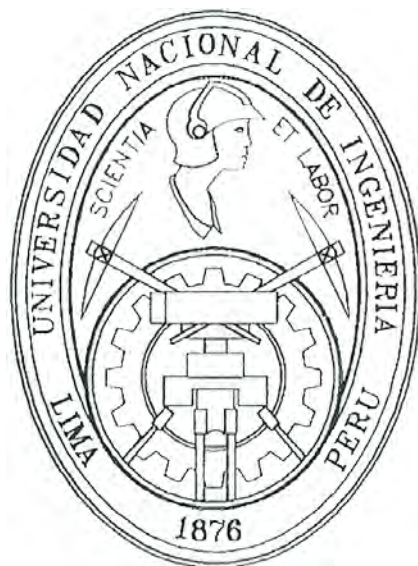


UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

**FACULTAD DE CIENCIAS
ESCUELA PROFESIONAL DE FISICA**



**TESIS PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN FISICA**

**DETECCION DE VAPOR DE ETANOL MEDIANTE
RECUBRIMIENTO POROSO DE DIOXIDO DE ESTAÑO**

PRESENTADO POR:

FERNANDO HUAMAN PEREZ

**LIMA-PERU
1998**

INDICE GENERAL

AGRADECIMIENTOS

INDICE

RESUMEN

INTRODUCCION

ANTECEDENTES	1
OBJETIVOS	2
1. CONCEPTOS TEORICOS	3
1.1 RELACION ENTRE PELICULA DELGADA Y RECUBRIMIENTO POROSO	3
1.2 SINTERIZACION DE LOS RECUBRIMIENTOS	4
1.3 ETAPAS DE LA SINTERIZACION	5
1.3.1 ETAPA DE CRECIMIENTO DE LOS PUENTES DE ENLACE	5
1.3.2 ETAPA DE DENSIFICACION Y CRECIMIENTO DE LAS PARTICULAS	5
1.3.3 ETAPA FINAL CON ESPACIOS DE POROS CERRADOS	6
1.4 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL DIOXIDO DE ESTAÑO (SNO ₂)	7
1.5 ESTRUCTURA ELECTRONICA	8
1.6 MECANISMO DE DETECCION	11
1.6.1 INTERACCION VAPOR-SEMICONDUCTOR	11
1.6.1.1 Formación de la carga espacial	11
1.6.1.2 Densidad de estados superficiales por adsorción de oxígeno	16

1.6.1.3 Variación de la conductancia (G_S) en presencia de un vapor reductor (ν)	19
1.6.2 MECANISMO DE CONDUCCION EN RECUBRIMIENTOS GRUESOS	22
2. FABRICACION	26
2.1 FABRICACION DE LOS RECUBRIMIENTOS	26
2.2 CARACTERISTICAS DE LA PASTA	26
2.3 APLICACION DE LA PASTA SOBRE EL SUSTRATO	27
2.4 SECADO DE LA PASTA	28
2.5 COMPACTACION DEL RECUBRIMIENTO MEDIANTE PRESION EXTERNA	29
2.6 SINTERIZACION	32
3. CARACTERIZACION DE LOS RECUBRIMIENTOS	
3.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER	33
3.1.1 CONCEPTOS TEORICOS	33
3.1.2 ESPECTROS DE EMISION Y DE ABSORCION	33
3.1.3 ENERGIA DE RETROCESO (E_R)	33
3.1.4 FACTOR "f"	34
3.1.5 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELECTRONES DE CONVERSION (CEMS)	34
3.1.6 METODO DE CEMS PARA EL ESTAÑO	35
3.1.7 DETERMINACION DE LOS ESPECTROS POR CEMS	36
3.1.8 CORRIMIENTO QUIMICO NUCLEAR. ISOMER SHIFT (IS)	37
3.1.9 DESDOBLAMIENTO CUADRUPOLAR (QS)	38
3.1.10 ESPECTROMETRO PARA ELECTRONES DE CONVERSION (CEMS)	40
3.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)	42

3.3 ANALISIS DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAYOS X	45
3.4 TECNICA DESARROLLADA PARA LA DETECCION DE VAPOR DE ETANOL	46
3.5 CIRCUITO DE MEDIDA ASOCIADO AL DETECTOR	48
4. RESULTADOS EXPERIMENTALES	50
4.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER POR ELECTRONES DE CONVERSION	50
4.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)	52
4.3 ANALISIS POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAYOS X	53
4.4 DETECCION DE VAPOR DE ETANOL MEDIANTE EL RECUBRIMIENTO SINTERIZADO	55
5. DISCUSION	59
6. CONCLUSIONES	63
APENDICE A	64
APENDICE B	66
BIBLIOGRAFIA	68

RESUMEN

En el presente trabajo, se estudia el comportamiento de recubrimientos de dióxido de estaño poroso expuestos al vapor de etanol. Estos recubrimientos porosos son los primeros realizados en el laboratorio de películas delgadas de la Facultad de Ciencias, y fueron fabricados por el método de sinterización.

Los recubrimientos fueron tratados térmicamente por 30 minutos, posteriormente analizados por espectroscopia Mössbauer de Electrones de conversión, por Microscopia electrónica de barrido y por Energía Dispersiva de Rayos X. Estos resultados mostraron que la única fase presente en los recubrimientos corresponden a SnO_2 (Sn^{4+}) sin variación del estado de valencia con la temperatura de sinterización. El tamaño promedio de partícula fue de $0.25 \mu\text{m}$, mostrando una coalescencia en estado inicial.

La detección de vapor de etanol por parte del recubrimiento, se realizó a varias concentraciones y a temperatura variable. De aquí se obtuvo que la conductancia tienen un comportamiento exponencial con la concentración de vapor de etanol, tal como lo predice la teoría de formación de carga espacial por adsorción superficial.

INTRODUCCION

ANTECEDENTES

El análisis y la detección de gases y sus mezclas se ha convertido en un importante campo de investigación durante los últimos años. El renovado interés por los temas relacionados con el control ambiental han impulsado el estudio de materiales capaces de detectar la presencia de gases o vapores en el medio ambiente. En la industria, los detectores de gases son usados en la vigilancia de procesos de fermentación, gases tóxicos, gases residuales, producción de plásticos, perfumes, etc.

Un sensor ideal es aquél que muestra buena reproducibilidad, sensibilidad y selectividad. Los recubrimientos basados en óxidos metálicos han demostrado que pueden alcanzar estas propiedades y tener ventajas técnicas frente a otros métodos de detección basados el cambio de propiedades espectrales (ópticas o infrarroja), o variación de masa por adsorción. Sin embargo queda trabajo por hacer especialmente en lo que respecta a la reproducibilidad y selectividad.

En el Laboratorio de Películas Delgadas de la Facultad de Ciencias, de la Universidad Nacional de Ingeniería se han venido realizando estudios relacionados con la fabricación y caracterización del dióxido de estaño desde hace varios años. Como antecedente podemos mencionar el trabajo de A. Gutarra [1] quién reportó las variaciones de resistencia superficial de películas de dióxido de estaño al ser irradiado con una fuente ultravioleta. En ese trabajo se menciona que el mecanismo que explica este fenómeno de fotoconductividad está relacionado con el que explica la detección de gases. Ahora sabemos que este mecanismo común es la variación de carga superficial adsorbida en la superficie del óxido.

Respecto a la fabricación y caracterización de recubrimientos detectores de gas, podemos mencionar los trabajos de J. Solis [2-4], quién obtuvo películas delgadas y gruesas de α -SnWO₄ con excelente sensibilidad para la detección de H₂S. M. Castillejo evaluó las características de películas delgadas de SnO₂ para la detección de CO, y CH₄ [5].

Este trabajo de investigación se diferencia de los anteriores en dos aspectos. Primero, porque se ha fabricado recubrimientos *porosos* de dióxido de estaño por lo cuál se espera un incremento en la sensibilidad de detección con respecto a los sensores fabricados por películas delgadas debido al incremento del área efectiva expuesta al gas, que a su vez, hará mas notorio el efecto de adsorción. En segundo lugar porque hemos aplicado un modelo teórico basado en la variación de conductividad debido a la formación de *carga espacial*.

Hemos comprobado que los resultados experimentales obtenidos en este trabajo son consistentes con este modelo y permiten cuantificar, dentro de un rango determinado, la relación entre conductancia y concentración del gas reductor.

OBJETIVOS

Los objetivos del presente trabajo son:

- Interpretación del mecanismo de conducción del dióxido de estaño poroso mediante un modelo teórico basado en la adsorción de especies ionizadas en la superficie de un semiconductor poroso.
- Familiarizarse con la fabricación de recubrimientos porosos por el método de sinterizado.

1. CONCEPTOS TEORICOS

1.1 RELACION ENTRE PELICULAS DELGADAS Y RECUBRIMIENTO POROSO

La investigación en películas delgadas se inició por sus amplias aplicaciones en óptica. Desde el punto de vista óptico, la condición de *delgada* define aquel espesor para el cual, se manifiestan los fenómenos de interferencia y difracción. Esto significa que si el espesor d de la película es del orden de magnitud de la longitud de onda de la radiación incidente λ i.e. $d \approx \lambda$, la película puede considerarse delgada. Las aplicaciones prácticas mas comunes en óptica se encuentran en la fabricación de filtros por interferencia, películas antireflectantes, películas de reflexión o transmisión variables etc.

Desde el punto de vista de las propiedades eléctricas, podemos definir una película delgada como aquella donde el espesor influye en la conductividad del material. En primera aproximación, podemos utilizar el camino libre medio l de los electrones como parámetro de comparación. Si $d \leq \bar{l}$ la película puede considerarse delgada, desde el punto de vista de las propiedades de transporte.

Las dos definiciones anteriores asumen que el material tiene una morfología continua, salvo por los bordes de grano o defectos puntuales que siempre existen en películas policristalinas. Sin embargo, en este trabajo se han obtenido recubrimientos cuyas características se ajustan solo parcialmente a las descritas anteriormente. Como será discutido posteriormente, el material fabricado en este trabajo consiste en un *agregado de partículas* de dióxido de estaño de aproximadamente 250 nm de diámetro, con alto grado de conectividad entre ellas. En este material, la interacción con la radiación producirá dispersión para longitudes de onda correspondientes al rango visible y las propiedades de transporte electrónico estarán condicionadas fundamentalmente por el tipo de conectividad entre partículas.

1.2 SINTERIZACION DE LOS RECUBRIMIENTOS

Se entiende por sinterización el tratamiento térmico de partículas individuales ó de un cuerpo poroso, con ó sin aplicación de presión externa, en la cuál algunas o la totalidad de las propiedades del sistema son modificados por la reducción de su energía libre.

Muchos materiales, a temperatura ambiente consisten de monocristales y defectos como dislocaciones, vacancias, átomos ó intersticiales. Cuando un aglomerado de partículas (polvo) es calentado, se produce un reordenamiento atómico por el mecanismo de difusión.

El exceso de energía libre está presente en el aglomerado de polvo en forma de energía superficial de todas las interfaces, tanto con la atmósfera como entre las partículas individuales (energía de interfase) y como energía de la red. La energía de la red proviene de la existencia de vacancias y dislocaciones, juntamente con tensiones internas. La proporción relativa de la energía superficial, que depende de la geometría, con la energía de la red es muy pequeña, incluso en el caso de polvos muy finos. La energía libre en exceso $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$, se compone de la entalpía ΔH , es decir el calor equivalente de la reacción para la producción de la totalidad de los defectos, y el cambio de entropía ΔS [6].

La técnica de sinterizado produce normalmente recubrimientos policristalinos. De cualquier forma, si se evita un crecimiento de grano demasiado rápido y grueso se podrá obtener en ciertos casos, un aglomerado que si bien es policristalino, se encuentra prácticamente exento de porosidades. Las sustancias sólidas difícilmente pueden ser transformadas en monocristales solamente por medio de un recocido.

Si los tamaños de partícula y su geometría son uniformes, entonces se alcanza un estado metaestable, el cuál no está sujeto a un nuevo cambio, excepto bajo la acción de grandes presiones (deformación). Por lo tanto el proceso de sinterización conduce a la eliminación de la porosidad.

1.3 ETAPAS DE LA SINTERIZACION

Durante el transcurso de la sinterización de polvos pueden apreciarse tres etapas [6], que son:

- i) Etapa de crecimiento de los puentes de contacto.
- ii) Etapa de la densificación y crecimiento de las partículas.
- iii) Etapa final con espacios de poros cerrados.

1.3.1 ETAPA DE CRECIMIENTO DE LOS PUENTES DE ENLACE

Bajo la influencia de las tensiones y exceso de vacancias, antes citadas, el crecimiento de los puentes de enlace se realiza de manera que depende del tiempo en forma exponencial y de la geometría.

Durante ésta etapa las partículas de polvo continúan independientes, ya que todavía no es posible que se produzca un fuerte crecimiento de partículas más allá de la partícula original.

Es posible, sin embargo, que se formen ocasionalmente partículas mas grandes originando que los puntos centrales de las partículas se aproximen ligeramente (lo que corresponde a una pequeña contracción), causando una reducción en la actividad superficial.

