



Universidad Nacional de Mar del Plata
Facultad de Ingeniería



PROYECTO FINAL INGENIERÍA EN MATERIALES

*Preparación y caracterización de
películas sensoras de gases depositadas
mediante spray/calcinación*

Matias Ramajo

Director: Dr. Celso Aldao

Codirector: Dr. Miguel Ponce



RINFI se desarrolla en forma conjunta entre el INTEMA y la Biblioteca de la Facultad de Ingeniería de la Universidad Nacional de Mar del Plata.

Tiene como objetivo recopilar, organizar, gestionar, difundir y preservar documentos digitales en Ingeniería, Ciencia y Tecnología de Materiales y Ciencias Afines.

A través del Acceso Abierto, se pretende aumentar la visibilidad y el impacto de los resultados de la investigación, asumiendo las políticas y cumpliendo con los protocolos y estándares internacionales para la interoperabilidad entre repositorios



Esta obra está bajo una [Licencia Creative Commons Atribución-
NoComercial-CompartirIgual 4.0 Internacional](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/).

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis representa un proyecto personal que ha durado más de la mitad de mi vida, ese es el tiempo que le he dedicado a una carrera que me atrapó y deslumbró desde el primer día y que hoy sigue haciéndolo. No me arrepiento de haberme tomado tanto tiempo, la facultad me enseñó más que nadie, que la vida se trata del viaje y no del destino.

Llegado el final quisiera agradecerles a todas aquellas personas que formaron parte de este increíble viaje.

Ante todo a mis padres, por haberme enseñado el valor de la educación, por mostrarme con el ejemplo, que sólo mediante el esfuerzo y dedicación se pueden alcanzar las metas propuestas, y por permitirme fallar las veces necesarias.

A Cecilia, mi esposa y amiga, por ser compañera inigualable y entenderme y apoyarme en este proyecto que demando tanto tiempo y esfuerzo de ambos.

A mis directores Dr. Celso Aldao y Dr Miguel Ponce, primeramente por darme un lugar en su equipo de trabajo y ayudarme a finalizar la carrera, pero más aún por el ímpetu transmitido.

Al Licenciado Federico Schippani por ayudarme en el tramo final, sin su ayuda la fecha límite no se habría podido cumplir.

A la Dra Mariela Desimone por su ayuda y celeridad en momentos de apuro.

Al personal técnico de la división de Catálisis del INTEMA, Héctor Asencio y Pablo Kalafatovich, por la ayuda profesional en ejecución de tareas experimentales y la resolución de cuestiones que surgieron durante el desarrollo del proyecto. Y a todos los integrantes de la división por recibirme con los brazos abiertos.

A mis amigos que siempre me alentaron a continuar y fueron fuente de energía inagotable para salidas y distracciones más que oportunas para poder seguir adelante.

RESUMEN

El presente proyecto trata del conformado de películas sensoras basadas en óxidos de materiales semiconductores a través de una técnica diferente a la utilizada hasta hoy en el Laboratorio de Sensores de la División Catalizadores y Superficies del INTEMA. El material semiconductor se depositó a través de una técnica de spray/calcinación (in situ). Para ello, en una primera etapa, se construyó una cámara para la deposición de partículas por spray/calcinación en atmósfera controlada. Una vez construida la cámara, se ajustaron los parámetros necesarios para optimizar el flujo de material que se desea depositar. En una segunda etapa se trabajó en la conformación de las películas. Para ello, se ajustaron diversos parámetros, tales como la concentración molar de óxido semiconductor, concentración óptima de material ligante y carrier, y velocidad de flujo, presión y temperatura de calcinación. De esta manera se obtuvieron diversas películas. En la tercera etapa se realizó la caracterización estructural de las películas depositadas y se seleccionaron los que presentaban mejores propiedades estructurales. En una cuarta etapa, una vez lograda la optimización del funcionamiento de la cámara y de las características de deposición, se obtuvieron películas sobre sustratos con microelectrodos de platino. Finalmente se realizó la caracterización eléctrica de una de las películas sensoras obtenidas.

Como particularidad de esta tesis, la nueva cámara está construida de manera tal que permite depositar y evaporar in situ el material ligante orgánico utilizado. La cámara de deposición permitirá ampliar los estudios que se llevan a cabo sobre los mecanismos de conducción electrónica en materiales policristalinos nanoestructurados dado que permite controlar la atmósfera gaseosa y el portador para el spray. El sistema desarrollado y esta tesis se encuentran enmarcados en el Proyecto PIP 3062-2009 y en el PICT 00793-2012 de donde se obtuvieron los fondos para la adquisición del material correspondiente.

TABLA DE CONTENIDOS

RESUMEN	2
TABLA DE CONTENIDO	3
INTRODUCCIÓN	6
Capitulo 1 - Introducción	10
1.1- Sensores semiconductores	11
1.2- Preparacion de las peliculas: aspectos generales	12
1.3- Condiciones de ensayo de obtención y caracterización	13
1.4- Tipos de gases a ensayar	14
Capitulo 2 – Construcción de la cámara de spray/calcinación para deposición de películas	15
2.1- Materiales utilizados para la construcción de la cámara de spray/calcinación	15
2.1.1- Resistencias calefactoras	15
2.1.2- Fuente de tensión DC	16
2.1.3- Termocuplas	17
2.1.4- Bomba de vacío	17
2.2- Diseño de la cámara de deposición	18
2.2.1- Válvula De Laval	20
2.2.2- Flujo estrangulado	20
2.2.3- Efecto Venturi	22
2.3- Ensayos iniciales	23

2.4- Obtención de las películas	24
2.4.1- Sustratos de alúmina y electrodos interdigitales	24
2.4.2- Preparación de solución cerámica	26
2.5- Optimización y uso de la cámara	26
2.5.1- Cámara de spray/calcinación - configuración inicial	26
2.5.2- Ensayos	27
2.5.2.1- Variación glicerina	28
2.5.2.2- Variación molaridad	29
2.5.2.3- Variación volúmenes de deposición	30
2.5.3- Deposiciones para mediciones eléctricas	30
Capitulo 3 - Caracterización microestructural de las muestras	32
3.1- Difracción de rayos X	32
3.2.- Análisis por microscopía de barrido electrónico (MEB)	35
3.3- Resultados y discusión	36
3.3.1- Relación de espesores con volumen de deposición	36
3.3.2- Tamaños de grano	37
3.3.3-Aglomerados	37
3.3.4- Ligante orgánico	38
Capitulo 4 - Caracterización eléctrica de las películas obtenidos	39
4.1- Medidas eléctricas	39
4.2- Resultados y discusión	42
4.2.1- Resistencia vs Temperatura	42

4.2.2- Resistencia vs Tiempo	44
CONCLUSIONES	48
REFERENCIAS	49

INTRODUCCIÓN

La búsqueda de materiales y tecnologías para el desarrollo de sensores de gases para ser aplicados en el mejoramiento de productos y calidad de vida, tanto en los campos de salud como en el medio ambiente, se ha constituido en una de las principales líneas de investigación de las últimas décadas dentro del campo de los materiales electrocerámicos.

Los sensores de gases basados en películas gruesas de SnO₂, debido a su bajo costo y alta sensibilidad, se convirtieron en los dispositivos de estado sólido más usados en aplicaciones de detección de gases en el ámbito doméstico e industrial. En particular, los sensores basados en SnO₂ son ampliamente empleados para detectar concentraciones muy bajas de CO debido a su alta selectividad y sensibilidad comparada con otros sensores de gases cerámicos. Cabe señalar que, dada su toxicidad, la máxima concentración permitida en ambientes de trabajo de CO es de sólo 0.003%. El monóxido de carbono se puede producir en cualquier lugar, basta que exista material combustible, una llama y una mala ventilación y es inodoro. Por esta razón, calefactores, calefones y estufas, y sus sistemas de evacuación, pueden convertirse en instrumentos letales que se encuentran en nuestros hogares.

Se han propuesto varios mecanismos para explicar el principio de funcionamiento de los sensores de SnO₂, basado en la conducción eléctrica de las películas de estos materiales. El más aceptado se basa en considerar la existencia de dobles barreras de Schottky en las zonas intergranulares. Sin embargo, todavía existen grandes discrepancias sobre los detalles del mecanismo que finalmente controla el proceso de conducción [1-4].

Numerosos estudios experimentales vinculan la adsorción de gas con las características de las barreras intergranulares responsables de las propiedades eléctricas de los sensores. Existe consenso en cuanto a que los bordes de grano controlan la conducción. Sin embargo, pocos son los estudios

que relacionan la adsorción de gases con las propiedades de las barreras intergranulares, un tema clave para comprender el funcionamiento de estos sensores.

Generalmente se acepta que la quimisorción de oxígeno produce la transferencia de electrones desde el interior de los granos de SnO_2 a sus superficies, lo que da lugar a la modificación de las barreras formadas en los bordes de grano. Las características de estas barreras dependen del contenido de oxígeno intergranular y se refleja en un cambio en la resistividad del sensor. En este sentido, diferentes factores, tales como la química de defectos, las propiedades morfológicas, los aditivos y efectos catalíticos en las reacciones superficiales, contribuyen a modificar la respuesta eléctrica del sensor.

Las propiedades de los materiales electrocerámicos son afectadas básicamente por la composición, el tamaño de grano y la porosidad del cerámico calcinado. Estas últimas características dependen en gran medida del método de fabricación del material. El objetivo es maximizar la sensibilidad del dispositivo ante la presencia de CO. En este proyecto trabajamos con sensores de SnO_2 . Se estudió el efecto de variables de procesamiento y el efecto de los cambios composicionales sobre las propiedades morfológicas y eléctricas de los dispositivos. Una parte importante de nuestro esfuerzo se centró en el conformado de películas por spray. Se estudió la relación entre la microestructura y los parámetros relevantes en el proceso de deposición.

Si bien normalmente en la técnica de spray (aerografía) se utilizan picos metálicos, por la gran versatilidad dimensional que se puede obtener con materiales metálicos de construcción, este diseño de cámara fue diferente. Con la colaboración de los técnicos en vitroplastía del INTEMA (Hector Asensio y Pablo Kalafatovich) se pudo construir una cámara para utilizar una técnica nueva de deposición y lograr, al mismo tiempo, un proceso barato y viable. A su vez, con la técnica de spray/calcinación se prevé la formación de películas

más porosas, lo que permitirá una mayor adsorción de gases sobre la superficie.

Como se puede apreciar en el diagrama de flujo de la Figura 1.1, el objetivo perseguido en la ejecución del proyecto fue la fabricación de películas de óxidos semiconductores a través del armado de una cámara de deposición de películas por spray y calcinación in situ. Esta cámara permitió operar en un rango de temperaturas de entre 20 °C y 300 °C, bajo vacío. También se pudo extraer una lectura electrónica fiable de los sensores ensayados, por medio de un sistema de adquisición de datos. La cámara de spray fue conectada a una bomba de vacío, sistema de ingreso de gases y a la cámara de ensayo (vidrio).

