) \quad (6.15)$$



**Fig. 6.10** Comparación de la variación relativa de la respuesta de los sensores Ruta I y Ruta II a los 3 min. de exposición a diferentes concentraciones de CO, operados a 300°C. a) Característica de adsorción. b) Característica de desorción.

La ec. (6.15) muestra que a tiempos suficientemente largos la concentración de  $CO_{ads}$  adopta un valor estacionario que depende de la presión parcial de CO y de las constantes  $k_a$  y  $K$ . Al interrumpirse el flujo de CO, el decaimiento de la señal medida dependerá de la velocidad de consumo del  $CO_{ads}$

$$d[CO_{ads}]/dt = k_d \cdot [CO_{ads}] - k_R \cdot [CO_{ads}] \cdot [O_{ads}^-] \quad (6.16)$$

Resolviendo (6.16) se obtiene la expresión del transitorio de conmutación gas-aire (de presencia a ausencia de gas)

$$[CO_{ads}](t) = [CO_{ads}]_0 \cdot e^{-K \cdot t} \quad (6.17)$$

donde  $[CO_{ads}]_0$  es la concentración superficial de CO<sub>ads</sub> al interrumpirse el flujo de CO.

Asumiendo que la resistencia está relacionada con la presión parcial de gas reductor por una ley de potencias del tipo [2, 8, 15]

$$R \approx p_{CO}^{-b} \quad (6.18)$$

reemplazando la ec. (6.15) en la ec. (6.18) se obtiene para el transitorio de conmutación aire-gas

$$R \approx (1 - e^{-K \cdot t})^b \quad (6.19)$$

De igual manera, reemplazando la ec. (6.17) en la ec. (6.18) se obtiene para el transitorio de conmutación gas-aire

$$R \approx (e^{-K \cdot t})^b \quad (6.20)$$

Las Fig. 6.11 muestra los transitorios de conmutación de los sensores de SnO<sub>2</sub> puro (Ruta I y Ruta II) y sus curvas de ajuste por cuadrados mínimos de acuerdo a las ecuaciones (6.19) y (6.20). El excelente ajuste obtenido indica que, en el rango de concentraciones de CO estudiado, las ec. (6.15) y (6.17) desarrolladas describen correctamente los transitorios de conmutación aire-gas y gas-aire.

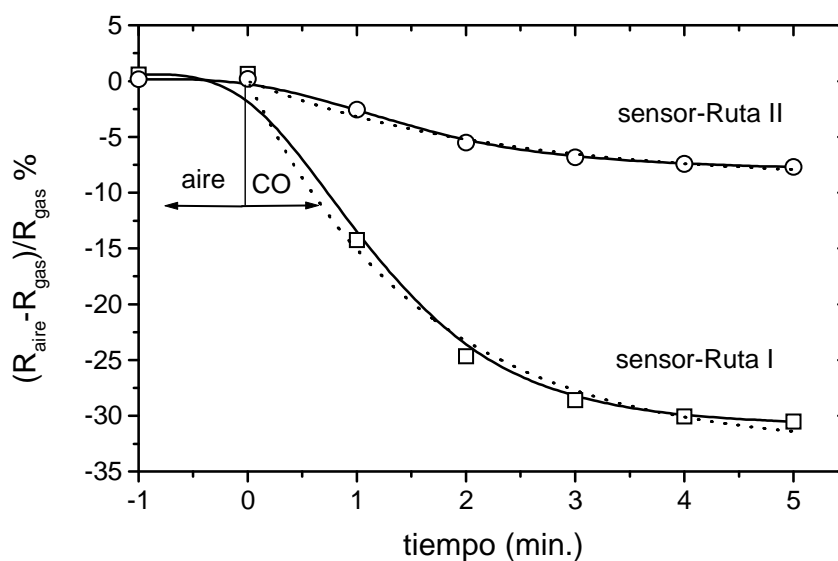
A altas concentraciones de CO la aproximación  $[O^-] = \text{constante}$ , deja de tener validez. En ese caso el comportamiento del sistema pasa a estar descrito por un sistema complejo de ecuaciones diferenciales simultáneas, dado por la ec. (6.7) y las siguientes

$$d[CO_{ads}]/dt = k_1 \cdot p_{CO}^{1/2} - k_{-1} \cdot [O_{ads}^-] \quad (6.21)$$

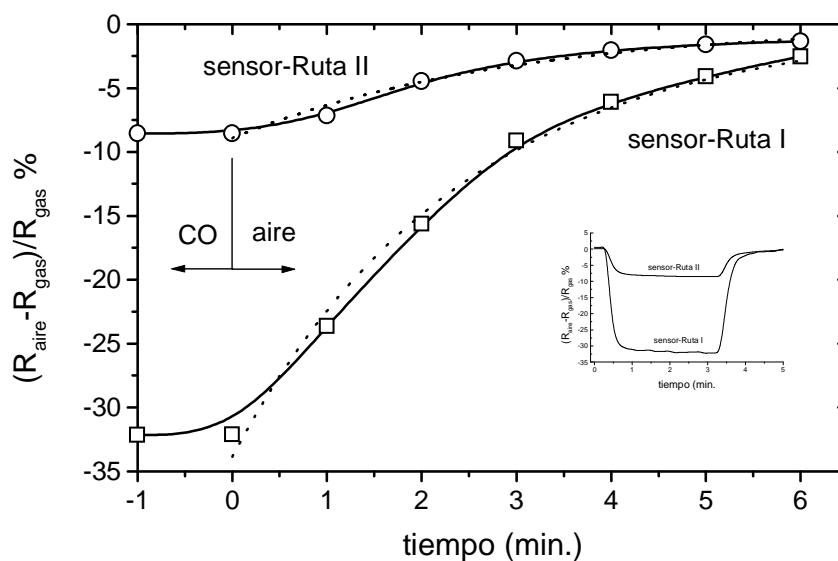


$$d[CO_{ads}^-]/dt = k_f \cdot [O_{ads}^-] \cdot n_s - k_b \cdot [O_{ads}^-] - k_R \cdot [CO_{ads}^-] \cdot [O_{ads}^-] \quad (6.22)$$

a)



b)

**Fig. 6.11**

Transitorios de conmutación de los sensores Ruta I y Ruta II expuestos a 20ppm de CO y operados a 300°C. a) De aire a gas. b) De gas a aire. Las curvas de ajuste por cuadrados mínimos se grafican con líneas de punto.

Si la adsorción de  $O_{ads}$  se encuentra en estado estacionario, de la ec. (6.16) se tiene

$$[O_{ads}] = (k_1 \cdot k_{-1}) \cdot p_{CO}^{1/2} \quad (6.23)$$

Reemplazando (6.23) en (6.21), se tiene

$$d[CO_{ads}^-]/dt = k_f \cdot (k_1/k_{-1}) \cdot p_{O_2}^{1/2} \cdot n_s - k_b \cdot [O_{ads}^-] - k_R \cdot [CO_{ads}^-] \cdot [O_{ads}^-] \quad (6.24)$$

El sistema de ecuaciones (6.13) y (6.24) describe los efectos transitorios a altas concentraciones de CO, que no es el caso del presente estudio.

#### 6.1.4 Influencia de los electrodos en la respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> puro

Se investigó la influencia del material de los electrodos (Pt y Au) en el comportamiento de la respuesta del sensor-Ruta I [16-18]. Este estudio sólo se realizó en dicho sensor debido a que presentó mayor sensibilidad que su par sensor-Ruta II.

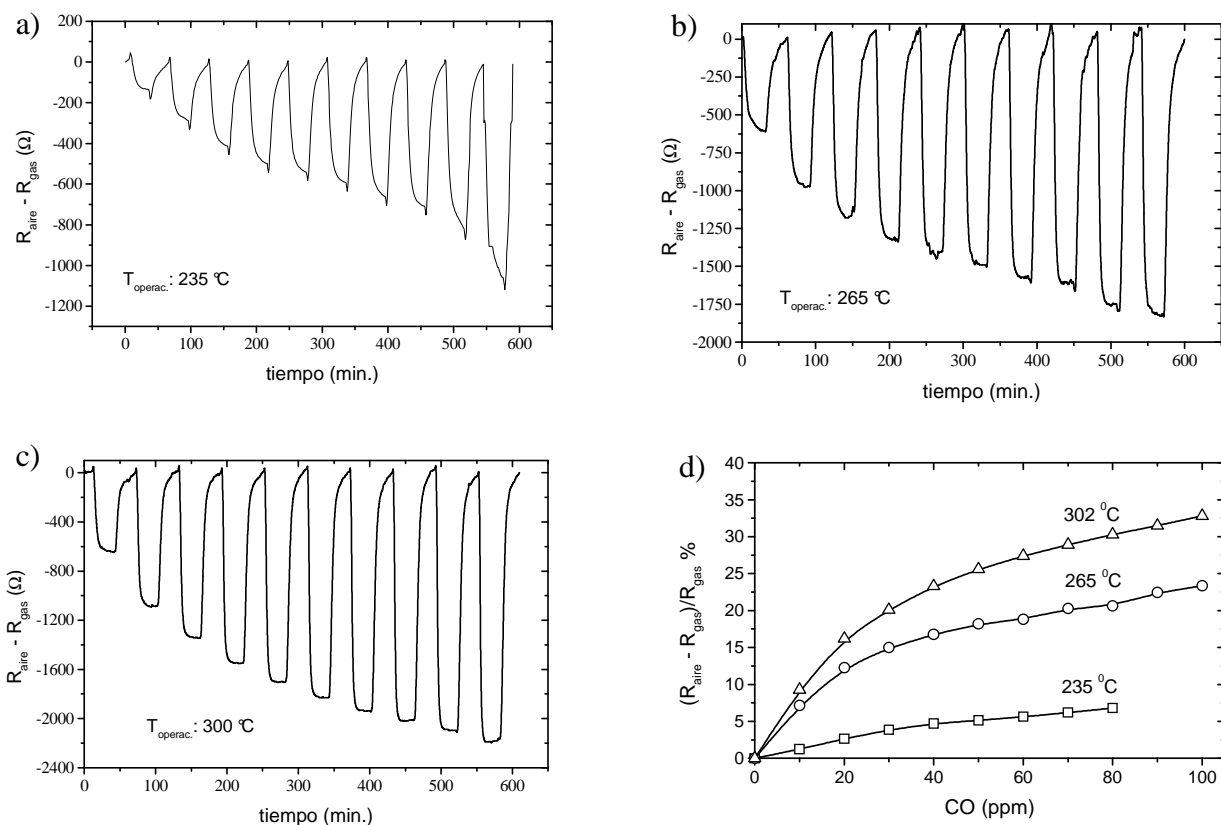
La Fig. 6.12 muestra la respuesta del sensor-Ruta I con electrodos de Au operado a diferentes temperaturas y expuesto a un ciclado de aire sintético y concentraciones de CO, en condiciones experimentales similares a las indicadas para el mismo tipo de sensor con electrodos de Pt (Fig.6.1). Se observa que a 235°C y en todo el rango de concentraciones, la respuesta del sensor no alcanza a estabilizarse ni a recuperar su línea de base. A 300°C se tiene una respuesta estacionaria a las distintas concentraciones pero, sin embargo, no se logra la desorción completa, por lo cual no recupera su línea de base.

La comparación de la sensibilidad relativa del sensor-Ruta I con electrodos de Pt respecto de Au se muestra en la Fig. 6.13 De acuerdo con esta observación, podemos concluir que el material de los electrodos tiene un alto impacto en la respuesta del sensor expuesto al monóxido de carbono.

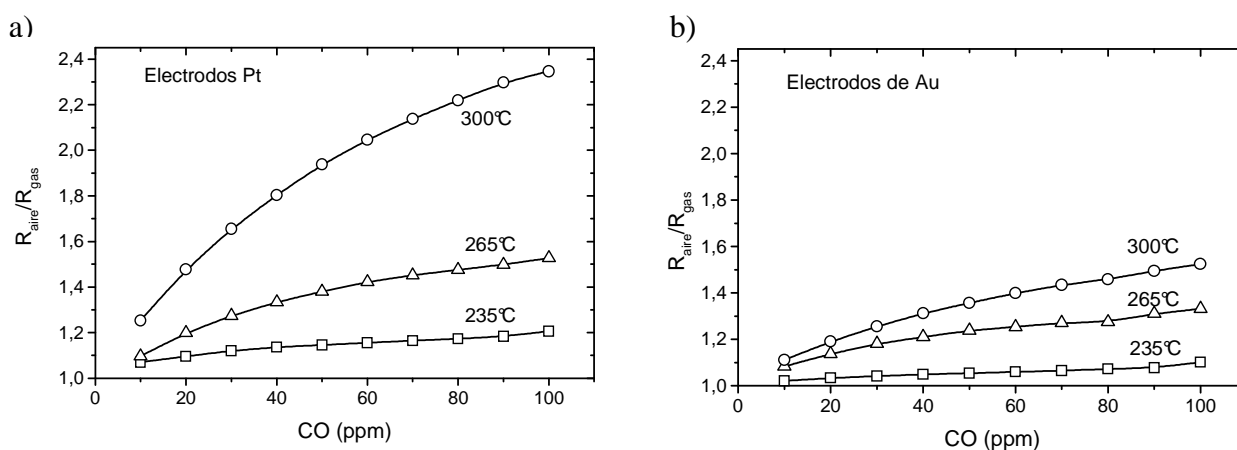
Para evaluar este efecto se calcula la variación porcentual de la sensibilidad debido a los electrodos mediante la expresión

$$\Delta S\% = \frac{S_{Pt} - S_{Au}}{S_{Au}} \cdot 100 \quad (6.25)$$

La Tabla 6.4 resume los incrementos de sensibilidad del sensor con electrodos de Pt frente a los de Au a dos concentraciones de CO (50ppm y 100ppm) y a las tres temperaturas de operación.

**Fig. 6.12**

Respuesta de un sensor-Ruta I con electrodos de Au, operado a tres temperaturas diferentes y expuesto a diferentes concentraciones de CO. a) 235°C. b) 265°C. c) 300°C. d) Sensibilidad diferencial relativa porcentual a las tres temperaturas de operación.

**Fig. 6.13**

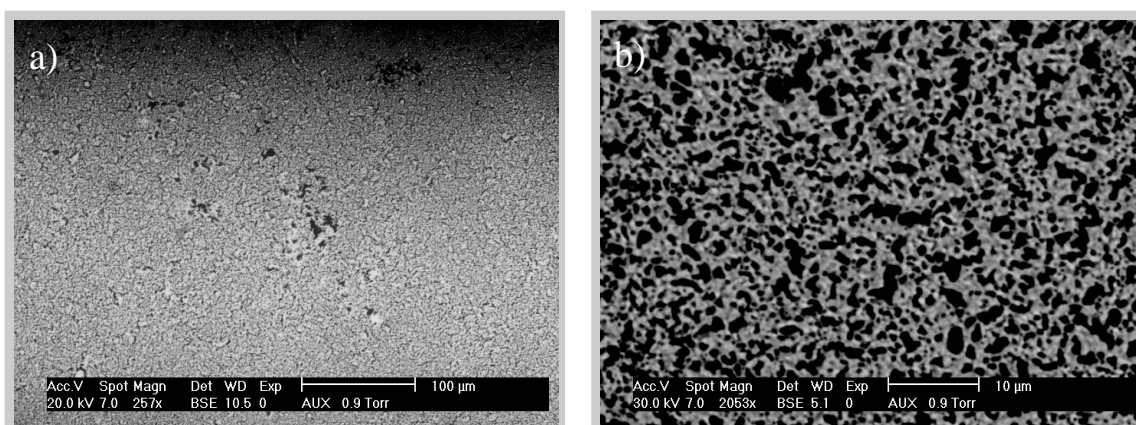
Efecto del material de los EID en las curvas de calibración del sensor-Ruta I operado a diferentes temperaturas y expuesto a concentraciones de CO. a) EID de Pt. b) EID de Au.

**Tabla 6.4** Incremento porcentual de la respuesta del sensor-Ruta I con EID de Pt respecto a los EID de Au a 50ppm y 100ppm de CO, a tres temperaturas de operación.

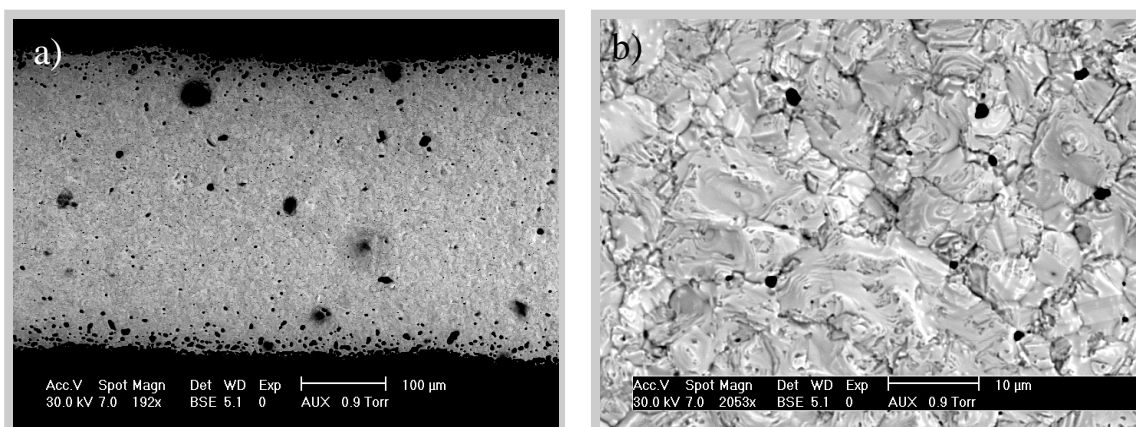
T <sub>operación</sub> (°C)	ΔS %	
	50ppm	100ppm
235	8	10
265	11	15
300	43	54

La mejora de la sensibilidad y el comportamiento de la resistencia de base se pueden correlacionar con la influencia catalítica del Pt en la interfaz electrodos/película de SnO<sub>2</sub>/atmósfera gaseosa. Por encima de los 150°C las especies atómicas ionosorbidas O<sup>-</sup>, promovidas por el Pt, generan una mayor cobertura superficial de oxígeno facilitando la oxidación de CO a CO<sub>2</sub>.

Asimismo, los electrodos mostraron algunas diferencias de composición y morfología en la superficie que hace de interfaz con el material sensible. Las micrografías SEM de los electrodos muestran una estructura totalmente porosa para el Pt (Fig. 6.14) frente a una matriz cuasi compacta en el caso de Au (Fig. 6.15); con lo cual se tiene un mayor área de contacto del material sensible para los electrodos de Pt que para los de Au.

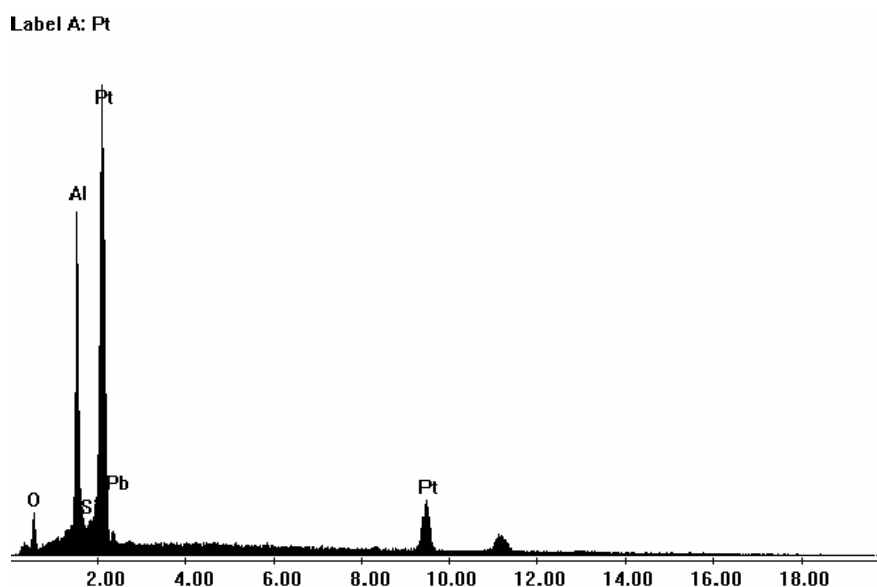


**Fig. 6.14** Micrografías SEM de electrodos en modo de electrones retrodifundidos. a) EID de Pt. b) EID de Pt aumentada.

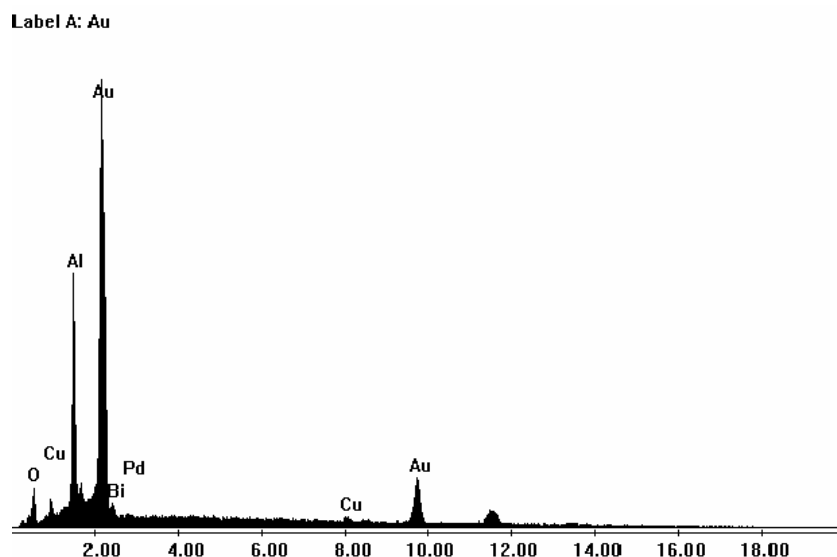


**Fig. 6.15** | Micrografías SEM de electrodos en modo de electrones retrodifundidos. a) EID de Au. b) EID de Au aumentada.

El análisis EDAX (Figs. 6.16 y 6.17) muestra la composición química de estos electrodos. En ambos materiales se detectaron óxidos de Si y Al usualmente utilizados como materiales de unión (“binder”) en las pastas (Apartado 2.6). Los granos de Au adicionalmente contienen óxidos de bismuto. También se encontraron trazas de Cu y Pd. Lalauze et al. [19] detectaron un efecto aislante del óxido de bismuto como interfaz entre la unión metal-SnO<sub>2</sub>. Por lo tanto, la presencia del Bi<sub>2</sub>O<sub>3</sub> podría tener un efecto inhibitor en los electrodos de Au. Esto reforzaría las diferencias con el efecto catalizador de los EID con Pt.



**Fig. 6.16** | Análisis EDAX de las diferentes fases de los electrodos de Pt.

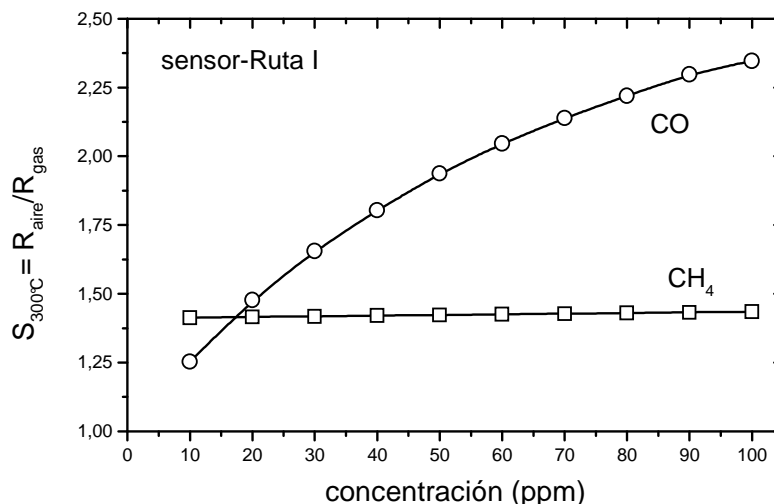


**Fig. 6.17** | Análisis EDAX de los electrodos de Au.

## 6.2 Sensibilidad a gas interferente

Una evaluación importante en el comportamiento de los sensores de CO es su sensibilidad cruzada por presencia a otros gases. El estudio se focalizó en conocer el efecto del CH<sub>4</sub> en la respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> fabricado con tecnología de película gruesa. Se eligió dicho gas debido a que la normativa internacional de detectores de CO de uso domiciliario, tanto la americana (UL 2034) como la inglesa (BS 7860), especifica el metano como gas interferente requiriendo ensayos de sensibilidad para que no se registren falsas alarmas. La norma UL 2034 establece que el detector no debiera activar la alarma al estar expuesto durante 2 h a 500 ppm de CH<sub>4</sub>, entre otros gases. Asimismo, el sensor debiera indicar alarma luego de 30 días expuesto a 15 ppm, 1 h a 35 ppm, 28 min. a 60 ppm y 16 min. a 100 ppm de CO. Por lo dicho, se investigó la sensibilidad de los sensores de SnO<sub>2</sub> puro a concentraciones de metano en aire entre 10 y 500ppm, operados a 300°C. Se eligió esta temperatura por presentar mejor respuesta a bajas concentraciones de CO.