1.3.2 ETAPA DE DENSIFICACION Y CRECIMIENTO DE LAS PARTICULAS

Cuando la tensión externa sobrepasa un determinado valor, después de un crecimiento intenso del puente de contacto, las partículas independientes empiezan a perder identidad. La mayor parte de la sinterización se produce en esta fase, donde se forma una red coherente de poros sin que se detenga el crecimiento de partículas. Los límites de las partículas suelen ir, generalmente de un poro a otro.

1.3.3 ETAPA FINAL CON ESPACIOS DE POROS CERRADOS

Los poros adquieren una esfericidad cada vez mayor conforme aumenta la presión externa. La densificación subsiguiente continuará desarrollándose lentamente de forma que muchas veces es imposible determinar si ha llegado al final del proceso de sinterización, es decir si quedarán poros permanentes o no.

Conforme se aumenta la presión externa en el aglomerado de partículas, la presión de los gases en el interior de los poros se va incrementando debido a la contracción de éstos.

Cuando la presión del gas dentro de los poros se iguala a la presión externa, mecánicamente ya no es posible que continúe la contracción de poros.

Además del proceso descrito anteriormente, puede haber una reducción adicional del tamaño de poros debido a la difusión de vacancias.

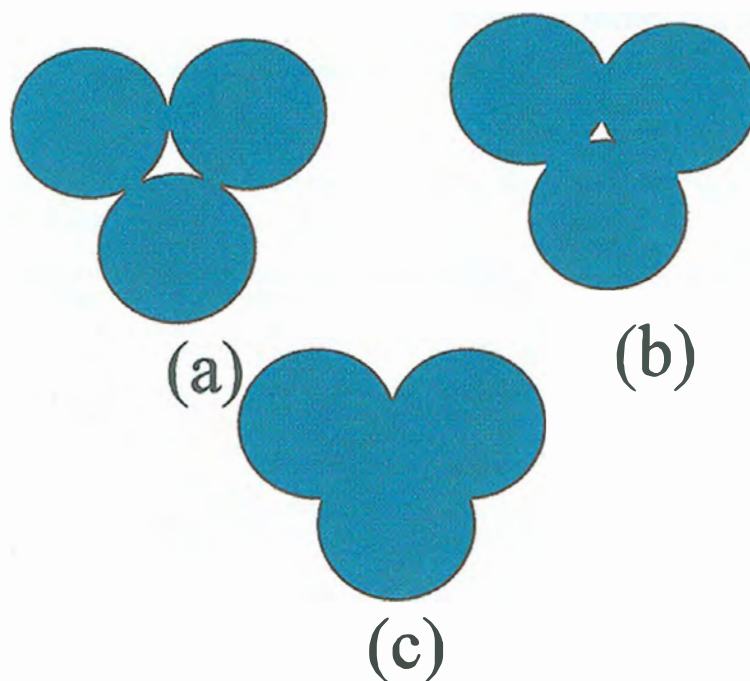


Figura 1.1 Diagrama de las etapas de crecimiento mostrando la reducción del tamaño del poro. a) Crecimiento de los puentes de enlace. b) Densificación y crecimiento de los puentes. c) Etapa final con espacios de poros cerrados.

1.4 ESTRUCTURA CRISTALINA DEL DIOXIDO DE ESTAÑO (SnO₂)

El dióxido de estaño (SnO₂) es un semiconductor que existe en tres fases; ortorómbico que se obtiene a temperaturas altas, cúbico que se obtiene a presiones altas, y la fase tetragonal que se obtiene a condiciones normales [7-8].

En este trabajo se ha utilizado dióxido de estaño en la fase rutilo, que tiene estructura tetragonal. La celda unitaria del dióxido de estaño que se muestra en la Figura 1.2 tiene simetría tetragonal con base cuadrada de lado $a = 4.737 \text{ \AA}$ y una altura $c = 3.186 \text{ \AA}$. Los átomos de oxígeno están en la posición $(\pm ua, \pm ua, 0)$ al noreste del átomo de estaño, con $u = 0.307$.

Cada átomo de estaño está rodeado por un octaedro distorsionado de 6 átomos de oxígeno y cada átomo de oxígeno tiene tres estaños vecinos más próximos en las esquinas de un triángulo aproximadamente equilátero [7-10].

Tabla 1. Descripción de los parámetros de red del SnO (Romarchita) y dióxido de estaño (Casiterita) [7].

Parámetro del cristal (*)	SnO	SnO ₂
a (Å)	3.804 ± 6	4.7374 ± 4
c (Å)	4.826 ± 8	3.18638 ± 7
c/a	1.269	0.6726

(*) Temperatura. y presión normal.

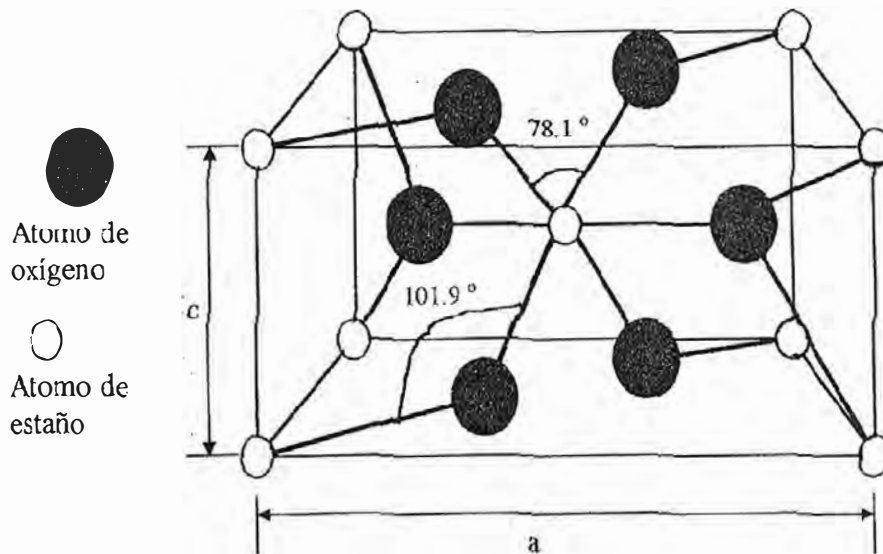


Figura. 1.2 Celda unitaria de la estructura cristalina de SnO₂. Los círculos oscuros grandes representan átomos de oxígeno y los pequeños átomos de estaño [7-10].

1.5 ESTRUCTURA ELECTRONICA

La estructura electrónica del dióxido de estaño ha sido ampliamente estudiada [8, 10].

Las configuraciones electrónicas de estaño y oxígeno son $4d^{10}5s^25p^2$ y $1s^22s^22p^4$ respectivamente.

Para SnO₂ puro no estequiométrico, los electrones en las bandas de conducción a temperatura ambiente, se comportan como electrones libres.

Robertson [2], usando el modelo de electrones fuertemente ligados, determinó teóricamente la estructura de bandas para el SnO₂, empleando (como funciones de Bloch) las combinaciones de los orbitales atómicos (LCAO). Para la construcción del Hamiltoniano consideró la interacción hasta los segundos vecinos Sn-O, y O-O. La Figura 1.3 muestra los resultados obtenidos por Robertson para la estructura de bandas del dióxido de estaño [7, 9].

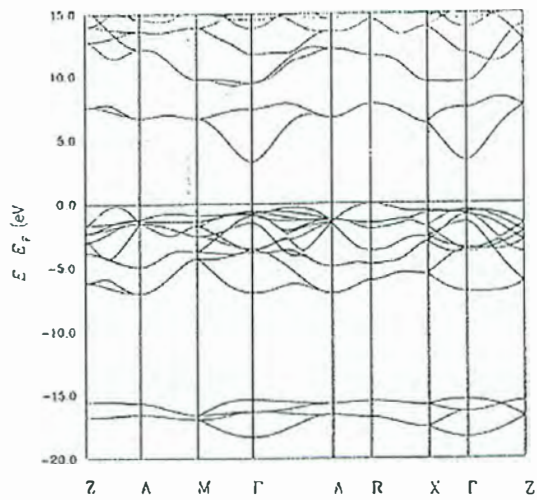


Figura. 1.3 Estructura de bandas del SnO_2 [7- 9].

La Figura 1.3, que muestra la estructura de bandas de SnO_2 , se puede expresar como la interacción de los orbitales de Sn y O en sus respectivas bandas, como se muestra en la Figura siguiente.

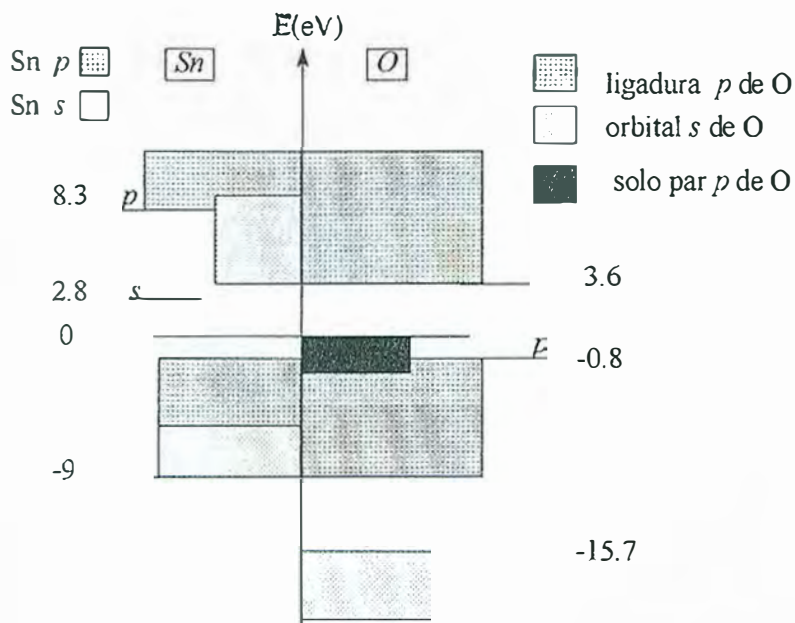


Figura. 1.4 Diagrama de bandas de valencia y conducción del SnO_2 . La parte superior de la banda de valencia esta en 0 eV. El carácter del orbital dominante para los diferentes grupos esta indicado mediante rectángulos sombreados [7].

Observando los gráficos de las Figuras 1.3, y 1.4, se tiene:

1. Los estados s del oxígeno son débilmente enlazados a sus bandas más energéticas.
2. La banda de valencia principal tiene un ancho de 9 eV y está conformado de tres zonas:
 - a) Entre -9 y -5 eV, resulta de un acoplamiento del orbital s del estaño con el orbital p del oxígeno. Estos orbitales están dirigidos a lo largo de los vecinos más próximos en el eje Sn-O, y su acoplamiento contribuye apreciablemente al enlace químico. La interacción fuerte $s-p$ produce una alta dispersión de estas bandas.
 - b) Entre -5 y -2 eV, los orbitales p ligantes del oxígeno están mezclados con una pequeña fracción de los orbitales p del estaño ($p-p$).
 - c) Entre -2 y 0 eV (borde de la banda de valencia), consiste principalmente de la interacción de orbitales p de oxígeno-oxígeno ($p-p$), los cuales están direccionados perpendicularmente a los planos Sn-O-Sn y contribuyen poco a la ligadura química, causando débil acoplamiento con orbitales de átomos vecinos de Sn y los segundos más próximos átomos de oxígeno.
3. El ancho de banda prohibida es 3.6 eV.
4. Entre 3.6 y 8 eV (parte inferior de la banda de conducción): está compuesto de 90% de estados s de estaño con una fuerte dispersión de electrones libres que originan una disminución de la densidad de estados.
5. La parte superior de la banda de conducción tiene un comportamiento dominante de estados p de estaño, también se tiene que los estados en la banda de conducción contienen una pequeña mezcla de orbitales p de oxígeno.

1.6 MECANISMO DE DETECCION

1.6.1 INTERACCION VAPOR-SEMICONDUCTOR

1.6.1.1 Formación de la Carga Espacial

En esta parte se describe un modelo teórico que explica la variación de conductividad superficial por interacción de la superficie con el oxígeno del aire. El modelo está basado en la teoría de carga espacial desarrollada para uniones de dos fases en estado sólido como el denominado metal-aislante, ó metal-semiconductor. En el caso de una superficie utilizada para sensar gas, la interacción es entre la superficie del sólido semiconductor (como el SnO₂) y las moléculas de oxígeno ionizado adsorbidas en su superficie.

Se ha encontrado experimentalmente [3, 4, 10,-14] por la técnica denominada Resonancia de Espín Electrónico (ESR), que los átomos de oxígeno son adsorbidos sobre la superficie del óxido de estaño.

A temperatura ambiente éstos átomos de oxígeno se encuentran adsorbidos como O₂⁻.

Durante el proceso de adsorción los átomos de oxígeno ionizado atrapan electrones del semiconductor, originando un despoblamiento electrónico en la zona próxima a la superficie. Esta zona es denominada de “*carga espacial*” [10-13].

La densidad de donadores o aceptores para un semiconductor intrínseco está dada por las Ecuaciones,

$$n = N_c \exp\{-(E_c - E_F) / kT\}; \text{ considerando } E_c - E_F > kT, \quad (1.1)$$

$$p = N_v \exp\{-(E_F - E_v) / kT\}; \text{ considerando } E_F - E_v > kT, \quad (1.2)$$

donde N_c, N_v son las densidades de estado en las bandas de conducción y valencia respectivamente.