El sistema calefactor permitió regular de forma precisa y estable la temperatura dentro de la cámara para la calcinación de la películas y evaporación del material ligante. Es crucial obtener reproducibilidad y repetitividad precisa de las películas obtenidas con el fin de mejorar las que actualmente se obtienen por screen printing.

Los resultados obtenidos, de los ensayos realizados con este sistema, constituyen el punto de partida que dará lugar a una nueva línea en los estudios que se llevan a cabo en el área de sensores de la división Catalizadores y Superficies del INTEMA. Se desea controlar el espesor y homogeneidad de las películas sensoras que servirán tanto para la investigación como para el desarrollo y aplicación. Finalmente es crucial conseguir una película homogénea lo que se reflejará en la reproducibilidad y repetitividad del conformado y de la respuesta del sensor. Son de especial interés aquellos sistemas que pudiesen ser utilizados como dispositivos de detección de CO para su utilización en llaves que cierren el ingreso de gas en hogares.

La versatilidad de la cámara permitirá su traslado, pudiéndose realizar deposiciones en otros laboratorios.

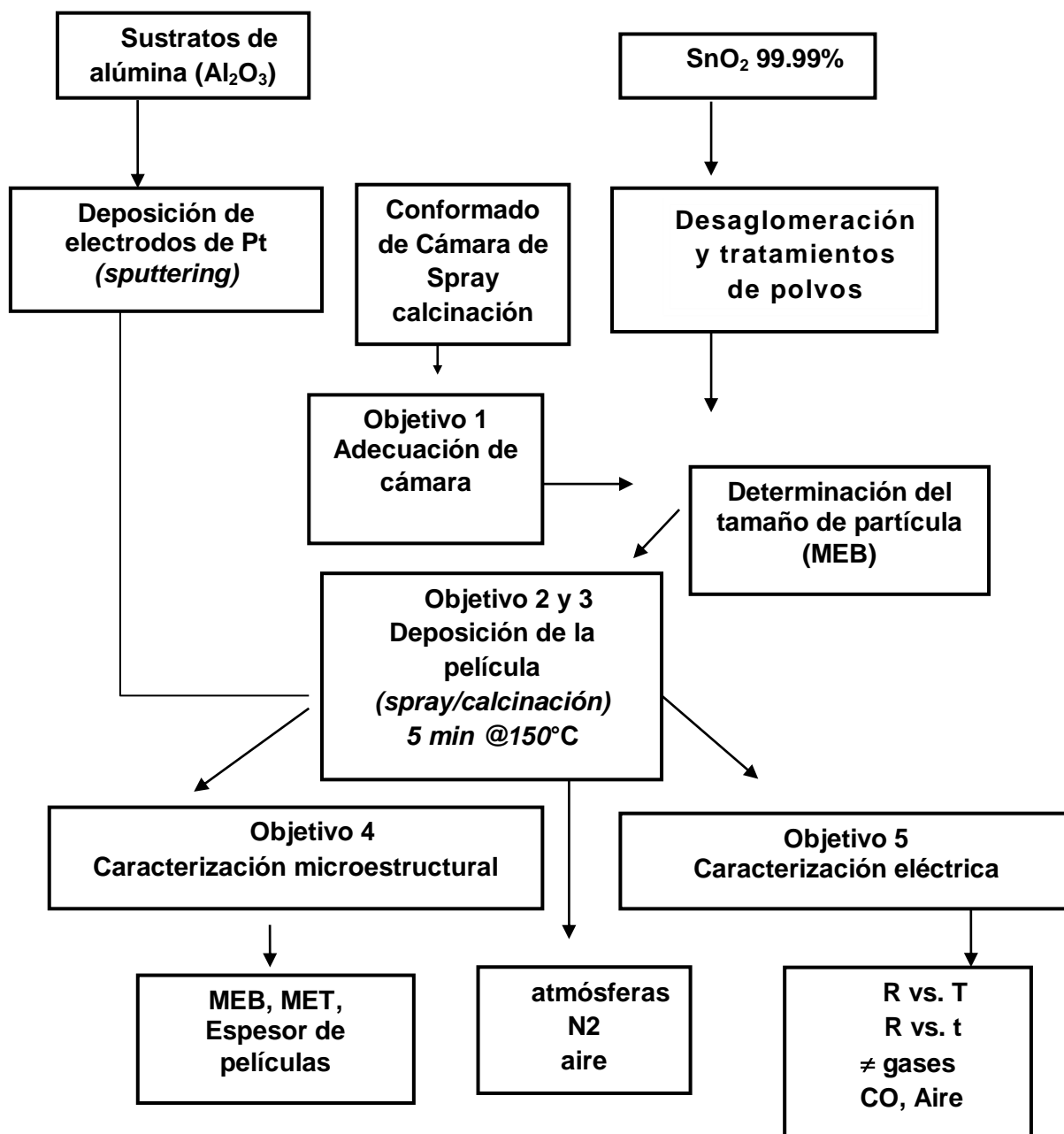


Figura 1.1 Diagrama de flujos de tareas realizadas y objetivos planteados.

CAPÍTULO 1

Introducción

1.1 Sensores semiconductores

Los sensores semiconductores son dispositivos de detección para gases en los que el material semiconductor es el encargado de sensar. Estos dispositivos se basan en una reacción entre el semiconductor y los gases atmosféricos que producen un cambio en la conductancia del sensor. Una reacción posible es la conversión del semiconductor en otro compuesto o, al menos, un cambio en su estequiometría. Por ejemplo, el oxígeno de la red puede ser extraído cuando un vapor reductor entra en contacto con la película semiconductor. De este modo, la relación catión/oxígeno en el óxido varía y puede traducirse en un cambio significativo en la conductividad del material. Sin embargo, generalmente la reacción que origina un cambio en la conductividad es la adsorción de gases en la superficie del sensor. El modelo usual para describir la adsorción es el que tiene en cuenta la extracción de electrones del semiconductor al adsorberse el oxígeno atmosférico.

El principal atractivo de los sensores semiconductores es su bajo costo y su principal desventaja reside en la dificultad de obtener resultados reproducibles cuantitativamente. Por ejemplo, debido a que su comportamiento eléctrico depende de la resistencia intergranular, que a su vez varía con pequeñas modificaciones en la preparación, los sensores pueden presentar distintas características. Debido a que los sensores operan a temperaturas elevadas, los cambios lentos en la estequiometría o reacciones irreversibles con impurezas en los gases atmosféricos pueden afectar su estabilidad. Además la sensibilidad y la velocidad de respuesta dependen de procesos catalíticos no explicados en su totalidad.

La búsqueda de materiales y tecnologías para el desarrollo de sensores para ser aplicados en tecnologías de manufactura, mejoramiento de productos y calidad de vida, tanto en los campos de salud como en el medio ambiente, se ha constituido en una de las principales líneas de investigación de las últimas décadas dentro del campo de los materiales electrocerámicos. Los sensores de gases basados en películas gruesas de SnO₂, debido a su bajo costo y alta sensibilidad, se han convertido en dispositivos de estado sólido muy usados en aplicaciones de detección de gases en el ámbito doméstico e industrial.

En particular existe un especial interés en la conformación de películas sensoras de CO. Cabe señalar que, dada su toxicidad, la máxima concentración permitida en ambientes de trabajo de CO es de sólo 0.003%. El monóxido de carbono se puede producir en cualquier lugar, basta que exista materia combustible, una llama y una mala ventilación y es inodoro. Por esta razón, calefactores, calefones y estufas, y sus sistemas de evacuación, pueden convertirse en instrumentos letales que se encuentran en nuestros hogares.

Se han propuesto varios mecanismos para explicar el principio de funcionamiento de los sensores de SnO₂, basado en la conducción eléctrica de las películas de estos materiales. El más aceptado se basa en considerar la existencia de dobles barreras de Schottky en las zonas intergranulares. Sin embargo, todavía existen grandes discrepancias sobre los detalles del mecanismo que finalmente controla el proceso de conducción. Numerosos estudios experimentales vinculan la adsorción de gas con las características de las barreras intergranulares responsables de las propiedades eléctricas de los sensores. Existe consenso en cuanto a que los bordes de grano controlan la conducción. Sin embargo, pocos son los estudios que relacionan la adsorción de gases con las propiedades de las barreras intergranulares, un tema clave para comprender el funcionamiento de estos sensores.

Generalmente se acepta que la quimisorción de oxígeno produce la transferencia de electrones desde el interior de los granos de SnO₂ a sus

superficies, lo que da lugar a la modificación de las barreras formadas en los bordes de grano. Las características de estas barreras dependen del contenido de oxígeno intergranular y se refleja en un cambio en la resistividad del sensor. En este sentido, diferentes factores, tales como la química de defectos, las propiedades morfológicas, los aditivos y efectos catalíticos en las reacciones superficiales, contribuyen a modificar la respuesta eléctrica del sensor.

Las propiedades de los materiales electrocerámicos son afectadas básicamente por la composición, el tamaño de grano y la porosidad del cerámico calcinado. Estas últimas características dependen en gran medida del método de fabricación del material. En este proyecto se trabajó con sensores de SnO₂. Se estudió el efecto de variables de procesamiento y el efecto de los cambios composicionales sobre las características de las películas. Este estudio se encuadra en los objetivos generales del grupo de investigación en cuanto a dilucidar y explicar el comportamiento eléctrico de los sensores en términos de su microestructura.

1.2 Preparación de las películas: aspectos generales

Los objetivos que deben tenerse en cuenta durante la fabricación de electrocerámicos incluyen la producción de materiales que presenten:

- propiedades específicas;
- dimensiones que se ajusten a los estándares tolerables;
- propiedades requeridas a un costo económico razonable.

Las propiedades del material son afectadas básicamente por la composición, además del tamaño de grano y la porosidad del cerámico calcinado. Estas últimas características dependen en gran medida del método de fabricación del material. Entre los aspectos más novedosos de este trabajo se puede resaltar la implementación de un sistema de deposición de películas sensoras de dióxido de estaño en distintas atmósferas que afectan las

propiedades de las películas. Se estudiaron los efectos del carrier, del ligante, y la cantidad de óxido utilizado.

1.3 Condiciones de ensayos de las películas

Durante la etapa de calcinación es importante la atmósfera a la que son expuestos los sensores ya que esto se refleja posteriormente en su respuesta eléctrica. Esto se debe a que la microestructura es afectada por la temperatura y la atmósfera a la que es calentada y enfriada la muestra. Al respecto, es sabido que existen fenómenos de difusión intergranular e intragranular que son favorecidos por la temperatura, en el caso de la intragranular se necesitan temperaturas superiores a los 200° C. También se necesitan temperaturas altas para que se produzcan reacciones con CO. Por otro lado, el oxígeno puede difundir desde el interior del grano hasta la superficie para luego reaccionar con el CO y formar CO₂. Se ve entonces que la concentración de las vacantes intragranulares depende directamente de la condición de deposición de las películas sensoras.