La Fig. 6.18 muestra la respuesta del sensor-Ruta I a bajas concentraciones de CH<sub>4</sub> (10-100ppm) en aire. Se observa que la sensibilidad al metano es aproximadamente constante (~1.40) e inferior a la del CO, para el mismo rango de concentraciones, excepto para 10ppm. A 500ppm de CH<sub>4</sub>, el sensor presentó un valor de sensibilidad de 1.53, levemente superior.

**Fig 6.18**

*Respuesta de los sensores de SnO<sub>2</sub> puro (Ruta I) a concentraciones de CH<sub>4</sub> en aire (10-100ppm) operado a 300°C. También se grafica la curva de calibración del sensor a las mismas concentraciones de CO para su comparación.*

El sensor-Ruta II mostró un comportamiento similar. En todo el rango de CH<sub>4</sub> medido (10-500ppm) se obtuvo un valor de sensibilidad constante de 1.24. Debido a que la sensibilidad al CO a concentraciones menores a 80ppm es inferior a dicho valor (Fig. 6.8), este tipo de sensor no podría ser utilizado para discriminar CO de una mezcla de CO-CH<sub>4</sub>.

De lo expuesto, el sensor-Ruta I podría ser utilizado en ambientes donde coexistan mezclas de monóxido de carbono y metano y detectar concentraciones de CO superiores a 20ppm.

### 6.3 Referencias

- [1] Y. Zhao, Z. Feng and Y. Liang, "SnO<sub>2</sub> gas sensor films deposited by pulsed laser ablation", *Sensors and Actuators B*, 56 (1999) 224-227.
- [2] M. Gaidi, B. Chenevier and M. Labeau, "Electrical properties evolution under reducing gaseous mixtures (H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S, CO) of SnO<sub>2</sub> thin films doped with Pd/Pt aggregates and used as polluting gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 62 (2000) 43-48.
- [3] A. Cirera, A. Vilà, A. Diéguez, A. Cabot, A. Cornet and J. R. Morante, "Microwave processing for the low cost, mass production of undoped and in situ catalytic doped nanosized SnO<sub>2</sub> gas sensor powders", *Sensors and Actuators B*, 64 (2000) 65-69.

- [4] Aftab Ahmad, Jennifer Walsh and Thomas A. Wheat, "Effect of processing on the properties of tin oxide-based thick-film gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 93 (2003) 538-545.
- [5] Th. Becker, S. Ahlers, Chr. Bosch-v.Braunmühl, G. Müller and O. Kiewewetter, "Gas sensing properties of thin- and thick-film tin-oxide materials", *Sensors and Actuators B*, 77 (2001) 55-61.
- [6] Rajeev K. Srivastava, P. Lal, R. Dwivedi and S. K. Srivastava, "Sensing mechanism in tin oxide-based thick-film gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 21 (1994) 213-218.
- [7] S. C. Chang, "Oxygen chemisorption on tin oxide: correlation between electrical conductivity and EPR measurements", *J. Vac. Sci. Technol.*, 17 (1980) 366-369.
- [8] M. J. Madou, S. R. Morrison, "Chemical sensing with solid state devices", Ac. Press., New York, 1989.
- [9] V. Lantto and P. Romppainen, "Electrical studies on reactions of CO with different oxygen species on SnO<sub>2</sub> surfaces", *Surf. Sci.* 192, (1987) 243-264.
- [10] P. W. Atkins, "Physical Chemistry", Third Edition, Oxford University Press, Oxford, Reino Unido, 1986.
- [11] J. W. Erickson, S. Semancik, "Surface conductivity changes in SnO<sub>2</sub> (110): effects of oxygen", *Surf. Sci. Letters* 187 (1987) L658-L668.
- [12] D. F. Cox, T. B. Fryberger, S. Semancik, "Oxygen vacancies and defect electronic states on the SnO<sub>2</sub> (110)-1x1 surface", *Phys. Rev. B* 38 (1988) 2072-2083.
- [13] N. Bârsan and A. Tomescu, "The temperature dependence of the response of SnO<sub>2</sub>-based gas sensing layers to O<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> and CO", *Sensors and Actuators B*, 26-27 (1995) 45-48.
- [14] W. Göpel and K. D. Schierbaum, "SnO<sub>2</sub> sensors: Current status and future prospects", *Sensors and Actuators B*, 26-27 (1995) 1-12.
- [15] N. Bârsan, U. Weimar, "Conduction model of metal oxide gas sensors", *J. Electroceramics*, 7 (2001) 143-167.
- [16] S. Capone, M. Epifani, L. Francioso, S. Kaciulis, A. Mezzi, P. Siciliano and A. M. Taurino, "Influence of electrodes ageing on the properties of the gas sensors based on SnO<sub>2</sub>", *Sensors and Actuators B*, (2005) en prensa.
- [17] V. N. Mishra and R. P. Agarwal, "Effect of electrode material on sensor response", *Sensors and Actuators B*, 22 (1994) 121-125.
- [18] M. Bauer, N. Bârsan, K. Ingrisch, A. Zeppenfeld, I. Denk, B. Schuman, U. Weimar and W. Göpel, "Geometry and electrodes on the characteristics of thick films SnO<sub>2</sub> gas sensors:



influence of measuring voltage”, Proc. 11th European Microelectronics Conf. (Venice, May 1997) 37-44.

[19] R. Lalauze, N. Bui, C. Pijolat, “Interpretation of the electrical properties of a SnO<sub>2</sub> gas sensor after treatment with sulfur dioxide”, Sensors and Actuators, 6 (1984) 119-125.

***Caracterización eléctrica de  
sensores de SnO<sub>2</sub> dopado  
Resultados y discusión***

***Sensor de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt (0.5% y 1%)***

***Respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt en aire***

***Respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt en presencia del gas reductor***

***Comportamiento transitorio en presencia de CO***

***Influencia de los electrodos en la respuesta del sensor modificado con Pt***

***Sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con In (0.5% y 1%)***

***Respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con In en aire***

***Respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con In en presencia del gas reductor***

***Sensibilidad a gas interferente***

***Referencias***

## 7

---

### *Característica eléctrica de sensores de SnO<sub>2</sub> dopado*

#### *Resultados y discusión*

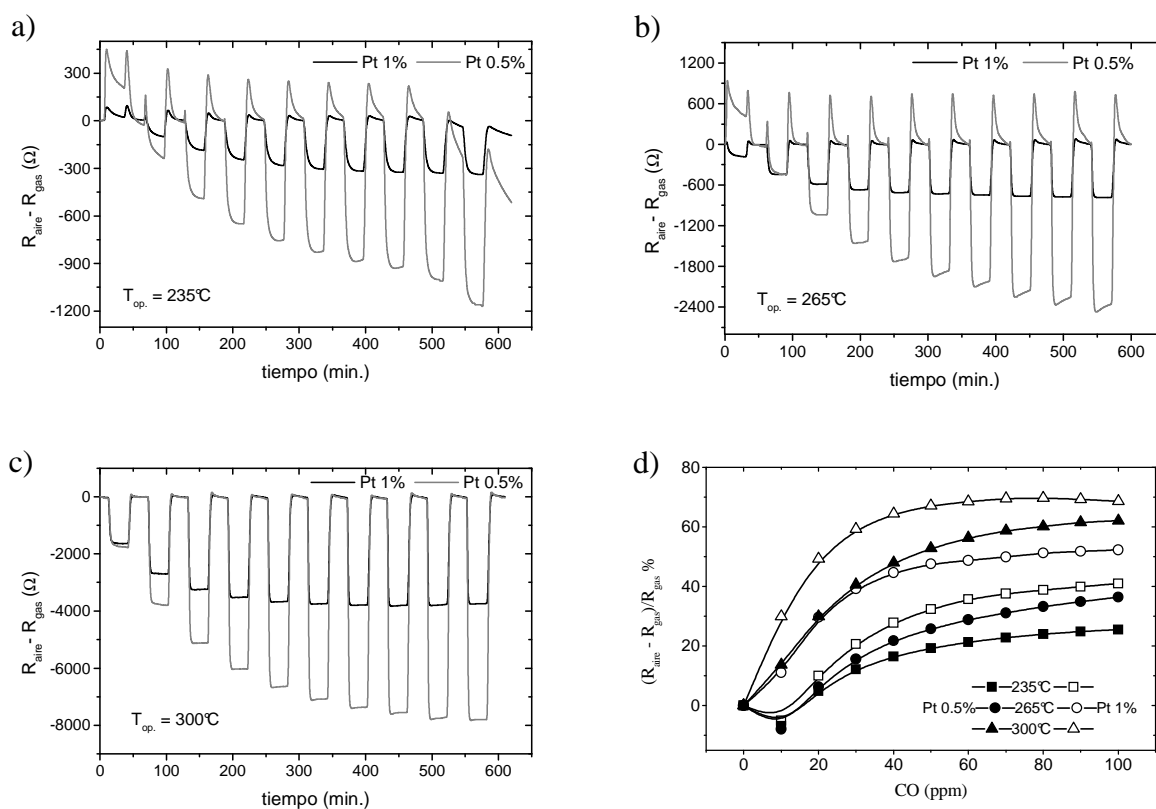
El principal objetivo de esta parte del trabajo es estudiar la respuesta del sensor debido a la incorporación de materiales catalíticos en las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>. Para ello, usaremos sensores fabricados con polvos de óxido de estaño nanoestructurado modificado con Pt e In, sintetizados mediante la Ruta I (Apartado 4.1.3). En ambos casos se utilizó la relación molar 1:6:50 de [estaño / ácido cítrico / ácido nítrico]. Cabe destacar que el método propuesto en esta tesis de gel-combustión para la preparación de polvos nanoestructurados de dióxido de estaño dopado [1-2] es un nuevo proceso que no ha sido reportado con antelación por otros autores y, que ha dado origen a recientes investigaciones por otros grupos de trabajo [3].

Se analizará en primer lugar la respuesta eléctrica de los sensores y sus diferencias con las películas no dopadas (sensor-Ruta I). Luego se tratará de interpretar los resultados con los posibles mecanismos de conducción debido al agregado de las trazas metálicas. Los sensores dopado, como en el caso de los de SnO<sub>2</sub> puro, fueron expuestos a concentraciones de CO durante ciclos de 30 min. cada uno, con barrido de aire sintético entre concentraciones de gas. Las temperaturas de operación fueron de 235°C, 265°C y 300°C.

Es importante señalar que, tanto los resultados estructurales de los polvos de SnO<sub>2</sub> como de los eléctricos de las películas sensibles se observó que el Pt no está dentro de la red del semiconductor, mientras sí lo está el In. En consecuencia, el óxido de estaño está modificado por el Pt y dopado por el In. Sin embargo, durante el desarrollo de este capítulo se nombrará indistintamente “SnO<sub>2</sub> modificado con Pt” u “SnO<sub>2</sub> dopado con Pt”.

### 7.1 Sensor de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt (0.5% y 1%)

La Fig. 7.1 muestra las respuestas de los sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt 0.5% y 1% en peso de estaño. Se toma como línea de base el valor de la resistencia en aire ( $R_{\text{aire}}$ ) y se calcula la diferencia  $R_{\text{aire}} - R_{\text{gas}}$  a las temperaturas de operación. A medida que aumenta la temperatura, aumenta la sensibilidad diferencial, en ambos casos (Fig. 7.1d). Analizaremos a continuación en detalle las respuestas en atmósfera de aire y en CO.

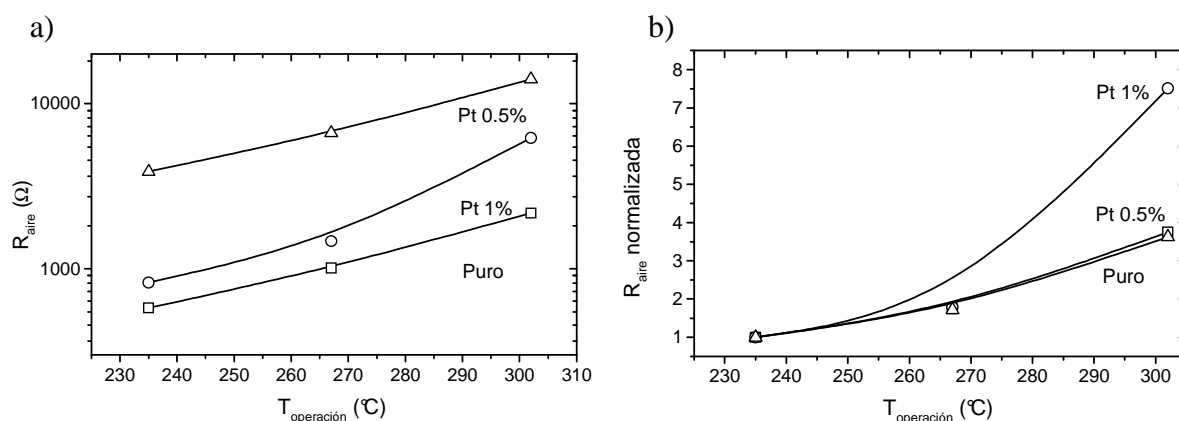


**Fig. 7.1** Respuesta de sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt (0.5% y 1% en peso de estaño metálico) operados a tres temperaturas. a) 235°C. b) 265°C. c) 300°C. d) Sensibilidad diferencial relativa porcentual de ambos sensores a las tres temperaturas. Las curvas con símbolos sólidos corresponden a Pt 0.5%; con símbolos abiertos a Pt 1%.

#### 7.1.1 Respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt en aire

Se observó que el valor de la resistencia de los sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt en aire, al igual que en los sensores de SnO<sub>2</sub> puro, aumenta con la temperatura. La Fig. 7.2a muestra el incremento de la resistencia de base (ausencia de gas) cuando se lo expone a aire sintético grado super seco. Para poder comparar la variación de  $R_{\text{aire}}$  de los sensores y que no se vean

afectadas por las posibles diferencias geométricas, se las normaliza respecto del valor a 235°C (Fig. 7.2b). Se nota que la mayor variación corresponde al sensor de SnO<sub>2</sub> con mayor porcentaje de dopado (Pt 1%), mientras que tanto para el sensor de SnO<sub>2</sub> puro como el de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt 0.5%, la variación es menor y muy similar entre ellos. Este resultado, que condice con lo expuesto en el Apartado 2.4, puede ser explicado por la característica catalítica del aditivo. El platino cataliza la reacción (6.5), facilitando la disociación del O<sub>2</sub> y aumentando por consiguiente la concentración de O<sub>ads</sub><sup>-</sup> [4-8]. Se analizará a continuación el efecto del dopado en la variación de la resistencia y en la energía de activación.



**Fig.7.2** a) Característica de las resistencias de base ( $R_{\text{aire}}$ ) de los sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt (0.5%, 1%) y de SnO<sub>2</sub> puro respecto de la temperatura de operación. b) Resistencias normalizadas respecto a  $R_{\text{aire}}$  a 235°C.

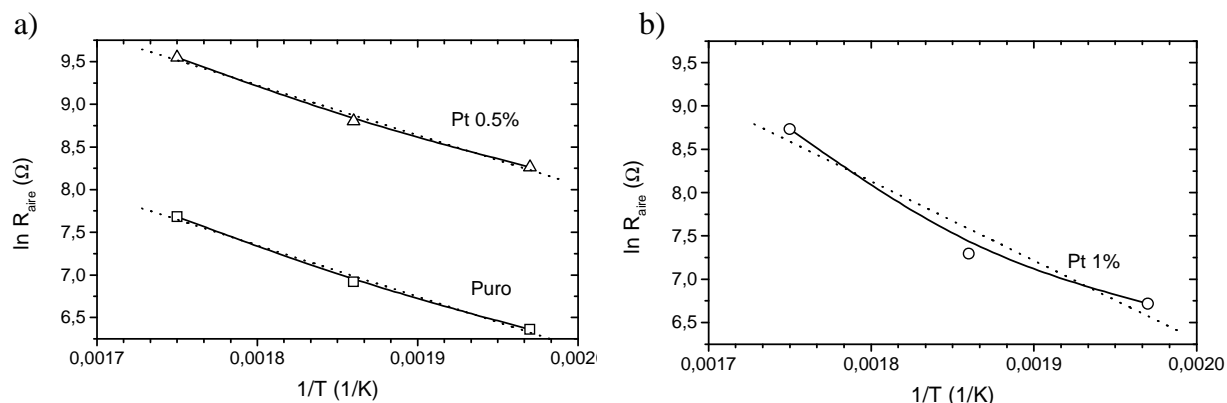
Partiendo de la ecuación (4.1) que caracteriza la resistencia y hallando su logaritmo natural se tiene

$$\ln R_{\text{aire}} = \ln R_0 - \frac{q \cdot \Psi_S^d(T, p_{\text{O}_2}, p_R)}{k \cdot T} \quad (7.1)$$

donde  $q\Psi_S^d$  representa la barrera de energía del SnO<sub>2</sub> nanoestructurado dopado con Pt.

La Fig. 7.3 muestra el gráfico  $\ln R_{\text{aire}}$  vs  $1/T$  de los sensores de SnO<sub>2</sub> puro y dopado. Tanto el sensor de SnO<sub>2</sub> puro como el dopado con menor concentración de platino tienen una respuesta casi lineal, quedando en evidencia que sus respectivas energías de activación son ligeramente dependientes de la temperatura. Con este comportamiento, de la Fig. 7.3a se puede calcular a partir del gráfico de Arrhenius la barrera de energía del material dopado (Pt 0.5%), que en el rango de 235°C-300°C, es  $q\Psi_S^d=0.497\text{eV}$ . Esta energía es similar a la

obtenida para el sensor de SnO<sub>2</sub> puro ( $q\psi_s=0.494\text{eV}$ ). De este resultado se puede concluir que la baja concentración de Pt no modifica sustancialmente la barrera de energía superficial del semiconductor y la adsorción de las especies oxígeno para ambos sensores es similar.



**Fig.7.3** Característica de la resistencia de base ( $R_{\text{aire}}$ ) de los sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt y de SnO<sub>2</sub> puro respecto de la temperatura de operación. a) SnO<sub>2</sub> con Pt 0.5% y SnO<sub>2</sub> puro. b) Pt 1%. Se grafican en los tres casos las rectas de ajuste por cuadrados mínimos (línea punteada).

Por otra parte, el gráfico  $\ln R_{\text{aire}}$  vs  $1/T$  del sensor dopado con Pt 1% se aparta significativamente del tipo Arrhenius (Fig. 7.3b), con lo cual  $q\psi_s^d$  depende más de  $T$ .

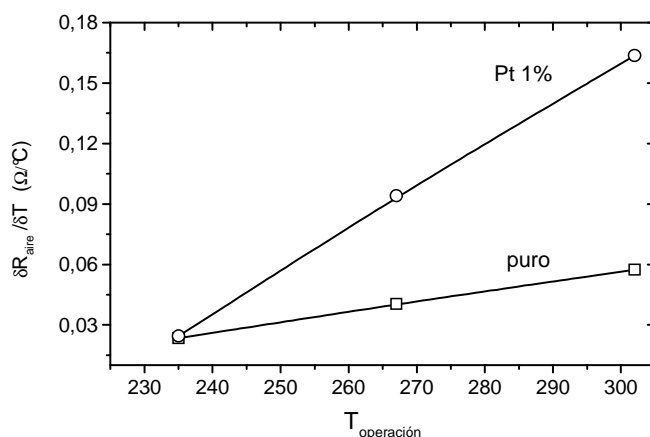
Para estimar el aporte del catalizador en la adsorción de especies  $O_{\text{ads}}$  en aire, calculamos la barrera de energía. Al igual que en el caso del sensor-Ruta II, calcularemos el  $q\psi_s^d$  a partir de la ec. (6.4). La Tabla 7.1 resume los valores hallados a las tres temperaturas.

**Tabla 7.1** Energías de activación del sensor dopado con Pt 1% en presencia de aire, calculada a partir de la ec. (6.4).

Sensor dopado	$T_{\text{operación}} (^{\circ}\text{C})$		
	235	265	300
$q\psi_s$ (eV)	0.427	0.752	1.164

Puede apreciarse que  $q\psi_s^d$  aumenta significativamente con  $T$ . Este comportamiento evidencia que para una mayor concentración de aditivo, el Pt actúa como catalizador de las moléculas de oxígeno promoviendo la adsorción de especies  $O$ .

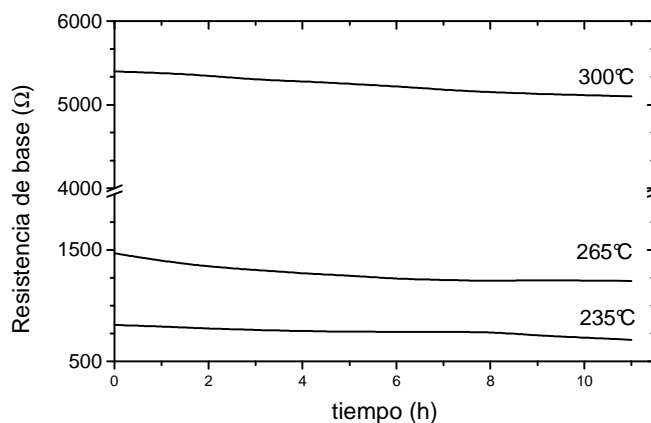
Por otra parte, mediante el cálculo de la  $\partial R_{\text{aire}} / \partial T$  vs  $T$  (Fig. 7.4) verificamos que el sensor dopado con Pt 1% tiene una mayor variación de resistencia con la temperatura en presencia de aire respecto al puro. A 300°C  $\partial R_{\text{aire}} / \partial T$  del sensor Pt1% varía aproximadamente 2.9 veces más que el puro.



**Fig.7.4** Efecto del aditivo en la variación de la resistencia en aire de sensores puro y dopado (Pt 1%).

De acuerdo con estos resultados, tanto el incremento de la energía de activación con  $T$  ( $q\psi_s^d = 1.164$  eV vs  $q\psi_s = 0.494$  eV @ 300°C) como el aumento de la resistencia en aire del SnO<sub>2</sub> dopado frente al SnO<sub>2</sub> puro, concuerdan con lo expuesto en el Apartado 2.4. Esto es, al incrementar la temperatura aumenta la concentración de especies  $[O]$ , induciendo a un aumento del espesor de la capa de carga espacial y de la barrera de potencial, lo cual lleva a una mayor variación de la resistencia de base del sensor dopado con mayor concentración de Pt, como se observa nítidamente en la Fig. 7.2b.

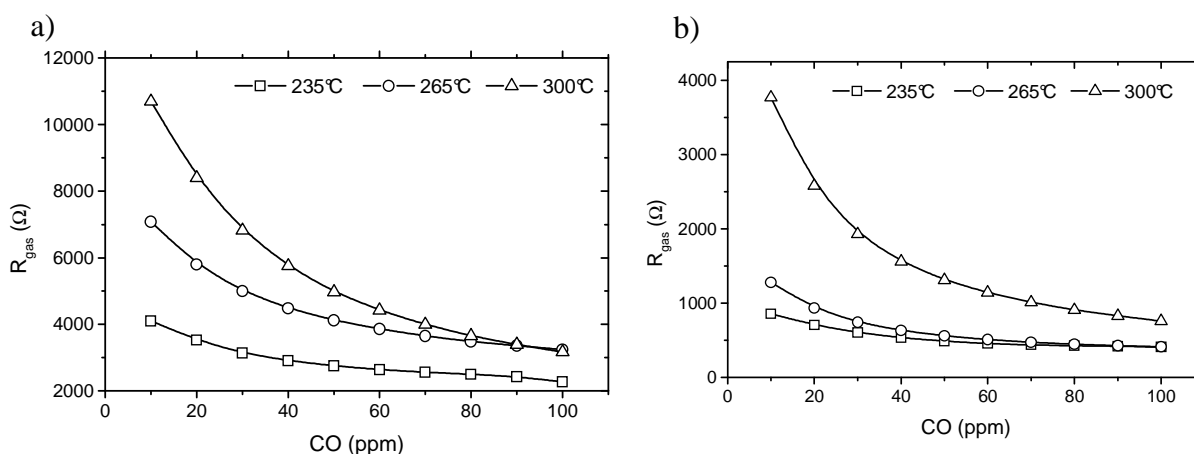
La estabilidad de la línea de base se analizó para ambas concentraciones de Pt. Se encontró un corrimiento máximo de aproximadamente 9%, lo cual implica una incertidumbre de no más de 12ppm para las mediciones de máxima sensibilidad diferencial relativa porcentual de sensores operados a 300°C. La Fig. 7.5 muestra las derivas de la línea de base de un sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt 1%, operado a tres temperaturas, expuesto a aire sintético seco con un caudal de 300ml/min.



**Fig. 7.5** Estabilidad de la línea de base de un sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt 1% operado a tres temperaturas, en una corriente de aire sintético de 300ml/min.

### 7.1.2 Respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt en presencia del gas reductor

La Fig. 7.6 muestra la variación del valor de resistencia de los sensores ( $R_{gas}$ ) expuestos a concentraciones de CO (10-100ppm) a las distintas temperaturas. Tanto en los sensores dopados con 0.5% como 1% de Pt se observa un aumento de la  $R_{gas}$  con la temperatura y una disminución con el aumento de la concentración. Este comportamiento correspondería a la doble función del efecto catalítico del Pt en la superficie del semiconductor: como centro de adsorción de moléculas de oxígeno, de moléculas de CO, transfiriendo las moléculas disociadas al semiconductor (efecto “spill-over”) [9-13].