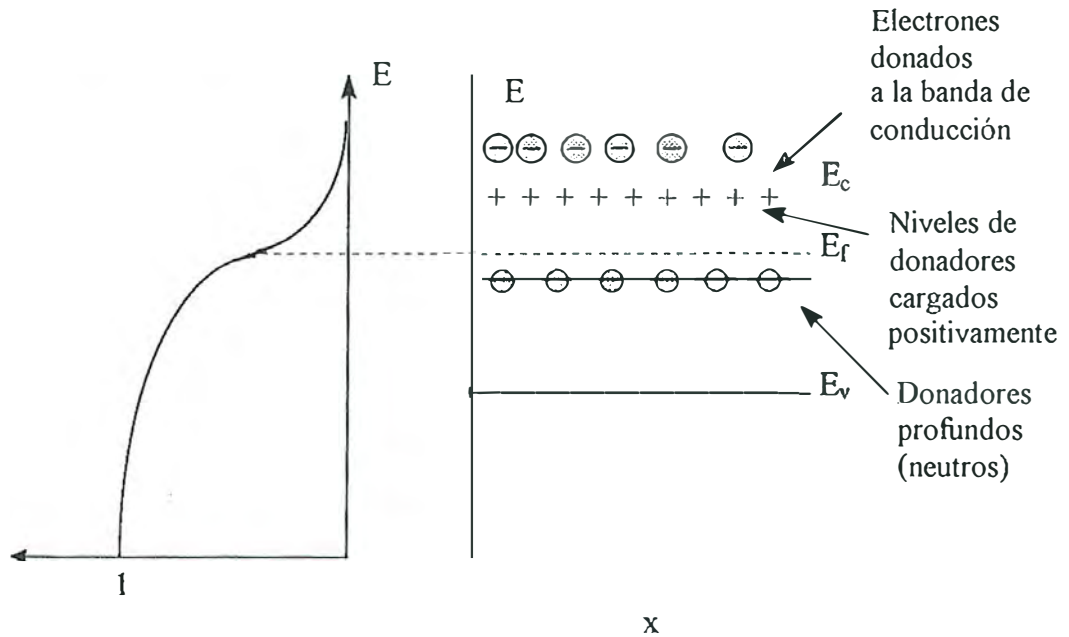


Figura 1.5 Función de Fermi, y diagrama de bandas planas para un semiconductor [7].

Si N_D^+ y N_A^- son las densidades de donadores y aceptores ionizados respectivamente, entonces definimos la *carga neta* N_i como:

$$N_i = N_D^+ - N_A^- \quad (1.3)$$

Si consideramos un semiconductor tipo n , entonces $N_i \approx N_D^+$.

El potencial $V(x)$ en la zona de *carga espacial* se obtiene resolviendo la Ecuación de Poisson,

$$\frac{d^2V(x)}{dx^2} = \frac{qN_D^+}{\epsilon\epsilon_0} \quad (1.4)$$

donde q es la carga electrónica, ϵ y ϵ_0 son las constantes dieléctricas del material y el vacío respectivamente.

Si consideramos que la carga neta de iones está distribuida uniformemente hasta una distancia x_0 desde la superficie, podemos resolver la Ecuación (1.4) utilizando la condición de contorno,

$$\left. \frac{dV(x)}{dx} \right|_{x_0} = 0, \quad (1.5)$$

donde x_0 , se denomina *longitud de carga espacial*. Se puede entender este parámetro como la distancia necesaria para compensar toda la carga en la superficie.

Considerando la Ecuación de contorno (1.5), la solución de la Ecuación (1.4) es:

$$V(x) = \frac{qN_D^+(x - x_0)^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (1.6)$$

Si llamamos N_s a la carga por unidad de área distribuida a lo largo de la distancia x_0 , entonces se cumple:

$$N_D^+ x_0 = N_s, \quad (1.7)$$

donde se ha considerado que las impurezas donadoras se distribuyen uniformemente a lo largo de la zona despoblada.

Si definimos el potencial superficial como $V_s \equiv V(x=0)$, entonces de la Ecuación (1.6) obtenemos:

$$V_s = \frac{qN_D^+ x_o^2}{2\epsilon\epsilon_o} = \frac{qN_s^2}{2\epsilon\epsilon_o N_D^+} \quad (1.8)$$

donde se ha reemplazado el valor de x_o dado por la Ecuación (1.7).

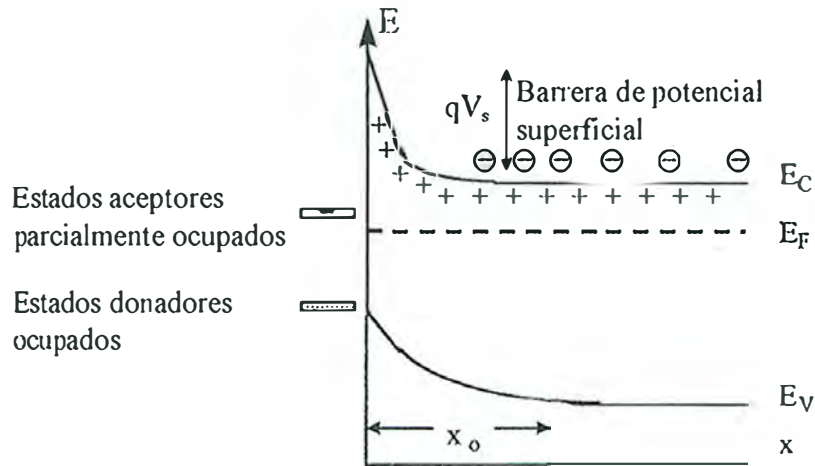


Figura 1.6 Modelo de la banda cuando los electrones de la banda de conducción son capturados por estados de superficie, produciendo una superficie cargada negativamente, y una carga positiva cerca de la superficie debido a los donadores [11-13].

Según el resultado anterior, la energía que un electrón debe ganar para llegar a la superficie será qV_s .

La densidad de electrones en la superficie n_s , será igual a la densidad de donadores en el semiconductor, multiplicado por el factor Boltzmann,

$$n_s = n \exp(-qV_s / kT) = N_c \exp[-(qV_s + E_c - E_F) / kT], \quad (1.9)$$

donde se ha empleado la Ecuación (1.1) para expresar la última parte de la Ecuación (1.9).

Considerando una densidad de aceptores despreciable, y donadores completamente ionizados, se puede asumir que n es igual a N_D^+ ,

$$n_s = N_D^+ \exp(-qV_s / kT), \quad (1.10)$$

$$n_s = N_D^+ \exp\left[-\left(\frac{q^2 N_s^2}{2 \epsilon \epsilon_0 N_D^+ kT}\right)\right]. \quad (1.11)$$

Los electrones para pasar desde la banda de conducción a la superficie necesitan una energía qV_s que representa la altura de la barrera de potencial. El número de electrones que atraviesan la barrera será proporcional a la densidad de donadores ionizados (N_D^+) multiplicado por el factor Boltzmann $\exp(-qV_s/kT)$ [11-13].

Se sabe que la conductancia superficial G_s de un material es proporcional a la densidad electrónica. En particular, la densidad electrónica en la superficie la hemos denominado n_s , por lo tanto la conductancia en la superficie es proporcional

$$G_s \propto n_s, \quad (1.12)$$

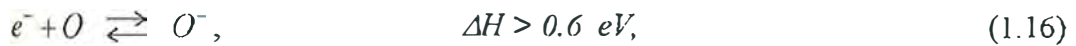
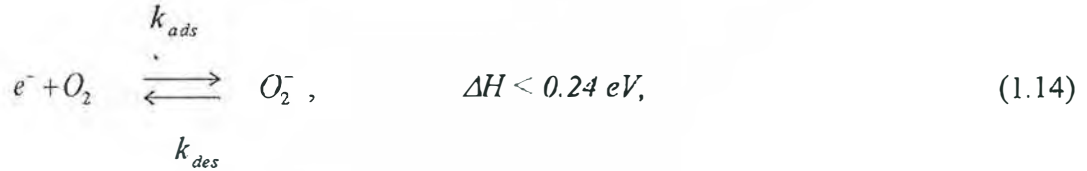
ó teniendo en cuenta la Ecuación (1.10),

$$G_s = G_o \exp\left(\frac{-qV_s}{kT}\right). \quad (1.13)$$

La utilidad de ésta última Ecuación quedará clara cuando se realicen las mediciones de detección del vapor de etanol (capítulo 4).

1.6.1.2 Densidad de estados superficiales por adsorción de oxígeno

Las reacciones que ocurren en la superficie debido a la presencia de oxígeno se representa por [11-13]:



donde los símbolos k representan las constantes cinéticas respectivas.

La razón de adsorción de O_2^- en la superficie es:

$$\frac{d}{dt}[O_2^-] = k_{ad}n_s[O_2] - k_{des}[O_2^-], \quad (1.17)$$

donde: n_s es la densidad electrónica en la superficie.

$[O_2]$ es la concentración de oxígeno.

$[O_2^-]$ es la concentración de oxígeno ionizado en la superficie.

k_{ad} , k_{des} son las constantes de adsorción y desorción.

Considerando que existe O_2^- y O^- adsorbidos en la superficie, y teniendo en cuenta que $[O_2^-] \gg [O^-]$, entonces podemos expresar la densidad de electrones en la superficie como $N_s = [O_2^-]$. Esta simplificación puede ser válida a bajas temperaturas.

Teniendo en cuenta esto, la Ecuación (1.11) se puede expresar como:

$$n_s = N_D^+ \exp\left\{\frac{-q^2 N_s^2}{2e\epsilon_o kTN_D^+}\right\} = N_D^+ \exp\left\{\frac{-q^2 [O_2^-]^2}{2e\epsilon_o kTN_D^+}\right\} \quad (1.18)$$

Para el desarrollo completo del proceso debemos aplicar la estadística de Fermi Dirac a las Ecuaciones (1.14) y (1.16) y la ley de acción de masas a la Ecuación (1.15). Así obtenemos,

$$\frac{[O_2^-]}{[O_2]} = \exp\{-(E_{O_2} - E_F)/kT\} \quad (1.19)$$

$$[O]^{-2} = [O_2] \exp(-\Delta G/kT), \quad (1.20)$$

$$\frac{[O^-]}{[O]} = \exp\{-(E_O - E_F)/kT\} \quad (1.21)$$

combinando las Ecuaciones (1.19 - 1.21)

$$\frac{[O_2^-]}{[O^-]} = [O_2]^{1/2} \exp\left\{-\frac{(E_{O_2} - E_O - \Delta G/2)}{kT}\right\} \quad (1.22)$$

La densidad total de carga en la superficie será:

$$N_s = [O_2^-] + [O^-]; \quad (1.23)$$

Considerando que,

$$P_{O_2} = \alpha [O_2] \quad (\text{ley de Henry}) \quad (1.24)$$

y usando la Ecuación (1.22), se obtiene de (1.23),

$$N_s = [O_2^-] (1 + \alpha^{1/2} \beta P_{O_2}^{-1/2}), \quad (1.25)$$

donde β es una función de la temperatura.

Esta Ecuación (1.25) indica que para una temperatura dada, la cantidad de especies ionizadas adsorbidas en la superficie, es función solamente de la presión parcial del oxígeno molecular presente en el aire.

Remplazando las Ecuaciones (1.19), y (1.24) en la Ecuación (1.25), se tiene:

$$N_s = A(P_{O_2} + CP_{O_2}^{1/2}). \quad (1.26)$$

De la Ecuación (1.25) se obtiene que N_s depende de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno. Como V_s depende de N_s , entonces V_s depende de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno [11].

Como hemos señalado anteriormente, la morfología del recubrimiento de SnO₂ fabricado está constituido por un agregado de partículas. Si el nivel de coalescencia es bajo, la conductancia esta limitada por la barrera de potencial formada entre partículas. La altura de ésta barrera dependerá de la densidad de oxígeno ionizado adsorbido en la superficie. Ver Figura 1.7.

La presencia de un vapor reductor como el etanol produce la “limpieza” de oxígenos de la superficie del óxido disminuyendo de esta manera la altura de la barrera interpartícula, y por lo tanto, incrementando la conducción electrónica. El estudio detallado de este doble mecanismo será desarrollado en el siguiente subcapítulo.