La ionosorción de oxígeno es el fenómeno más importante que tiene lugar en la superficie de los óxidos semiconductores, especialmente para el caso del SnO₂. El oxígeno puede ser adsorbido de varias formas, como O₂⁻ a temperaturas inferiores a 200° C, como O⁻ a temperaturas mayores a 200° C y también como O²⁻, aunque esta última forma no es muy común debido a que la alta carga negativa de la especie conlleva a una gran inestabilidad. De las otras dos especies, la ionosorbida como O⁻ resulta la más reactiva y es la principal contribuyente de los estados superficiales cargados negativamente.

Por lo anterior, en la caracterización eléctrica es conveniente partir de vacío dado que esto nos permite analizar y estudiar los sensores con barreras de energía potencial intergranulares de alturas bajas, menores a 1eV (alta conductividad), y hacer posteriormente estudios sucesivos, luego de incorporar distintas atmósferas gaseosas. Por lo general, estos ensayos se llevan a cabo en el rango de temperaturas de 25 a 360 °C.

1.4 Gases usualmente detectados

Gases	Nomenclatura	Toxicidad	Apariencia y color	Inflamable	Riesgos Especiales
Monóxido de Carbono	CO	Alto-severo	Gas incoloro e inodoro	Muy alto-Extremo	Ninguna
Oxígeno	O ₂	Moderado-Medio	Gas incoloro e inodoro	Insignificante	Gran oxidante en combustión
Nitrógeno	N ₂	Insignificante	Gas incoloro e inodoro	Insignificante	Asfixia por desplazamiento de aire
Argón	Ar	Insignificante	Incoloro, inodoro e insípido	Insignificante	Asfixia por desplazamiento de aire
Monóxido de Nitrógeno	N ₂ O	Moderado-Medio	Incoloro con olor y sabor dulce	Insignificante	Ninguna
Dióxido de Nitrógeno	NO ₂	Alto-severo	Olor agrio y sofocante. Color rojizo	Insignificante	Acción corrosiva sobre la piel

Figura 1.2. Algunos gases sensados en el laboratorio y su toxicidad.

Como se ve en la tabla anterior, el CO es posiblemente el gas más peligroso dada su alta toxicidad y su cualidad de incoloro e inodoro. Por otro lado, es inflamable. Por este motivo, nos centramos en la obtención de películas sensibles a este gas.

CAPÍTULO 2

Construcción de la cámara de spray/calcinación para deposición de películas

2.1 Elementos utilizados para la construcción de la cámara de spray/calcinación

En una primera etapa se detallarán los dispositivos necesarios para llevar a cabo la construcción de la cámara para la deposición de películas. Estos elementos auxiliares son necesarios para controlar distintas variables: temperatura, presiones, flujo, etc., como así también una bomba necesaria para generar vacío. Se tuvo en cuenta la existencia en el laboratorio de equipos que pudieron ser utilizados para cumplir con estos requerimientos.

2.1.1 Resistencias calefactoras

Debido a la resistencia a la circulación de corriente un material disipa energía en forma de calor. Este es el principio de funcionamiento de las resistencias calefactores utilizadas en la construcción de la cámara de deposición para la calcinación de las películas. En particular, se usó una resistencia calefactora tipo cartucho. Se denomina de este modo a aquellas resistencias de forma cilíndrica, en las que las conexiones salen por un extremo y que son utilizadas para el calentamiento de bloques metálicos.

Para un adecuado funcionamiento, las Resistencias de Cartucho deben presentar un diámetro ligeramente menor al de la cavidad de la pieza metálica, en la que deben ser totalmente insertadas.

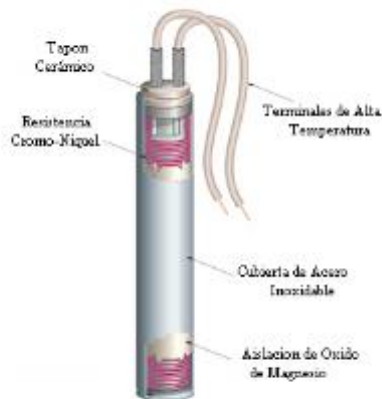


Figura 2.1 Dibujo de una resistencia de cartucho.

2.1.2 Fuente de tensión DC

Para suministrar la energía necesaria para calentar la muestra a la temperatura deseada, utilizamos una fuente de tensión de corriente continua Xantrex de 1200W. Su función es controlar el funcionamiento de la resistencia calefactora, y de esa manera las rampas y mesetas del programa de calentamiento.



Figura 2.2. Foto de la fuente de tensión utilizada.

2.1.3 Termocuplas

Se usaron dos termocuplas. La lectura de una actúa de variable de control de las resistencias calefactoras y la otra releva la temperatura dentro de la cámara durante los ensayos.



Figura 2.3 Foto de conectores de las termocuplas tipo "K".

2.1.4 Bomba de vacío

Para controlar la presión dentro de la cámara de mediciones eléctricas utilizamos una bomba de vacío, su elección se basó en el volumen de la cámara (50 ml).

Cálculo de capacidad de bombeo

Para determinar la capacidad requerida para la instalación se debió determinar el volumen de evacuación necesario, presión inicial, presión final y el tiempo en que se desea lograr.

Datos

C= Capacidad de bombeo

Presión inicial (P_o)= 101,317 MPa

Presión final (P_f)= 1 MPa

Volumen por evacuar (V)=0.05 Litros

Tiempo (t) = 1 min

$$C = \frac{2,3 * V}{t} * \log\left(\frac{P_o}{P_f}\right) = 3,456 \text{ Litros / min.} \quad (2.1)$$

De acuerdo con la capacidad de bombeo requerida, se seleccionó la bomba acorde a los requerimientos, una Varian DS42.

A continuación se aprecia una imagen de la bomba utilizada.



Figura 2.4 Foto de la bomba de vacío utilizada.

2.2 Diseño de la cámara de deposición

La pieza principal del sistema de spray/calcinación es una válvula de Laval o válvula convergente/divergente construida en vidrio. Con esta pieza se

alcanzan velocidades supersónicas (300 a 600 m/s) de deposición que dan lugar a una buena adhesión sustrato/película [5-7].

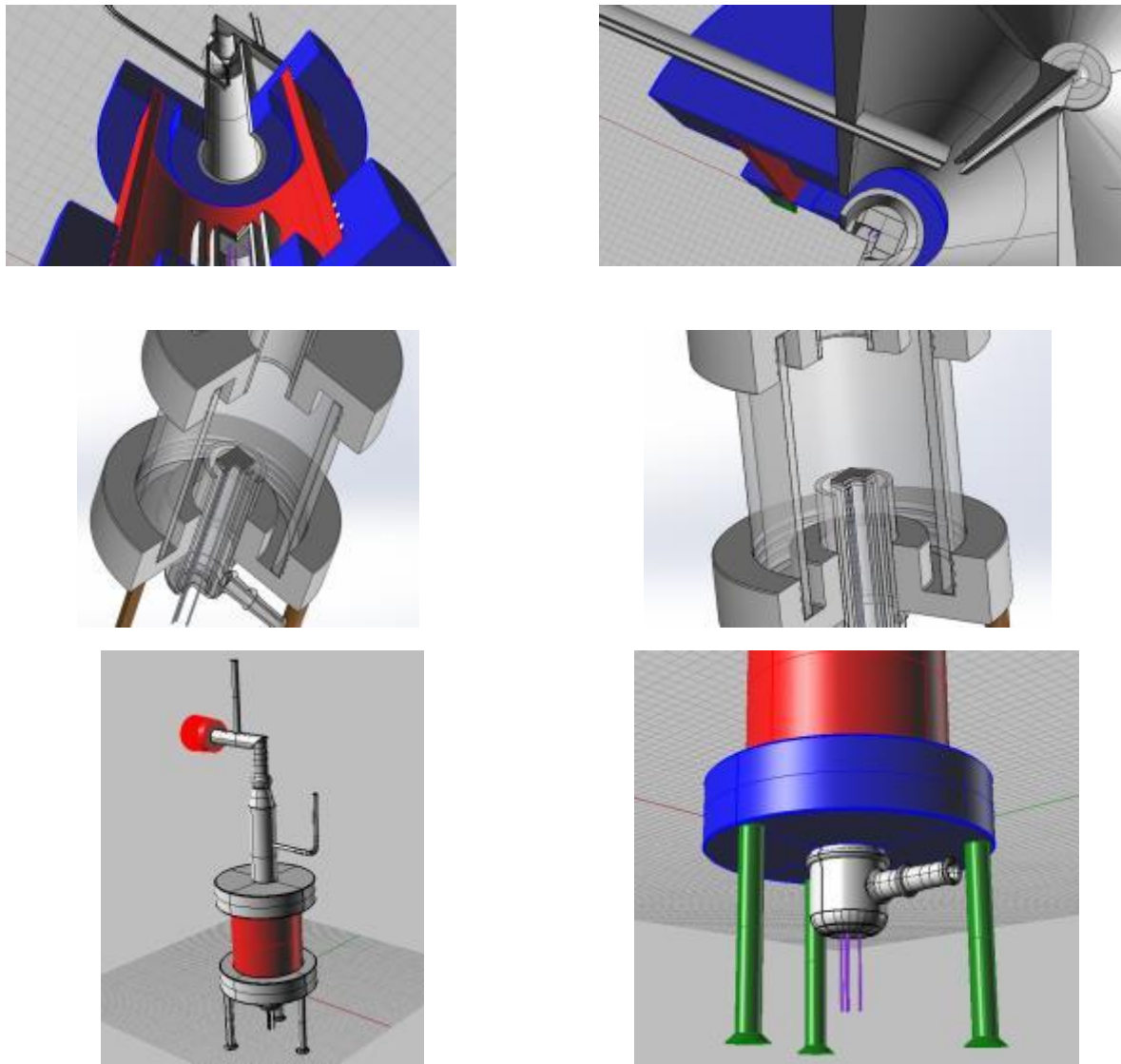


Figura 2.5 Esquemas de la cámara de spray/calcinación construida.

El funcionamiento de la válvula se explica en términos del principio de Bernoulli y el efecto Venturi. Dada la disminución de presión que tiene lugar a la salida de la válvula, insertamos, exactamente en su salida, la vía de alimentación de la solución cerámica con el ligante orgánico y el solvente. La solución cerámica, a expensas de la succión generada a la salida de la válvula

de Laval, entra en el torrente gaseoso pulverizada en diminutas gotas y así es depositada sobre el sustrato de alúmina y platino.

Las variables que hubo que ajustar son las siguientes.

- 1- Distancia de deposición. (120mm)
- 2- Temperatura de calcinación. (150 °C)
- 3- Presión de inyección del gas para obtener condiciones de flujo supersónico (350Kpa)

Si bien lo que más encontramos, en nuestra búsqueda bibliográfica, fueron cámaras que usaban una válvula metálica para lograr el spray, más precisamente boquillas metálicas para aerógrafos comerciales, se decidió realizar la construcción en una cámara de vidrio adaptando los sistemas que disponíamos en el laboratorio. Para ello, los técnicos especializados en la manipulación de este material colaboraron en el diseño del sistema.