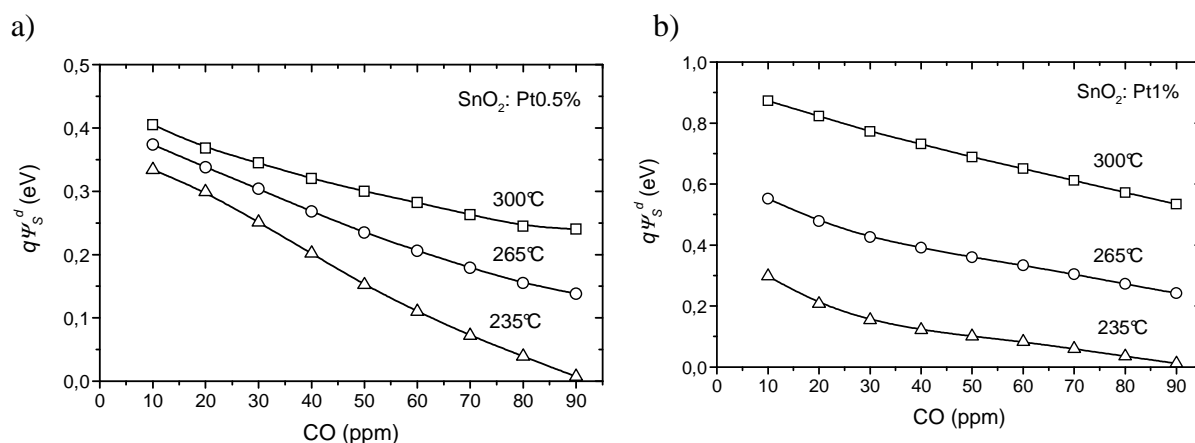


**Fig. 7.6** Característica de la resistencia de los sensores de SnO<sub>2</sub> dopados con Pt, expuestos a concentraciones de CO, a distintas temperatura. a) Pt 0.5%. b) Pt 1%



Se analizarán las energías de activación con la temperatura a las diferentes concentraciones (ln R<sub>gas</sub> vs 1/T). Se observa que en ambos sensores de SnO<sub>2</sub> dopado las energías no se ajustan a un gráfico de tipo de Arrhenius.

Utilizando nuevamente la expresión (6.4), calculamos  $q\Psi_S^d$  a distintas concentraciones de CO. Los resultados se muestran en la Fig. 7.7. Es claro que  $q\Psi_S^d$  disminuye al aumentar CO. La disminución es mayor en Pt 1% que en Pt 0.5%. Este comportamiento puede explicarse teniendo en cuenta las ec. (6.7) y (6.8). La presencia del catalizador tiene al menos dos efectos posibles: (i) afecta las constantes de equilibrio de las reacciones (6.7) y (6.8), llevando a un aumento de la velocidad de consumo de  $O_{ads}^-$ ; (ii) facilita la adsorción de CO sobre el Pt y produce un efecto derrame (“spill-over”) del CO<sub>ads</sub> sobre el óxido. Probablemente, ambos efectos actúen simultáneamente.

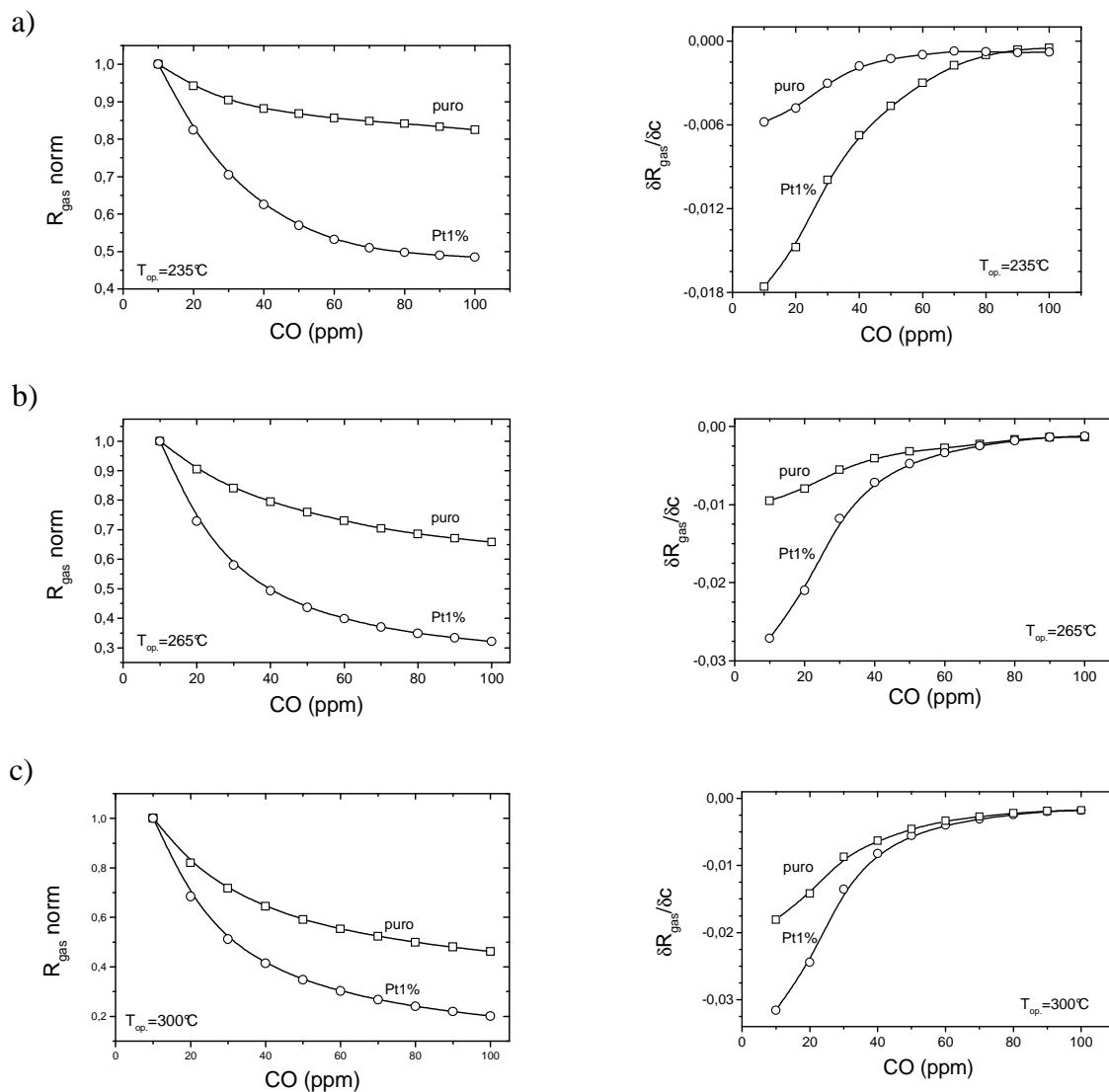


**Fig. 7.7** Variación de la energía de activación de sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt expuestos a concentraciones de CO. a) Dopado con Pt 0.5% en peso de SnO<sub>2</sub>. b) Dopado con Pt 1% en peso de SnO<sub>2</sub>.

Para comparar las variaciones de la resistencia, se las normaliza y se calcula sus derivadas respecto de la concentración (Fig. 7.8). De los gráficos de las derivadas se puede confirmar que ambos sensores de SnO<sub>2</sub> puro y dopado, responden al mismo mecanismo de conducción, pero con velocidades de adsorción diferentes. Por otra parte, en todos los casos a medida que se incrementa la temperatura, la  $\delta R/\delta c$  aumenta para una concentración dada.

Del análisis de los gráficos de las derivadas, se encuentra que a partir de una concentración dada que identificamos  $[CO]^{lim}$ , dichas derivadas son iguales para ambos materiales y constantes. Para concentraciones de CO menores a  $[CO]^{lim}$  se tiene una alta variación de la resistencia con la

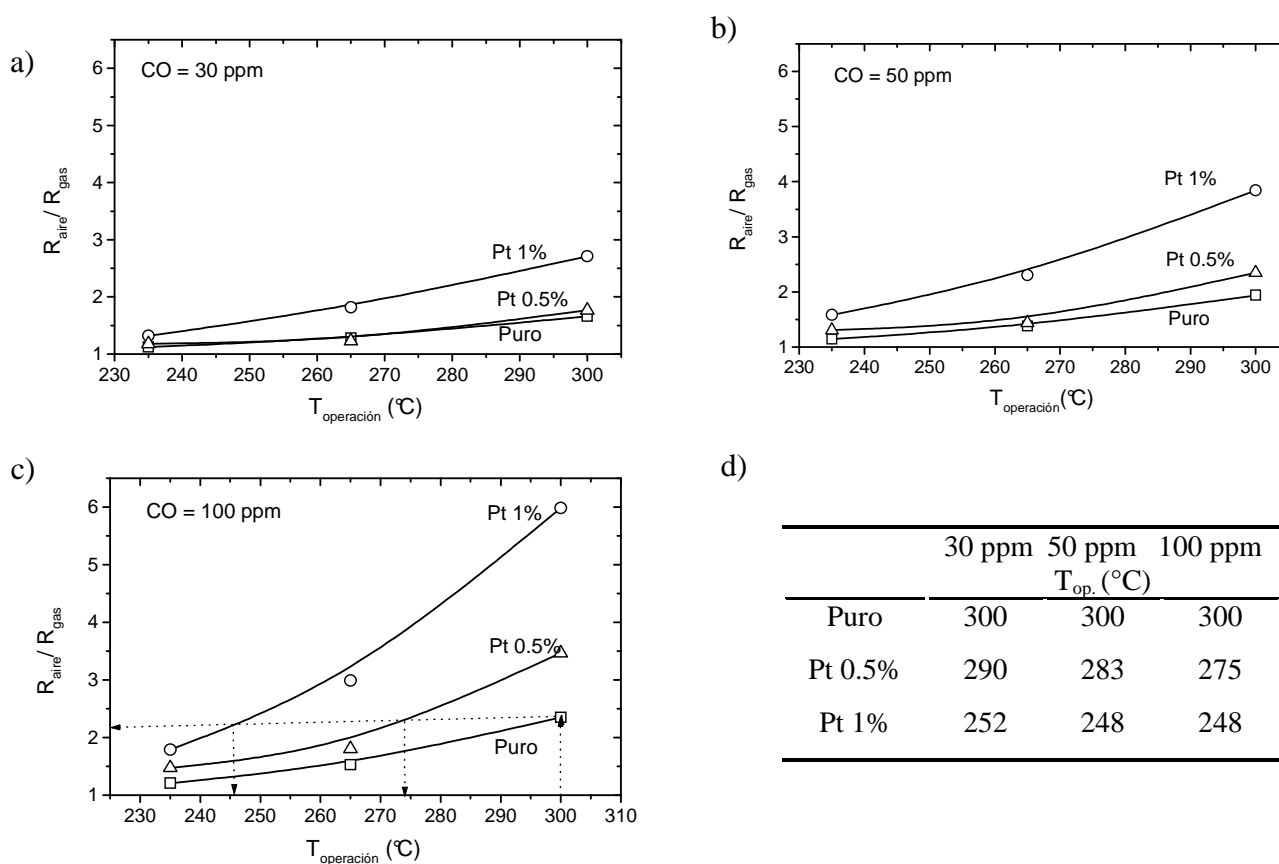
concentración; para concentraciones iguales o mayores de  $[\text{CO}]^{\text{lim}}$  la variación es baja, tendiendo a cero. Con el aumento de la temperatura el valor de  $[\text{CO}]^{\text{lim}}$  disminuye, siendo 80ppm para 235°C, 70ppm para 265°C y 60ppm a 300°C.



**Fig. 7.8** Comportamiento de la resistencia y su derivada con la concentración de CO de sensores de SnO<sub>2</sub> puro y dopado (Pt1%) a las tres temperaturas de operación. a) 235°C. b) 265°C. c) 300°C.

La Fig. 7.9 muestra la sensibilidad relativa de los sensores de SnO<sub>2</sub> dopado y puro a las tres temperaturas de operación en tres concentraciones de CO (30, 50 y 100ppm). La Fig. 7.9a concuerda con los resultados anteriores. El sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt 0.5% a 30ppm de CO muestra una sensibilidad similar a la del sensor de SnO<sub>2</sub> puro, a las tres temperaturas. La mínima

diferencia observada está vinculada con la variación de la energía de activación calculada a partir de los gráficos de Arrhenius (Fig. 7.3). A medida que aumenta la concentración de CO, se nota el mayor incremento de la sensibilidad para ambos sensores de SnO<sub>2</sub> dopado respecto al puro. A 300°C y 100ppm de CO el sensor puro alcanza un valor de sensibilidad de 2.35; mientras que los de SnO<sub>2</sub> dopado presentan ese mismo valor a 275°C para el sensor Pt 0.5% y 248°C para Pt 1% (Fig. 7.9c líneas de punto). Esto confirma el efecto catalítico del Pt, que permite reducir en un 20% la temperatura de operación en el caso del sensor dopado con mayor concentración de aditivo. En la tabla de la Fig. 7.9 se resumen las temperaturas a las cuales se alcanzan las mismas sensibilidades a 30ppm, 50ppm y 100ppm de CO respecto del sensor puro operado a 300°C.

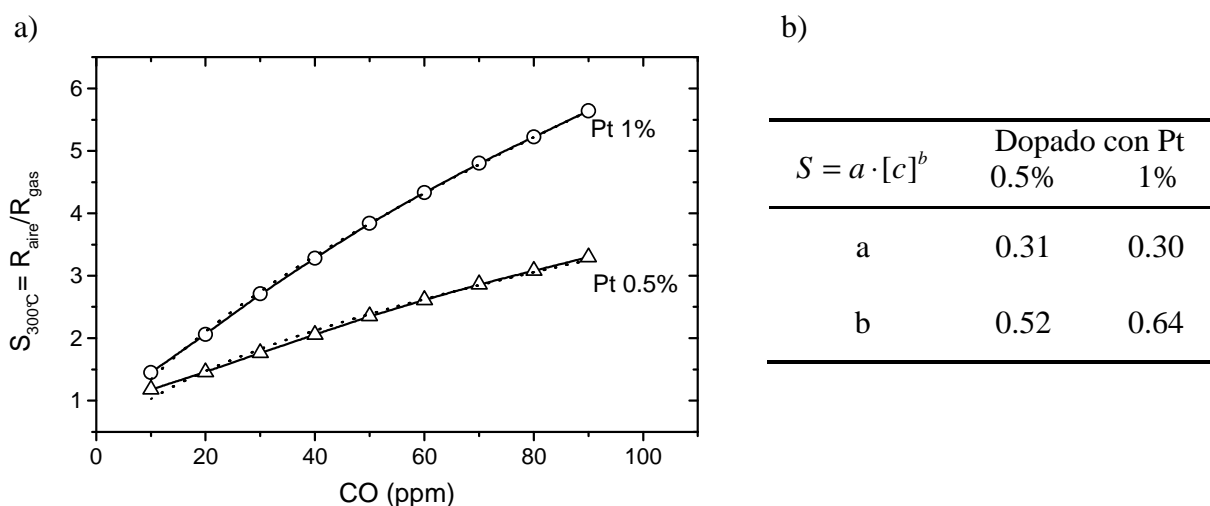


**Fig. 7.9** Comparación de curvas de calibración de sensores de SnO<sub>2</sub> puro y dopados con Pt (0.5 y 1%), operados a tres temperaturas diferentes y expuesto a tres concentraciones de CO. a) 30ppm, b) 50ppm y c) 100ppm. d) Efecto del dopado en la disminución de la temperatura a igual sensibilidad de un sensor de SnO<sub>2</sub> puro operado a 300°C.

La Fig. 7.10 muestra las curvas de calibración de dos sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt operados a 300°C, junto con las curvas de ajuste por cuadrados mínimos. Al igual que en los

sensores de SnO<sub>2</sub> puro, la expresión aritmética que describe la sensibilidad relativa de los sensores dopados expuestos a un gas reductor es una función de potencias descrita por la ec. (6.6). En la tabla que acompaña el gráfico se resumen los valores de los parámetros que definen las respectivas curvas de calibración.

El mecanismo generalmente aceptado de la influencia de los metales preciosos en la sensibilidad del sensor incluye el efecto derrame (“spill-over”) o control por nivel de Fermi (Capítulo 2). En ambos casos se considera la presencia de “clusters” sobre la superficie del óxido de estaño, ya sea en la forma metálica u oxidada. Sin embargo, las observaciones realizadas con el microscopio de transmisión de alta resolución (HRTEM) del material dopado (Apartado 4.2.3) indicarían la ausencia de tales “clusters” en tres dimensiones, fijados en el SnO<sub>2</sub>.



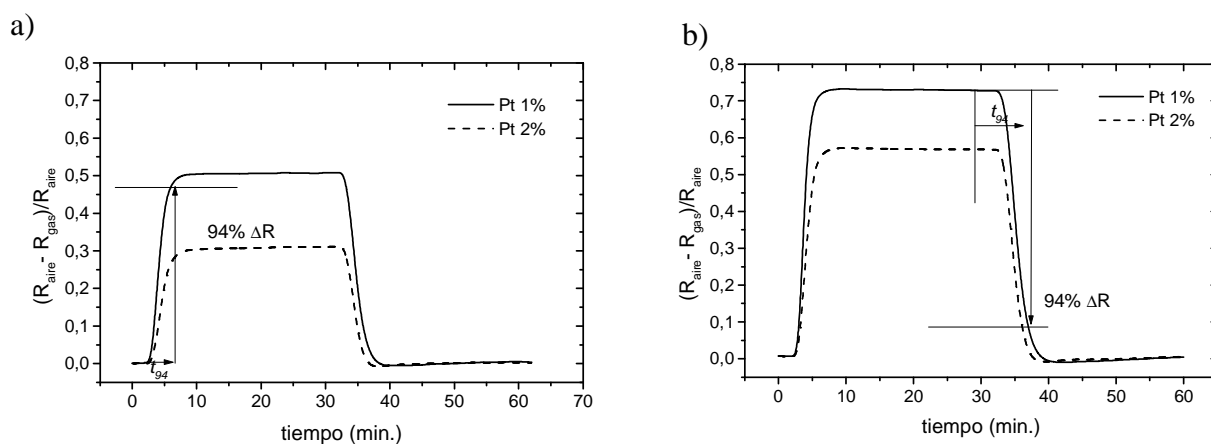
**Fig. 7.10** a) Curvas de calibración de sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt (0.5% y 1%), operados a 300°C. Se incluyen las curvas de ajuste por cuadrados mínimos (líneas de punto).  
b) Parámetros de la ley de potencias que describe la curva de calibración.

Tampoco fueron visibles “clusters” con parámetros de red diferentes de los del SnO<sub>2</sub>. Los resultados reportados en la literatura [14-16] donde fueron observados tales “clusters” responden a: i) una mayor concentración del dopante, o ii) un proceso de preparación diferente, por ej. impregnación y calcinación [9, 14]. A. Cabot et al. [17] encontraron luego de un análisis exhaustivo con HRTEM la existencia de pequeñas cantidades de “clusters” metálicos independientes, con una concentración equivalente de “clusters” menor a 0.1 monocapa para una concentración de 3% en peso de aditivo. En este caso particular de síntesis de polvos de SnO<sub>2</sub> dopado, donde debido a la reacción altamente exotérmica del

proceso de gel-combustión se genera una alta densidad de defectos, es probable una distribución no continua en 1 y 2 dimensiones, las cuales no pueden ser detectadas por TEM. Por lo dicho y frente a los resultados obtenidos en la caracterización eléctrica se puede asumir que el Pt (0.5% y 1%) está presente en “clusters” y que el mecanismo de sensibilidad por la presencia del metal se debe al efecto “spill-over”. El Pt promueve por una parte la adsorción de oxígeno en los sitios activos de la superficie del semiconductor aumentando la energía de activación y, en consecuencia, el valor de resistencia. En presencia de CO promueve su oxidación catalítica en la superficie del semiconductor y aumenta la velocidad de la reacción con las especies  $O^-$ .

### 7.1.3 Comportamiento transitorio en presencia de CO

Se analizó la velocidad de respuesta de los sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt expuestos a 20 ppm y 50 ppm de CO y operados a 300°C (Fig. 7.11). El sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt 1% expuesto a 20 ppm alcanzó el 94% de su valor final a los 3 min., mientras que el de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt 0.5%, al igual que el sensor-Ruta I puro, alcanza el valor equivalente a los 4 min. A los 50 ppm el sensor de SnO<sub>2</sub> Pt 1% alcanza el 94% a los 2 min., mientras que los sensores de SnO<sub>2</sub> Pt 0.5% y de SnO<sub>2</sub> puro lo hacen a los 3 min. Por el contrario, el tiempo de recuperación es mayor en el sensor dopado con Pt 1% (4 min. cuando se lo expuso a 20 ppm, y 5 min. después de estar a 50 ppm); en cuanto el sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt 0.5% presenta menor tiempo de desorción (3 min. y 4 min. luego de la exposición de 20 ppm y 50 ppm, respectivamente).



**Fig. 7.11** | Detalle de la respuesta de los sensores dopados con Pt (1% y 2%) operados a 300°C y expuestos a: a) 20 ppm de CO. b) 50 ppm de CO.

En la Tabla 7.2 se resumen las velocidades de adsorción y desorción de los sensores dopados con Pt y puro. La comparación de las respuestas demuestra que el sensor de SnO<sub>2</sub>:Pt 1% presenta mayor velocidad de adsorción, y que el dopado de SnO<sub>2</sub>:Pt 0.5% tiene un comportamiento similar al no dopado. Sin embargo el tiempo de descarga del sensor Pt 0.5% es mejor que el de Pt 1%.

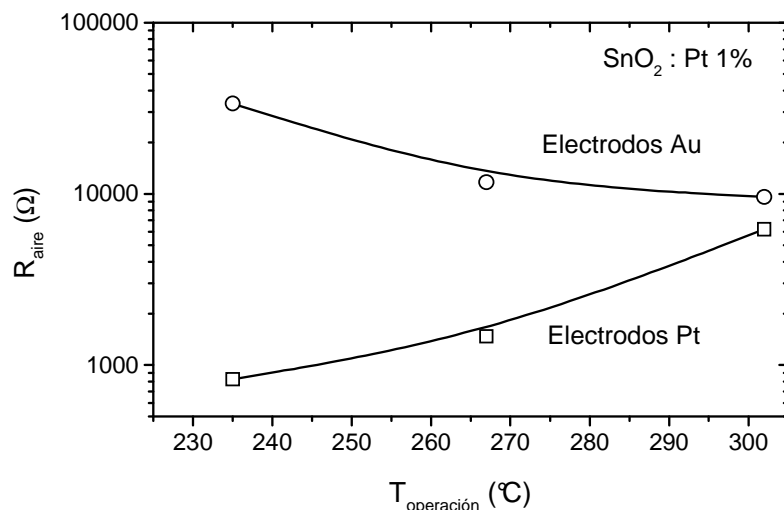
**Tabla 7.2** Comparación de las velocidades de adsorción y desorción, medida como el tiempo para alcanzar el 94% del valor final de la respuesta de los sensores dopados con Pt (0.5% y 1%) y puro operados a 300°C, expuestos a 20 ppm y 50 ppm de CO.

	Veloc. Adsorción (min.)		Veloc. Desorción (min.)	
	20 ppm	50 ppm	20 ppm	50 ppm
Pt 0.5%	4	3	3	4
Pt 1%	3	2	4	5
Puro	4	3	7	8

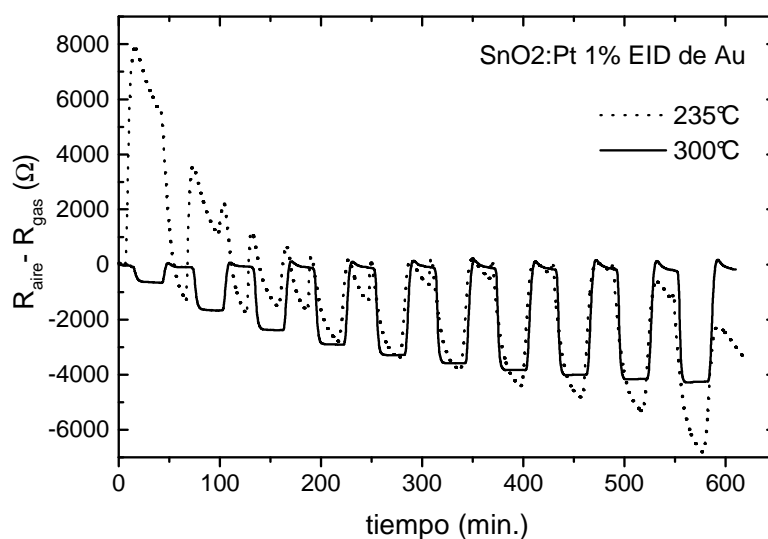
#### 7.1.4 Influencia de los electrodos en la respuesta del sensor modificado con Pt

Nuevamente se estudió el efecto del material de los EID en la respuesta eléctrica del sensor. En este caso, se limitó el análisis del sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt 1%, que es el que presentó mayor sensibilidad. En primer lugar se observó la variación de la resistencia con la temperatura en aire (Fig. 7.12). En la película de SnO<sub>2</sub> dopada con electrodos de Au su valor de resistencia disminuye cuando aumenta la temperatura, mientras que con EID de Pt aumenta. Esto evidencia el efecto inhibitor del Au en cuanto al aumento de la concentración de especies  $O^-$  con la temperatura.