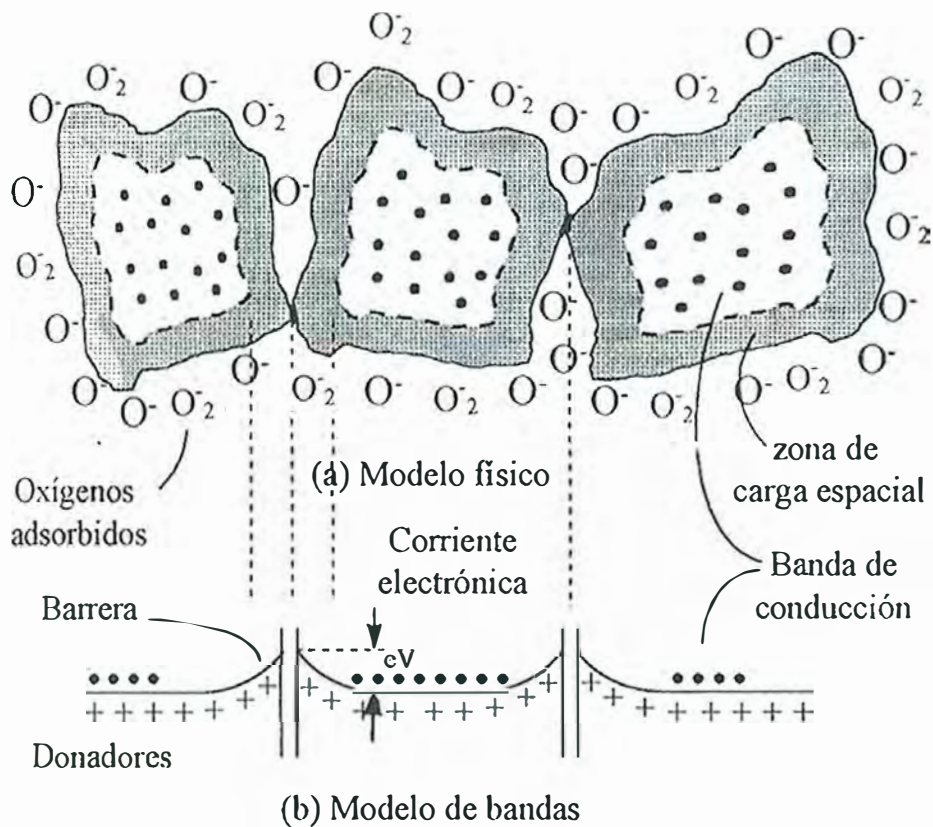


Figura 1.7. a) Diagrama de formación de la zona de carga espacial entre partículas. b) Formación de la barrera de potencial entre partículas [11-13].

1.6.1.3 Variación de la conductancia G_s en presencia de un vapor reductor (v).

Las reacciones que ocurren en la superficie durante el mecanismo de detección del vapor de etanol, pueden ser divididas en dos etapas [11-13]. La primera etapa establece la formación de los oxígenos ionizados en la superficie, según las reacciones:



Esta última ecuación se puede considerar aproximadamente irreversible si se tiene en cuenta que la reactividad del O^- con el vapor reductor es tan alta que reacciona en un tiempo mucho menor que el necesario para regresar a la especie O_2^- .

La segunda etapa que corresponde a las reacciones de oxidación del vapor reductor están dadas por las siguientes ecuaciones:



Aplicando la ley de acción de masas y considerando $k_3 \ll k_4$ (porque O^- es más reactivo que O_2^-) podemos combinar las Ecuaciones (1.27-1.30) para obtener (ver apéndice A),

$$[O_2^-] = \frac{k_1 n_s [O_2]}{k_{-1} + k_2 n_s} \quad (1.31)$$

$$[O^-] = 2n_s k_2 \left(\frac{k_1 n_s [O_2]}{k_{-1} + n_s k_2} \right) \cdot \frac{1}{k_4} [v]^{-1} \quad (1.32)$$

reemplazando 1.31 y 1.32 en la ecuación de densidad total de estados ; Ecuación 1.23, obtenemos la siguiente expresión,

$$\left\{ \frac{2k_1 k_2 [O_2]}{k_4 [v]} \right\} n_s^2 + \{k_1 [O_2] - k_2 N_s\} n_s = k_{-1} N_s \quad (1.33)$$

Como se estableció en la Ecuación (1.12) la densidad superficial de portadores es proporcional a la conductancia, y éste último es inversamente proporcional a la resistencia eléctrica, por lo tanto:

$$n_s = \alpha G_s = \frac{\alpha}{R_s}, \quad (1.34)$$

donde: R_s es la resistencia eléctrica del detector.

Teniendo en cuenta que la concentración del vapor reductor es proporcional a su presión parcial (Ley de Henry), podemos establecer:

$$[v] \propto P_v, \quad (1.35)$$

donde $[v]$ es la concentración del vapor reductor, y P_v es la presión del vapor reductor.

Se demuestra en el apéndice B que a partir de (1.33) y usando las Ecuaciones 1.34 y 1.35 se llega a la expresión,

$$\frac{d \log R_s}{d \log P_v} = -\frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{1 - \frac{2aR_s}{b}} \right\} = m, \quad (1.36)$$

$$\text{donde } a = k_1 N_s, \text{ y } b = \alpha(k_1 [O_2] - k_2 N_s), \quad (1.37)$$

$$\text{entonces, } \log R_s = m \log P_v, \quad (1.38)$$

y calculando el antilogaritmo a la Ecuación 1.38, tenemos,

$$R_s = R_o (P_v)^m, \quad (1.39)$$

$$R_s = R_o (P_v)^{-\frac{1}{2} \left\{ 1 + \frac{1}{1 - \frac{2aR_s}{b}} \right\}}. \quad (1.40)$$

Si P_v es pequeño, entonces R_s es grande, siempre y cuando $(2aR/b) < 1$.

Con esta última condición, se obtiene:

$$R_s = R_{s_0} P_v^{-1/2}, \quad (1.41)$$

y considerando que:

$$R_s = G_s^{-1}, \quad (1.42)$$

se obtiene:

$$G_s = G_{s_0} P_v^{1/2} \quad (1.43)$$

1.6.2 MECANISMO DE CONDUCCION EN RECUBRIMIENTOS GRUESOS

En el presente estudio y en muchos sensores de gas de dióxido de estaño comercialmente disponibles, las muestras presentan estructura porosa (ofreciendo una alta relación área/volumen) y de espesor mayor que $1\mu\text{m}$. El mecanismo de conducción de los dispositivos porosos debe tener en cuenta la inhomogeneidad estructural, la cuál implica caminos de baja resistencia “dentro” de las partículas, y alta resistencia en los puntos de contacto de las partículas, es decir en los *cueros de enlace*.

En el mecanismo de conducción, se consideran tres modelos que dependen del grado de coalescencia y del despoblamiento electrónico de la zona de carga espacial originado por el oxígeno ionizado [14]:

- a) Modelo con cuello de enlace abierto, obtenido por coalescencia completa (Figura 1.8a).
- b) Modelo con cuello cerrado, obtenido por coalescencia incompleta (Figura 1.8b).

c) Modelo de barrera de potencial (Figura 1.8c).

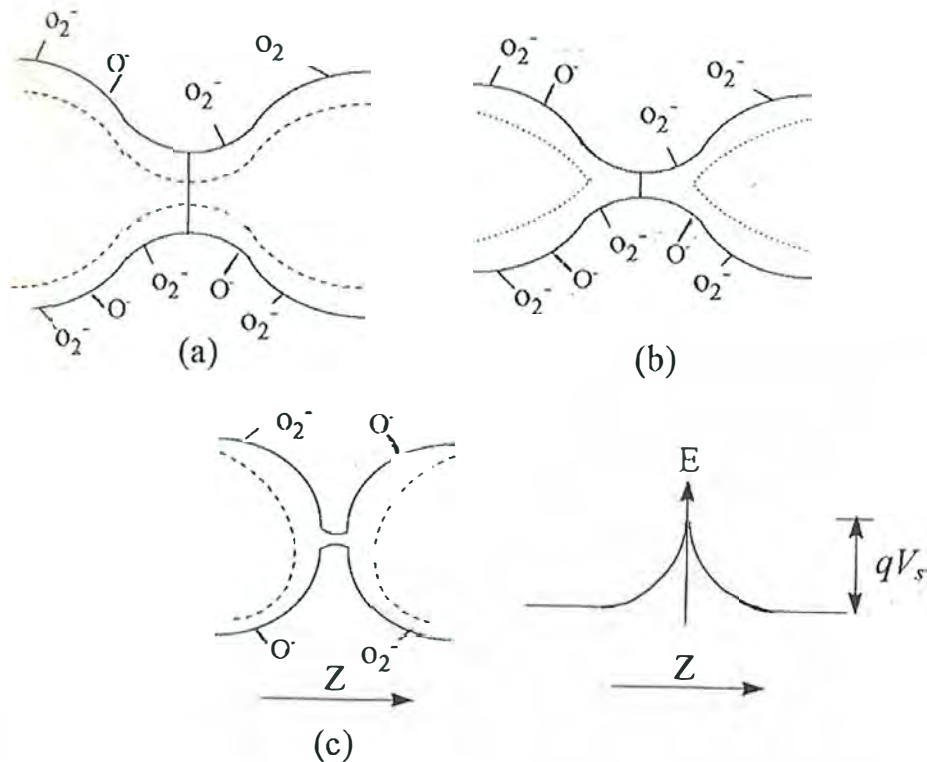


Figura 1.8 Modelos del mecanismo de conducción. Las líneas punteadas indican la longitud de la carga espacial. a) Modelo de cuello de enlace abierto, b) Modelo de cuello de enlace cerrado, c) Modelo de barrera de potencial.

La Figura 1.8a, muestra el modelo con coalescencia completa donde la zona de carga espacial en los bordes de las partículas, se extiende hasta una profundidad que no llega a cerrar el cuello. Los estados superficiales son originados por los átomos de oxígeno ionizado, y se representan como O_2^- adsorbidos en la superficie.

La zona de carga espacial, hace que disminuya la sección transversal por donde atraviesan los electrones para ir de una partícula a otra; ésta sección transversal por donde atraviesan los electrones se llama ancho efectivo del cuello.

En éste modelo, la conductancia es básicamente la del sólido volumétrico (bulk), es decir depende principalmente de la energía de activación de los electrones de los estados donadores en la banda de conducción del sólido cristalino, de la energía de

activación de la movilidad de los electrones en la red cristalina y de la presión parcial del oxígeno.

La Figura 1.8b muestra el modelo de coalescencia incompleta, en el cual la zona de carga espacial abarca todo el cuello, haciendo que los electrones no puedan moverse de una partícula a otra, lo cuál origina una alta resistencia en el centro del cuello.

En este modelo, la conductancia es básicamente de la superficie, es decir depende principalmente de la energía de activación de los electrones de los estados de superficie de la banda de conducción, de la energía de activación de la movilidad de los electrones en la superficie, y de la presión parcial de oxígeno que actúa sobre los estados de superficie.

Una baja presión parcial de oxígeno ó una alta concentración de gas reactivo, hace que la conductancia dependa fuertemente de la conductancia del sólido cristalino, limitado por las trampas electrónicas que pueda tener el sólido (Figura 1.8 a).

Una alta presión parcial de oxígeno ó una baja concentración de gas reactivo, hace que la conductancia dependa fuertemente de la superficie (Figura 1.8 b).

La Figura 1.8 c muestra el modelo de barrera de potencial entre dos partículas. En el interior de las partículas hay un comportamiento ohmico y en el cuello de enlace entre partículas hay una barrera de potencial originada por la carga atrapada por los estados de superficie O_2^- .

En éste modelo la conductancia depende de la cantidad de carga que atraviesa la altura de barrera de potencial, y esta definido por:

$$G_t = G_o e^{\left(\frac{-qV_t}{kT}\right)}, \quad (1.44)$$

donde qV_s es la altura de la barrera de potencial que existe entre partículas, que depende de la concentración de oxígeno a que están expuestas las partículas.

Este modelo se aplica, cuando los cuellos entre partículas son cortos y muy angostos (comparado con la Figura 1.8 b). Su conductancia tiene comportamiento diferente a los modelos mencionados anteriormente (Figuras 1.8a y 1.8b).

En los tres modelos mencionados, pueden ocurrir dos efectos más:

- El gas no es accesible a todo el interior de la masa porosa.
- En la superficie se produce una reacción de combustión, cuando ésta es expuesta a un gas reactivo.

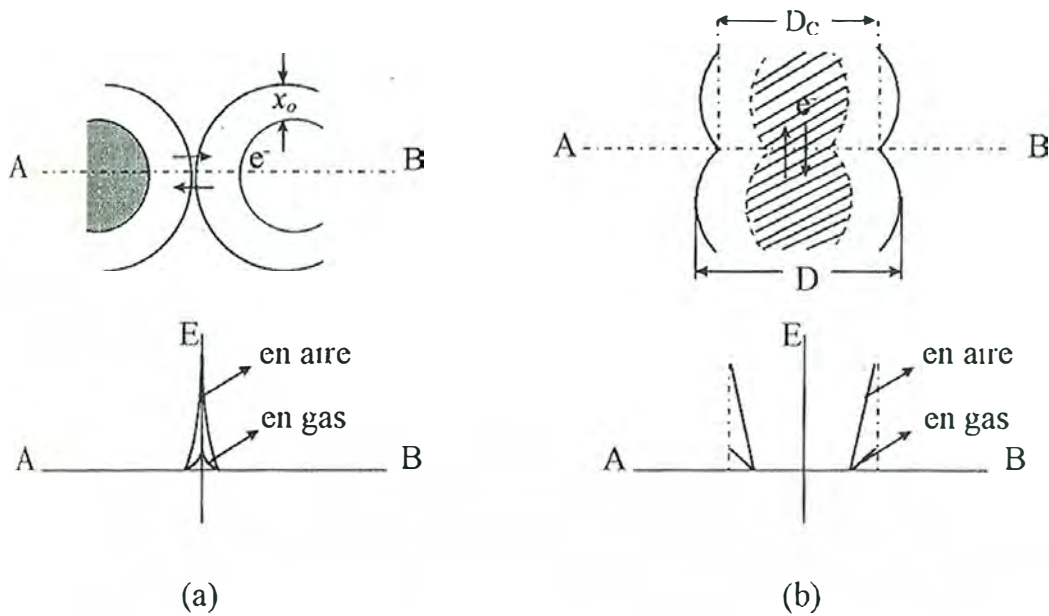


Figura 1.9 Variación de la altura de barrera con el gas reactivo [15].

donde:

- x_o : es la profundidad de la zona de carga despoblada
- D : es el diámetro de la partícula.
- D_c : es el ancho del cuello formado entre dos partículas.
- e : es la carga del electrón que mueve entre las partículas.