2.2.1 Válvula de de Laval

Una válvula de de Laval (o válvula convergente-divergente) es un tubo estrangulado en el medio, Figura 2.6, cuidadosamente balanceado. Se utiliza para acelerar un gas caliente a velocidades supersónicas, y luego, a la salida de la constricción, una vez que éste se expande, darle forma al flujo de manera que la energía que impulsa el flujo sea convertida en su mayoría directamente en energía cinética. Por medio de esta configuración se obtiene lo que se conoce como flujo estrangulado. Por estas características, esta válvula es ampliamente utilizada en algunos tipos de turbinas de vapor, y también es utilizado en las válvulas de los cohetes y los jets supersónicos.

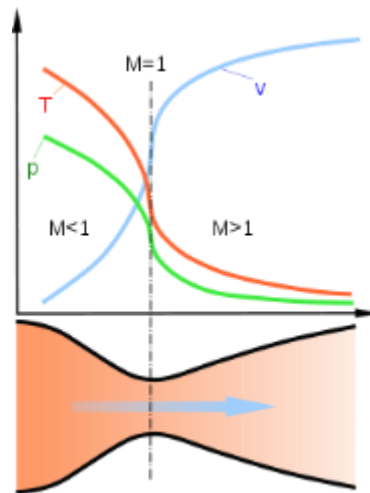


Figura 2.6 Diagrama en una válvula de Laval donde se muestran valores aproximados de presión, temperatura y velocidad de flujo.

2.2.2 Flujo estrangulado

Cuando un fluido, que fluye a una presión y temperatura determinada, pasa a través de una restricción (como el cuello de una válvula convergente-divergente) hacia un entorno de presión más baja, la velocidad del fluido aumenta. En condiciones de aguas arriba inicialmente subsónicas, el principio de conservación de la masa requiere que la velocidad del fluido aumente a medida que fluye a través del área de sección transversal más pequeña de la restricción. Al mismo tiempo, el efecto Venturi hace que la presión estática, y por lo tanto la densidad, disminuyan aguas abajo más allá de la restricción. La condición de flujo estrangulado es una condición límite en la que el flujo de masa no aumenta con una disminución adicional en el entorno de presión aguas abajo mientras que la presión aguas arriba permanece constante. En la condición de flujo estrangulado, el flujo de masa se puede aumentar sólo mediante el aumento de la densidad aguas arriba, y en el punto de estrangulamiento. El flujo estrangulado de gases es útil en muchas aplicaciones de ingeniería debido a que la tasa de flujo de masa es independiente de la presión aguas abajo, dependiendo sólo de la temperatura y la presión en el lado aguas arriba de la restricción.

2.2.3 Efecto Venturi

El efecto Venturi consiste en que un fluido en movimiento dentro de un conducto cerrado disminuye su presión cuando aumenta la velocidad al pasar por una zona de sección menor. En ciertas condiciones, cuando el aumento de velocidad es suficiente, se llegan a producir presiones por debajo de la del ambiente y entonces, si en este punto del conducto se introduce el extremo de otro conducto, se produce una aspiración del fluido de este conducto, que se mezclará con el que circula por el primer conducto. Este efecto, demostrado en 1797, recibe su nombre del físico italiano Giovanni Battista Venturi (1746-1822).

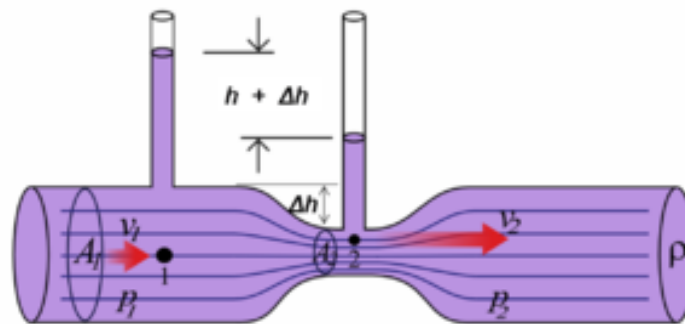


Figura 2.7 Esquema del efecto Venturi.

El efecto Venturi se explica por el Principio de Bernoulli y el principio de continuidad de masa. Si el caudal de un fluido es constante pero la sección disminuye, necesariamente la velocidad aumenta tras atravesar esta sección. Por el teorema de la conservación de la energía mecánica, si la energía cinética aumenta, la energía determinada por el valor de la presión disminuye forzosamente. Efectivamente, según el principio de Bernoulli:

$$\frac{V_1^2}{2g} + \frac{P_1}{\gamma} + z_1 = \frac{V_2^2}{2g} + \frac{P_2}{\gamma} + z_2$$

donde:

- V = velocidad del fluido en la sección considerada.
- g = aceleración gravitatoria, $g = 9,81 \text{ m/s}^2$.
- P = presión en cada punto de la línea de corriente.
- γ es el peso específico ($\gamma = \rho g$). Este valor se asume constante a lo largo del recorrido cuando se trata de un fluido incompresible.
- z = altura, en vertical, sobre una cota de referencia.
- Los subíndices 1 y 2 indican que los valores se toman en un punto 1 y en otro punto 2, a lo largo de la conducción.

A igualdad de los demás factores, y si tenemos en cuenta el principio de continuidad, que expresa que al disminuir la sección en un conducto, aumenta la velocidad del fluido que lo recorre, puede deducirse que, en un estrechamiento del conducto, si V aumenta, necesariamente debe disminuir P .

2.3 Ensayos iniciales

Inicialmente se estimó que la succión generada por la disminución de presión dentro de la cámara iba a ser suficiente para poder vencer la fuerza gravitatoria y tomar la solución desde un recipiente ubicado debajo del punto de inyección, esto demostró ser un problema a la hora de controlar volúmenes y tiempos de deposición, y también nos obligaba a usar demasiada cantidad de solución cerámica, que se desperdiciaba. Con este problema en vista, se cambió la forma de entrada de la solución cerámica y se adecuó un embudo de vidrio como se observa en la Figura. 2.8, revirtiendo el efecto gravitatorio y usándolo a nuestro favor.



Figura 2.8 Cámara de spray/calcinación donde se muestra modificación en la zona de alimentación

2.4 Obtención de las películas

2.4.1 Sustratos de alúmina y electrodos interdigitales

Para la deposición de las películas de óxidos se utilizaron sustratos de alúmina con una densidad del 96%. Estos sustratos fueron construidos en el Centro de Tecnología de la Información Renato Archer de Campinas, Brasil, en el marco de un proyecto de colaboración bilateral. Una vez limpios, se depositó una capa de adhesión constituida de 25 nm de titanio. Sin perder vacío, se depositó una película de platino de 200 nm de espesor sobre la capa de Ti. Ambas deposiciones fueron hechas utilizando pistolas de RF. Para definir los electrodos, los sustratos con las películas metálicas fueron micromaquinados con láser a fin de obtener un surco aislante. Los electrodos interdigitados pueden observarse en la Figura 2.9 mientras que una imagen de mayor

resolución se puede observar en las Figuras 2.10 y una perfilometría en la Figura 2.11.



Figura 2.9 Sustratos de alúmina con caminos interdigitados.

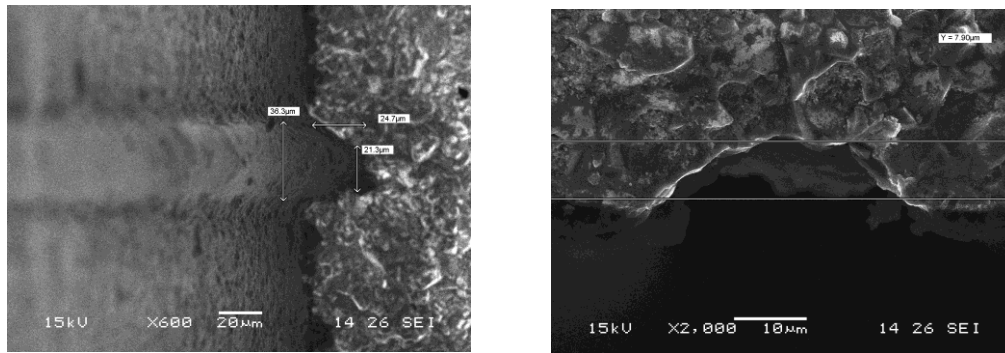


Figura 2.10 Foto de microscopia MEB de los surcos interdigitados.

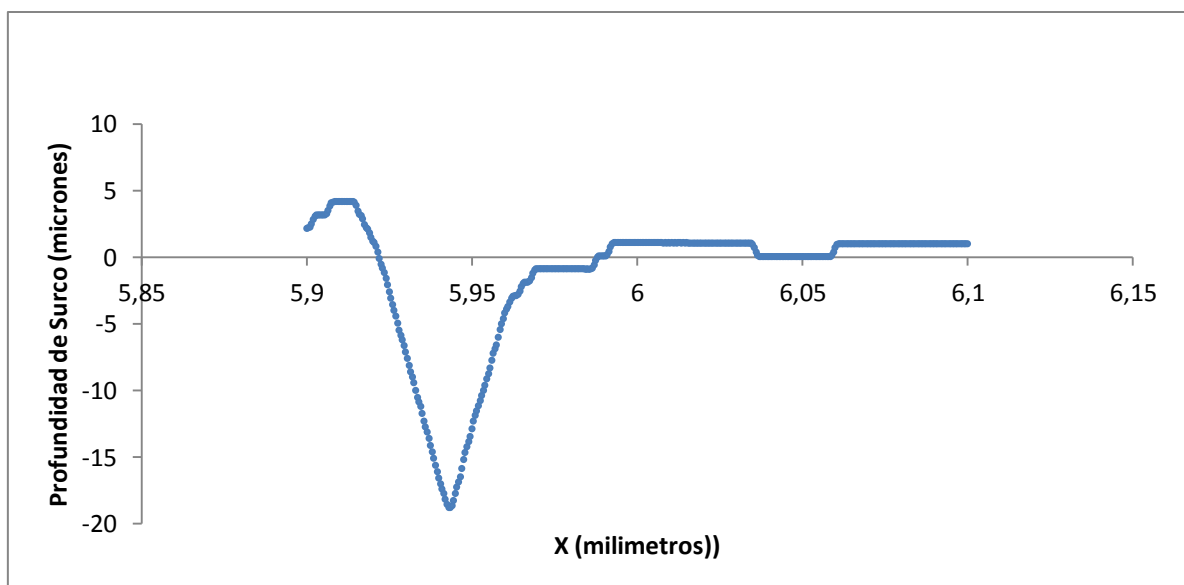


Figura 2.11 Perfilometría del sustrato con los caminos interdigitados.

2.4.2 Preparación de solución cerámica

Para la preparación de la suspensión cerámica partimos de los siguientes materiales.

- Polvo: Oxido de estaño Aldrich Tin (IV) oxide – 325 Mesh
- Solvente: alcohol isopropílico
- Ligante orgánico: glicerina anhídrida

La elección del solvente se realizó en función a su bajo punto de evaporación (82°C). Es, por ello, eliminado con facilidad durante la deposición a 150°C. Esto nos proporciona un medio libre de humedad, condición indispensable para obtener medidas eléctricas fiables.