Cuando se lo expuso al gas reductor se observó, que a 235°C, la diferencia de resistencia aire-gas crecía a bajas concentraciones y presentaba inestabilidad de la línea de base. Con el aumento de la temperatura de operación este efecto desaparece (Fig. 7.13).



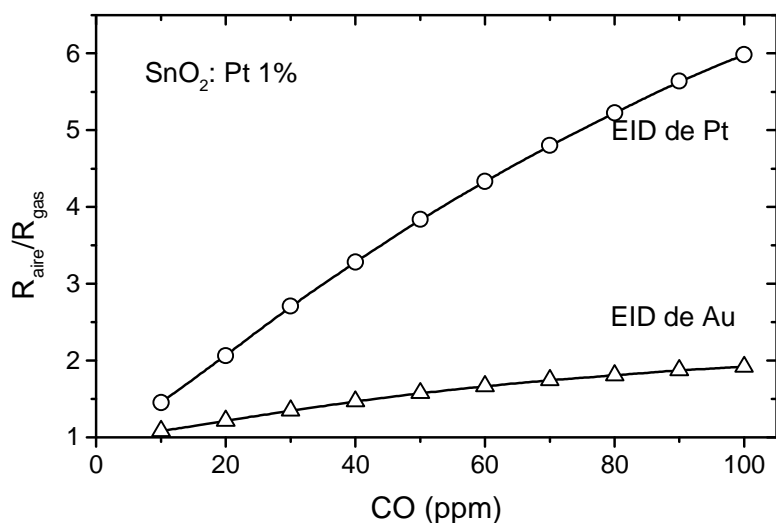
**Fig. 7.12** | Comportamiento de la resistencia de base de sensores dopados con Pt 1% con electrodos de Pt y Au.



**Fig. 7.13** | Respuesta de un sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt 1% con electrodos de Au.

En la Fig. 7.14 se presenta la mejora de la sensibilidad del sensor dopado con electrodos de Pt frente a los de Au, cuando se lo opera a 300°C.

La Tabla 7.3 resume la variación porcentual de la sensibilidad calculada a partir de la ec. (6.22) del sensor dopado con Pt1% con electrodos de Pt respecto del mismo sensor pero con electrodos de Au, a 50ppm y 100ppm, operado a 300°C.



**Fig. 7.14** Efecto del material de electrodos en la sensibilidad del sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt 1% a diferentes temperaturas de operación y expuesto a concentraciones de CO. a) Electrodos de Pt. b) Electrodos de Au.

**Tabla 7.3** Incremento porcentual de la respuesta de los sensores puro y dopado con Pt 1% por el efecto del material de los electrodos (Pt y Au).

	$\Delta S \% EID$			
	Pt		Au	
	50 ppm		100 ppm	
Puro	+43%	---	+54%	---
Pt 1%	+183%	+17%	+292%	+26%

Estos resultados evidencian la influencia de los electrodos en el comportamiento eléctrico del sensor [18-21]. El incremento de la sensibilidad más pronunciado en el caso de electrodos de Pt se entiende por el efecto catalítico del mismo, frente al Au que es catalíticamente inactivo. Como se mencionó en el Apartado 2.2, el mecanismo de conducción en la detección de CO se asocia con la reacción del CO con especies oxígeno ( $O_2$ ,  $O^-$  ó  $O^{2-}$ ) generando  $CO_2$ . A las temperaturas usadas en esta tesis las especies predominantes es el  $O^-$ , en este caso con  $O^-$ . La generación de esta especie iónica se mejora por catálisis y resulta en una mayor cobertura superficial de oxígeno. El mecanismo de “spill-over” explicaría esta diferencia de la mejora de la sensibilidad, tanto en los puros como dopados.



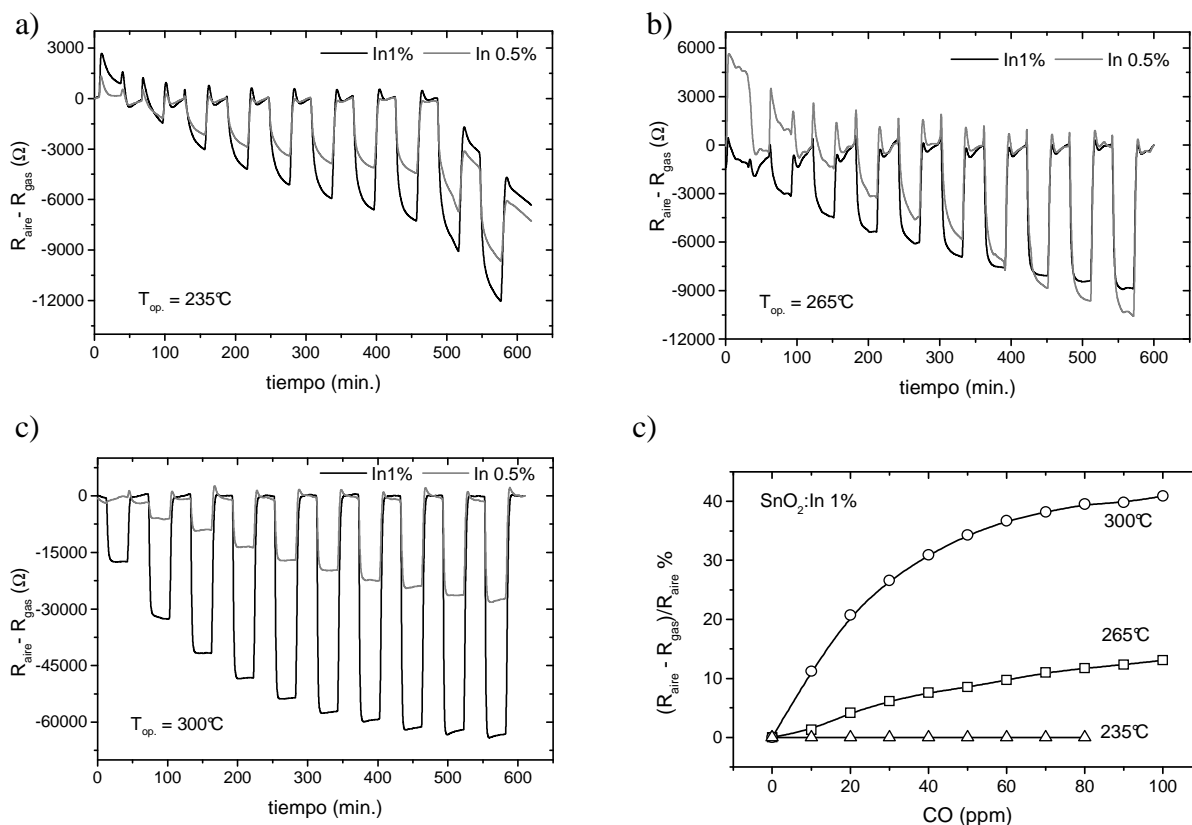
Como se vio en el caso de los sensores de SnO<sub>2</sub> puro, coexisten en estos sensores tres fases de borde bien definidas: la interfaz óxido de estaño, electrodos metálicos y la atmósfera. El efecto de sensibilidad observada por los electrodos de Pt se puede relacionar con la propiedad catalítica en los tres bordes, causando un derrame de las especies gaseosas reactivas en la región cercana a los electrodos. Una explicación alternativa para este fenómeno sería una leve difusión de átomos de Pt desde los electrodos hacia la película, lo que causaría un dopado adicional con aumento de sensibilidad.

Además de estos argumentos basados en la característica eléctrica, los electrodos mostraron diferencias en su composición y morfología como se vio en el Apartado 4.4.1. Las imágenes SEM en el modo de electrones retrodifundidos (BSE), las cuales prueban mejor las diferencias en la composición química que las imágenes obtenidas usualmente con electrones secundarios, muestran una estructura porosa para el Pt, y una compacta y porosa para el Au. También se observaron regiones negras correspondientes a agujeros. Los resultados acerca de los materiales de los electrodos mostraron un mayor área de contacto para los electrodos de Pt que para los de Au.

Por lo tanto, las mediciones eléctricas mostraron un claro efecto de sensibilidad relacionado con la estructura morfológica y química del material de los electrodos. Los electrodos de Pt presentaron una mejora en la respuesta del sensor, que puede ser correlacionada con la influencia catalítica en las tres interfases de unión: electrodos-película de SnO<sub>2</sub>-gas; o bien por un dopado adicional cercano a la región de los electrodos.

## **7.2 Sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con In (0.5% y 1%)**

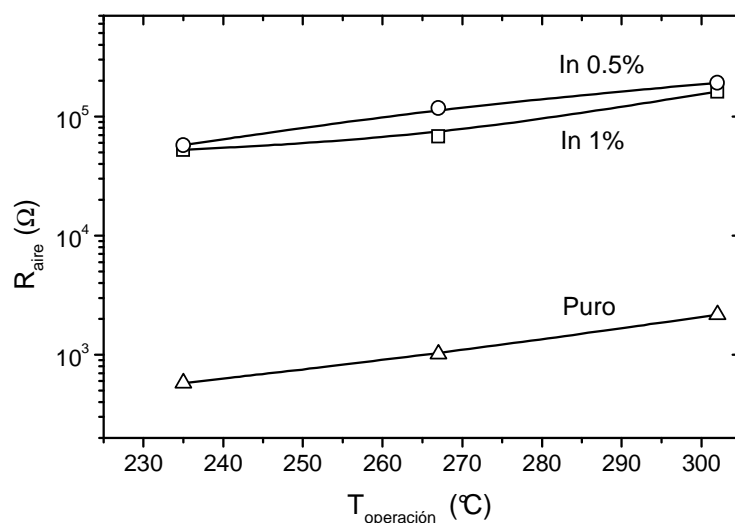
La Fig. 7.15 muestra las respuestas temporales y la sensibilidad diferencial relativa porcentual (ec. 2.23) del sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con In 1% en relación en peso de estaño. Al igual que en los casos anteriores, la resistencia de base se toma en ausencia de gas ( $R_{\text{aire}}$ ) y para la representación de la respuesta temporal como de la  $S\%$  se calcula con la diferencia  $R_{\text{gas}} - R_{\text{aire}}$  a las tres temperaturas de operación. El sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con 1% de In mostró una mejor respuesta en estabilidad y sensibilidad. A continuación, se describirán en detalle dichos comportamientos.



**Fig. 7.15** Respuesta temporal de sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con In (0.5 y 1% en peso de estaño metálico) operados a tres temperaturas. a) 235°C. b) 265°C. c) 300°C. d) Sensibilidad diferencial relativa porcentual (S%) de un sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con In 1% a las tres temperaturas.

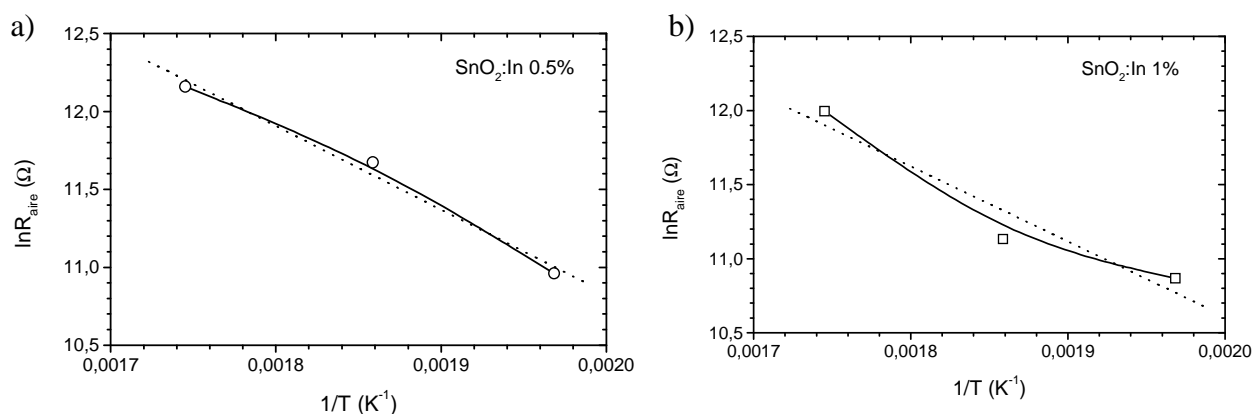
### 7.2.1 Respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con In en aire

En presencia de aire la resistencia de base de ambos sensores se incrementa con la temperatura (Fig. 7.16). A diferencia del sensor de SnO<sub>2</sub> que contiene Pt 1% (Fig. 7.2) estas variaciones son levemente menores; lo que daría una idea de las diferencias en el comportamiento de la quimisorción de los sensores dopados con In. Esta diferencia indicaría que la adsorción de especies de oxígeno y la extracción de electrones de la banda de conducción es mayor para el Pt 1% que para el resto.



**Fig. 7.17** Variación de la resistencia de base de sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con In (0.5 y 1% en peso de estaño metálico) con la temperatura y sin dopar.

Para entender el efecto del In en la respuesta del sensor en aire se analiza  $\ln R_{\text{aire}}$  vs  $1/T$  (Fig. 7.18) y se calculan las respectivas energías de activación. El sensor de SnO<sub>2</sub> con menor porcentaje de In presenta un mejor ajuste con un gráfico de Arrhenius (Fig. 7.18a) y se puede considerar su energía de activación casi independiente de la temperatura. Calculamos  $q\Psi_S^d$  como en el caso del sensor puro Ruta I (ec. 6.2) la que en el rango de temperaturas de estudio resulta  $\sim 0.462\text{eV}$ .



**Fig. 7.18** Variación de la resistencia de base con la temperatura de sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con In. a) In 0.5%. b) In 1%. En ambos casos, se grafican las curvas de ajuste por cuadrados mínimo (línea punteada).

Para el caso de In 1% el  $\ln R_{aire}$  en función de  $1/T$  el ajuste a una recta es peor (Fig. 7.18b), por lo cual la  $q\Psi_S^d$  depende de la temperatura. Podemos expresar el grado de la dependencia en función de la energía de activación mediante la ec. (6.4). Calculamos, a partir de  $\ln R = f(T)$  la  $\partial \ln R / \partial T$  a las tres temperaturas y luego la energía de activación a cada temperatura. Los valores hallados se resumen en la Tabla 7.4.

**Tabla 7.4** | Valores de energía de activación calculados para el sensor dopado con In 1% en presencia de aire.

Sensor dopado In 1%	$T_{operación}$ (°C)		
	235	265	300
$q\Psi_S^d$ (eV)	0.196	0.418	0.697

Un aspecto destacable de los sensores dopados con In es su alta resistencia de base. Este incremento de la resistencia en aire del material dopado condice con lo explicado en el Apartado 2.1 [22-27]. Cuando en un semiconductor tipo  $n$ , como es el SnO<sub>2</sub>, se introduce en la red impurezas aceptoras tales como In<sup>+3</sup>, se generan huecos que producen cambios en la conductividad [28]. En el caso de SnO<sub>2</sub> dopado con In hasta el 1%, la concentración de huecos no alcanza a compensar el número de portadores negativos (e<sup>-</sup>). El material se comporta como un *semiconductor parcialmente compensado* en el que coexisten donores y aceptores.

Para esta nueva condición, la densidad de electrones en el “bulk” está dada por

$$n_b = N_D - N_A \quad (7.2)$$

siendo  $N_D$  la densidad de portadores donores y  $N_A$  la densidad de portadores aceptores. La densidad de electrones en la superficie  $n_s$  ya no estará representada por la (ec. 2.7), sino por

$$n_s = (N_D - N_A) \cdot \exp\left(\frac{-q \cdot \Psi_S^d}{k \cdot T}\right) \quad (7.3)$$

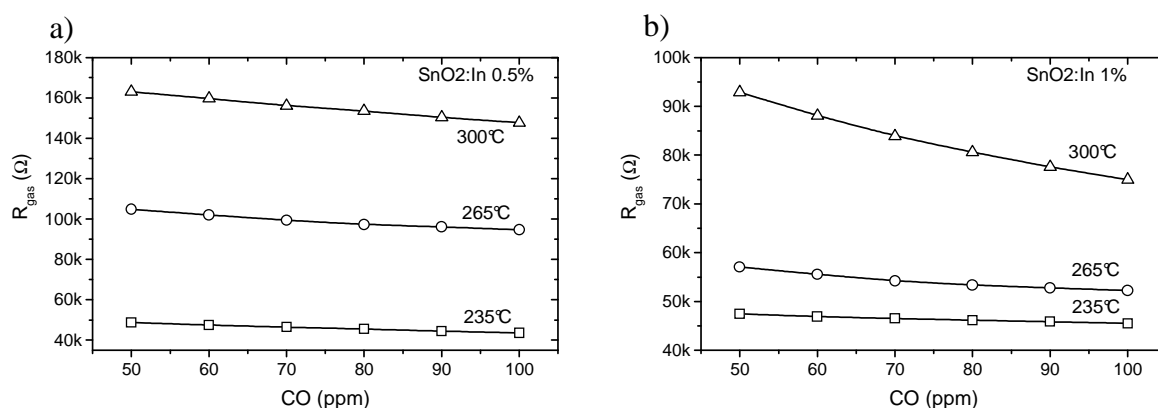
donde  $N_A$  está dada por la concentración de In<sup>+3</sup> y  $N_D$  por las vacancias de oxígeno (V<sub>O</sub><sup>++</sup>). A medida que aumenta la densidad de portadores aceptores ( $N_A$ ) disminuye la densidad de electrones en el sólido ( $n_b$ ) y, por lo tanto, la de la superficie ( $n_s$ ), con lo cual el material será

menos conductor y su resistencia en aire ( $R_{\text{aire}}$ ) aumentará, consistente con el resultado de la Fig. 7.17. En el caso en que  $N_A > N_D$  el material pasaría a ser del tipo  $p$ . Este tipo de comportamiento ha sido estudiado para el SnO<sub>2</sub> dopado con Al<sup>3+</sup> [29]. En este caso, medidas de efecto Hall han confirmado que para concentraciones del metal trivalente de hasta 7,5%, el material mantiene una conducción tipo  $n$ , mientras que a concentraciones mayores al 8% la conducción pasa a ser tipo  $p$ .

### 7.2.2 Respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con In en presencia del gas reductor

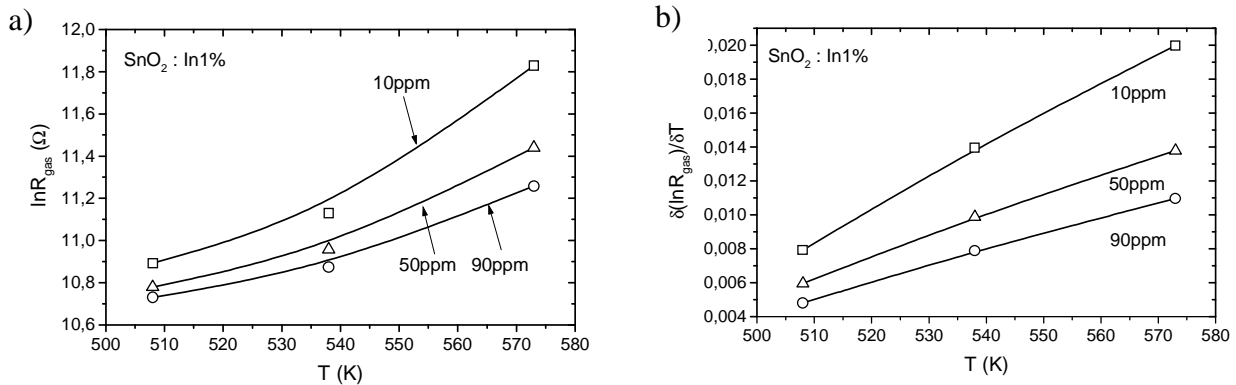
El sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con In 0.5% expuesto a CO presentó inestabilidad a bajas temperaturas de operación y, en especial a bajas concentraciones de CO, como se indica en los gráficos de la Fig. 7.16. Frente a este comportamiento, para evitar altas incertidumbres en el cálculo de las sensibilidades se optó por realizar el estudio comparativo entre mínima y máxima concentración de In, en el rango de 50ppm a 100ppm de CO; mientras que en el caso de análisis de sensor dopado In 1% vs sensor puro se lo hizo en todo el rango de CO, esto es de 10ppm a 100ppm.

La Fig. 7.19 muestra las variaciones de resistencia de los sensores de SnO<sub>2</sub> dopado en presencia de CO a diferentes temperaturas. Es evidente la reducción de la variación a menor temperatura, en ambos sensores. El sensor de SnO<sub>2</sub> con In 1% presenta, a 300°C, una variación mayor que su par de SnO<sub>2</sub> dopado con In 0.5%. Esto indicaría una mayor altura de la barrera  $q\psi_s^d$  debida a la concentración de  $O_{\text{ads}}$  que reaccionan con el CO (reacción 6.8) dejando sitios superficiales y entregando electrones a la banda de conducción.



**Fig. 7.19** | Valor de resistencia de sensores dopado con In en atmósfera de CO (50-100ppm) a tres temperaturas. a) In 0.5%. b) In 1%.

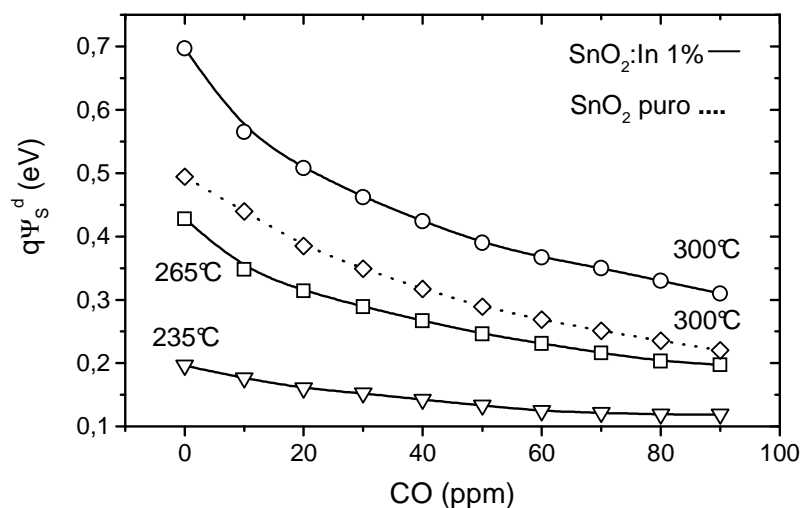
Se calcula, a cada concentración de CO, la energía de activación. Debido a la pobre e inestable respuesta del sensor con menor concentración de In, sólo se efectúa el cálculo de la energía de activación (ec. 6.4) para el sensor dopado con In 1%. En la Fig. 7.20 se presenta, como ejemplo, la variación del  $\ln R_{gas} = f(T)$  y su derivada en función de  $T$  a tres concentraciones.



**Fig. 7.20** a) Variación de  $\ln R_{gas}$  vs  $T$  para el sensor dopado con In 1% a tres concentraciones de CO. b)  $\delta \ln R_{gas} / \delta T$  vs  $T$  a tres concentraciones.

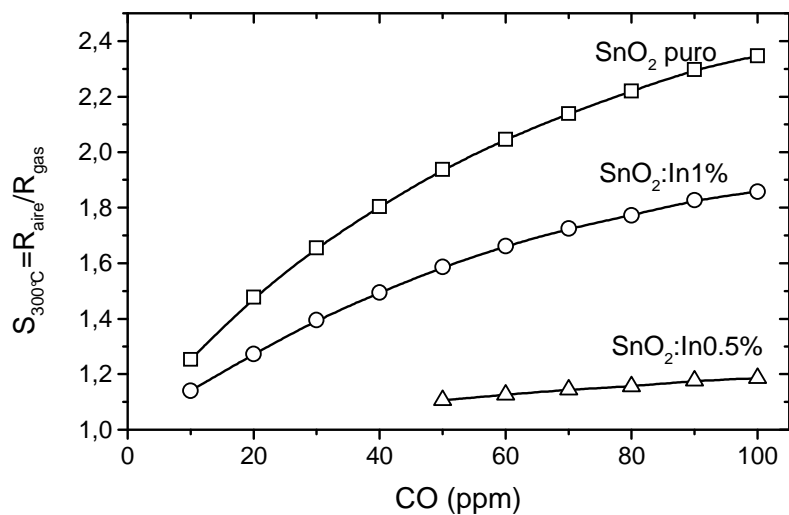
Con los valores hallados se grafican las energías de activación a las tres temperaturas en función de la concentración (Fig. 7.21). Se confirma que al aumentar la temperatura aumenta  $q\psi_s^d$  y disminuye al aumentar CO. Con líneas de punto se graficó la barrera superficial del sensor puro operado a 300°C, con la finalidad de comparar los valores calculados. Se observa que el sensor de SnO<sub>2</sub> puro presenta una menor energía que la del sensor de SnO<sub>2</sub> dopado.

Este resultado puede deberse a que los sitios de In<sup>+3</sup> en la superficie se comportan como estados superficiales aceptores. En este caso, habrá un aporte del In<sup>+3</sup> a la altura de la barrera en los bordes de grano [24]. En estas condiciones, los valores de  $q\psi_s$  mostrados en la Figura 7.21 presentarán contribuciones debidas a los dos tipos de aceptores: sitios In<sup>+3</sup> y sitios de O<sub>ads</sub><sup>-</sup>. El aumento en  $q\psi_s$  por lo tanto, puede atribuirse a la presencia de sitios aceptores debido al dopado con In<sup>+3</sup> antes que a un aumento de [O<sub>ads</sub><sup>-</sup>].