2. FABRICACION

2.1 FABRICACION DE LOS RECUBRIMIENTOS

Como se mencionó anteriormente el objetivo de este trabajo es la obtención de una superficie de gran área para incrementar la interacción superficial con la fase vapor. Con este propósito partimos de un material que consiste en un polvo de dióxido de estaño que al ser mezclado con un aglutinante, y sometido a un tratamiento térmico produce un recubrimiento de alta porosidad. A continuación se detallan los pasos seguidos para la fabricación del recubrimiento.

2.2 CARACTERÍSTICAS DE LA PASTA

Se fabricó una pasta a partir de los siguientes componentes [16, 17]:

- a) Polvo de dióxido de estaño de 99% de pureza y tamaño de partícula menor que 5 μ m (Merck & Co., Inc).
- b) Etil- celulosa que actúa como un aglutinante orgánico de las partículas de dióxido de estaño. (Aldrich Chemical Company, Inc).
- c) α -terpinol que es un solvente viscoso volátil que tiene la propiedad de disolver al etil-celulosa (Aldrich Chemical Company, Inc) [18, 19].

Después de un agitado energético se obtiene una pasta homogénea y viscosa que será aplicada sobre el sustrato (Figura 2.1).

La proporción de los componentes de la pasta fue:

- 4.062 gramos de dióxido de estaño.
- 0.063 gramos de etil-celulosa.
- 3 mililitros de α -terpinol.

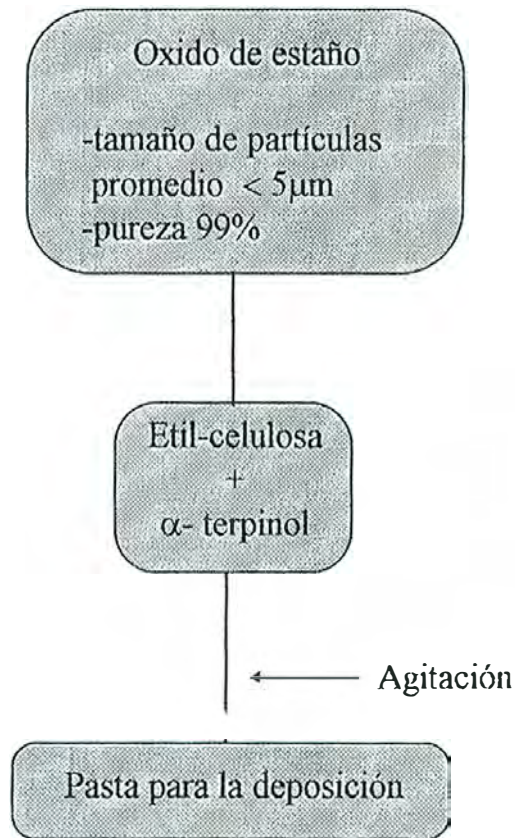


Figura 2.1 Composición de la pasta para la deposición y etapas de la fabricación del recubrimiento de dióxido de estaño poroso.

2.3 APLICACION DE LA PASTA SOBRE EL SUSTRATO

La aplicación de la pasta sobre el sustrato, que en este caso es alúmina (Al_2O_3), se realizó de acuerdo a los siguientes pasos:

- 1.- Se colocó el sustrato sobre un soporte horizontal (Figura 2.2).
- 2.- Se colocó una malla de nylon (mesh 120) sobre el sustrato [20]. Se templó la malla fijándola a dos marcos laterales, posteriormente es tratada con emulsión fotográfica. Previamente se deja libre sobre la malla, un área que coincide con el tamaño del área sobre el sustrato que será cubierta con la pasta.

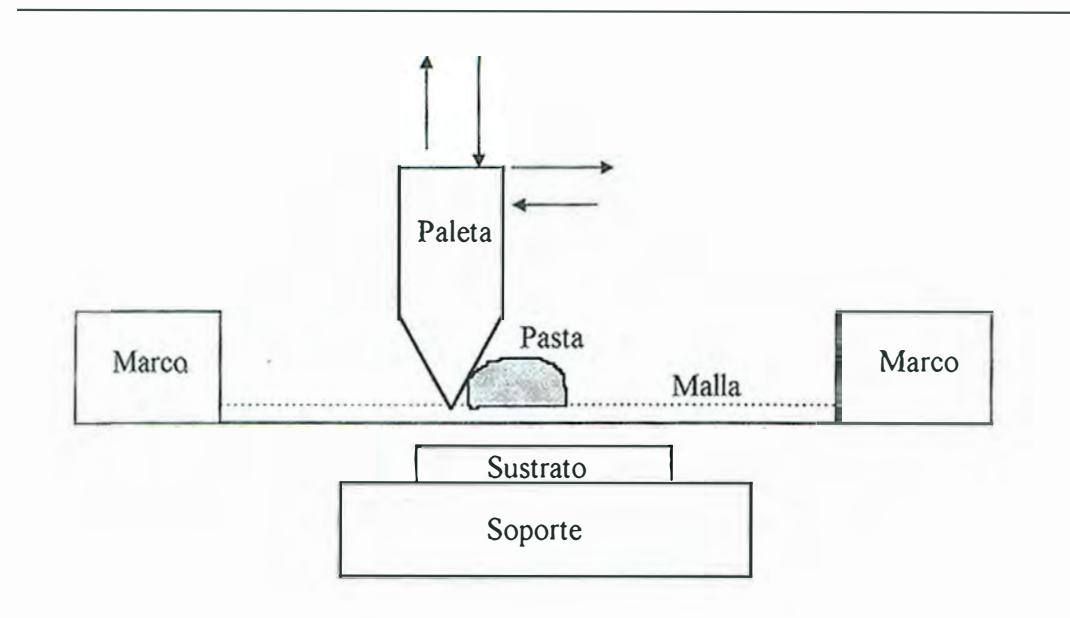


Figura 2.2 Aplicación de la pasta sobre el sustrato de alúmina Al_2O_3 . La pasta pasa a través de la malla y se deposita sobre el sustrato [18,19].

2.4 SECADO DE LA PASTA

El secado de la pasta se realizó teniendo en consideración las propiedades físicas de los componentes que lo forman. El α -terpinol es un solvente volátil, que fácilmente se evapora a $150\text{ }^\circ\text{C}$, y a temperaturas de aproximadamente $300\text{ }^\circ\text{C}$ el etil-celulosa combustiona, dejando las partículas de SnO_2 en contacto entre sí y adheridas al sustrato [18, 19].

En este trabajo, la pasta se secó a $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 30 minutos, luego se dejó enfriar y se compactó a temperatura ambiente. Nuevamente se calentó por 30 minutos, pero ahora fue a $400\text{ }^\circ\text{C}$.

En el gráfico siguiente se muestra el comportamiento de una pasta en general, cuando varía la temperatura con el tiempo. La pasta tiene como componentes al α -terpinol y al etil-celulosa.

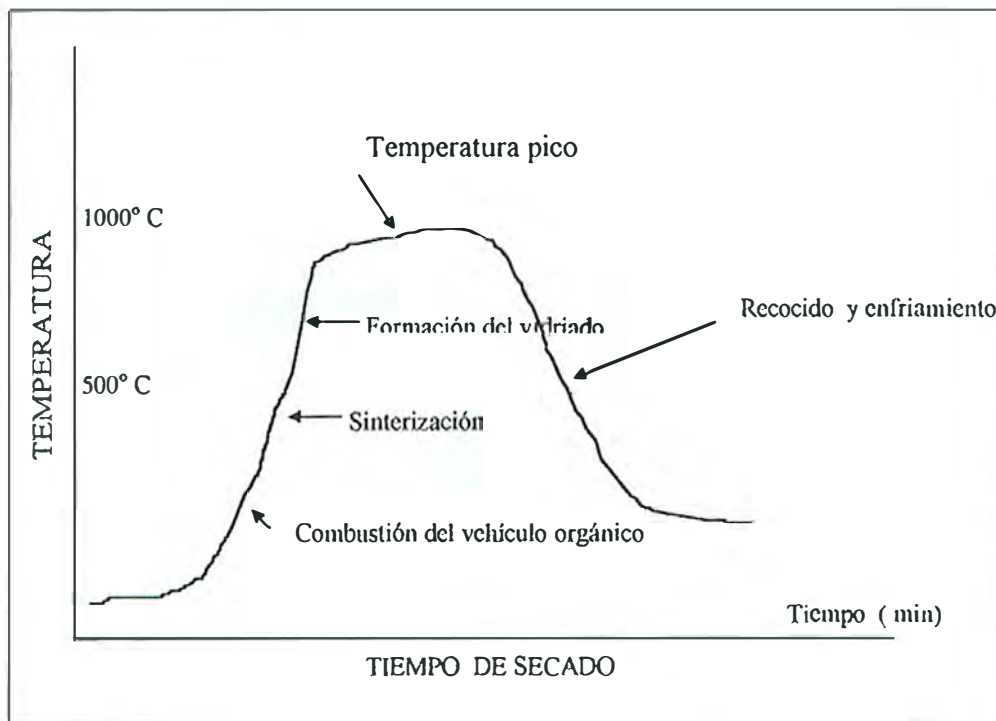


Figura 2.3 Comportamiento de la pasta en función de la temperatura y del tiempo [18,19].

2.5 COMPACTACION DEL RECUBRIMIENTO MEDIANTE PRESION EXTERNA

La pasta anterior que fue secada en un horno a 150 °C por 30 minutos y después dejada enfriar a temperatura ambiente, se compactó a una presión de 10 atmósferas durante 3 minutos.

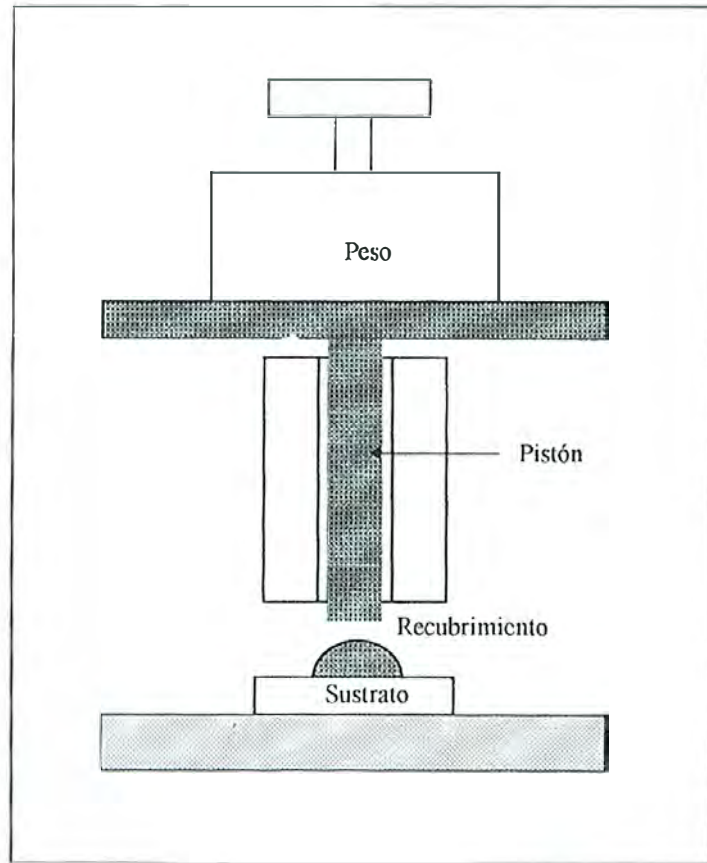


Figura 2.4 Disposición del recubrimiento para la compactación con ayuda de un peso.

El sustrato tiene dos caras, una anterior que tiene dos electrodos de oro, sobre el cuál se deposita la pasta, y otra posterior que tiene una resistencia eléctrica de dióxido de rutenio (RuO_2) de 11Ω que actúa como calentador por resistencia.

Cuando se aplica una diferencia de potencial de 1 voltio en los extremos de la resistencia eléctrica, se eleva la temperatura de la muestra en 40°C .