La elección de la glicerina, como mejor ligante orgánico, se debió a su facilidad de remoción luego de la deposición. Ha sido extensamente estudiada en trabajos previos y nos permitirá comparar las películas aquí obtenidas con otras en las que también se usó como adhesivo la glicerina.

Con el objetivo de lograr el tamaño de grano deseado (<100nm) en los sustratos, se utilizó mezclado en agitador magnético y ultrasonido para la eliminación de clusters de polvo. Luego del ultrasonido se mantuvo constante agitación previa a la deposición.

2.5 Optimización y uso de la cámara

2.5.1 Cámara de spray/calcinación - configuración inicial

En cuanto a la optimización, el único factor estructural que no había sido contemplado en la configuración inicial de la cámara era el de que la fuerza de gravedad restaba efectividad a la fuerza de succión utilizada para la deposición. En esta configuración, y dado que la boca alimentadora succionaba aguas arriba, contra la gravedad, obligaba a levantar la presión de inyección

por encima de los 350 KPa, valores para los cuales la integridad de la cámara no se podía garantizar en el largo plazo y, por sobre todo, era una pérdida de energía innecesaria. Para solucionar esto se puso un embudo alimentador en sentido opuesto al anterior, de esa manera, invirtiendo la relación anterior con la gravedad. Esto se puede ver en la Figura 2.9 donde se aprecian las dos configuraciones.

Una vez construida la cámara, a partir de las variables y especificaciones anteriormente mencionadas, se procedió a la optimización y práctica de uso para lograr encontrar el ajuste de los parámetros de deposición para la obtención de película adecuada.

- Presión de inyección
- Volúmenes de deposición
- Porcentaje de ligante orgánico
- Molaridad

2.5.2 Ensayos

Para las deposiciones de prueba se utilizaron sustratos de alúmina que fueron lavados en isopropílico y sometidos a ultrasonido por 10 minutos.

Se desarrolló un protocolo de deposición que fue seguido estrictamente para poder evaluar sistemáticamente las variables involucradas en obtener las películas deseadas.

Protocolo de deposición

- 1- Se mantuvo la solución cerámica en agitación constante con tapón puesto.
- 2- Se mantuvo la manguera de goma en la entrada de aire para evitar contaminación del sustrato.

- 3- Se mantuvo el extractor prendido para evacuar gases de isopropílico que expulsa la cámara.
- 4- Se calcinó por 5 minutos luego de la deposición a $T > 130^{\circ}\text{C}$.
- 5- Para las deposiciones se utilizaron jeringas de 3 ml para alimentar la solución cerámica en el embudo, lo que proporcionó una medida precisa de los volúmenes de deposición.
- 6- Posterior a la deposición se dejó el sustrato dentro de la cámara 5 minutos para asegurarnos la eliminación del solvente presente y el secado adecuado de la película depositada.

2.5.2.1 Variación del ligante orgánico (glicerina)

- Rangos de variación: 0 ~ 0.05% v/v (volumen ligante/volumen solvente)

Se varió la cantidad de glicerina por mililitros de solvente utilizada a fin de determinar una concentración óptima para la deposición.

Inicialmente, y solamente para confirmar la necesidad de su uso, se realizó una deposición sin ligante orgánico presente (Figura 2.13 a). La solución depositada no tuvo adherencia al sustrato de pruebas de lo cual se desprende la necesidad del uso del ligante.

A bajas concentraciones (0.005% v/v) logramos una solución menos viscosa que fluía con mucha menor resistencia, y además no se observó la presencia de aglomerados (Figura 2.13 b)

A concentraciones intermedias (0.025% v/v) la solución fluía con relativa facilidad pero la formación de algunos aglomerados fue inevitable, incluso con las deposiciones de menor volumen (1 ml) (Figura 2.13 c)

A altas concentraciones (0.05% v/v) se formó una solución viscosa que fluía con problemas por el canal de inyección y se encontraron aglomeraciones

importantes luego de la deposición (Figura 2.13 d). Esto también ocasionó la obstrucción de la zona de alimentación y hubo que desarrollar un protocolo de limpieza previo a cada deposición para asegurarnos que todo el volumen inyectado lograra ser depositado adecuadamente.

Se encontró, luego de estos ensayos, que la mejor relación ligante/solvente era de 0.005% v/v.

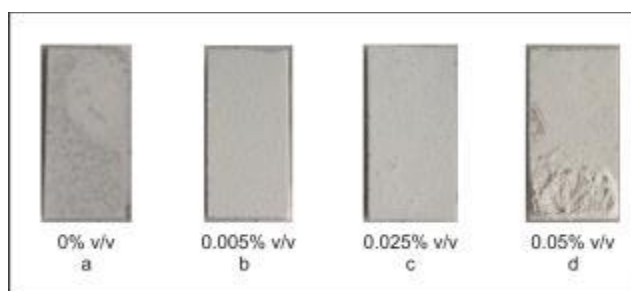


Figura 2.13 Muestras con distintos % v/v ligante orgánico para una concentración de óxido 1 M.

2.5.2.2 Variación molaridad

- Rangos de variación: 0.33 - 9.95 M

Se realizaron estos ensayos a fin de determinar la mínima concentración necesaria de óxido para lograr una película con un buen aspecto final. Además del aspecto visual de la película, se puso énfasis en la búsqueda de la mínima cantidad de óxido necesaria debido a su costo y dificultades para obtenerlo en las condiciones necesarias (granulometría, distribución de partículas) para lograr las deposiciones adecuadas.

En la Figura 2.14 se pueden observar las diferentes texturas obtenidas con la variación de la molaridad. Luego de varias pruebas, se determinó que 1 M era la concentración mínima buscada.

2.5.2.3 Variación volúmenes de deposición

- Rangos de variación: 1 ~ 4 ml

La variación de los volúmenes de deposición se llevó a cabo con el objetivo de identificar la relación entre éste y el espesor de la película depositada. En el gráfico de la Figura 3.5 podemos observar la relación encontrada.

Se determinaron, en base a la textura visual de las muestras de ensayo, que los volúmenes indicados eran 2 y 3 ml. En estos dos casos no se observaban aglomerados. Por debajo de ese volumen la cantidad de material depositado no era suficiente para crear una película pareja y por encima de éstos se apreciaban aglomerados en casi toda la superficie.

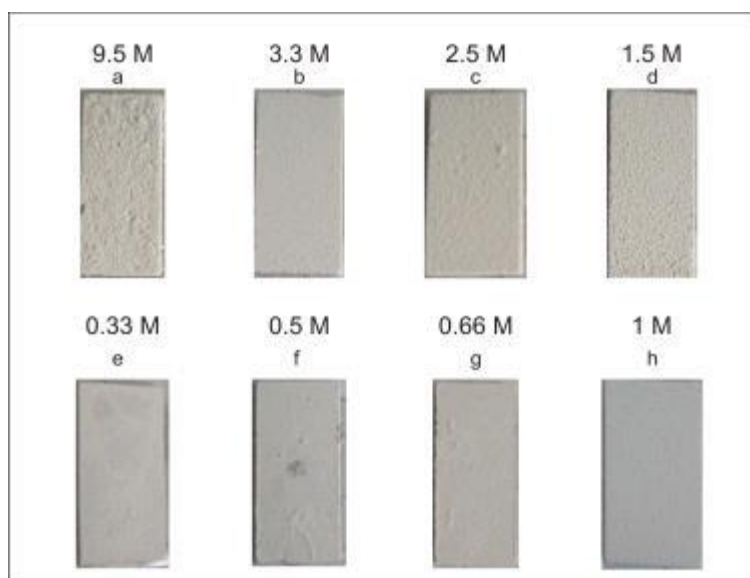


Figura 2.14 Variación concentraciones molares con 0.005% v/v ligante orgánico.

2.5.3 Depositiones para mediciones eléctricas

Una vez seleccionadas las variables buscadas se procedió a la deposición en los sustratos preparados para tal fin (Figura 2.10). Se obtuvieron

dos muestras, F1 (película 1) y F2 (película 2), las que se muestran en la Figura 2.11.

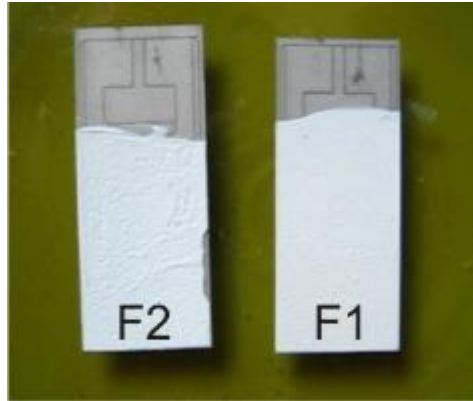


Figura 2.11 Fotografía de la muestras F1 y F2

CAPÍTULO 3

Caracterización microestructural de las muestras obtenidas

3.1 Difracción de rayos X

El fenómeno de difracción de rayos X por cristales resulta de un proceso de dispersión en el que los rayos X incidentes son dispersados por los electrones de los átomos sin cambio en su longitud de onda λ (dispersión coherente o de Bragg). A causa de dicha dispersión se produce un haz difractado sólo cuando se satisfacen condiciones geométricas que pueden ser expresadas por medio de la ley de Bragg o de las ecuaciones de Laue.

El diagrama de difracción de un cristal, si tomamos en cuenta tanto las posiciones como las intensidades del espectro resultantes, es una propiedad física del material bajo estudio que permite no sólo su identificación sino también una completa resolución de su estructura. La distribución angular del haz difractado conduce al conocimiento del tamaño, forma, medida y orientación de la celda unidad, mientras que la medida y análisis de las intensidades darán la localización de los átomos individuales en la red.

Cuando rayos X monocromáticos inciden en una red cristalina sólo existen rayos difractados en ciertas direcciones. Se puede visualizar una red cristalina como un conjunto de planos paralelos separados por distancias " d " en los que están ubicados los átomos que conforman el cristal. La condición para que se observe un máximo de difracción se cumple cuando están en fase las ondas emitidas, originadas en los fenómenos de dispersión que tienen lugar en los átomos que se encuentran en un mismo plano o en los que se encuentran en planos sucesivos. La intensidad de la línea de difracción depende de la

radiación incidente, de la muestra y de factores instrumentales (eficiencia del detector, tamaño de la ranura, etc.). En un diagrama de difracción típico, el barrido es esencialmente una gráfica de la intensidad de difracción en función del ángulo 2θ (correspondiente al ángulo que forman el haz incidente y el reflejado) La aplicación directa de la ley de Bragg permite convertir el ángulo al que ocurre el máximo de difracción en un valor de distancia reticular "d" mediante:

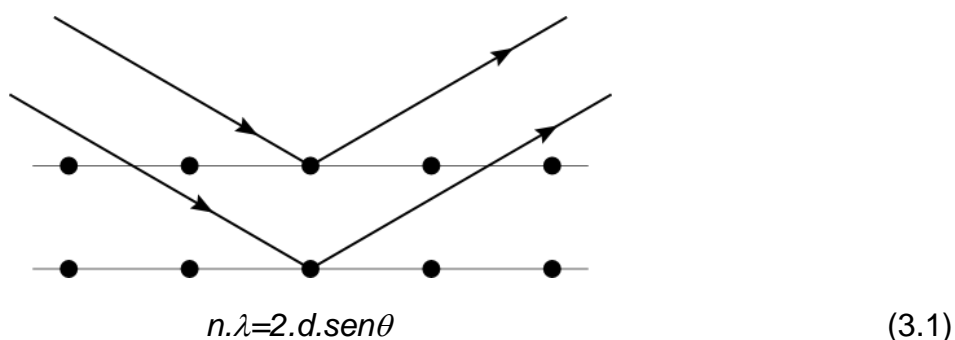


Figura 3.1 Diagrama de la ley de Bragg

En el presente estudio se utilizó un difractómetro Philips; radiación $\text{CoK}\alpha$, a 40 KV y 30 mA, con filtro de Fe ($\lambda=1,790 \text{ \AA}$).