**Fig. 7.21** | Energía de activación del sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con In 1% a tres temperaturas. Se compara con la del sensor de SnO<sub>2</sub> puro operando a 300°C..

La Fig. 7.22 muestra las curvas de calibración de los sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con In y del puro (Ruta I) a 300°C. A través de estos gráficos, se puede ver que el dopado del SnO<sub>2</sub> con baja concentración de impurezas aceptoras no mejora la sensibilidad del sensor.



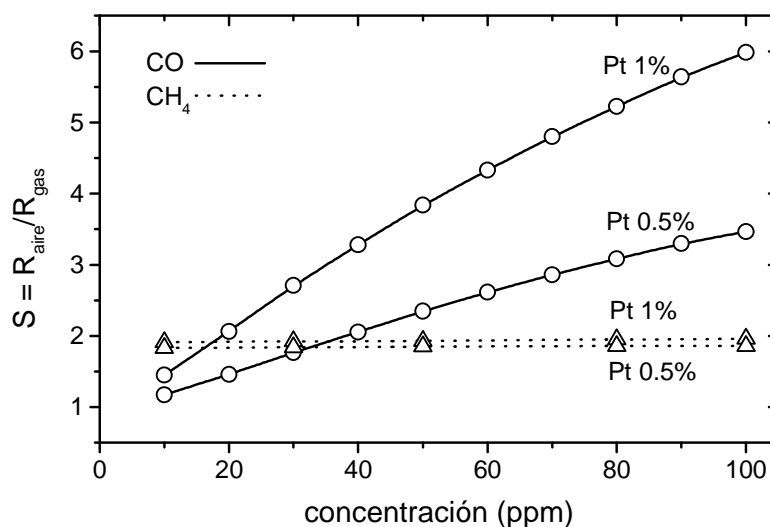
**Fig. 7.22** | Curvas de calibración de sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con In (0.5% y 1%) y de SnO<sub>2</sub> puro expuestos a concentraciones de CO, bajo las mismas condiciones de operación.  $T=300^\circ\text{C}$ .

De acuerdo a lo expuesto en el párrafo anterior, esta disminución en la respuesta puede deberse a que el In, al introducir estados aceptores superficiales, compite con la adsorción de especies oxígeno disminuyendo de tal manera  $[O_{ads}]$  y, por lo tanto, la sensibilidad del sensor.

### 7.3 Sensibilidad a gas interferente

Como en el caso de los sensores de SnO<sub>2</sub> puro analizados en el Capítulo 6, se evaluaron los sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt e In en presencia de CH<sub>4</sub> en aire entre 10 y 500ppm, operados a 300°C. Se eligió esa temperatura, al igual que en el caso anterior, por presentar mejor respuesta a bajas concentraciones de CO (Fig. 7.1d).

La Fig. 7.22 muestra las respuestas de los sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con 0.5% y 1% en peso de Pt, expuesto a CO en aire (de 10 a 100ppm) y CH<sub>4</sub> en aire (10ppm, 30ppm, 50ppm, 80ppm y 100ppm).



**Fig 6.16** Respuesta de los sensores de SnO<sub>2</sub> dopado con Pt (0.5% y 1%) a concentraciones de CO/aire (10-100ppm) y CH<sub>4</sub>/aire (10, 30, 50, 80 y 100ppm), operado a 300°C.

Ambos sensores presentan una sensibilidad al CH<sub>4</sub> aproximadamente constante en el rango de concentraciones menores a 100ppm, siendo de ~1.5 el dopado con Pt 0.5% y ~2 para el de Pt 1%. A 500ppm de CH<sub>4</sub>, los sensores presentaron un valor de sensibilidad de ~2 para el de



menor concentración de Pt y ~2.1, levemente superior, para el sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con 1% de Pt.

El sensor de SnO<sub>2</sub> dopado con In 1% mostró un comportamiento similar. En todo el rango de CH<sub>4</sub> medido (10-500ppm) se obtuvo un valor de sensibilidad constante de 1.28.

La Tabla 7.5 resume los valores de sensibilidad al monóxido de carbono y metano (valores interpolados de las curvas de ajuste por cuadrados mínimos, Fig. 7.10) en las concentraciones mencionadas en la norma americana UL 2034. De la relación de concentraciones CH<sub>4</sub>/CO, (<1), se observa que los sensores de SnO<sub>2</sub> puro y dopado con Pt pueden discriminar CO de una mezcla de monóxido-metano para las concentraciones requeridas por la norma UL 2034, salvo para la concentración de 15ppm de CO ([CH<sub>4</sub>]/[CO]>1).

**Tabla 7.5** | Sensibilidad  $S$  al CO y CH<sub>4</sub> de los sensores de SnO<sub>2</sub> puro y dopado con Pt e In a las concentraciones requeridas.

ppm	SnO <sub>2</sub> puro			SnO <sub>2</sub> dopado Pt 0.5%			SnO <sub>2</sub> dopado Pt 1%			SnO <sub>2</sub> dopado In 1%		
	$S_{CO}$	$S_{CH_4}$	$S_{CH_4}/S_{CO}$	$S_{CO}$	$S_{CH_4}$	$S_{CH_4}/S_{CO}$	$S_{CO}$	$S_{CH_4}$	$S_{CH_4}/S_{CO}$	$S_{CO}$	$S_{CH_4}$	$S_{CH_4}/S_{CO}$
15	1.37	1.42	<b>1.04</b>	1.27	1.48	<b>1.16</b>	1.70	1.96	<b>1.15</b>	1.21	1.28	<b>1.06</b>
35	1.73	1.42	<b>0.82</b>	1.97	1.48	<b>0.75</b>	2.92	1.96	<b>0.67</b>	1.45	1.28	<b>0.88</b>
60	2.01	1.42	<b>0.71</b>	2.61	1.48	<b>0.57</b>	4.12	1.97	<b>0.48</b>	1.66	1.28	<b>0.77</b>
100	2.32	1.42	<b>0.61</b>	3.40	1.48	<b>0.43</b>	5.72	1.97	<b>0.34</b>	1.86	1.28	<b>0.69</b>
500	---	1.53	---	---	1.97	---	---	2.13	---	---	1.31	---

De los resultados de la sensibilidad al CH<sub>4</sub> obtenidos en el rango de 10-500ppm y a 300°C de operación, se infiere la necesidad de modificar ciertos parámetros que influyen en la selectividad de la respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> al CO. Utilizar una modulación de temperatura [30], utilizar un filtro selectivo [31-32], son algunas de las posibles mejoras de la respuesta del sensor de SnO<sub>2</sub> al CO respecto al gas interferente CH<sub>4</sub>.

#### 7.4 Referencias

- [1] L. B. Fraigi, D. G. Lamas and N. E. Walsøe de Reca, "Sensor de SnO<sub>2</sub> nanoestructurado de película gruesa para monitoreo de gases", CYTED, 57-72, 1999.
- [2] L. B. Fraigi, O. Milano, N. E. Walsøe de Reca, "Sensor de gas fabricado con tecnología microelectrónica híbrida de película gruesa", VII Workshop IBERCHIP, Uruguay, Marzo 2001.

- [3] G. Neri, A. Bonavita, G. Micali, N. Donato, F.A. Deorsola, P. Mossino, I. Amato and B. De Benedetti, "Ethanol sensors based on Pt-doped tin oxide nanopowders synthesised by gel-combustion", *Sensors and Actuators B*, (2006) en prensa.
- [4] S. H. Hahn, N. Bârsan, U. Weimar, "Investigation of CO/CH<sub>4</sub> mixture with differently doped SnO<sub>2</sub> sensors", *Sensors and Actuators B*, 78 (2001), 64-68.
- [5] P. Ivanov, E. Llobet, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek and X. Correig, "Development of high sensitivity ethanol gas sensors based on Pt-doped SnO<sub>2</sub> surfaces", *Sensors and Actuators B*, 99 (2004), 201-206.
- [6] S. Tabata, K. Higaki, H. Ohnishi, T. Suzuki, K. Kuniyama and M. Kobayashi, "A micromachined gas sensor based on a catalytic thick film/SnO<sub>2</sub> thin film bilayer and a thin film heater: Part 2: CO sensing", *Sensors and Actuators B*, 109 (2005), 190-193.
- [7] D. S. Vlachos, C. A. Papadopoulos and J. N. Avaritsiotis, "On the electronic interaction between additives and semiconducting oxide gas sensors", *Appl. Phys. Letters*, 69 (1996) 650-652.
- [8] A. Ratna Phani, S. Manorama, V. J. Rao, "Effects of additives on the response of sensors utilizing semiconducting oxide on carbon monoxide sensitivity", *Appl. Phys. Letters*, 66 (1995) 3489-3491.
- [9] N. Yamazoe, "New approaches for improving semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 5 (1991), 7-19.
- [10] T. Sahn, L. Mädler, A. Gurlo, N. Barsan, S. E. Pratsinis and U. Weimar, "Flame spray synthesis of tin dioxide nanoparticles for gas sensing", *Sensors and Actuators B*, 98 (2004), 148-153.
- [11] A. Ahmad, J. Walsh and T. A. Wheat, "Effect of processing on the properties of tin oxide-based thick-film gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 93 (2003), 538-545.
- [12] R. K. Srivastava, P. Lal, R. Dwivedi and S. K. Srivastava, "Sensing mechanism in tin oxide-based thick-film gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 21 (1994),
- [13] W. Göpel and K. D. Schierbaum, "SnO<sub>2</sub> sensors: Current status and future prospects", *Sensors and Actuators B*, 26 (1995) 1-12.
- [14] S. Matsushima, T. Mackawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, "New methods for supporting palladium on a tin oxide gas sensor", *Sensors and Actuators B*, 9 (1992), 71-78.
- [15] J. Kappler, N. Barsan, U. Weimar, A. Dieguez, J.L. Alay, A. Romano-Rodriguez, J.R. Morante, W. Göpel, "Correlation between XPS, Raman and TEM measurements and the gas sensitivity of Pt and Pd doped SnO<sub>2</sub> based gas sensors", *Fresenius J. Anal. Chem.*, (1998) 110-114.

- [16] C. Bittencourt, E. Llobet, P. Ivanov, X. Correig, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek, K. Malysz, J. J. Pireaux and J. Calderer, "Influence of the doping method on the sensitivity of Pt-doped screen-printed SnO<sub>2</sub> sensors", *Sensors and Actuators B*, 97 (2004), 67-73.
- [17] A. Cabot, A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, N. Bârsan, "Influence of the catalytic introduction procedure on the nano-SnO<sub>2</sub> gas sensor performances. Where and how stay the catalytic atoms", *Sensors and Actuators B*, 79 (2001), 98-106.
- [18] S. Saukko, V. Lantto, "Influence of electrode material on properties of SnO<sub>2</sub>-based gas sensor", *Thin Solid Films* 436 (2003) 137-140.
- [19] H. Gourari, M. Lumbreras, R. Van Landschoot and J. Schoonman, "Electrode nature effects on stannic oxide type layers prepared by electrostatic spray deposition", *Sensors and Actuators B*, 58 (1999), 365-369.
- [20] V. N. Mishra and R. P. Agarwal, "Effect of electrode material on sensor response", *Sensors and Actuators B*, 22 (1994), 121-125.
- [21] P. Dutronc, B. Carbonne, F. Menil and C. Lucat, "Influence of the nature of the screen-printed electrode metal on the transport and detection properties of thick-film semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B*, 6 (1992), 279-284.
- [22] Z. Ji, Z. He, Y. Song, K. Liu, Z. Ye, "Fabrication and characterization of indium doped p-type SnO<sub>2</sub> thin films", *J. Crystal Growth* 259 (2003) 282-285.
- [23] A. Salehi and M. Gholizade, "Gas-sensing properties of indium-doped SnO<sub>2</sub> thin films with variations in indium concentration", *Sensors and Actuators B*, 89 (2003), 173-179.
- [24] K. Jain, R.P. Pant, S. T. Lakshmikummar, "Effect of Ni doping on thick film SnO<sub>2</sub> gas sensor", *Sensors and Actuators B*, 113 (2006), 823-829.
- [25] K. Soo Yoo, Sang H. Park and J. Hyun Kang, "Nano-grained thin-film indium tin oxide gas sensors for H<sub>2</sub> detection", *Sensors and Actuators B*, 108 (2005), 159-164.
- [26] S. Shukla, S. Seal, L. Ludwig and C. Parish, "Nanocrystalline indium oxide-doped tin oxide thin film as low temperature hydrogen sensor", *Sensors and Actuators B*, 97 (2004), 256-265.
- [27] N. G. Patel, P. D. Patel and V. S. Vaishnav, "Indium tin oxide (ITO) thin film gas sensor for detection of methanol at room temperature", *Sensors and Actuators B*, 96 (2003), 180-189.
- [28] K. Galatsis, L. Cukrov, W. Wlodarski, P. McCormick, K. Kalantar-zadeh, E. Comini and G. Sberveglieri, "*p* and *n*-type Fe-doped SnO<sub>2</sub> gas sensors fabricated by the mechanochemical processing technique", *Sensors and Actuators B*, 93 (2003) 562-565.

- [29] M. Mohagheghi, M. Saremi, "The influence of Al doping on the electrical, optical and structural properties of SnO<sub>2</sub> transparent conducting films deposited by spray pyrolysis technique", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) 1248-1253.
- [30] S. Chakraborty, A. Sen, H. S. Maiti, "Selective detection of methane and butane by temperature modulation in iron doped tin oxide sensors", *Sensors and Actuators B*, (Dic. 2005), en prensa.
- [31] G. Tournier, C. Pijolat, "Selective filter for SnO<sub>2</sub>-based gas sensor: application to hydrogen trace detection", *Sensors and Actuators B*, 106 (2005) 553-562.
- [32] G. G. Mandayo, E. Castaño, F. J. Gracia, A. Cirera, A. Cornet, J. R. Morante, "Built-in active filter for an improved response to carbon monoxide combining thin and thick-film Technologies", *Sensors and Actuators B*, 87 (2002) 88-94.

***Influencia de la humedad relativa  
Resultados y discusión***

***Mecanismo de sensado en presencia de vapor de agua***

***Respuesta de los sensores en presencia de aire humidificado***

***Respuesta de los sensores en presencia de CO humidificado***

***Sensores de SnO<sub>2</sub> puro***

***Sensores de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt (0.5% y 1%)***

***Análisis de los resultados***

***Referencias***

## 8

---

***Influencia de la humedad relativa******Resultados y discusión***

Debido a las aplicaciones de los sensores de gases en ambientes de humedad y temperatura extremas, es que se requiere caracterizar su comportamiento con la humedad. Es por ello que se expone la performance de los sensores fabricados mediante “screen printing” ante diferentes concentraciones de monóxido de carbono humidificado a 35% y 65% de humedad relativa (HR) y se la compara con la de sus pares expuestos a 0% HR.

Se describen, en primer lugar, los posibles mecanismos de sensado en presencia de vapor de agua para luego analizar los resultados obtenidos en la respuesta de los sensores de SnO<sub>2</sub> puro (Ruta I y Ruta II) y con SnO<sub>2</sub> modificado. En este último caso, sólo se estudiaron los modificados con Pt (0.5% y 1%) puesto que, los dopados con In como se vio en el Capítulo 7, presentaron una baja sensibilidad al CO.

***8.1 Mecanismos de sensado en presencia de vapor de agua***

Existe una amplia base experimental [1-9] que demuestra que la presencia de vapor de agua incrementa la conductividad superficial del SnO<sub>2</sub>. Sin embargo, las razones de este aumento no están del todo claras.

Las moléculas de agua pueden adsorberse sobre el SnO<sub>2</sub> por fisisorción o por puentes de hidrógeno. Sin embargo, se ha demostrado experimentalmente que, para temperaturas superiores a 200° C, no existe sobre la superficie agua en forma molecular. Estudios de IR indican que a estas temperaturas existen grupos hidroxilos unidos a átomos de estaño. Esto se debe a una reacción ácido / base por la cual el OH<sup>-</sup> actúa como base Lewis compartiendo su

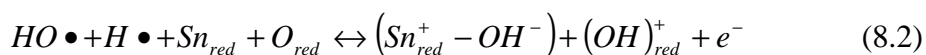
par electrónico con un sitio de Sn, que actúa como ácido Lewis conjugado. El átomo de hidrógeno, por su parte, actúa como ácido Lewis uniéndose a un átomo de oxígeno de la red que actúa como su base conjugada.

Hay dos mecanismos básicos posibles, sugeridos por Heiland y Kohl [10], que explican este comportamiento. Ambos se basan en la disociación homolítica del agua



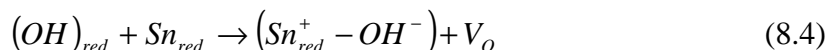
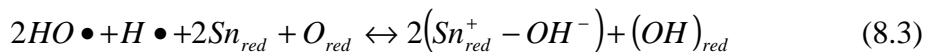
con posterior reacción de los radicales con la red.

En el *primer mecanismo* el HO• reacciona con un átomo de Sn y el H• con uno de O



En este mecanismo el OH<sup>-</sup> formado a expensas de un O de la red se ioniza, cediendo un electrón a la banda de conducción, aumentando así la conductividad (*Mecanismo I*).

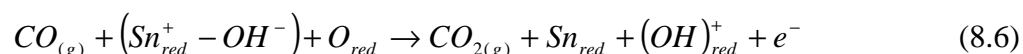
El *segundo mecanismo* tiene en cuenta la posibilidad de una reacción entre el átomo de hidrógeno y un O de la red con la posterior unión del OH<sup>-</sup> formado con un átomo de Sn



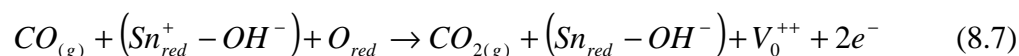
El resultado final es la producción de una vacancia de oxígeno que al ionizarse aporta dos e<sup>-</sup>. Suponiendo que las vacancias de oxígeno son lugares preferenciales para la adsorción de O, este mecanismo en particular implicaría un aumento en la concentración de sitios para la formación de O<sub>ads</sub>, es decir  $V^{++} \sim \Delta[S_T]$ . Si parte de los sitios extra formados se ocuparan efectivamente con el aceptor O<sub>ads</sub>, por la reacción (6.6) la concentración superficial de e<sup>-</sup> disminuiría, contrarrestando, en parte, el aumento de conductividad debido al agua (*Mecanismo II*).

Un *tercer mecanismo*, llamado “indirecto”, ha sido propuesto por Morrison [11]. Este mecanismo se basa en que existen especies de agua adsorbida que compiten con otros adsorbidos aceptores de electrones. Se ha sugerido que la especie  $O_{ads}$  puede ser desplazada por la adsorción de las especies de agua. Los dopantes superficiales tienen influencia en el fenómeno. Egashira et al. [12] demostraron que el  $O_{ads}$  se redistribuye en presencia de agua adsorbida. Esta redistribución es distinta en presencia de dopantes como Ag y Pd. Resulta claro que el mecanismo indirecto se contrapone al aumento de  $O_{ads}$  que resulta del segundo mecanismo.

La acción del gas reductor en presencia de vapor de agua, propuesta por Bârsan et al. [13-14], para el *Mecanismo I* (ec. 8.2) está representada por las siguientes ecuaciones



mientras para el caso del *Mecanismo II* (ec. 8.3), se supone



Los autores proponen que la reacción que efectivamente tiene lugar es la representada por la ec. (8.6). La misma ocurriría en paralelo con la reacción del CO con el oxígeno ionosorbido (ec. 6.8).

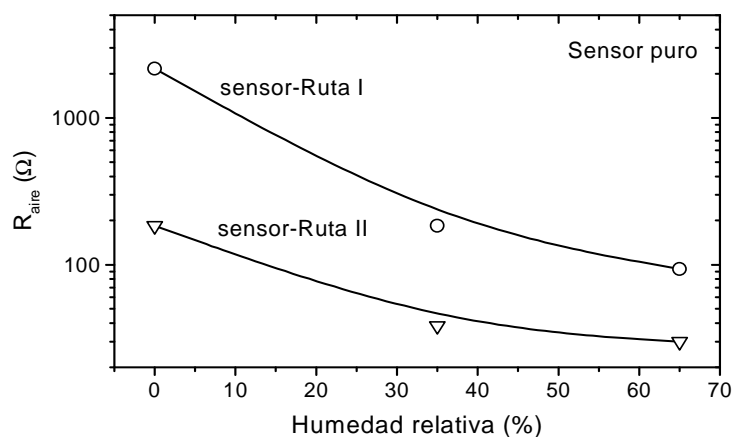
Es probable que distintos mecanismos sean operativos sobre distintos materiales. Aún sobre un mismo material, distintas condiciones operativas podrían favorecer uno u otro de los mecanismos mencionados.

## 8.2 Respuesta de los sensores en presencia de aire humidificado

La resistencia de línea de base ( $R_{aire}$ ) de los sensores de  $SnO_2$  puro y de los sensores de  $SnO_2$  dopado con Pt mostraron una variación con el aumento de la humedad relativa. La Fig. 8.1 muestra que dicha resistencia disminuye para el sensor de  $SnO_2$  puro (Ruta I y Ruta II). En este caso, se puede presuponer la formación de hidroxilos ionizados que ceden electrones a la banda de conducción, con una disminución de la barrera de potencial superficial  $\Psi_s$ . La

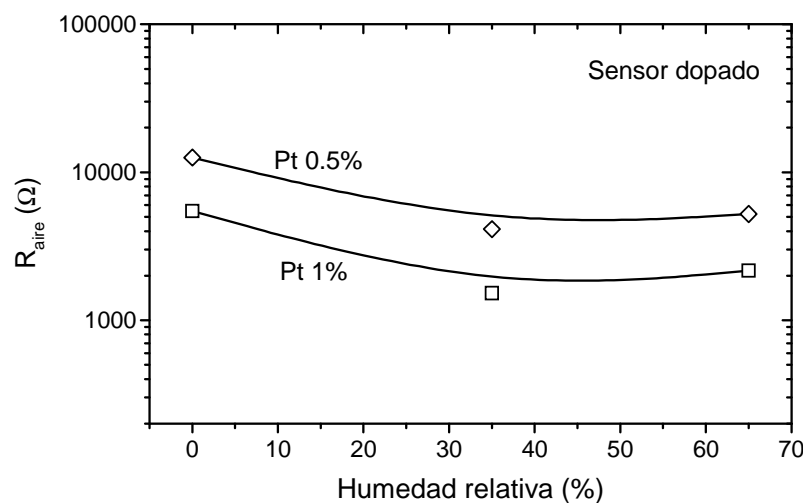


diferencia en la variación del comportamiento de los sensores se puede deber a la diferencia de concentración de estados superficiales adsorbidos como mencionamos en el Apartado 6.1.



**Fig. 8.1** Variación de la resistencia de base de sensores de  $\text{SnO}_2$  puro a tres HR (0% aire super-seco, 35% y 65%) operados a  $300^\circ\text{C}$ .

En el caso de los sensores dopados con Pt, se observó una disminución de  $R_{\text{aire}}$  hasta 35% y, con un valor casi constante, para HR mayores a 35% (Fig. 8.2). Este comportamiento puede entenderse como un aumento de densidad de electrones en la banda de conducción debido a la presencia de especies que ceden electrones. En este caso sin embargo, la variación es menor y tiende a estabilizarse con el aumento de la HR. Este comportamiento es probablemente debido al efecto catalítico que presenta el Pt hacia las diferentes especies involucradas.



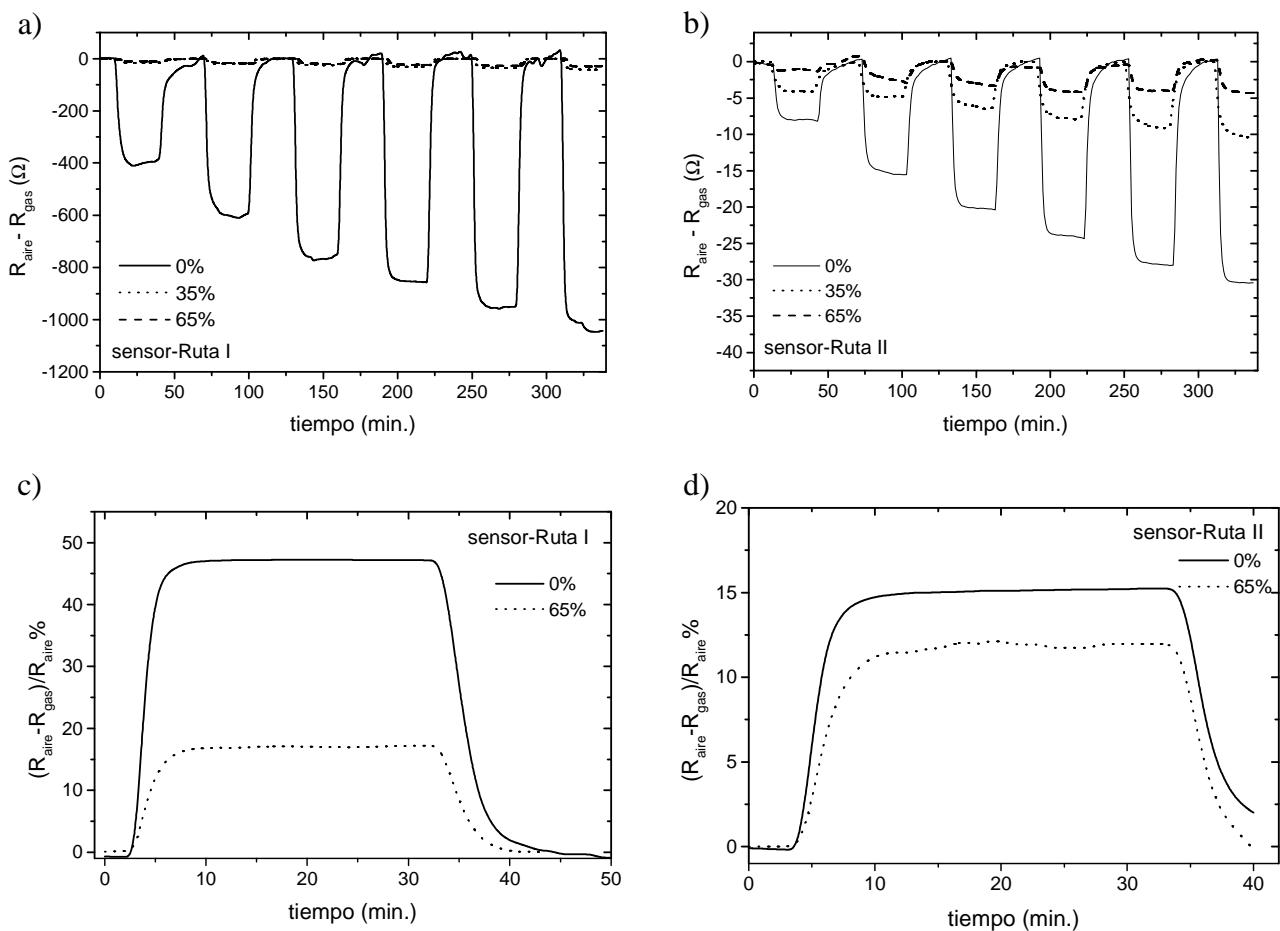
**Fig. 8.2** Variación de la resistencia de base de sensores de  $\text{SnO}_2$  dopado con Pt a tres HR (0% aire super-seco, 35% y 65%) operados a  $300^\circ\text{C}$ .