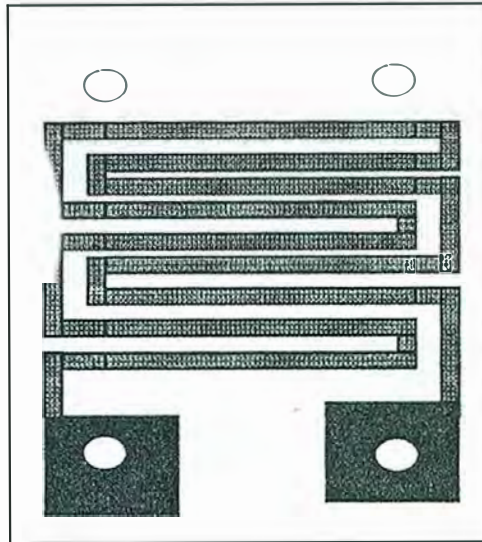


Figura 2.5 Calentador del sustrato. Cara posterior

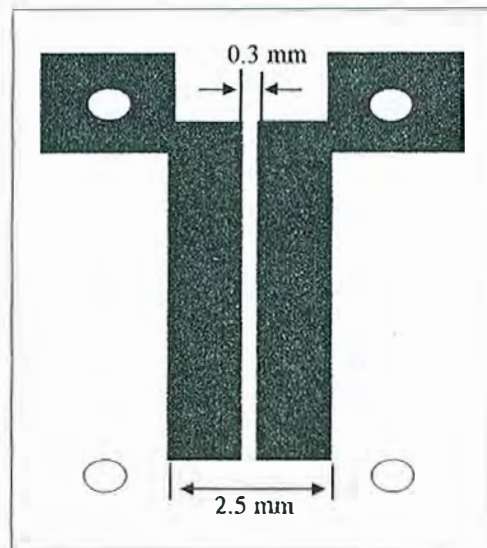


Figura 2.6 Electrodo de oro sobre el sustrato. Cara anterior

La disposición del recubrimiento en el sustrato con los electrodos del calentador y los electrodos que van unidos al circuito de medida se muestra en la Figura 2.7 .

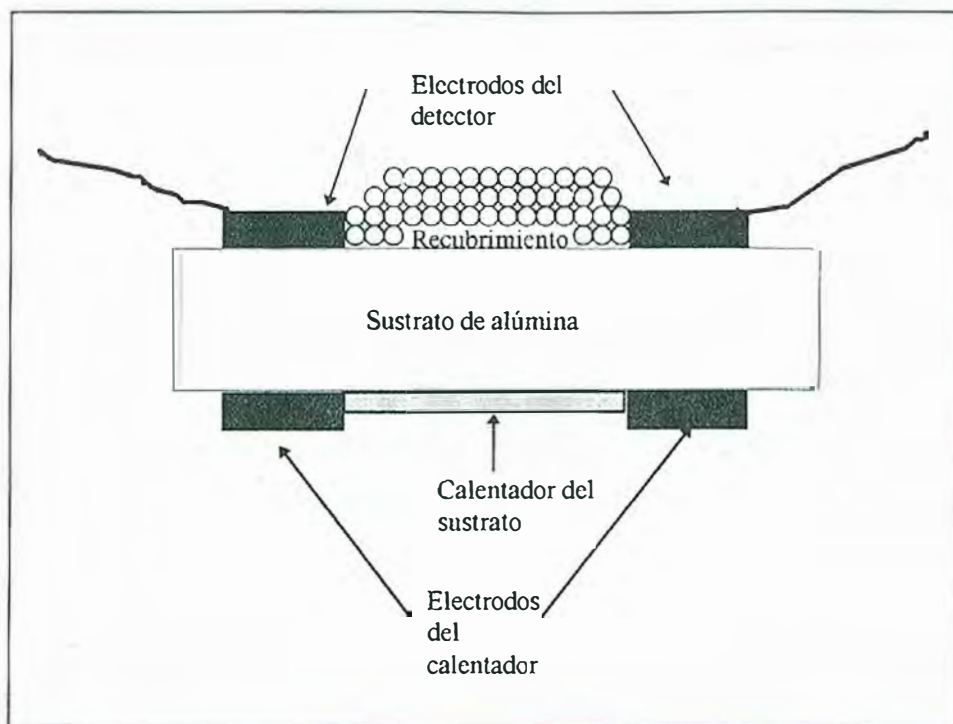


Figura 2.7 Disposición del recubrimiento y el calentador en el sustrato

2.6 SINTERIZACION

Una vez secado y compactado el recubrimiento, se calentó a 400° C por 30 minutos y a una presión de un bar. Se observó que en estas condiciones de sinterización, el recubrimiento no se agrietó, y se obtuvo una adherencia suficientemente buena para las pruebas de detección de vapor de etanol.

3. CARACTERIZACION DE LOS RECUBRIMIENTOS

3.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER

3.1.1 CONCEPTOS TEORICOS

La espectroscopia Mössbauer [21] consiste en la emisión y absorción nuclear resonante de fotones γ , sin pérdida de energía por retroceso.

3.1.2 ESPECTROS DE EMISION Y ABSORCION

La energía de los fotones emitidos o absorbidos por un núcleo en una transición energética $E_2 - E_1$, no posee un único valor, sino que viene dada por una distribución de energías descrita por la lorentziana $W(E)$.

$$W(E) = \frac{\Gamma_0}{2\pi \{(\Gamma_0 / 2)^2 + (E - E_0)^2\}} \quad (3.1)$$

donde $E_0 = E_2 - E_1$ es la energía mas probable del fotón γ y Γ_0 , es la anchura de la distribución a media altura, denominada ancho natural de línea.

3.1.3 ENERGIA DE RETROCESO (E_R)

Cuando se considera el proceso de emisión o absorción nuclear de fotones por átomos aislados, debe tenerse en cuenta el efecto de retroceso de dichos átomos, cuya energía (E_R) viene dada por:

$$E \approx E_0^2 / 2mc^2, \quad (3.2)$$

donde " m " es la masa del átomo y " c " la velocidad de la luz.

En el experimento de Mössbauer los átomos del emisor y del absorbente no están aislados, sino que forman parte de una red cristalina, así la pérdida de energía por retroceso y la posible transferencia energética a la red están presentes, y cumplen las leyes de conservación de energía y momento.

Un sólido cristalino es un sistema cuántico donde los átomos vibran por efecto térmico, según niveles de energía cuantizada, siendo $\hbar\omega$ (donde $\hbar = h/2\pi$) la energía de un fonón, o energía mínima necesaria para cambiar el estado de vibraciones de la red. Entonces, E_R puede cambiar la energía interna de la red solamente si $E_R > \hbar\omega$, por el contrario si $E_R < \hbar\omega$, la red no se excita y en consecuencia puede ocurrir la absorción resonante de fotones γ y la emisión de los mismos sin retroceso, con toda la energía de la transición. Un parámetro que mide esta posibilidad es el "factor f ". [21-23]

3.1.4 FACTOR f

Se denomina factor " f " a la probabilidad de que se produzca emisión o absorción resonante, sin la excitación fonónica del sólido, o sin la pérdida de energía por retroceso. Es decir f es la medida de la probabilidad del efecto Mössbauer y su expresión es la siguiente.

$$f = \exp\{-k_0^2 \langle x^2 \rangle\}, \quad (3.3)$$

donde $k_0 = E_0/hc$ es la magnitud del vector de onda del fotón γ y $\langle x^2 \rangle$ es el valor medio del cuadrado de la amplitud del movimiento (térmico) del emisor.

3.1.5 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER DE ELECTRONES DE CONVERSION (CEMS)

Cuando el núcleo de un absorbente es excitado, su energía de excitación puede ser emitido (transmisión) o puede ser transferido a un electrón de un orbital atómico, el

cuál, si ésta energía es lo suficientemente grande, arranca un electrón. Cuando éste fenómeno ocurre se dice que la espectroscopía Mössbauer es por electrones de conversión y los electrones emitidos corresponden a las capas K, L, y M del átomo en estudio. CEMS es una de las técnicas mas apropiadas para la investigación de superficies de hasta una profundidad aproximada de 1 μm y proporciona una amplia variedad de información sobre el absorbente a través de los parámetros del espectro, tales como corrimiento químico isomérico nuclear (IS), desdoblamiento cuadrupolar (QS), desdoblamiento magnético, intensidad de pico, relación de asimetría de intensidad de pico, y ancho de línea. Esta técnica tiene su limitación ya que es solo para un elemento en estudio, o para muestras que contienen como componente al átomo que es igual al átomo Mössbauer [23].

3.1.6 METODO DE CEMS PARA ESTAÑO (Sn)

El principio está basado en la conversión interna del núcleo Mössbauer, como se muestra en la Figura.

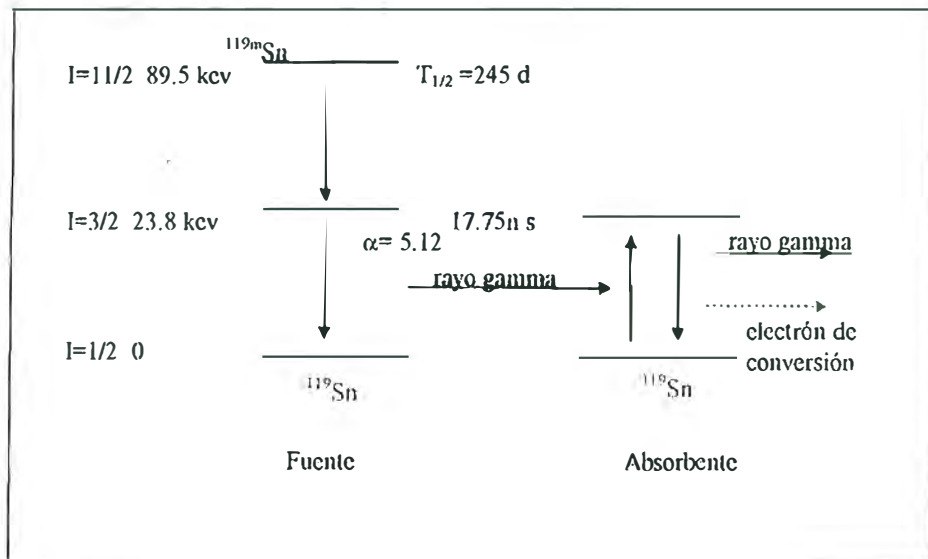


Figura. 3.1 Conversión interna del átomo de Mössbauer

El estaño ^{119m}Sn que está en estado meta-estable (no estable), decae en el núcleo Mössbauer excitado donde permanece un tiempo de vida media de aproximadamente 17,5 ns. Después decae al estado base, emitiendo fotones γ los cuales inciden en el absorbente (muestra que contiene ^{119}Sn). El núcleo del absorbente se excita por un tiempo corto, y después la energía de excitación $E_{\text{excitación}} - E_{\text{base}}$ es transferida a un electrón arrancándolo del átomo, con energía cinética cuyo valor corresponde a la diferencia de energía de de-excitación y a la energía de ligadura del electrón con el núcleo.

La probabilidad de que se produzca electrones de conversión interna, es medido por el factor de conversión α , donde:

$$\alpha = \frac{\text{fracción de transición por conversión interna}}{\text{fracción de transición por emisión gamma}} \quad (3.4)$$

que, para el caso del ^{119}Sn , el valor de α es 5.12, indicando que el 85% de la de-excitación tiene lugar a través de la emisión de electrones de conversión.

Las vacancias producidas en un orbital después de la emisión de su electrón, son llenados por electrones de las capas mas externas acompañado por la emisión de rayos X y electrones Auger.

3.1.7 DETERMINACION DE LAS ESPECIES POR CEMS

Los parámetros extraídos de un espectro Mössbauer permiten la identificación del estado químico del elemento Mössbauer.

Se conoce que la interacción entre el núcleo y los electrones produce tres clases de interacciones, que son: Corrimiento químico isomérico nuclear (IS), Desdoblamiento cuadrupolar (QS), Interacción magnética. A continuación se detalla el IS , y el QS que son las interacciones que tiene el estaño.

3.1.8 CORRIMIENTO QUIMICO ISOMERICO NUCLEAR (IS).

El origen del corrimiento isomérico, es el resultado de la interacción de Coulomb de la carga negativa asociada con su pequeña densidad electrónica dentro del núcleo y la distribución de carga nuclear sobre el núcleo finito de radio R en el estado excitado y base. El volumen del núcleo es diferente en estos estados (base y excitado), y la energía de los corrimientos son también diferentes, por lo tanto la energía de las transiciones entre los dos estados es corrida por una cantidad la cuál depende de la densidad de los electrones en el núcleo.

El Hamiltoniano que expresa esta interacción es:

$$H_{IS} = (2\pi / 3)Ze^2 \langle R^2 \rangle |\Phi(0)|^2, \quad (3.5)$$

donde Ze es la carga nuclear, $\langle R^2 \rangle$ es el promedio del cuadrado del radio nuclear y $|\Phi(0)|^2$ la densidad electrónica en el núcleo, entonces no se produce desdoblamiento alguno en los niveles nucleares sino solo un desplazamiento. La diferencia entre la energía de los fotones emitidos y la de los absorbidos se denomina desplazamiento isomérico (IS) y su expresión es:

$$IS = (2\pi / 3)Ze^2 \{ \langle R_{excitado}^2 \rangle - \langle R_{base}^2 \rangle \} \{ |\Phi(0)|_{absorbente}^2 - |\Phi(0)|_{fuente}^2 \}, \quad (3.6)$$

donde $|\Phi(0)|_{absorbente}^2$, $|\Phi(0)|_{fuente}^2$ son las densidades electrónicas en el núcleo absorbente y el núcleo de la fuente respectivamente, y $\langle R_{excitado}^2 \rangle$, $\langle R_{base}^2 \rangle$ los promedios del cuadrado de los radios del núcleo excitado y base. Los valores de $|\Phi(0)|^2$ están determinados principalmente por la densidad de los electrones s en el núcleo, y pueden verse afectados por las densidades de los electrones p , d , ó f (efecto de apantallamiento).