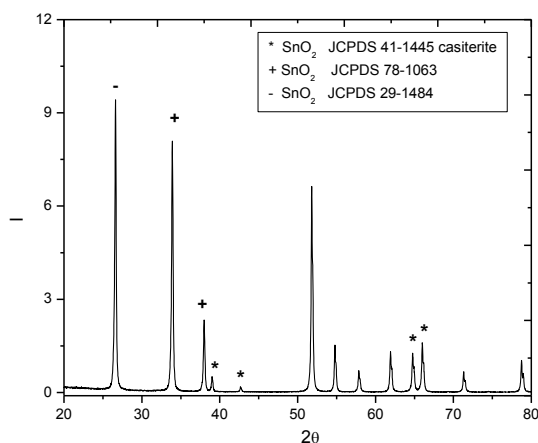


Figura 3.2 DRX del polvo de SnO_2 de partida. Patrones de difracción de alta calidad, en el rango de $20\text{-}80^\circ$ (2θ), se observa la única presencia de casiterita.

Del análisis DRX se detectó la única presencia de SnO₂ cristalino, como se muestra en la Figura 3.2. El tamaño de partícula medio se determinó a partir de la fórmula de Scherrer.

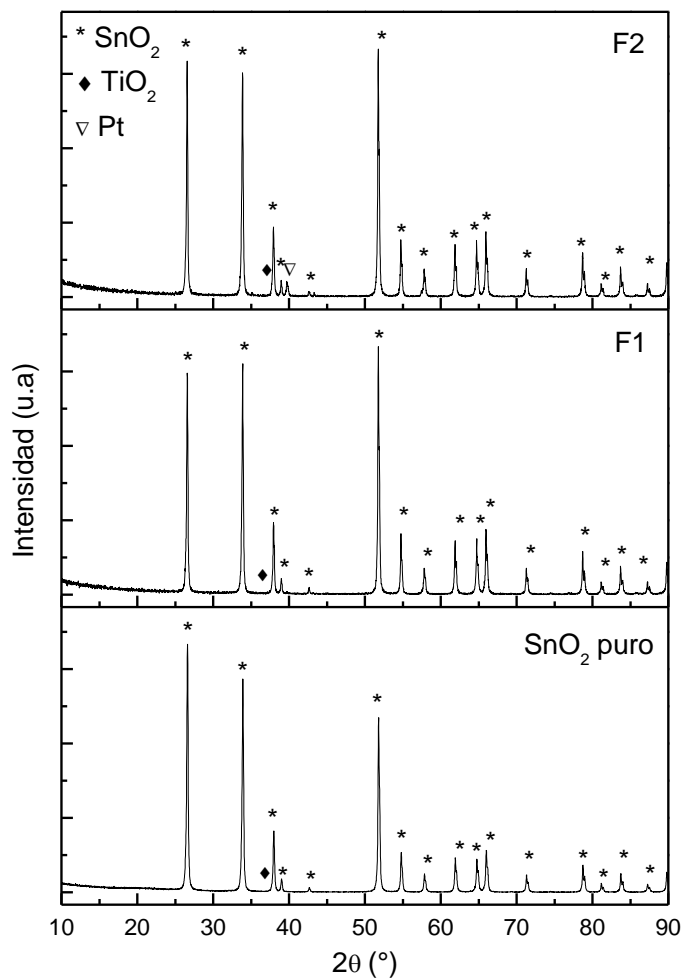


Figura 3.3 DRX de las muestras F1 y F2.

Valores obtenidos de tamaño de cristal por Scherrer

La relación entre el ancho del pico y el tamaño del cristal, en dirección perpendicular al plano de difracción medido, está definida por la ecuación de Scherrer:

$$t = 0.9 \times \lambda / (B \times \cos(\theta_B)) \quad (3.2)$$

donde t = tamaño del cristal (Å)

λ = longitud de onda del tubo (Å) ($\lambda_{Cu} = 0,1542$ nm)

B = ancho del pico a la mitad de su altura (radianes). B está dado por

$$B = (b^2 - \beta^2)^{1/2}$$

b = ancho medido experimentalmente

β = ancho instrumental

$\beta = 0.00183$

Resultados

Cálculo para **F1** (del promedio de los tres picos más intensos) = **56 nm**

Cálculo para **F2** (del promedio de los tres picos más intensos) = **73 nm**

3.2 Análisis por microscopía de barrido electrónico (MEB)

La microscopía electrónica de barrido es una de las técnicas que mayor información suministra sobre la naturaleza microestructural de un material: tamaño de grano, distribución de poros, fases presentes, geometría y orientación de los cristales, etc. El fundamento teórico del MEB se basa en la interacción de un haz de electrones con la materia. En este proceso, parte de los electrones se absorben o se transmiten. Asimismo, otros electrones dan lugar a la generación de diversas señales que otorgan información acerca de la composición en una zona localizada de la muestra. El empleo de los electrones transmitidos da lugar al MET y el empleo de los electrones secundarios o de los retrodispersados da lugar al MEB. El poder de resolución del MEB es menor que el del MET pero llega a profundidades del orden de 500 Å, mientras que el MET no supera los 10 Å.

El análisis por MEB se realizó sobre las películas de SnO₂ con y sin aditivos. La observación de los materiales se realizó con un microscopio electrónico de barrido marca JEOL JSM6460LV con un poder de resolución de 10 nm.

3.3 Resultados y discusión

3.3.1 Relación de espesores con volumen de deposición

Se estudió el espesor de película de deposición, y a partir de estos datos se lo relacionó con el volumen de deposición.

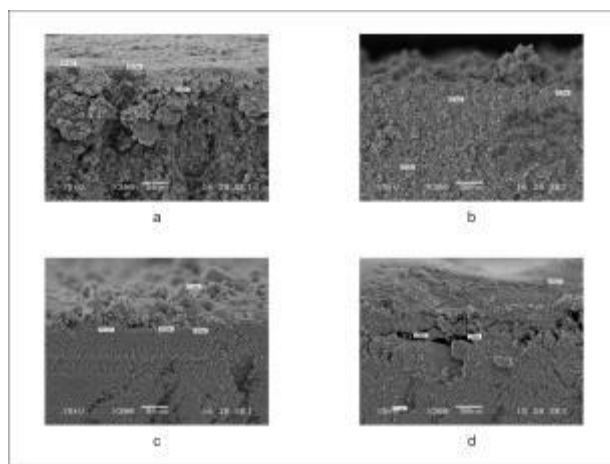


Figura 3.4 Fotografías MEB de los espesores de película depositada a diferentes volúmenes de deposición. a) 1ml b) 2ml c) 3ml d) 4ml

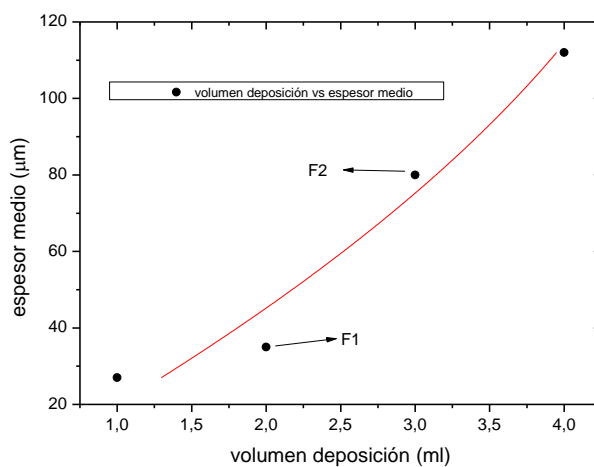


Figura 3.5 Grafico de variación del espesor con el volumen de deposición.

3.3.2 Tamaños de granos

En la Figura 3.6 se puede observar el tamaño de grano que se logró obtener con esta nueva técnica de deposición. Las imágenes corresponden a una muestra obtenida con los parámetros de deposición correspondientes a la película F1. Como podemos observar, mediante la serie de imágenes de MEB con aumentos que van desde 400x hasta 30000x, se obtuvieron tamaños de grano dentro de los rangos esperables ($<100\text{nm}$), datos que fueron luego corroborados por DRX. Inclusive en la zona donde se pueden apreciar aglomerados, una vez que agrandamos el aumento, podemos ver que los granos siguen estando dentro del rango de los 100nm.

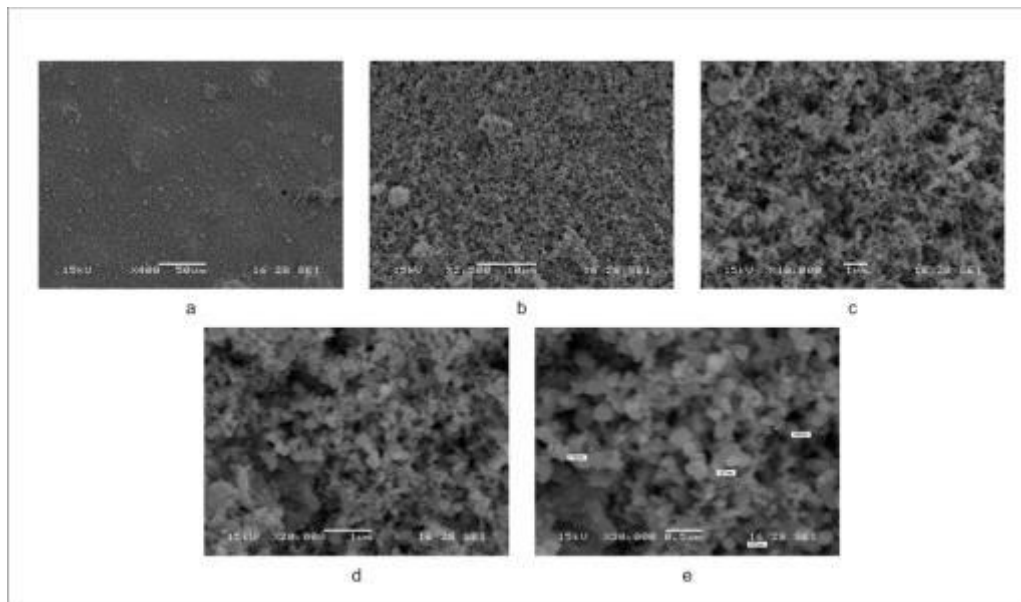


Figura 3.6 Fotografías MEB con diferentes aumentos que muestran el tamaño de grano.