En todos los casos, la resistencia y, por lo tanto  $q\Psi_s$ , disminuyen al incrementar la humedad relativa.

### 8.3 Respuesta de los sensores en presencia de CO humidificado

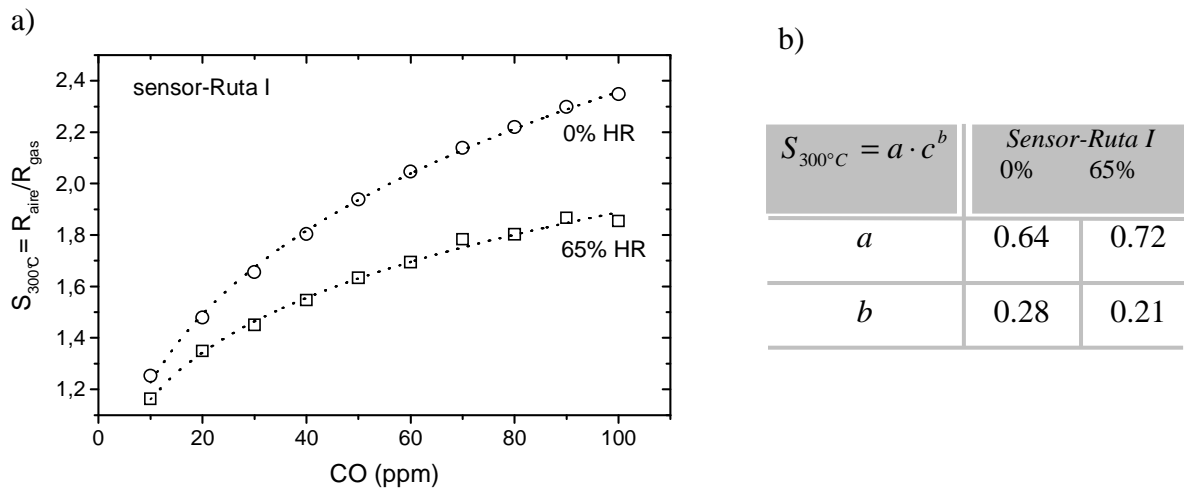
#### 8.3.1 Sensores de $\text{SnO}_2$ puro

La Fig. 8.3 presenta las respuestas temporales de los sensores de  $\text{SnO}_2$  puro (Fig. 8.3a y b) y sus respectivas sensibilidades diferenciales porcentuales a 50ppm de CO (Fig. 8.3c y d) en atmósfera de aire cuando el contenido de humedad es del 0%, 35% y 65%. Es evidente la reducción de la sensibilidad aunque a la temperatura de operación de  $300^\circ\text{C}$  los sensores siguen siendo operativos, con una pérdida en la respuesta de 30% en el sensor-Ruta I y de 3% para el sensor-Ruta II, a 65% HR en ambos casos.

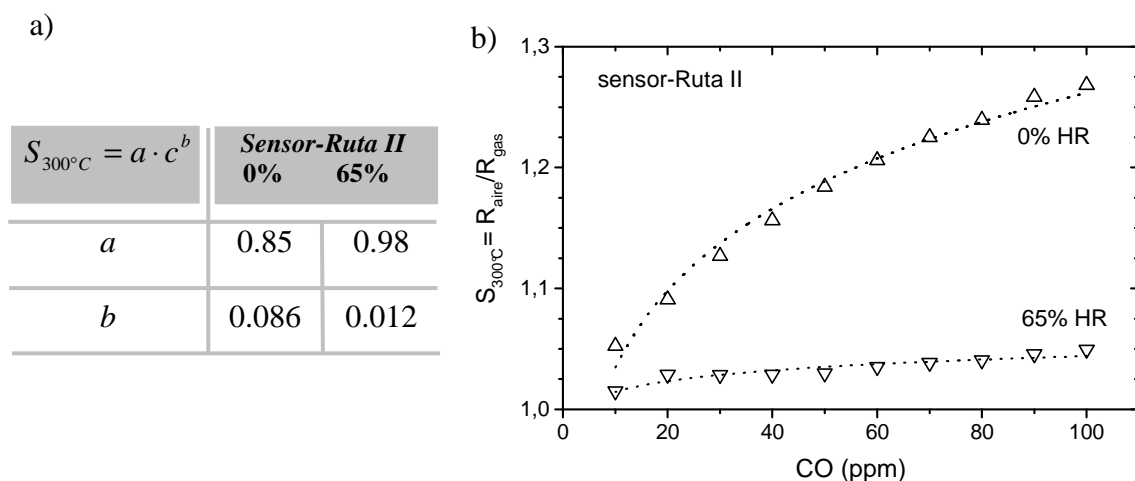


**Fig. 8.3** Respuesta temporal de sensores de  $\text{SnO}_2$  puro operados a  $300^\circ\text{C}$ , expuestos a concentraciones de CO (10-50ppm) y diferentes HR (0%, 35%, 65%). a) Sensor-Ruta I. b) Sensor-Ruta II. c) Sensibilidad diferencia relativa porcentual a 50ppm de Sensor-Ruta I. d) Sensibilidad diferencia relativa porcentual a 50ppm de Sensor-Ruta II.

La Figs. 8.4 y 8.5 representan las curvas de calibración de ambos sensores cuando operan a 300°C expuestos a 0% y 65% de HR. Tanto el sensor-Ruta I como el Ruta II exhiben, a máxima humidificación, una sensibilidad que sigue una ley de potencia similar con la que se obtuvo con el gas reductor diluido en aire sintético super seco. Las tablas que acompañan las curvas correspondientes resumen los valores de los parámetros de la expresión matemática que define la sensibilidad.

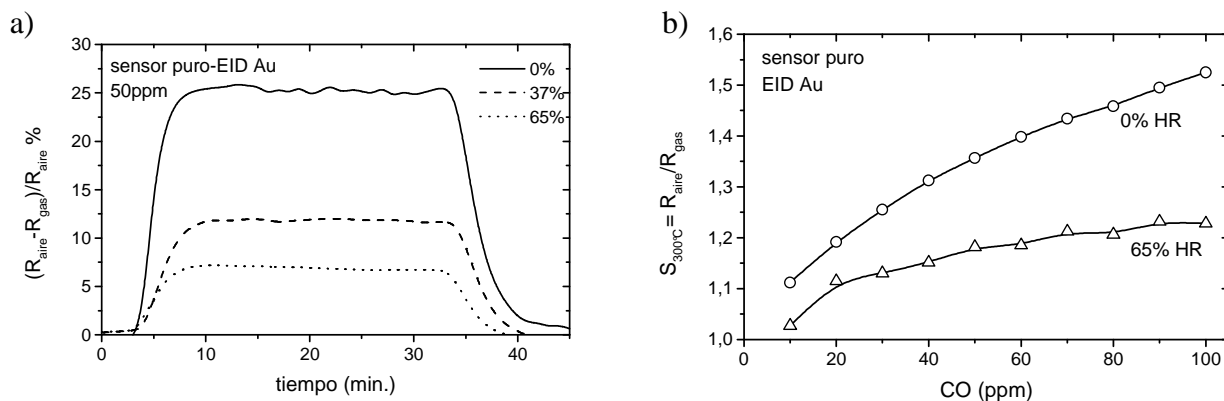


**Fig. 8.4** a) Curvas de calibración del sensor-Ruta I expuesto a concentraciones de CO a 0% y 65% de humedad relativa, operado a 300°C. Las líneas punteadas representan las curvas de ajuste por cuadrados mínimos. b) Valores de los parámetros que definen las respectivas curvas a las dos HR.



**Fig. 8.5** a) Curvas de calibración del sensor-Ruta II expuesto a concentraciones de CO a dos HR., operado a 300°C. Las líneas punteadas representan las curvas de ajuste por cuadrados mínimos. b) Valores de los parámetros que definen las curvas a 0% y 64% de HR.

Se analizó la influencia de la HR en el comportamiento de sensores de SnO<sub>2</sub> puro con electrodos de Au. Al igual que en el caso del sensor-Ruta I, se observó la disminución de la sensibilidad con el aumento del contenido de vapor de agua en la dilución aire-gas reductor (Fig. 8.6).



**Fig. 8.6** a) Respuesta temporal de un sensor de SnO<sub>2</sub> puro con electrodos de Au, expuesto a 50ppm de CO humidificado y operado a 300°C. b) Sensibilidad relativa del mismo sensor expuesto a CO (10-100ppm) bajo las mismas condiciones de operación.

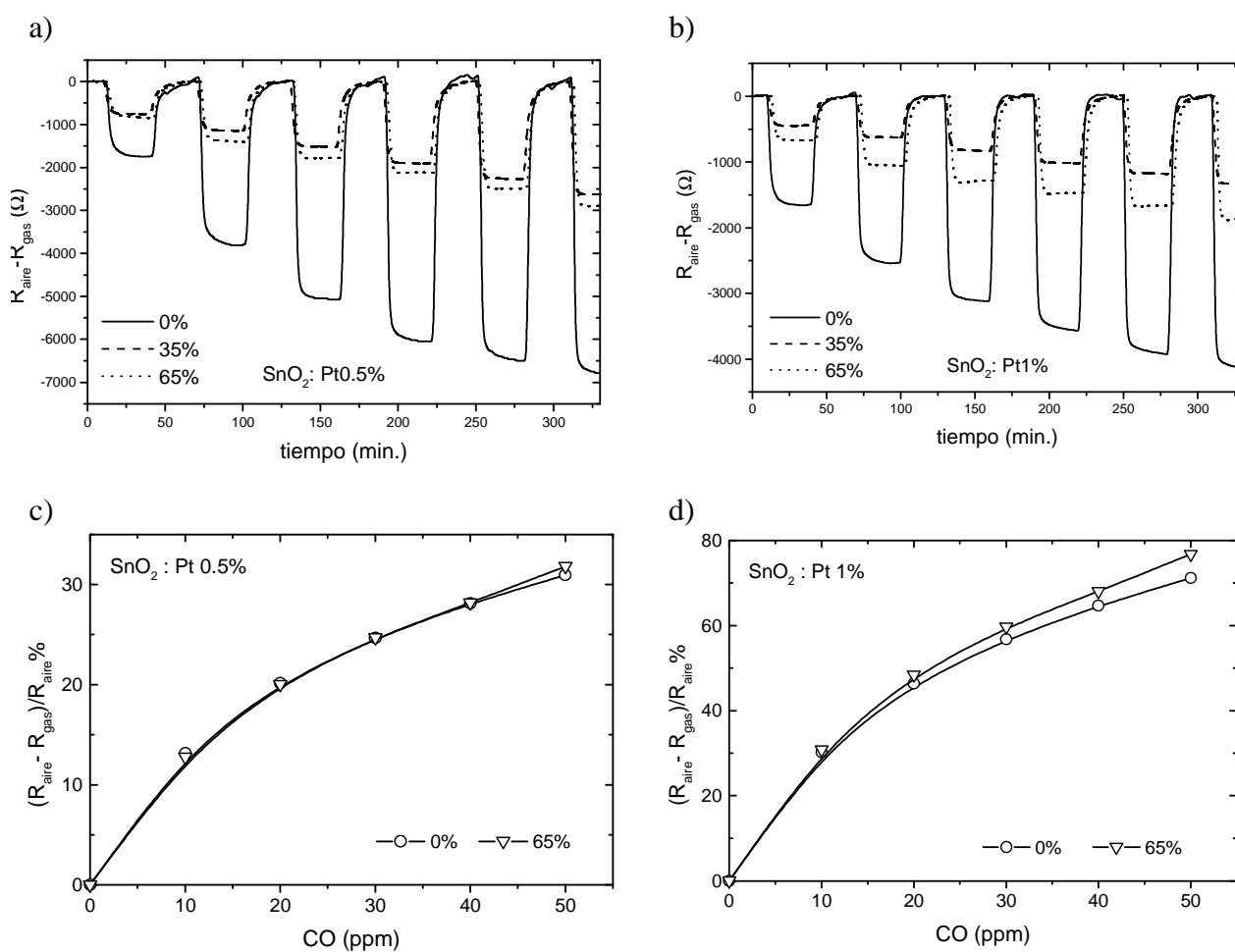
### 8.3.2 Sensores de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt (0.5% y 1%)

La Fig. 8.7 resume las respuestas temporales y las sensibilidades diferenciales relativas porcentuales (S%) de los sensores modificados con Pt expuestos a diferentes concentraciones de vapor de agua y de CO (10-50ppm). Se observa que, contrariamente a los de SnO<sub>2</sub> puro, no sólo la S% no decrece con el aumento de la humedad relativa, sino que se aprecia un pequeño incremento de la señal de los sensores.

El sensor de SnO<sub>2</sub> con Pt 0.5% muestra a mayor HR (65%) un incremento de la sensibilidad diferencial a partir de 40ppm; mientras que el de SnO<sub>2</sub> con Pt 1% supera a partir de 10ppm la respuesta a 0% de HR (Fig. 8.7c y d).

Frente a estos resultados no esperados, se analiza la respuesta del sensor en el rango de 10 a 100ppm a máxima humedad (65%). En la Fig. 8.8 se grafican las curvas de calibración de los sensores de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt 1%, expuestos a CO humidificado y super-seco para su comparación.

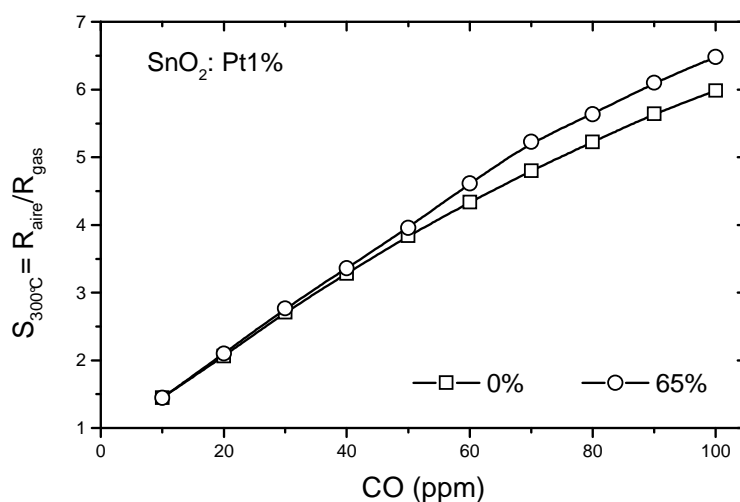
Estas interesantes y promisorias respuestas pueden ser explicadas por una competición entre el efecto catalizador del aditivo, mencionado en el Apartado 7.1 y la inyección de  $e^-$  a la banda de conducción debida a las especies hidroxiladas. Es decir, por una parte, la reacción de los radicales  $HO\cdot$  y  $H\cdot$  con los átomos de Sn y O de la red ceden electrones al semiconductor (reacción 8.2). Por otra parte, el Pt acelera la velocidad de adsorción de CO en la superficie (reacción 6.7) y de reacción con el  $O_{ads}$  (reacción 6.8). A la temperatura de operación ( $300^\circ\text{C}$ ) es claro que el efecto catalizador es dominante.



**Fig. 8.7**

*Respuesta de sensores de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt (0.5% y 1%) expuestos a 10-50ppm de CO humidificado (0%, 35% y 65% de HR). a) Sensor de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt 0.5%. b) Sensor de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt 1%. c) Sensibilidad diferencial relativa porcentual de sensor dopado con Pt 0.5%. d) Sensibilidad diferencial relativa porcentual de sensor de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt 1%.*

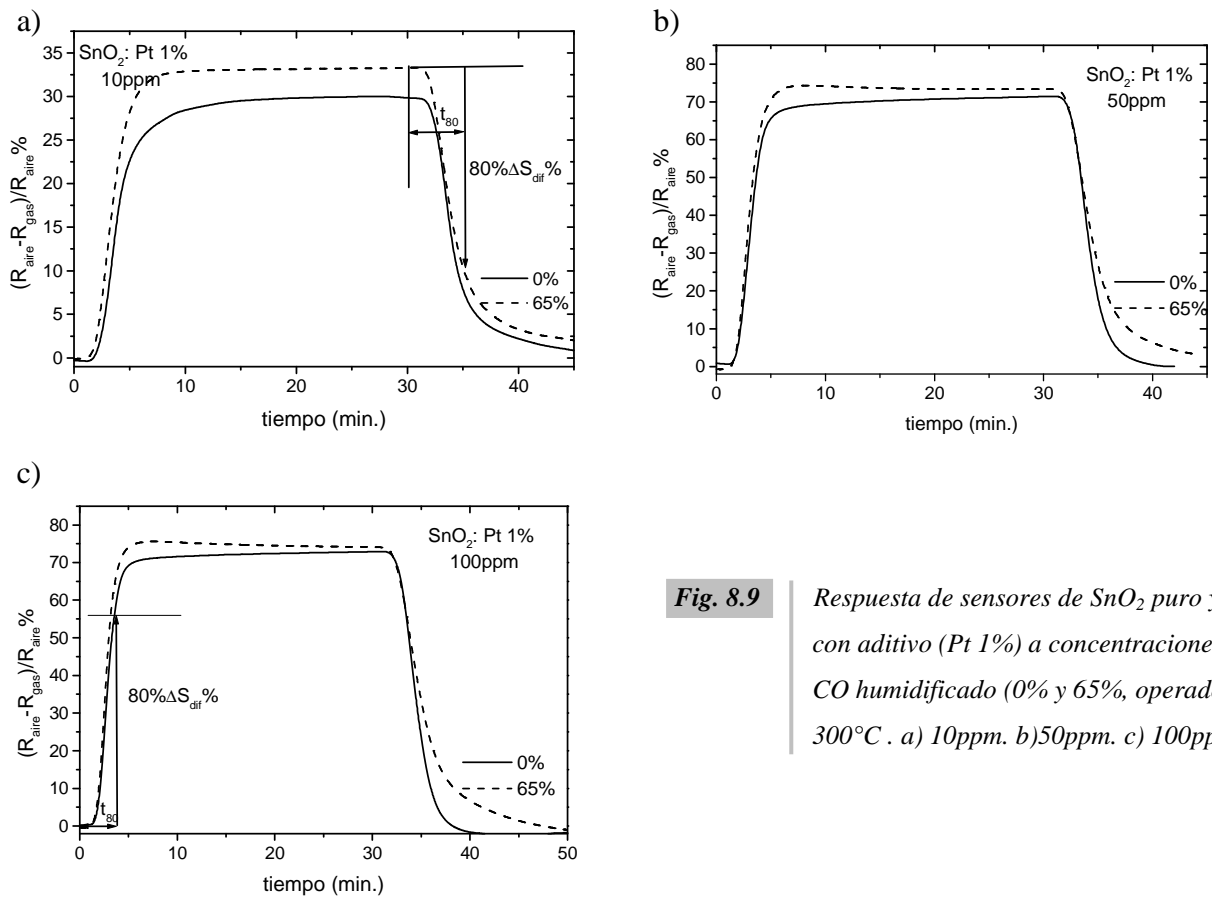
Para analizar la influencia de la presencia de vapor de agua en la velocidad de respuesta de los sensores de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt 1%, se compararon sus sensibilidades relativas porcentuales a 10ppm, 50ppm y 100ppm de CO seco y humidificado a 65% HR. La Fig. 8.9 muestra la respuesta de dichos sensores.



**Fig. 8.8** Curvas de calibración de sensores de SnO<sub>2</sub> con aditivo de Pt 1% a concentraciones de CO humidificado (0% y 65%).

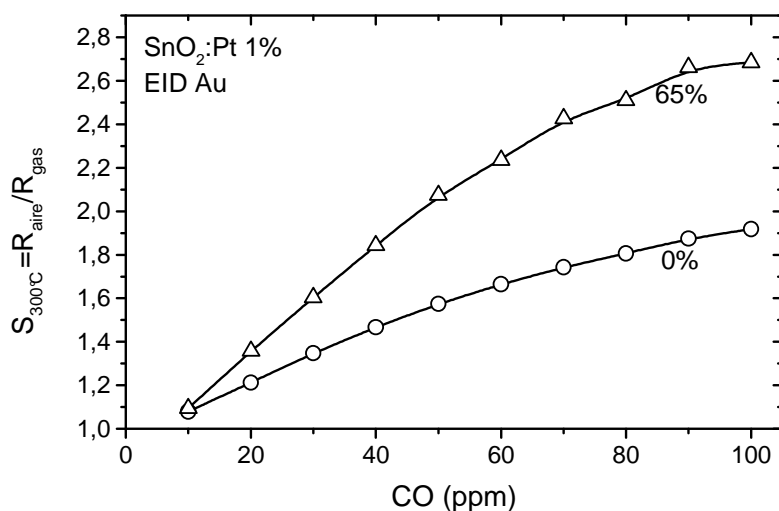
La velocidad de adsorción, medida como el tiempo necesario para completar el 80% de la variación relativa de S% (ec. 2.23), aumenta con la humedad a bajas concentraciones, pasando de ~ 4 min. en 10ppm de CO seco a menos de 3 min. en CO húmedo (Fig. 8.9a). A 50ppm y 100ppm, la diferencia de velocidad de respuesta se minimiza.

A los 2 min. el sensor llega al 86% de su valor final en 50ppm de CO seco y al 88% para la misma concentración de CO húmedo. Lo mismo ocurre a 100ppm (Fig. 8.9b y c). La desorción se ve afectada desfavorablemente con la humedad. A bajas concentraciones (10 y 50ppm) la velocidad de descarga es levemente mejor en el sensor expuesto a CO seco. A los 4 min. se supera el 80% del valor final cuando está expuesto a 10ppm de CO seco y húmedo. A 100ppm esta diferencia aumenta, pasando de ~4 min. en CO seco a ~5 min. en CO húmedo (Fig. 8.9c).



**Fig. 8.9** Respuesta de sensores de SnO<sub>2</sub> puro y con aditivo (Pt 1%) a concentraciones de CO humidificado (0% y 65%, operados a 300°C . a) 10ppm. b) 50ppm. c) 100ppm.

La respuesta de los sensores de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt y con electrodos de Au, también mostró una variación frente a la humedad. Como se analizó en el Capítulo 7, la sensibilidad de los sensores de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt y EID de Au expuestos a CO super seco disminuye notablemente respecto a su par obtenido con electrodos de Pt. Sin embargo, cuando el contenido de agua se incrementa, estos mismos sensores tienen una mayor sensibilidad. La Fig. 8.10 muestra la mejora de la sensibilidad por el efecto de la HR. Con el aumento de la humedad se incrementa la concentración de dipolos superficiales y en consecuencia, el número promotores de la reacción (grupos hidroxilo). A medida que aumenta la concentración de CO, la dependencia con la HR se hace mayor. A 10ppm se observa un aumento del 12% de la sensibilidad cuando el contenido de la humedad pasa de 0% a 65%; existe un incremento del 24% a 50ppm bajo las mismas condiciones y una mejora del 30% a 100ppm.



**Fig. 8.10** Efecto de la HR en las curvas de calibración de sensores de  $\text{SnO}_2$  con aditivo de Pt 1% y EID de Au, expuestos a CO humidificado (0% y 65%), operados a  $300^\circ\text{C}$ .

#### 8.4 Análisis de los resultados

La presencia de vapor de agua introduce cambios complejos en las propiedades superficiales y eléctricas del  $\text{SnO}_2$ . Si bien se han propuesto diversos mecanismos posibles que explican el rol del vapor de agua en la conductividad; la base experimental que permita diferenciar entre los distintos casos es escasa [14]. En particular, las medidas de resistencia no permiten, por sí solas, definir unívocamente uno u otro mecanismo. Sin embargo, un análisis detallado de las consecuencias esperables en cada uno de los esquemas de reacción propuestos permitiría, en principio, asignar los más probables en cada caso.