En el caso del estaño (Sn), el radio nuclear en el estado excitado es mayor que para el estado base, y varía en la proporción:

$$\frac{\delta R}{R} = +(1.69 \pm 0.22) \times 10^{-4} \quad (3.7)$$

Como la diferencia $R_{excitado} - R_{base}$ es positivo para el estaño ^{119}Sn , entonces un incremento en la densidad electrónica de la muestra o absorbente, aumenta el corrimiento isomérico.

La variación del corrimiento isomérico, de una muestra se transforma en un cambio de la configuración electrónica, y en un cambio de su estructura. Aquí se muestra un gráfico de como varía la configuración electrónica con el corrimiento isomérico.

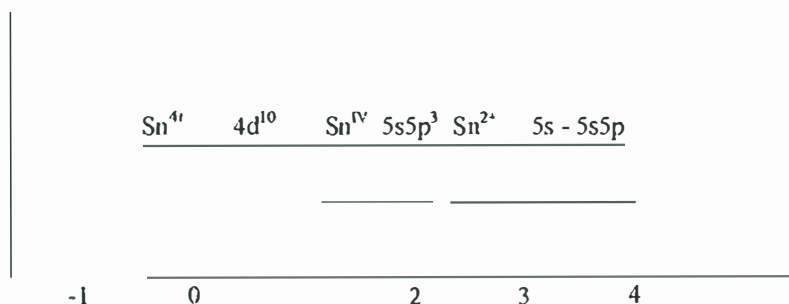


Figura. 3.2 Variación del corrimiento isomérico ($\text{IS}/\text{mm s}^{-1}$) en varios estados de estaño relativo al SnO_2 .

3.1.9 DESDOBLAMIENTO CUADRUPOLAR (QS)

Es la interacción del momento cuadrupolar nuclear con el gradiente de campo eléctrico producido por una distribución asimétrica de cargas alrededor del núcleo (electrones, iones, , etc.), es decir si el núcleo Mössbauer reside en una red sin simetría cúbica. Una distribución de carga diferente a la simetría tetragonal ú octaedral, permite que el estado excitado se desdoble en dos componentes dando un doblete en el espectro. La separación entre los

picos del doblete corresponde a la separación de energías entre los niveles desdoblados en el estado nuclear excitado.

El Hamiltoniano que expresa esta interacción es:

$$H_Q = \{e^2 q Q / 4I(2I - 1)\} |3I_z^2 - I(I + 1) + \eta(I_x^2 + I_y^2)| \quad (3.8)$$

donde $eq = |V_{zz}|$, V_{zz} es el gradiente de campo eléctrico en la dirección de z ; Q es el momento cuadrupolar del núcleo, I es el spin nuclear, I_x, I_y, I_z son operadores de spin nuclear, y η es el denominado parámetro de asimetría que viene dado por:

$$\eta = (V_{yy} - V_{xx}) / V_{zz} \quad (3.9)$$

Los ejes x, y, z son escogidos de acuerdo que se cumpla:

$$|V_{zz}| \geq |V_{yy}| \geq |V_{xx}| \quad \text{y} \quad 0 \leq \eta \leq 1 \quad (3.10)$$

La interacción cuadrupolar rompe parcialmente la degeneración en $2I+1$ subniveles nucleares, cuando $I > 1/2$. Los autovalores de H_Q se describen por la siguiente Ecuación:

$$E_Q(m_I) = \{e^2 q Q / 4I(I + 1)\} |3m_I^2 - I(I + 1)| (1 + \eta^2 / 3)^{1/2} \quad (3.11)$$

donde $m_I = I, I-1, I-2, I-3 \dots -I$.

Para el estaño, el estado excitado $I = 3/2$, se desdobra en dos subniveles con $m_{3/2} = \pm 3/2$, y $\pm 1/2$, con energías de perturbación:

$$E_Q(\pm 3/2) = (e^2 q Q / 4) (1 + \eta^2 / 3)^{1/2} \quad (3.12)$$

$$E_Q(\pm 1/2) = -(e^2 q Q / 4)(1 + \eta^2 / 3)^{1/2}. \quad (3.13)$$

De aquí se obtiene que el espectro del absorbente policristalino tiene dos líneas que se denomina doblete cuadrupolar, que por lo general tiene la misma intensidad. La separación entre estas dos líneas se denomina desdoblamiento cuadrupolar QS y su expresión es:

$$QS = E_Q(\pm 3/2) - E_Q(\pm 1/2) = (e^2 q Q / 2)(1 + \eta^2 / 3)^{1/2}. \quad (3.14)$$

De lo anterior se deduce que el QS da información sobre el estado de oxidación, el número de coordinación y la distorsión de la red cristalina.

3.1.10 ESPECTROMETRO PARA ELECTRONES DE CONVERSION (CEMS)

En la Figura 3.3, se observa esquemáticamente un espectrómetro CEMS. Para obtener un espectro Mössbauer tenemos que variar la energía de los fotones gamma que inciden sobre la muestra, para lo cual se mueve la fuente $^{119}\text{Sn} (I)$ contenido en una matriz de CaSnO_3 , produciéndose un corrimiento Doppler (E_D). La magnitud del corrimiento E_D , está dado por:

$$E_D = \left(\frac{v}{c}\right) E_\gamma, \quad (3.15)$$

donde v y c son las velocidades de la fuente y de la luz respectivamente, E_γ es la energía del fotón.

Experimentalmente, el procedimiento para la adquisición de datos se hace generando una onda triangular (GO) que controla el transductor (TRD), dándole

determinadas velocidades con aceleración constante, entre V y $-V$ (mm/s). Esto se sincroniza con el analizador monocanal (SCA), que es el que analiza y discrimina los pulsos preamplificados (PRE) y amplificados que provienen de la detección de los electrones de conversión que se producen en el detector (DE), que esta alimentado con un alto voltaje (HV). Luego estos datos se almacenan en un multicanal de 512 canales (MCA), en el cuál a cada canal le corresponde una cierta velocidad de la fuente.

Los datos llegados al multicanal, son transmitidos instantáneamente a una computadora, para observar su espectro, para luego hacer el respectivo ajuste y obtener los parámetros hiperfinos del material en estudio.

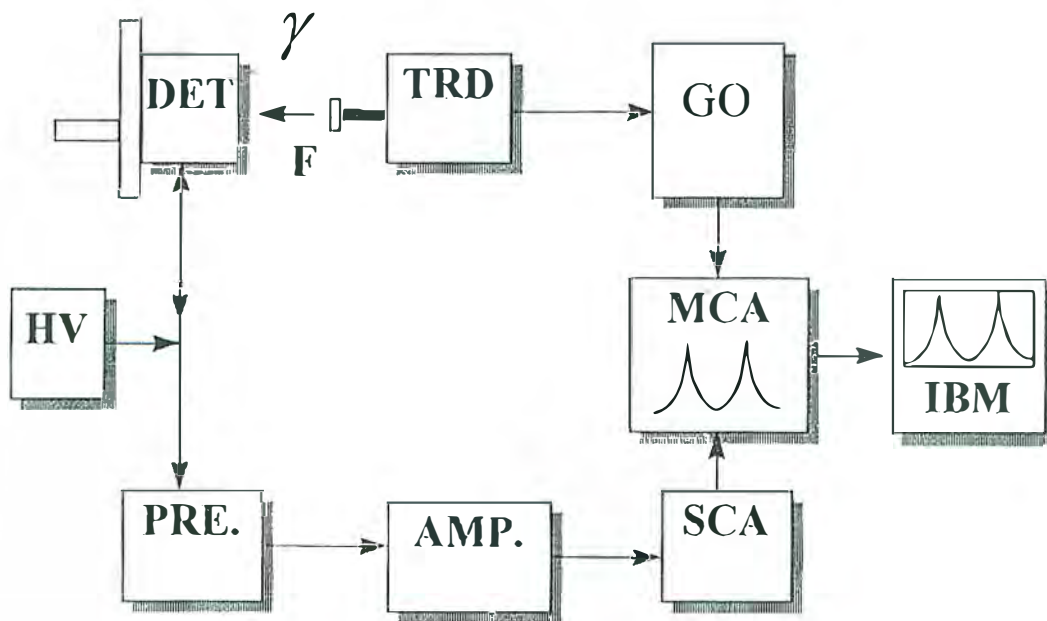


Figura 3.3 Diagrama de bloques de un equipo CFMS [2].

En el presente trabajo se usó un detector de electrones de conversión, que es un detector proporcional que opera con vapor de acetona químicamente puro. Este vapor actúa como multiplicador de los electrones de conversión producidos por la radiación que llega a la muestra. La muestra se encuentra formando parte del detector como cátodo y el ánodo esta formado por una película de grafito conductora y transparente a los rayos gamma.

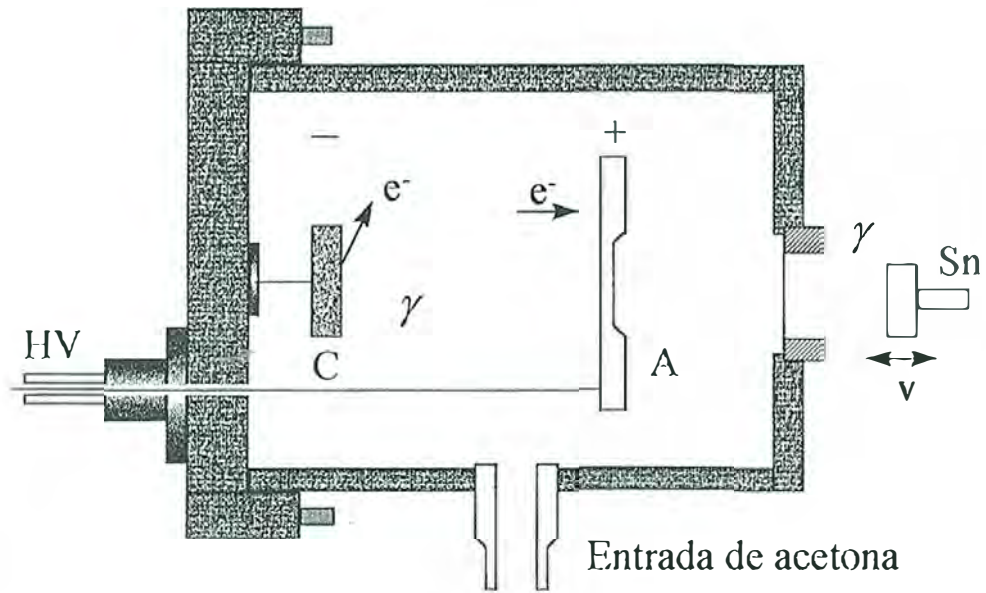


Figura 3.4 Esquema del detector de electrones de conversión.

Al incidir los rayos gamma sobre la muestra, los núcleos decaen emitiendo rayos X, gamma, electrones de conversión, y Auger. Los electrones al salir de la superficie de la muestra (cátodo) se encuentran frente a un campo eléctrico de 500V/mm, y son acelerados hacia el ánodo. El cátodo y ánodo se encuentran a una diferencia de potencial de 500 voltios y están inmerso en una cámara de aluminio que contiene vapor de acetona a 100 mbar, a temperatura ambiente.

3.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (MEB)

El principio fundamental de operación del MEB es el uso de un haz de electrones fino que golpean la muestra. En el punto de impacto una variedad de fenómenos ocurren los cuales pueden ser usados para obtener información sobre la muestra espécimen.

Haciendo un barrido con el haz electrónico sobre la superficie de la muestra en sincronización con un tubo de rayos catódicos, es posible formar la imagen de la superficie sobre una pantalla. La intensidad y el brillo de la imagen pueden ser moduladas con la información obtenida

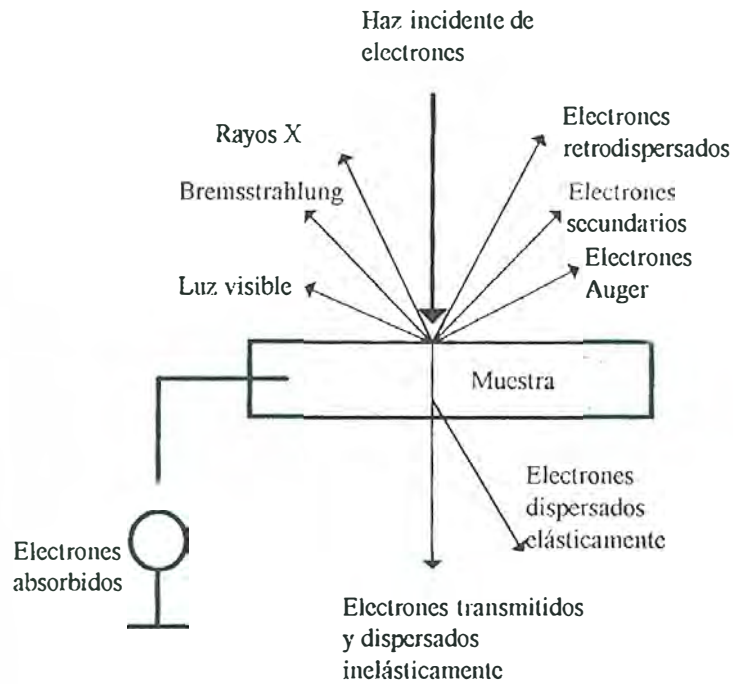


Figura 3.5 Señales generadas en el microscopio de barrido [24].