3.3.3 Aglomerados

Como se comentó con anterioridad, una molaridad excesiva lleva a la formación de aglomerados. En la Figura 3.7 se pueden observar con diferentes aumentos, los tamaños y formas de los aglomerados que se formaron a causa de la alta molaridad utilizada.

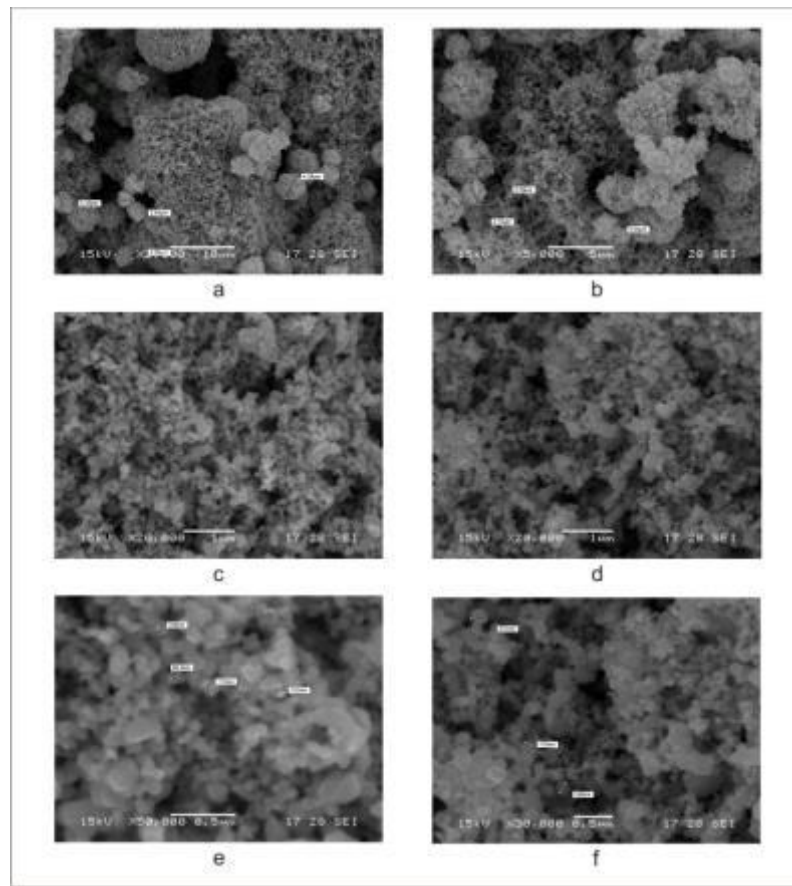


Figura 3.7 Fotografías MEB con diferentes aumentos de aglomerados debidos a alta molaridad, a-c-e 2,5M y b-d-f 3,3 M.

3.3.4 Ligante orgánico

Analizamos mediante imágenes de MEB una secuencia de muestras preparadas con distinto contenido de ligante orgánico. En el rango estudiado, de 0% a 0.05%, no se encontró una dependencia clara entre la porosidad debida a la eliminación del ligante orgánico y su % v/v. Sin embargo, macroscópicamente, se puede observar en la Figura 2.13 la diferente textura de las películas obtenidos con distinta proporción de ligante.

CAPÍTULO 4

Caracterización eléctrica de las películas obtenidas

4.1 Medidas eléctricas

Previo a las mediciones eléctricas, y con el objetivo de lograr la estabilización de las películas depositadas, ambas muestras fueron sometidas a un tratamiento térmico en atmósfera de aire en el horno del laboratorio. Este tratamiento consistió en un calentamiento con una rampa térmica de 2 °/min inicialmente hasta 110 °C, permanencia a esta temperatura durante dos horas, calentamiento hasta 240 °C y nueva permanencia de dos horas, y finalmente, antes de enfriar hasta temperatura ambiente, con la misma rampa pero de forma continua, otro calentamiento hasta 380 °C y permanencia de 2 hs.

Una vez estabilizadas, se introdujeron las películas en el equipo diseñado para las mediciones. El esquema del equipo utilizado puede verse en la Figura 4.1 y en la Figura 4.2 se presenta una fotografía del equipo. El equipo permite obtener presiones bajas (hasta 10^{-4} mmHg) mediante una bomba mecánica, también permite controlar el ingreso de diferentes gases y la modificación de la temperatura de trabajo. Para medir los cambios de temperatura se utilizó una termocupla tipo K (ver Cap. 2) colocada en el interior de la celda que porta el sensor y los cambios de resistencia se registraron a través de contactos que a su vez sujetan la muestra. Los cambios de presión se registraron con un sensor Edwards 1570. Se realizaron medidas de resistencia en función de la temperatura

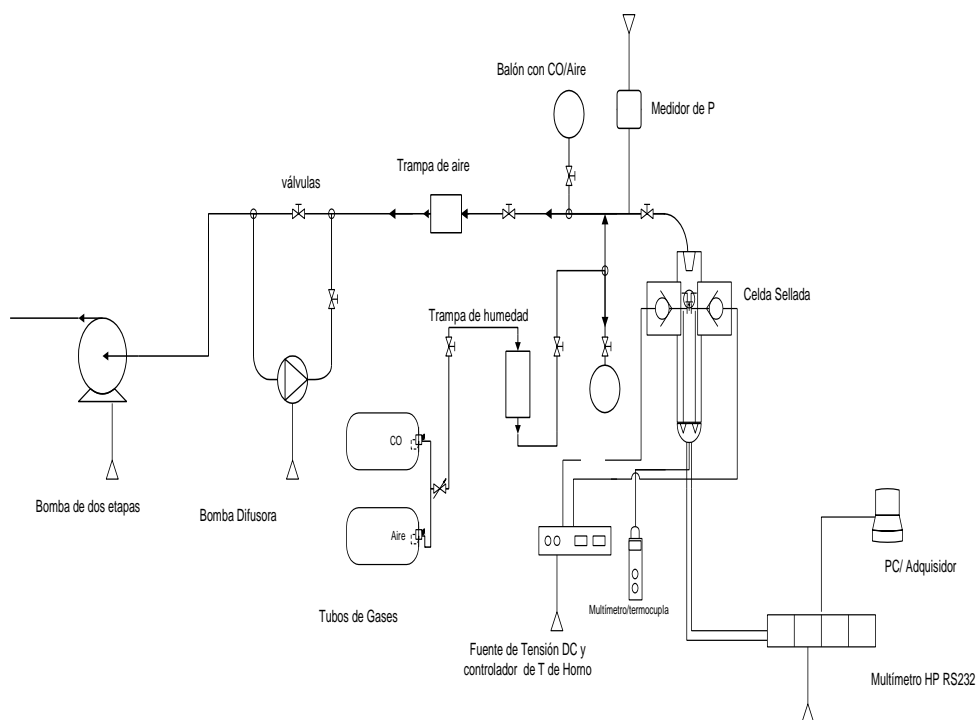


Figura 4.1 Esquema del equipo utilizado para las medidas eléctricas.



Figura 4.2 Fotografía del equipo utilizado para las medidas eléctricas.

del sistema bajo distintas atmósferas gaseosas. Se analizaron ciclos midiendo la resistencia incrementando y disminuyendo la temperatura del sistema. Los ciclos se realizaron hasta 360°C.

En las mediciones de resistencia vs tiempo, se introdujeron las películas de SnO₂ en la celda y se elevó la temperatura hasta alcanzar el valor deseado. Se realizó vacío en la celda por el término de 6 h con el fin de permitir la desorción de gases que pudieran haber quedado retenidos por la exposición de la película a la atmósfera. Posteriormente se permitió la entrada de los gases y se registró dicho instante como tiempo inicial (t=0). Las mediciones se llevaron a cabo por períodos de al menos media hora. Luego se realizó vacío nuevamente, continuándose con otra serie de mediciones. Se ensayó la muestra F1 a 340°C, una típica temperatura de trabajo para este tipo de sensores, en distintas atmosferas de aire (5, 20 y 760 mmHg), en una atmosfera de aire y CO (20 mmHg + 5 mmHg respectivamente) y finalmente en una atmósfera sólo con CO (5 mmHg).

Debido al carácter exotérmico de la adsorción, la temperatura en la celda de trabajo se eleva en los primeros instantes de contacto con el gas y luego se estabiliza a medida que transcurre la experiencia. Sin embargo, la pequeña variación en la temperatura no resulta de mayor importancia en los valores de la medida de resistencia. Para los valores de resistencia vs temperatura se adquirieron los datos con un multímetro HP 34401A Agilent, Para el caso de resistencia vs tiempo se utilizó un impedancímetro HP 4248^a.



Figura 4.3 Fotografía del impedancímetro usado para las medidas eléctricas R vs t.



Figura 4.4 Fotografía del multímetro usado para las medidas eléctricas R vs T.

4.2 Resultados y discusión

4.2.1 Resistencia vs Temperatura

Se hicieron mediciones de resistencia vs temperatura (R vs T)

Los ciclos efectuados fueron los siguientes:

1. Calentamiento y enfriamiento hasta 360°C en aire
2. Calentamiento y enfriamiento hasta 360°C en aire
3. Calentamiento y enfriamiento hasta 360°C en vacío
4. Calentamiento y enfriamiento hasta 360°C en vacío

Se hicieron dos mediciones iguales consecutivos a fin de chequear la repetitividad de las mediciones.

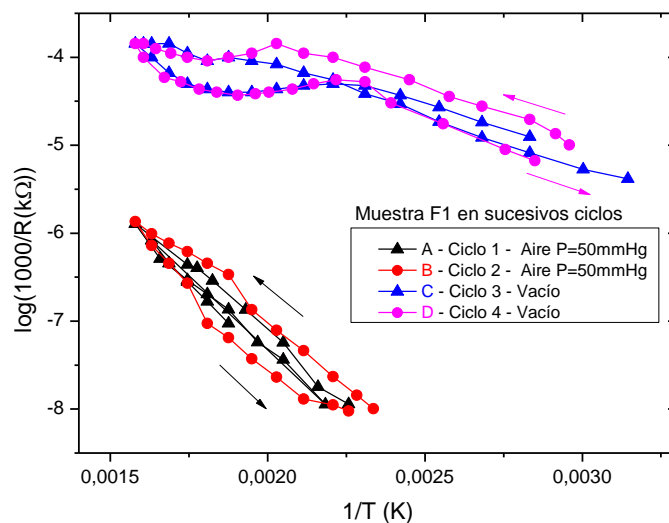


Figura 4.5 Gráficos de conducción como función de $1/T$ para la muestra F1 expuesta a aire (A-B) y bajo vacío (C-D).