Se analiza, en primer lugar, el comportamiento en presencia de aire humidificado (ausencia de gas reductor): el *Mecanismo I* [13-14] predice una notable disminución de la resistencia debido a la inyección de  $e^-$  en la banda de conducción (reacción 8.2); el *Mecanismo Indirecto* [5-6] por su parte, también predice una disminución de la resistencia, ya no debida a nuevos estados donores ( $\text{Sn-OH}$  en la ec. (8.2)) sino a una disminución de la concentración de los estados aceptores  $\text{O}_{\text{ads}}^-$  resultado de la acción bloqueante de las especies hidroxiladas. Cualquiera de estos dos mecanismos puede en principio explicar la marcada disminución de  $R_{\text{aire}}$  en los sensores  $\text{SnO}_2$  puro (Fig.8.1).



El *Mecanismo II* presenta otras consecuencias [6-7]. En este caso se forman vacancias  $V_0^{++}$  que son centros activos preferenciales para la formación de estados aceptores  $O_{ads}^-$ , que equilibrarían hasta cierto punto a los estados donores hidroxílicos. Sería de esperar en este caso, una menor disminución de R. Desde este punto de vista, el comportamiento del SnO<sub>2</sub> modificado con Pt podría deberse a este tipo de mecanismo (Fig. 8.2).

La presencia de CO incidirá en forma diferente en los distintos esquemas de reacción. En este caso, no resultan importantes las resistencias absolutas sino el cociente  $S = R_{aire}/R_{gas}$ , que define la sensibilidad. S será mayor cuanto menor sea  $R_{gas}$ . El *Mecanismo I* implica la coexistencia de  $O_{ads}^-$  y Sn-OH ya que, en este caso, ambas especies no compiten por los sitios de absorción [14]. Según (8.6), en presencia de CO ambas especies reaccionan con el gas cediendo e<sup>-</sup> y contribuyendo a una mayor disminución de la resistencia. El análisis de (8.7) muestra que el *Mecanismo II* tendría consecuencias similares. Cualquiera de estos mecanismos podría explicar el aumento de sensibilidad del SnO<sub>2</sub> con Pt en presencia de humedad. La disminución de sensibilidad en el caso del SnO<sub>2</sub> puro en presencia de CO y humedad, por su parte, puede entenderse como una consecuencia del *Mecanismo Indirecto*. En este caso la única reacción posible es entre el CO y el  $O_{ads}^-$  (6.6). Dado que la concentración de  $O_{ads}^-$  será menor en aire húmedo debido al bloqueo de sitios activos por las especies O-H, es de esperar una mayor  $R_{gas}$  en este caso y, por lo tanto, una menor sensibilidad en comparación con el aire seco.

La naturaleza de los EID, si bien incide en los resultados, no modifica el tipo de mecanismo. Del presente análisis puede concluirse que los sensores de SnO<sub>2</sub> puro y modificado con Pt presentan distintos mecanismos de sensado en presencia de humedad. Este hecho es razonable teniendo en cuenta que las características catalíticas del Pt y su efecto de “spill-over” ejercerán una gran influencia sobre las reacciones superficiales involucradas.

## 8.5 Referencias

[1] P. Ivanov, J. Hubalek, K. Malysz, J. Prasek, X. Vilanova, E. Llobet and X. Correig, “A route toward more selective and less humidity sensitive screen printed SnO<sub>2</sub> and WO<sub>3</sub> gas sensitive layers”, *Sensors and Actuators B*, 100 (2004) 221-227.

- [2] A. Marsal, A. Cornet, J. R. Morante, "Study of the CO and humidity interference in La doped tin oxide CO<sub>2</sub> gas sensor", *Sensors and Actuators B*, 94 (2003) 324-329.
- [3] J. Kappler, N. Bârsan, U. Weimar, W. Göpel, "Influence of water vapour on nanocrystalline SnO<sub>2</sub> to monitor CO y CH<sub>4</sub>", *Conf. Proc. EuroSensors XI*, 1997, 1177-1180.
- [4] S. Harbeck, A. Szatvanyi, N. Bârsan, U. Weimar, V. Hoffmann, "DRIFT and electrical resistance studies of thick film SnO<sub>2</sub> sensors: temperature changes effect and CO detection mechanism in the presence of water vapour", *Thin Solid Films* 436, (2003) 76-83.
- [5] A. Vancu, C. Moise, A. Tomescu, R. Ionescu, "Role of the water vapour in the interaction of SnO<sub>2</sub> with CO and CH<sub>4</sub>", *Sensors and Actuators B*, 61 (1999) 39-42.
- [6] N. Bârsan, R. Ionescu, "The mechanism of the interaction between CO and an SnO<sub>2</sub> surface: the role of water vapour", *Sensors and Actuators B*, 12 (1993) 71-75.
- [7] R. Ionescu, A. Vancu, "Time-dependence of the conductance of SnO<sub>2</sub>:Pt:Sb in atmospheres containing oxygen, carbon monoxide and water vapour 1. Non-oscillatory behaviour", *Appl. Surf. Sci.* 74 (1994) 207-212.
- [8] D. Williams, "Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors", *Sensors and Actuators B*, 57 (1999) 1-16.
- [9] N. Bârsan, J. R. Stetter, M. Findlay and W. Göpel, "High performance gas sensing of CO: comparative tests for semiconducting (SnO<sub>2</sub>-based) and for amperometric gas sensors", *Anal. Chem.* 71 (1999) 2512-2517.
- [10] G. Heiland, D. Kohl, "Physical and chemical aspects of oxidic semiconductor gas sensors", en *Chemical Sensor Technology*, vol. 1, T. Seiyama (ed.), Elsevier, 1988, 15-38.
- [11] S. R. Morrison, "The Chemical Physics of Surfaces", 2<sup>nd</sup> Ed., Plenum Press, 1990.
- [12] M. Egashira, M. Nakashima, S. Kawasumi, "Change of thermal desorption behaviour of adsorbed oxygen with water coadsorption on Ag<sup>+</sup> doped tin (IV) oxide", *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* (1981) 1047-1049.
- [13] N. Bârsan, A. Heiling, J. Kappler, U. Weimar, W. Göpel, "CO-water interaction with Pd-doped SnO<sub>2</sub> gas sensors: simultaneous monitoring of resistances and work functions", *Conf. Proc. EuroSensors XIII*, 1999, 183-184.
- [14] N. Bârsan, U. Weimar, "Understanding the fundamental principles of metal oxide based gas sensors; the example of CO sensing with SnO<sub>2</sub> sensors in the presence of humidity", *J. Phys.: Condens. Matter* 15 (2003) R813-R839.

## *Capítulo 9*

---

### *Conclusiones*

## 9

---

**Conclusiones**

De las investigaciones realizadas durante esta tesis doctoral se lograron obtener polvos nanoestructurados de dióxido de estaño, formular pastas y preparar películas sensibles a un gas reductor mediante la tecnología de película gruesa. El estudio estructural, morfológico y eléctrico del material permitió ampliar el conocimiento del SnO<sub>2</sub> como sensor de monóxido de carbono.

De los resultados y discusiones presentados en los capítulos anteriores resultan las siguientes conclusiones:

***Síntesis de polvos de SnO<sub>2</sub> puro***

■ La síntesis de polvos de SnO<sub>2</sub> nanoestructurado, mediante el proceso de gel-combustión por nitrato-citrato, se basa en una reacción redox altamente exotérmica entre iones nitratos y citratos, donde los iones nitratos actúan como agentes oxidantes para la reacción, mientras que los iones citratos se comportan como agentes reductores. El gran volumen de gases producidos y la violenta liberación de gases durante la reacción promueven la generación de nanopartículas y la disipación del calor de combustión inhibiendo la sinterización de las partículas. La síntesis propuesta no ha sido aplicada para la obtención de óxido de estaño con anterioridad a esta investigación y ha dado origen a recientes investigaciones originados en otros grupos de trabajo.

■ Se desarrollaron dos rutas de síntesis. En un caso se utilizó estaño metálico (Ruta I) como material base; mientras que en el segundo caso (Ruta II) fue dicloruro de estaño hidratado (Cl<sub>2</sub>Sn.2H<sub>2</sub>O). En ambos, se trató el material base con ácido nítrico y se usó ácido cítrico como material combustible. Se encontró que los tamaños de cristalitas <D> disminuyen (de 30nm a

10nm) a mayor temperatura de combustión (de 300°C a 850°C). Este comportamiento se debe al aumento de la velocidad de reacción con la temperatura de ignición. Los espectros XRD revelaron la estructura cristalina tipo rutilo, para ambas rutas. Estos métodos de síntesis también son aportes originales de esta tesis.

■ Se estudió la influencia de la relación molar Sn/combustible y temperatura de calcinación en la microestructura. Se encontró que ambos regulan el crecimiento de la cristalita. En el caso de la Ruta I se obtuvo un leve incremento de  $\langle D \rangle$  con la temperatura de calcinación (~10nm) frente a un comportamiento casi independiente respecto a la proporción [estaño metálico/ácido cítrico]. La Ruta II mostró, a igual relación molar, mayor tamaño de cristalita y mayor dependencia con el contenido de combustible que su par la Ruta I. Asimismo, se detectó la presencia de iones cloro en los polvos provenientes de la Ruta II.

Con una relación 1:6 [estaño metálico/ácido cítrico], calcinados a 600°C durante 30 min. se obtuvieron: tamaño cristalitas  $\langle D \rangle = 10\text{nm}$ , área específica  $A_{\text{BET}}=49.5\text{m}^2/\text{g}$  y tamaño de partícula  $d = 17.4\text{nm}$  para la Ruta I, y  $\langle D \rangle = 21\text{nm}$ ,  $A_{\text{BET}}=23\text{m}^2/\text{g}$  y  $d = 37\text{nm}$  para la Ruta II. De los resultados alcanzados se deduce que los polvos presentan un alto grado de desagregación.

### ***Síntesis de polvos de SnO<sub>2</sub> dopado***

■ Utilizando el mismo procedimiento original de gel-combustión aplicado en la Ruta I, se prepararon polvos de SnO<sub>2</sub> modificado con Pt e In con 0.5% y 1% en peso de estaño. En el caso de Pt se partió de ácido cloro platínico y estaño metálico como materiales de base tratados con ácido nítrico; mientras que en el dopado con In se trató separadamente el In con ácido nítrico para formar el nitrato de indio y el estaño metálico con el ácido nítrico para obtener el nitrato de estaño. En todos los casos se utilizó ácido cítrico como combustible.

■ Los polvos nanoestructurados obtenidos presentaron un tamaño de cristalita similar al logrado en la Ruta I; sin embargo, mostraron un mayor grado de aglomeración. Los resultados alcanzados para las concentraciones de 1% en peso de estaño fueron:  $\langle D \rangle \sim 13\text{nm}$  para el Pt y  $\sim 11\text{nm}$  para el In;  $A_{\text{BET}} \sim 30\text{m}^2/\text{g}$  para el Pt y  $\sim 20\text{m}^2/\text{g}$  para el In,  $d \sim 30\text{nm}$  y  $\sim 40\text{nm}$  para el Pt e In, respectivamente. Cabe señalar que el dopado de SnO<sub>2</sub> propuesto por el método de gel-combustión, también es una contribución de esta tesis.

■ La caracterización morfológica por microscopía electrónica de barrido y transmisión de los polvos puro y dopado confirmaron los resultados de tamaño de cristalita obtenidos por difracción. En cuanto a lo observado con microscopía de transmisión de alta resolución, los polvos provenientes de la Ruta I mostraron buena homogeneidad en tamaño de partícula, con un valor medio de 22nm, valor levemente superior al informado (17.4nm). Esta diferencia probablemente se deba a que las partículas no son totalmente esféricas, con lo cual el valor calculado (mediante la ec. 3.4) es sólo una aproximación. Sin embargo, los polvos provenientes de la Ruta II presentaron una menor homogeneidad en el tamaño de las partículas. Esto condice con los resultados dados por el análisis térmico DSC. El gel precursor de la Ruta II permanece durante más tiempo a la máxima temperatura; esto es, tiene una reacción exotérmica más lenta. Los polvos dopados con Pt mostraron una homogeneidad similar al del puro (Ruta I).

■ Debido a que los defectos en los semiconductores de SnO<sub>2</sub> pueden influir en la densidad de portadores de carga y, por lo tanto en la característica de sensibilidad de los sensores de gases, es que se identificaron diferentes tipos de defectos. Se observó una mayor cantidad de defectos en los aglomerados de menor tamaño. Los polvos provenientes de la Ruta I (puro y dopado) presentaron bordes redondeados, con aspecto de lenteja y un gran número de dislocaciones (simples, dobles, de lazo). En cambio, las partículas de mayor tamaño, obtenidos mediante la Ruta II, presentaron bordes más rectos tendiendo a formar plaquetas de forma cuasi hexagonal. Es probable que los defectos de estas partículas pudieron aniquilarse en superficie, al estar sometidas a la misma temperatura pero durante más tiempo que las de menor tamaño (Ruta I). No se observaron “clusters” de las trazas metálicas de Pt (0.5% y 1%) en regiones definidas en la superficie de las partículas, tales como defectos puntuales.

■ Se complementó el estudio morfológico de los polvos con espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier. Los resultados confirmaron las morfologías semejantes de los polvos de SnO<sub>2</sub> sintetizados mediante ambas rutas.

### ***Películas de SnO<sub>2</sub>***

■ Se formularon las pastas de SnO<sub>2</sub> (puro y dopado) buscando una adecuada viscosidad, la cual asegura una alta calidad de la película sensible depositada. Se estudió la influencia de los porcentajes de solvente en la fluidez y aplicabilidad de las pastas. La fluidez óptima para la relación molar 1:6:50, tanto para el SnO<sub>2</sub> puro como dopado, se obtuvo para una relación en peso entre 54 y

55% de vehículo y entre 30 y 44% de solvente, según las características de aglomeración de los polvos nanoestructurados.

■ El estudio morfológico por microscopía de barrido electrónico y de fuerza atómica junto con el análisis por difracción de rayos X permitieron concluir que las películas de SnO<sub>2</sub> sensibles fabricadas con tecnología de película gruesa, no sufrieron modificaciones con las diversas etapas de proceso respecto de los polvos de óxido de estaño nanoestructurado obtenidos con el proceso de gel-combustión. Esto es, la formulación de las pastas, en primer lugar; luego, la aplicación de las mismas sobre el sustrato de alúmina por “screen printing” y finalmente el secado y sinterizado de las películas no alteraron las características estructurales y morfológicas de los polvos.

Esta característica es de vital importancia, pues se ha logrado compatibilizar la síntesis original propuesta con la tecnología de fabricación de los sensores de gases.

### ***Caracterización eléctrica de sensores de SnO<sub>2</sub>***

■ Con la finalidad de utilizar los sensores desarrollados en aplicaciones medioambientales y domésticas, se estudió la variación de la resistencia de la película sensible a bajas concentraciones de CO (de 10ppm a 100ppm) y relativamente bajas temperaturas de operación (235°C-300°C), tratando de optimizar la sensibilidad con un menor consumo. Tanto en los sensores de SnO<sub>2</sub> puro como dopado con In y Pt, se calculó la sensibilidad relativa  $S$  (ec. 2.26).

■ Se encontró que el valor de resistencia de los sensores de SnO<sub>2</sub> puro depende de la ruta de síntesis empleada. En aire, para el sensor-Ruta I la barrera de potencial  $q\psi_s$  es cuasi constante (~0.494eV) y la resistencia  $R$  sigue aproximadamente una expresión tipo de Arrhenius. En el caso del sensor-Ruta II  $q\psi_s$  es más dependiente de la temperatura (~0.319eV @300°C) y  $R$  se aparta de un comportamiento Arrhenius puro. En presencia de CO, la resistencia de los dos tipos de sensores aumenta con la temperatura y disminuye con el aumento de la concentración de CO. Ambos comportamientos se atribuyen a:

- i) En el sensor-Ruta I la mayor altura de la barrera  $q\psi_s$  podría deberse a una mayor densidad de estados superficiales  $N_s$  uniformemente accesibles. En el rango de temperatura de estudio, la concentración de  $O_{ads}^-$  es constante e igual a la concentración de sitios activos. La menor dependencia de  $q\psi_s$  con la temperatura es compatible con un proceso de sensado controlado por la concentración de sitios.

- ii) En el sensor-Ruta II la presencia de iones  $\text{Cl}^-$  neutralizaría vacancias de oxígeno, que son sitios activos para la adsorción de  $\text{O}_{\text{ads}}^-$ , lo cual disminuye la concentración de  $\text{O}_{\text{ads}}$  y, por lo tanto, la altura de la barrera  $q\Psi_S$ .

■ Se encontró que la sensibilidad relativa  $S$ , de ambos sensores, está dada por una expresión de potencias del tipo  $a.[c_{\text{gas}}]^b$ , siendo  $c_{\text{gas}}$  la concentración de CO y,  $a$  y  $b$  los parámetros que definen las curvas de calibración. En el caso del sensor-Ruta I la sensibilidad es casi lineal a partir de 50ppm y  $b$  tiende a 1 (0.85), mientras que en el sensor-Ruta II  $b$  es casi diez veces menor (0.09). El mecanismo de ambos sensores responde a la conducción por borde de grano.

■ Se propuso por primera vez un sistema de reacciones químicas y electroquímicas que determinan el comportamiento eléctrico de los sensores de  $\text{SnO}_2$  nanoestructurado sensibles a CO. Basados en este conjunto de reacciones se encontraron las expresiones matemáticas que describen los transitorios de conmutación aire-gas (adsorción) y gas-aire (desorción).

■ Se estudió la influencia del material de los electrodos en la respuesta del sensor-Ruta I. Se encontró una mejora de la sensibilidad (incremento del 54% a 100ppm y 300°C) y el comportamiento de la resistencia de base en los sensores con electrodos de Pt frente a los de Au. Esta diferencia puede atribuirse al efecto catalítico del Pt sobre el Au y a las diferencias de composición y morfológicas de las superficies de los electrodos.

■ Se estudió la influencia del Pt (0.5% y 1% en peso del estaño) en la respuesta del sensor expuesto a CO. El sensor de  $\text{SnO}_2$  modificado con Pt 0.5%, al igual que el puro, presentó en aire una energía de activación menos dependiente con la temperatura ( $q\Psi_S^d = 0.497\text{eV}$ ). De este resultado se puede concluir que la baja concentración de Pt no modifica sustancialmente la barrera de energía superficial y la adsorción de las especies oxígeno para ambos sensores es similar. En cambio, en el modificado con mayor concentración de Pt (1%) la barrera  $q\Psi_S^d$  depende más de T (1.164eV @ 300°C). Esto se debe a que al incrementar la temperatura aumenta la concentración de especies  $\text{O}^-$  induciendo un aumento del espesor de la capa de carga espacial  $L$  y de la barrera de potencial.

■ Los sensores de  $\text{SnO}_2$  dopado con Pt 1% mostraron una sensibilidad de 2.4 veces mayor que su par sin dopar bajo las mismas condiciones de temperatura y concentración de CO (T=300°C, CO=100ppm). Esto confirma el efecto catalítico del Pt. Si bien no pudo detectarse por HRTEM la



presencia de “clusters” sobre la superficie del semiconductor, se asume que el mecanismo de sensibilidad por presencia del metal se debe al efecto derrame o “spill-over”. El Pt promueve, por una parte, la adsorción de oxígeno en los sitios activos de la superficie del semiconductor aumentando la energía de activación y en consecuencia el valor de resistencia. En presencia de CO promueve su oxidación catalítica en la superficie del semiconductor y aumenta la velocidad de la reacción con las especies  $O^-$ .

■ Las mediciones eléctricas de los sensores de SnO<sub>2</sub> puro y modificado con Pt 1% con electrodos de Pt y Au mostraron un claro efecto de sensibilidad relacionado con la estructura morfológica y química del material de los electrodos. Los electrodos de Pt presentaron una mejora de la respuesta del sensor, que puede ser correlacionada con la influencia catalítica en cada interfaz de unión: electrodos-película de SnO<sub>2</sub>-gas; o bien por un dopado adicional cercano a la región de los electrodos.

■ Se estudió la respuesta de sensores de SnO<sub>2</sub> dopados con In a dos relaciones en peso de estaño (0.5% y 1%). Un aspecto destacable de estos sensores es su alta resistencia en aire. Esto se debe a que el indio, que se introduce en la red como In<sup>+3</sup>, genera huecos que producen cambios en la conductividad. En presencia de CO, al aumentar la temperatura de operación aumenta la barrera superficial  $q\psi_s^d$ , la cual disminuye al aumentar la concentración de CO. Se observó una disminución en la sensibilidad respecto al del SnO<sub>2</sub> puro. Esta disminución en la respuesta puede deberse a que el In, al introducir estados aceptores superficiales, compite con la adsorción de especies oxígeno disminuyendo de tal manera la concentración de  $O_{ads}^-$  y, por lo tanto, la sensibilidad del sensor.

■ Se investigó la influencia de la presencia de vapor de agua en la respuesta temporal y sensibilidad de los sensores de SnO<sub>2</sub> puro y dopado. Se comprobó una disminución de la sensibilidad en los sensores de SnO<sub>2</sub> puro (tanto en los sensores-Ruta I como en los provenientes de la Ruta II). Sin embargo aquellos modificados con Pt presentaron a 65% de HR un leve incremento de la sensibilidad. Estos interesantes y promisorios resultados pueden ser explicados por una competición entre el efecto catalizador del aditivo y, la inyección de  $e^-$  a la banda de conducción debida a las especies hidroxiladas.

## *Capítulo 10*

### *Apéndices*

*Ecuación de Poisson*

*Propiedades estructurales y electrónicas del SnO<sub>2</sub>*

*Conceptos básicos de defectos cristalinos para explicar lo observado por HRTEM*

*Dislocaciones*

*Franjas de Moiré*

*Maclas*

## 10

**Apéndices****10.1 Ecuación de Poisson**

La descripción matemática de la doble capa se simplifica debido a que solamente se necesita considerar una dirección, la perpendicular a la superficie. El cambio de potencial como una función de la distancia a través de región de carga espacial está descrita por la ecuación de Poisson

$$\frac{d^2\Psi}{dx^2} = -\frac{q \cdot N_i}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \quad (10.1)$$

donde  $\Psi$  es el potencial relativo al potencial del “bulk”,  $N_i$  la densidad de iones neta en la capa de carga espacial,  $q$  es la carga del electrón ( $1.6 \times 10^{-19}$  C),  $\varepsilon$  la constante dieléctrica del semiconductor y  $\varepsilon_0$  la permitividad del vacío ( $8.85418 \times 10^{-14}$  F.cm<sup>-1</sup>). Resolviendo la ec. (10.1)

$$\int d^2\Psi = -\frac{q \cdot N_i}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} \int_L^{L_0} d \quad (10.2)$$

$$\frac{d\Psi}{dx} = -\frac{q \cdot N_i}{\varepsilon \cdot \varepsilon_0} (L - L_0) \quad (10.3)$$

donde  $L_0$  es el espesor de la carga espacial, y se determina por la distancia necesaria para compensar toda la carga superficial. Para  $x \geq L$  el semiconductor está descargado, con lo cual

la condición de contorno para  $x = x_0$  será  $d\Psi/dL = 0$ , y en un semiconductor tipo  $n$  la densidad de carga neta es la densidad de donores  $N_i = N_D$ , que es independiente de la distancia, integrando la ec. (3) tenemos

$$\Psi = -\frac{q \cdot N_D}{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0} L^2 \quad (10.4)$$

esta última expresión conduce a la relación de Schottky, donde el valor de la barrera superficial  $\Psi = \Psi_s$  es en  $L=0$ .

En un material tipo  $n$  el producto  $N_D L$  es el número de electrones por unidad de área extraídos de la región superficial de espesor  $L$  igualada al número de electrones por unidad de área movida hacia la superficie

$$N_i \cdot L = N_s \quad (10.5)$$

reemplazando (7) en (6) obtenemos

$$\Psi = -\frac{q \cdot N_s^2}{2 \cdot \epsilon \cdot \epsilon_0 \cdot N_i} \quad (10.6)$$

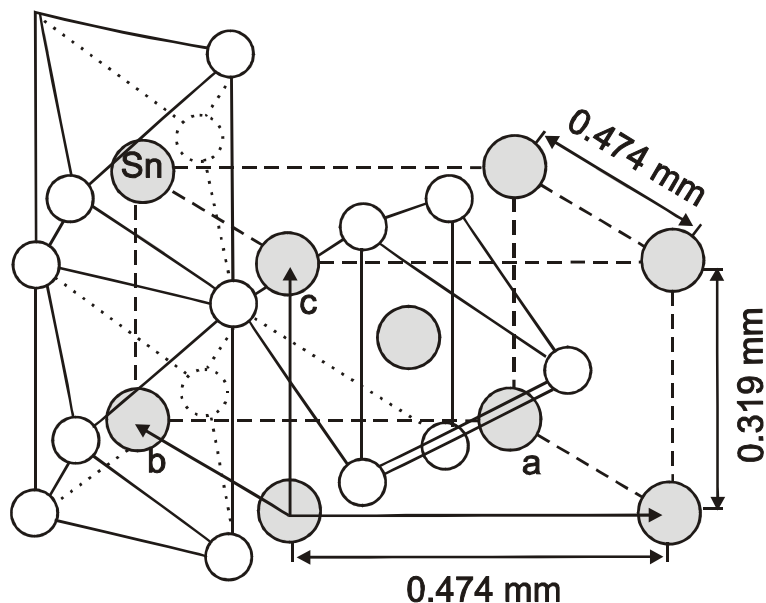
Esta expresión describe la diferencia de potencial entre la superficie y el “bulk” como una función de la cantidad de carga  $N_s$  en la superficie.

## 10.2 *Propiedades estructurales y electrónicas de SnO<sub>2</sub>*

### *Propiedades estructurales*

Se define una red cristalina como el ordenamiento tridimensional de los átomos en el espacio. El SnO<sub>2</sub> presenta la estructura del rutilo con celda unitaria tetragonal con  $a=0.4737nm$  y  $c=0.3185nm$  de simetría  $D_{4h}$  y grupo espacial  $[P4_2/m]$  con átomos de Sn en (0,0,0) y (1/2a,1/2a,1/2c) y de oxígeno en  $\pm (ua,ua,0)$  y  $(1/2a,1/2a,1/2c) \pm (ua,-ua,0)$  con  $u=0.307nm$ ,

como se puede observar en la Fig. A3.1 [HW von Baur; Acta Crystallographica, 9 (1956) 515; International Tables for x-Ray Crystallography, Vol. II, 1967, 108-111).



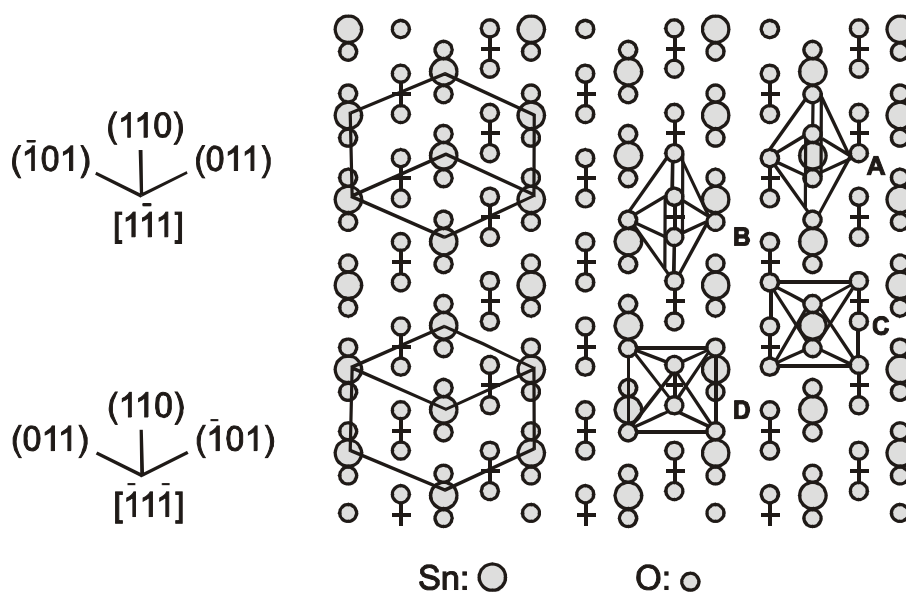
**Fig. 10.1** | Celda unitaria tetragonal de  $\text{SnO}_2$ .

Octaedros  $[\text{SnO}_6]$  unidos por sus aristas forman cadenas a lo largo del eje c  $[001]$ . Los octaedros adyacentes se orientan a  $90^\circ$  y están unidos por nodos. La secuencia a lo largo del eje b es Sn-O-Sn-O. Las estructuras de los defectos pueden ser más fácilmente comprendidas en la proyección de la capa (010) moviendo los cationes a intersticios octahédricos o llenándolos con átomos de Sn adicionales. En consecuencia, podría pensarse que conviene observar los cristales por HREM en la dirección  $[010]$  pero esto no es posible puesto que en la capa (010) se superponen alternativamente intersticios vacíos y llenos. La Fig. A3.2 muestra un cristal ideal de  $\text{SnO}_2$  tal como se lo observa en una dirección de la familia  $\langle 111 \rangle$ .

### ***Propiedades electrónicas***

El  $\text{SnO}_2$  sin dopar es un semiconductor tipo n con un ancho de banda prohibida alto. La banda de conducción de menor energía tiene un mínimo en el punto  $\Gamma$  en la zona de Brillouin y tiene una contribución del 90% del estado s del estaño. El máximo de la banda de valencia corresponde a un estado  $\Gamma_3^+$ . El  $\text{SnO}_2$  tiene una transición de banda

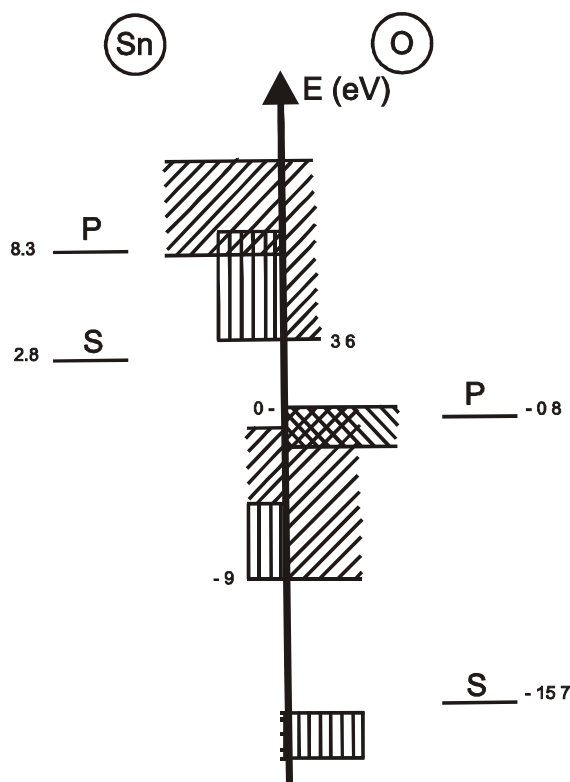
prohibida directa de  $E_{\text{dir}} = 3,596$  eV para  $E_{//}$  y  $E_{\text{dir}} = 3,99$  eV para  $E_{\perp}$ , medidos a 4 K. La figura .. muestra el diagrama de bandas para el  $\text{SnO}_2$ .



**Fig. 10. 2** | Modelo de estructura de rutilo del  $\text{SnO}_2$ ; representación en una dirección de la familia  $\langle 111 \rangle$ .

La Fig. 10.3 muestra también la proyección de densidad de estados (DOS) para los estados 1-s del Sn y el O. El fondo de la banda de valencia está formado principalmente por estados Sn (s) entre  $-7$  y  $-5$  eV. A  $-5$  eV hay una contribución importante de los estados Sn (p), que decrece hasta el tope de la banda de valencia, en donde es importante la contribución de los estados Sn (d). La contribución de los estados O (p) es grande y extendida a toda la banda de valencia. El enlace entre Sn y O está dominado por los orbitales p del oxígeno.

Cada anión en la celda unitaria se encuentra enlazado a los cationes en una configuración trigonal planar de tal manera que los orbitales  $p_x$  y  $p_y$  del oxígeno, que están contenidos en el plano de los cuatro átomos, definen el plano de enlace. Como consecuencia, el orbital  $p_z$  que es perpendicular al plano de enlace, tiene un carácter no-enlazante y es el que formará los niveles superiores de la banda de valencia. La banda de conducción muestra una prevalencia de los estados Sn (s) hasta los 9 eV.



**Fig. 10.3** | Densidad de estados del óxido de estaño

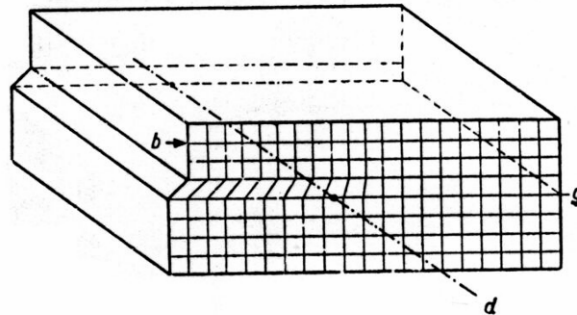
En resumen, el tope de la banda de valencia tendrá un carácter principalmente aniónico al estar formado por el orbital  $p_z$  del oxígeno, mientras que la base de banda de conducción, formada por orbitales  $s$  del estaño, tendrá un carácter catiónico.

### 10.3 Conceptos básicos de defectos cristalinos para explicar lo observado por HRTEM

#### 10.3.1 Dislocaciones

Una dislocación es un defecto lineal que produce una distorsión de la red cristalina perdiéndose el ordenamiento tridimensional del cristal ideal. Existen dos parámetros que permiten caracterizar una dislocación: la línea de dislocación  $d$  que marca el límite del cristal "sano" o ideal (en el cual todos los átomos están en registro) y la zona en la cual los átomos se han desplazado con respecto de su ordenamiento tridimensional y el vector de Burger  $b$  que indica cuál fue la distancia en que se han desplazado los átomos respecto de su posición ideal. En la Fig. 10.4 se muestra un cristal que ha sufrido un deslizamiento sobre el plano  $g$

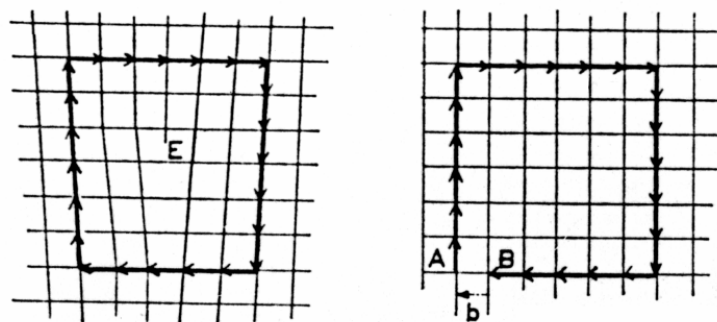
en una distancia  $b$  siendo  $d$  el límite entre la parte del cristal en registro y la deslizada. En este caso,  $b$  resulta perpendicular a  $d$  y la dislocación se denomina de borde.



**Fig. 10.4** | Dislocación de borde con  $b \perp d$ . Deslizamiento sobre el plano  $g$ .

En este caso, una dislocación puede representarse como un extraplano E insertado en la red si se la observa en dirección perpendicular a la línea de dislocación (Fig. 10.5).

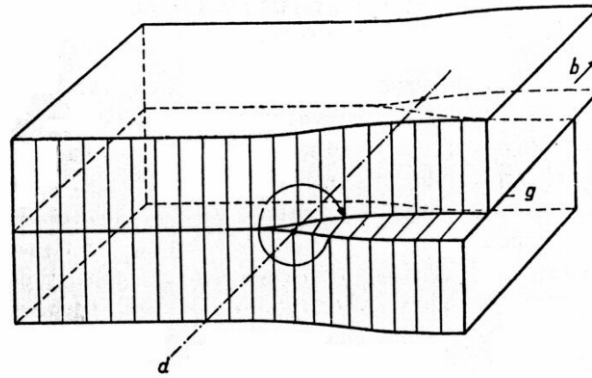
Si se efectúa el mismo circuito alrededor de la dislocación de borde (Fig. 10.5a) y paralelamente en un cristal "sano" (Fig. 10.5b) se observa que en el segundo caso el circuito no cierra, habiendo entre ambos una distancia AB de diferencia, que no es más que el vector de Burger de la dislocación.



**Fig. 10.5** | a) Dislocación de borde alrededor de la cual se ha dibujado un circuito que la contiene. b) Circuito análogo correspondiente a un cristal "sano"; la distancia diferencia entre ambos circuitos es el vector de Burger  $b$ .



La Fig. 10.6 muestra una dislocación de hélice para la cual  $d$  resulta paralelo a  $b$ . Se observa que el vector de Burger presenta valores variables en este tipo de dislocación, que el plano de deslizamiento  $g$  ya no es único y que la línea de dislocación describe una trayectoria helicoidal o en rampas.

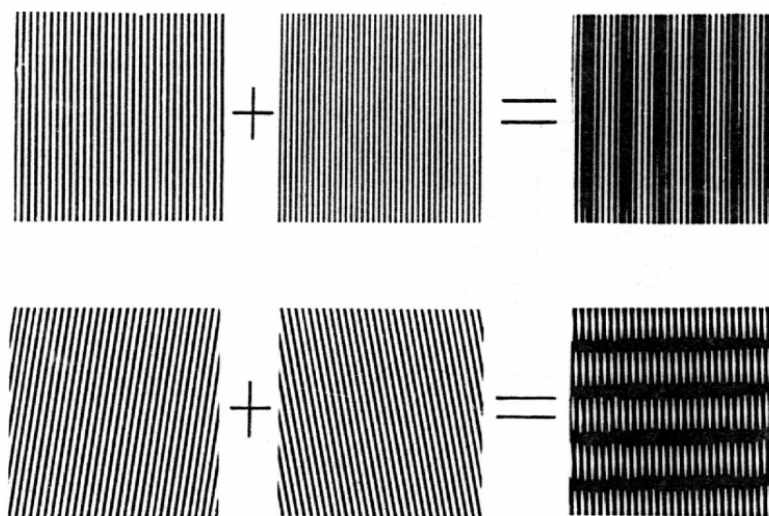


**Fig. 10.6** | Dislocación de hélice con  $b//d$ . La línea de dislocación describe una trayectoria en rampas sobre planos de deslizamiento diferentes de  $g$ .

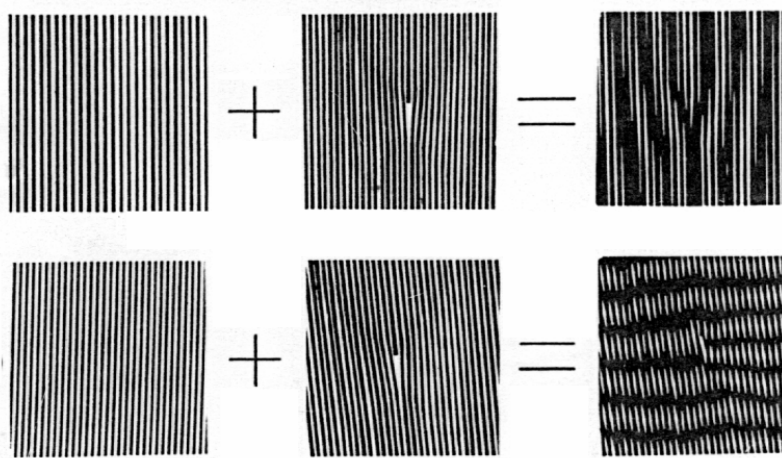
### 10.3.2 Franjas de Moiré

Las franjas de Moiré se producen cuando se superponen dos cristales que tienen diferente orientación y/o parámetros de red. En realidad no se trata de defectos sino de un sistema de observación que permite distinguir con mayor claridad una dislocación u otros defectos en redes superpuestas. Las Figs. 10.7a) y b) son esquemas que permiten ver dos redes superpuestas con franjas de Moiré paralelas y rotadas respectivamente.

Las Figs. 10.8a) y b) muestran cómo la superposición de dos cristales paralelos y rotados permite destacar la presencia de una dislocación de borde.



**Fig. 10.7** Esquemas de dos redes superpuestas que han generado franjas de Moiré. a) Franjas correspondientes a cristales paralelos. b) Franjas correspondientes a cristales rotados.

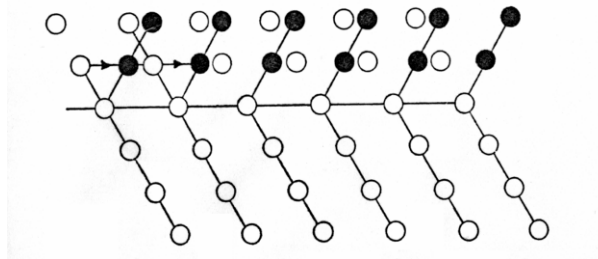


**Fig. 10.8** Esquema de dos redes superpuestas que destacan la observación de una dislocación de borde. a) Cristales paralelos. b) Cristales rotados.

### 10.3.3 Maclas

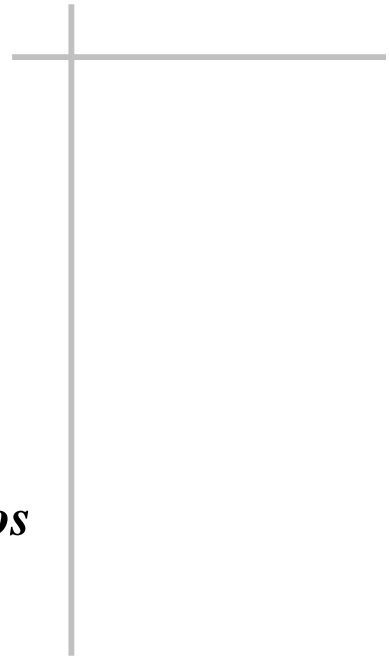
Se forma una macla cuando una parte del cristal adquiere una orientación especular con respecto a la del cristal madre. La macla presenta un límite coherente cuyos átomos son comunes a ambas redes: la red madre y la maclada y mantienen su registro en ambas. El límite coherente es la traza del plano común, en el cual se reflejan las dos partes del cristal y

que se denomina plano de maclado o plano espejo. La Fig. 10.9 es una representación bidimensional de una macla. Si la macla termina en la matriz del cristal, tendrá dos límites coherentes y una cabeza o límite incoherente.

**Fig. 10.9**

*Representación bidimensional de una zona maclada (círculos negros) y de una zona no-maclada (círculos blancos). El movimiento de los átomos desde la red perfecta hacia la red maclada se indica con flechas.*

## *Agradecimientos*



## **Agradecimientos**

Quiero agradecer muy especialmente:

- A mi directora de tesis la Dra Noemí E. Walsöe de Reca por su apoyo, su incansable dedicación y su saber transmitido durante todo el desarrollo del trabajo. También por su extraordinaria sensibilidad y calidez, complemento indispensable en un trabajo científico.
- Al Dr Carlos A. Moina, por su inagotable paciencia brindada en la discusión de los resultados y su aporte e interés continuo. Su rigor científico, su incansable curiosidad y ambición intelectual me ayudaron a la realización de esta tesis.
- Al Dr Ing. Daniel Filippini, mi queridísimo amigo Dänito, por alentarme y aconsejarme durante todos estos años. Por su dedicación incondicional en la discusión de los resultados, a pesar de la distancia. Gracias por tu seriedad científica.
- Al Ing. Daniel O. Lupi, Director del Centro de Investigación y Desarrollo de Telecomunicaciones, Electrónica e Informática del INTI, por su invaluable respaldo y brindarme los recursos necesarios para poder realizar la tesis en el Centro.
- A los Dres Nicolae Bârsan y Udo Weimar por darme la oportunidad de realizar las primeras medidas eléctricas en el Instituto de Física y Química Teórica de la Universidad de Tübingen y, por la provisión de sustratos.
- Al Dr Diego Lamas, con quien felizmente compartí las divertidas combustiones y las valiosas discusiones sobre los métodos de síntesis.
- Al Dr Francisco Lovey por su invaluable colaboración en la obtención de las imágenes TEM y HRTEM.
- Al Lic. Sergio González por su amable disposición para las mediciones de área específica.

A mis compañeros integrantes del Centro, ya que todos ayudaron de alguna manera, a que me doctorara. En especial:

- A la Ing. Laura Malatto (mi querida Ing. Aeronáutica) por haber compartido la desafiante tarea de creación del Laboratorio de Calibración de Detectores de Gases (Gext), en el que realicé gran parte de mi tesis.

- A los Ings. Salvador Tropea y Diego Brenghi por sus invaluable aportes en el banco de mezcla de gases y por haberme enseñado (a pesar de mi resistencia) a pensar en software libre.
- A Omar Milano por sus largas horas usadas en el pintado de los “heaters” y, a Mariano Roberti por la ayuda en la puesta a punto del sistema de medición. Y a la Lic. Sonia Baluk, exportada a tierras lejanas con alegría y nostalgia, por su continuo aliento y ayuda durante su paso por nuestro querido Gext.
- A la Ing. Laura Malatto y al Ing. Alex Lozano por sostener, con trabajo y presencia, al Grupo Microsistemas. Y al resto de los integrantes de mi querido Grupo, que supieron soportar la etapa final de esta tesis: Eliana Mangano, Anahí Weinstock e Ing. Fabiana Barrera. Gracias chicos!!!
- A Silvia Moncaglieri y Analía Pérez, por el apoyo continuo para que esta tesis saliera.

Y por último, a mi amada familia y amigos:

- A mis queridas Laura Pardo Johanneton y Aurora Martínez, por sus invaluable ayudas, por estar siempre presente cuando decaía y, orientarme a encontrar lo tan buscado...Gracias!!!
- A Alejandra Lamas y Alejandra Roggeani (mis queridas “Ales”) por haberme enseñado tanto, en esta nueva etapa, por la amistad y por el sentido de humor.
- A Alicia Gómez y Sonia Bisio por estar, incondicionales, dándome aliento y mimándome en los momentos más necesitados, siempre con una sonrisa.
- A mis queridos Rubén Bobone, Enrique Cima, Miguel Fernández y Rubén Rodríguez (mis queridos delincuentes), con los que disfrute tanto mis primeros estudios en Ingeniería y que aún hoy disfrutamos recuerdos.
- A mis amigas entrañables “las nenas”, Marina, Bibi y Ali por alentarme siempre.
- A mi adorada familia: mi madre, que ahora es “abu Mimi”, mi entrañable hermana Stella Maris (tía Sallu!!) y mi querido cuñadito Roberto que tanto ayudaron los fines de semana paseando a mi hijita y compensando mi ausencia y, a mi suegra, “abu Titina”, quien no está pero que sé cuánto valoraba y disfrutaba pensando en el brindis por mi doctorado...
- Y a mis amados Carlos y Belén, por compartir (y padecer...) tan de cerca esta tesis, alentándome a seguir adelante, convencidos de cuán importante era para mí este trabajo. Por tanta generosidad y, tanto amor, mil gracias....

A todos, por colaborar para que esto saliera, gracias....

*Publicaciones*



## **Publicaciones**

A continuación se listan las publicaciones realizadas durante el desarrollo de esta tesis doctoral:

- L.B.Fraigi, D.G.Lamas, N.E.Walsøe de Reca, “Novel method to prepare nanocrystalline SnO<sub>2</sub> powders by a gel-combustion process”, *NanoStructured Materials*, Vol. 11, No.3, 311-318, 1999.

- L. B. Fraigi, D. G. Lamas and N. E. Walsøe de Reca, “Sensor de SnO<sub>2</sub> nanoestructurado de película gruesa para monitoreo de gases”, *CYTED*, 57-72, 1999.

- L. Fraigi, D. Lamas, N.E.Walsøe de Reca, “Novel processing to prepare nanocrystalline SnO<sub>2</sub> powders for thick film gas sensors”, *Analytical Chemistry*, Vol. 18, Suppl. 1, 71-72, 1999.

- L. Fraigi, D. Lamas, N.E.Walsøe de Reca, “Influence of Cl<sup>-</sup> ions on the synthesis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> powders by gel-combustion”, *IberSensor 2000*, Buenos Aires, Nov. 2000.

- S. Tropea, D. Brengi, L.Malatto, L. Fraigi, “Internet controlled gas mixing system”, *IberSensor 2000*, Buenos Aires, Nov. 2000.

- L. B. Fraigi, D. G. Lamas and N. E. Walsøe de Reca, “Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> powders”, *Material Letters* 47, 262-266, 2001.

- L. B. Fraigi, O. Milano, N. E. Walsøe de Reca, “Sensor de gas fabricado con tecnología microelectrónica híbrida de película gruesa”, *Iberchip*, Montevideo, Marzo 2001.



- S. Tropea, M. Roberti, L. Fraigi, L. Malatto, P. Barbero, “Desarrollo de un detector de gas de uso domiciliario”, Ibersensors 2002, Lima, Perú, Noviembre 2002.
- D. Filippini, L. Fraigi, R. Aragón, U. Weimar, “Thick film gate field-effect devices sensitive to NO<sub>2</sub>”, *Sensors and Actuators B*, (2003), pp.315-318.
- D.G. Lamas, L.B. Fraigi, A. Caneiro, D. Niebiskikwiat and R.D. Sánchez, “Magnetotransport properties of nanostructured La<sub>2/3</sub>Sr<sub>1/3</sub>MnO<sub>3</sub> thick-films”, Euroensors XVII, Guimaraes, Portugal, September 2003.
- L. B. Fraigi, A. Weinstock, C. A. Moina, “SnO<sub>2</sub> modified with self-assembled metal nanoparticles: synthesis and application to thick film gas sensors”, Euroensors XIX, Barcelona (2005) TP14.
- L. B. Fraigi, A. Weinstock, C. A. Moina, “SnO<sub>2</sub> thick film gas sensors additivated with noble metal nanoparticles obtained by chemical synthesis”, *Rev. Mex. Física S* 52 (2) (2006) 14-16.
- L. B. Fraigi, C. A. Moina, N. E. Walsøe de Reca, “Role of water vapour in CO detection with Pt-doped SnO<sub>2</sub> gas sensors”, 5<sup>th</sup> Ibero-American Congress on Sensors, Uruguay, Septiembre 2006, trabajo enviado y aceptado.