La Figura 4.5 nos muestra la conducción como función inversa de la temperatura. Estos resultados fueron obtenidos con la muestra F1, y representan el clásico comportamiento de este tipo de sensores de SnO_2 ante diferentes atmósferas de aire y vacío. Al aumentar la temperatura vemos un claro aumento de la conductividad tanto en aire como en vacío, aunque en aire la velocidad de variación es mucho más elevada que en el caso de la atmósfera de vacío. Esto se explica en términos de la disponibilidad de iones O^- ; en el caso del vacío, éstos se ven removidos de la superficie lo que da lugar a barreras más pequeñas y por lo tanto una mayor conductividad y menor pendiente en función de la temperatura.

4.2.2 Resistencia vs tiempo

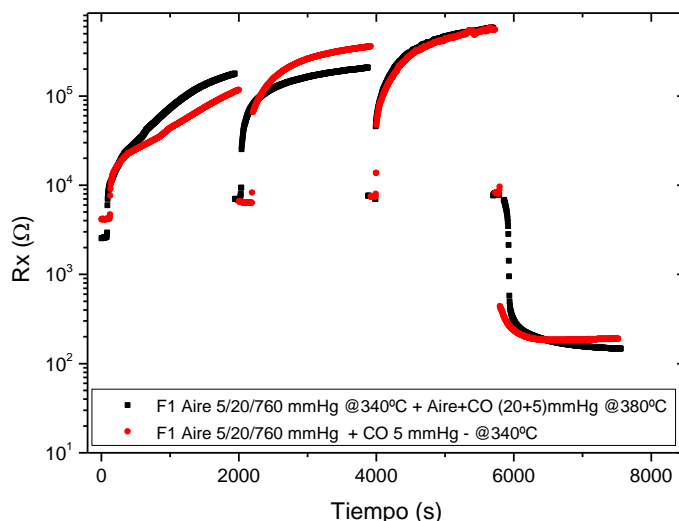


Figura 4.6 Gráficos de resistencia como función del tiempo para la muestra F1 a 340°C ante distintas presiones de aire y la posterior incorporación de CO.

En las Figuras 4.6 se ve que la respuesta eléctrica del sensor ante la presencia de una atmósfera de oxígeno con distintas presiones de trabajo. Para explicar este comportamiento debemos tener en cuenta el tamaño de grano de los dispositivos, así como la formación de barreras tipo Schottky en los bordes de grano. Es sabido que en materiales policristalinos, las propiedades eléctricas están directamente relacionadas con las barreras intergranulares [8].

El rápido incremento de la resistencia indica que el equilibrio en la superficie es alcanzado en un tiempo relativamente breve. La interacción del oxígeno del aire con la superficie da lugar a la transferencia de un electrón desde el interior al oxígeno adsorbido. Como consecuencia de este proceso la altura de la barrera y el ancho de la zona de agotamiento aumentan. A partir de este mecanismo se espera un aumento en la resistencia. Este proceso

permite explicar el comportamiento registrado en las muestras a temperaturas menores de ≈ 220 °C.

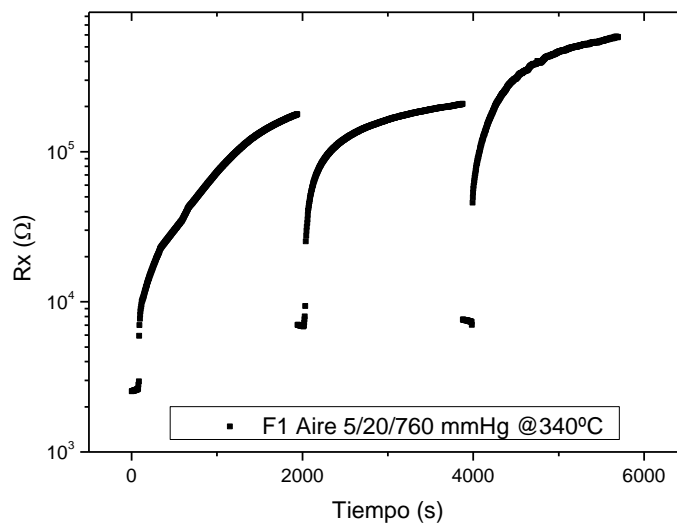


Figura 4.7 Gráficos de resistencia como función del tiempo para la muestra F1 a 340 °C y distintas presiones en atmósfera de aire

A temperaturas mayores de 220 °C tiene lugar el fenómeno de difusión de oxígeno hacia el interior de los granos. Cuando ello ocurre disminuye la densidad de vacancias y por lo tanto el dopado decrece. Así, en los resultados de la Figura 4.7 la resistividad de la muestra presenta un aumento lento debido este fenómeno. Esto se debe a que el ancho de las barreras aumenta al disminuir el dopado y por lo tanto la corriente túnel decrece.

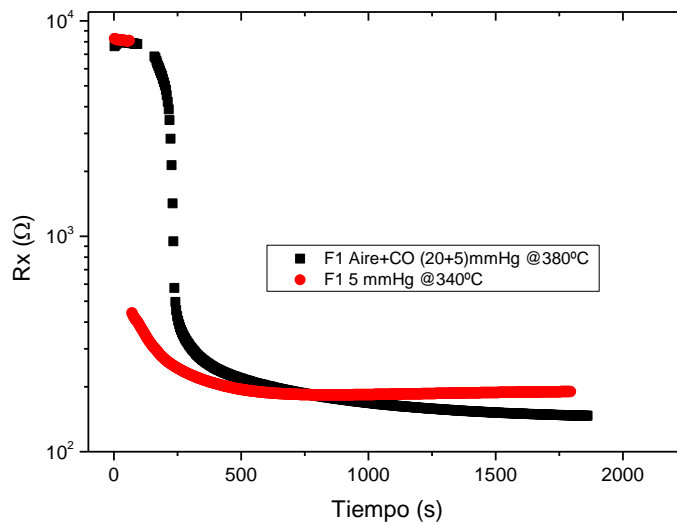
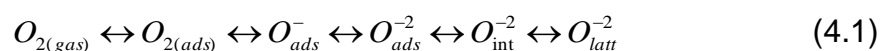


Figura 4.8 Gráficos de resistencia como función del tiempo para la muestra F1 expuesta a CO puro y a una mezcla de CO con aire.

Finalmente, en la Figura 4.8 se presenta la respuesta del sensor ante CO y ante una mezcla de CO y aire. La presencia del CO hace que la resistencia se desplome. Se observa una caída en un factor mayor a 20 en los dos casos. Este valor indica una alta sensibilidad de la película a la presencia de monóxido. Se trata, entonces, de un primer resultado muy promisorio. Previos resultados para estudios similares en películas obtenidas por screen-printing dieron lugar a caídas de resistencia en el orden de un factor 4.

Se espera que la conductividad de la película sea afectada por la reacción CO con el oxígeno. También se debe considerar el equilibrio del oxígeno superficial con el existente en el interior del grano (tanto intersticial como en sus sitios de red) [9]:



donde $O_{2(gas)}$ hace referencia al oxígeno ambiente, $O_{2(ads)}$ a una molécula de oxígeno adsorbida en la superficie del granos, O_{ads}^- y O_{ads}^{-2} a un oxígeno

monoatómico simple o doblemente ionizado en la superficie del grano, O_{int}^{2-} a un oxígeno intersticial, y O_{latt}^{2-} a un oxígeno en la red de óxido de estaño. En la última parte de la Ec. (4.1) si la superficie es tratada con un agente reductor como el CO, los oxígenos intersticiales y de red migran desde el bulk hacia la superficie generando vacancias de oxígeno, V_O^{++} , por ejemplo



El CO puede provocar la variación de la concentración de vacantes de oxígeno presentes en los granos de SnO_2 debido a la reacción con el oxígeno superficial dado que, a temperatura suficientemente alta, se encuentra en equilibrio con el oxígeno del interior del grano.

Para poder explicar las respuestas eléctricas observadas, se deben tener en cuenta los procesos posibles que se detallan a continuación.



donde S es un sitio en la superficie de la partícula donde puede adsorberse el oxígeno. El oxígeno adsorbido es así consumido en la reacción y la conductividad de la muestra se modifica.

CONCLUSIONES

En breve se pueden resumir los logros de este trabajo.

1. Estudio de una nueva técnica de deposición para el Laboratorio de Sensores de la División Catalizadores y Superficies del INTEMA.

2. La técnica utilizada fue la de spray/calcinación. Para ello se participó en la construcción y mejora de una cámara para tal fin.

3. Ajuste de los parámetros relevantes (distancia de deposición, temperatura de calcinación, anchos de las boquillas, presión de trabajo) a fin de optimizar la técnica.

4. Conformación de películas bajo distintas condiciones de operación: concentración del material ligante, presión del carrier, concentración del óxido, y temperatura de calcinación.

5. Caracterización estructural de las películas depositadas por medio de MEB y DRX.

6. Preparación de muestras sobre sustratos con microelectrodos de platino para su aplicación como sensores de gases.

7. Caracterización eléctrica de una de las películas sensoras obtenidas y su evaluación ante la presencia de CO.

REFERENCIAS

1. N. Yamazoe, "Toward innovations of gas sensor technology," *Sens. Actuators B* 108, 2 (2005).
2. S. M. Sze and R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices* (John Wiley & Sons, Inc., New York, 1994).
3. C. Malagu, M.C. Carotta, A. Giberti, V. Guidi, G. Martinelli, M.A. Ponce, M.S. Castro, y C.M. Aldao. "Two mechanisms of conduction in polycrystalline SnO₂," *Sensors and Actuators B* 136, 230 (2009).
4. F. Schipani, C. M. Aldao and, M. A. Ponce, "Schottky barriers measurements through Arrhenius plots in gas sensors based on semiconductor films", *AIP Advances*, 2, 032138 (2012).
5. J.B. Mooney, S.B. Radding "Spray Pyrolysis Processing," *Ann.Rev. Mater. Sci.* 12, 81 (1982).
6. Youngjin Lee, Hagbong Kim, and Yongrae Roh, "Deposition of ZnO Thin Films by the Ultrasonic Spray Pyrolysis Technique," *Jpn. J. Appl. Phys.* 40, 2423 (2001).
7. Severino Muñoz-Aguirre, Takamichi Nakamoto, and Toyosaka Moriizumi, "Study of Deposition of Gas Sensing Films on Quartz Crystal Microbalance Using an Ultrasonic Atomizer", Physical Electronics Department, Tokyo Institute of Technology, 2-12-1 Ookayama, Meguro-ku, Tokyo 152-8552, Japan.
8. C.M. Aldao, F. Schipani, M.A. Ponce, E. Joanni, y F.J. Williams, "Conductivity in SnO₂ polycrystalline thick film gas sensors: tunneling electron transport and oxygen diffusion," *Sensors and Actuators B* 193, 428-433, ISSN: 0925-4005 (2014).

9. [M. Batzill and U. Diebol, The surface and materials science of tin oxide, Prog. in Surf. Sci. 79, 47 (2005).]