●bservando la Figura 3.5, debemos señalar que los electrones secundarios son particularmente útiles puesto que dependen fuertemente de la topografía. La señal que ellos producen varía gradualmente conforme cambia la pendiente de la superficie local, y es muy alto en los bordes.

Esta es una de las características más importantes del uso del MEB en diversos campos, como metalurgia, biología, semiconductores, geología, etc.

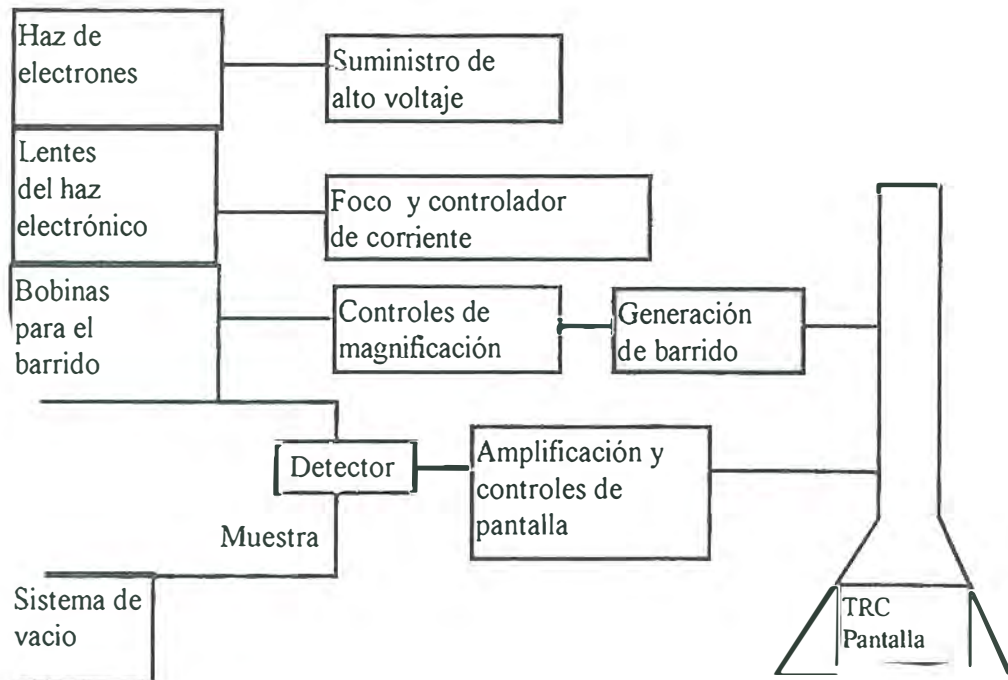


Figura 3.6 Diagrama de bloques del microscopio electrónico de barrido [24].

La construcción del MEB incluye un cañón electrónico, lentes de colimación y bobinas deflectoras para barrer el haz sobre la superficie de la muestra.

El uso del registro por pantalla, para producir la imagen en tiempo real, puede usarse para superficies en estado dinámico, como por ejemplo, la que se obtiene en superficies de temperatura variable.

La corriente del haz electrónico empleada en el MEB es relativamente baja, puesto que el diámetro del haz debe ser reducido para producir una resolución espacial fina. Esta corriente varía con la potencia $8/3$ del diámetro,

$$d = \left(\frac{2C^{1/4}}{\pi^{3/4}} \right) (i/B)^{3/8}, \quad (3.16)$$

donde:

d = Diámetro del haz

C_a = Constante de aberración esférica de la lente final

i = Corriente del haz

B = Brillantez del haz = $s(eV/kT)$

V_a = voltaje de aceleración electrónica

T = Temperatura de la fuente

s = Emisividad electrónica de la fuente.

Para tener un haz de diámetro de 100 \AA o menor que produzca un nivel deseado de resolución de imagen de $100\text{-}200 \text{ \AA}$, es necesario usar corrientes de 10^{-11} a 10^{-12} amperios.

3.3 ANALISIS DE ENERGIA DISPERSIVA DE RAYOS X

Los espectrómetros de energía dispersiva miden la energía de los rayos X y muestran un espectro que se expresa en el número de cuentas versus energía en KeV.

La radiación que entra al detector produce una lluvia de fotoelectrones, cada uno de los cuales requiere exactamente 3.8 electrón voltios (en el detector de Si:Li) para desligarse y convertirse en un electrón libre. El número total de electrones libres es linealmente proporcional a la energía de la radiación incidente.

El detector trabaja a temperaturas de nitrógeno líquido para reducir corrientes parásitas y permitir la medida aproximada de estas corrientes que son muy bajas.

La carga electrónica recogida del detector se pasa a un amplificador, cuya salida es un voltaje de tipo escalón, con la altura de cada paso proporcional a la energía de la radiación.

Estos pulsos se almacenan en un analizador multicanal de altura de pulso.

El espectro resultante puede ser mostrado con una escala adecuada para su interpretación o su transferencia a una computadora.

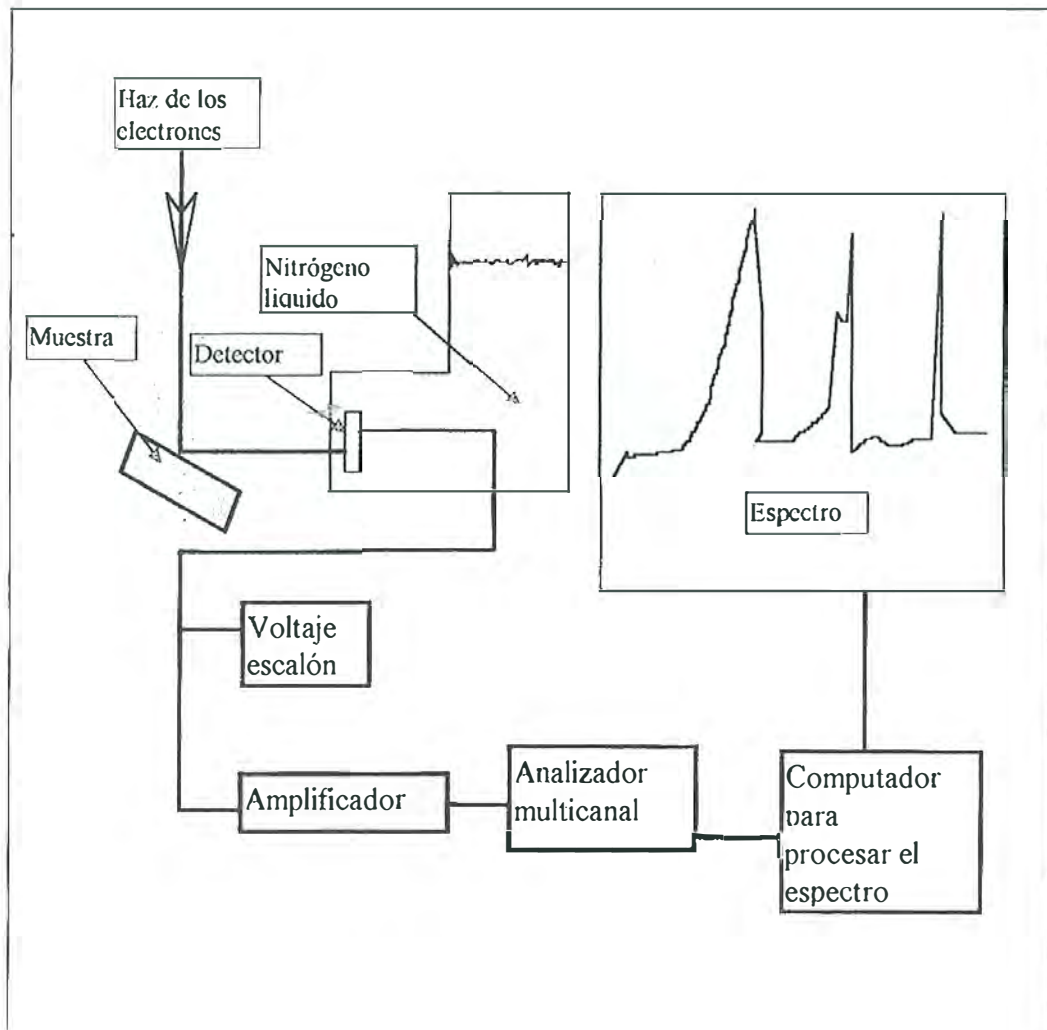


Figura 3.7 Diagrama de bloques del sistema de análisis de rayos X por energía dispersiva.

3.4 TECNICA DESARROLLADA PARA LA DETECCION DE VAPOR DE ETANOL

En esta parte del trabajo se detalla los equipos utilizados para la detección, y la medida del cambio de conductancia del recubrimiento de dióxido de estaño cuando es expuesto al vapor de etanol.

En la Figura 3.5 se muestra el sistema de detección indicando cada una de sus partes.

Una gota de etanol de volumen aproximadamente $(1/20)\text{cm}^3$, con densidad $\rho = 0.79 \text{ g/cm}^3$, cae sobre una superficie caliente a $100 \text{ }^\circ\text{C}$, vaporizándose inmediatamente sobre todo el volumen de 4 litros dentro de la campana.

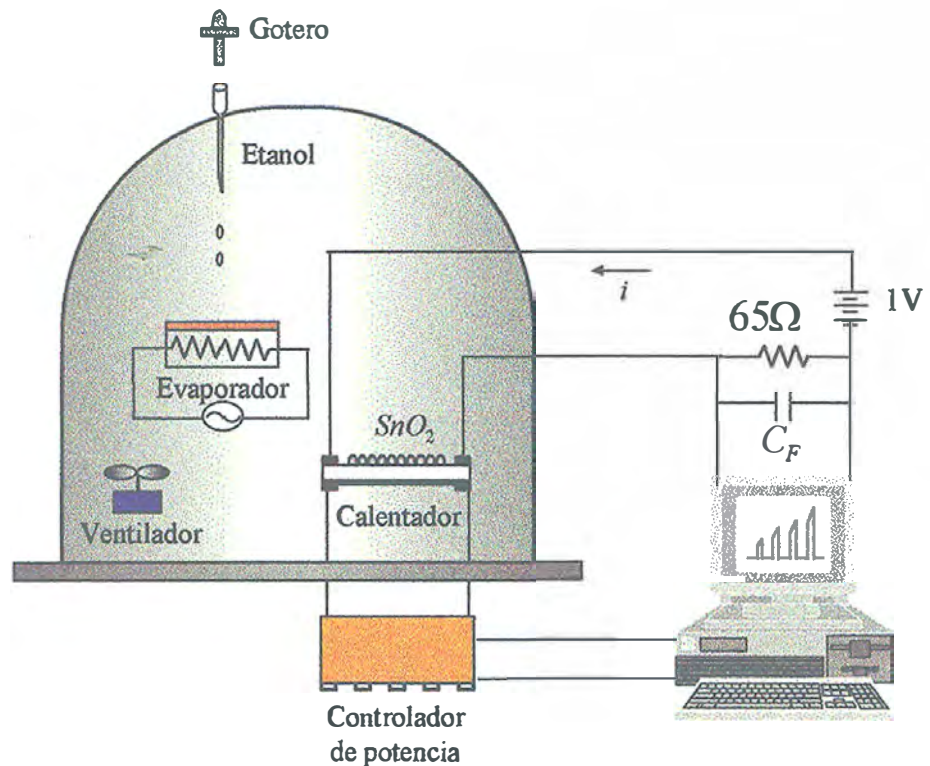


Figura 3.8 Sistema de detección de vapor de etanol.

El vapor es mezclado con el aire mediante un ventilador a presión atmosférica. Dentro de la campana se encuentra el detector con un circuito eléctrico que permite detectar el cambio de conductancia cuando éste es expuesto al vapor de etanol. La señal eléctrica se registra en una computadora para su análisis.

El recubrimiento es calentado mediante la resistencia que está en la parte inferior del sustrato la cuál es alimentada por un controlador de potencia. El voltaje aplicado al calentador es programado mediante una computadora que proporciona una señal variable

de acuerdo al programa. Un voltio en los extremos de la resistencia del calentador eleva la temperatura del detector en 40 °C. La computadora permite almacenar los datos del cambio de conductancia que experimenta el detector, y a la vez proporciona la potencia necesaria al calentador. Una gota de etanol representa una concentración de 10 µg/ml, considerando que se vaporiza totalmente en el volumen de 4 litros de la campana.

3.5 CIRCUITO DE MEDIDA ASOCIADO AL DETECTOR

Para poder medir el cambio de conductividad del detector durante la exposición al vapor de etanol, se realizó el siguiente circuito [17, 25].

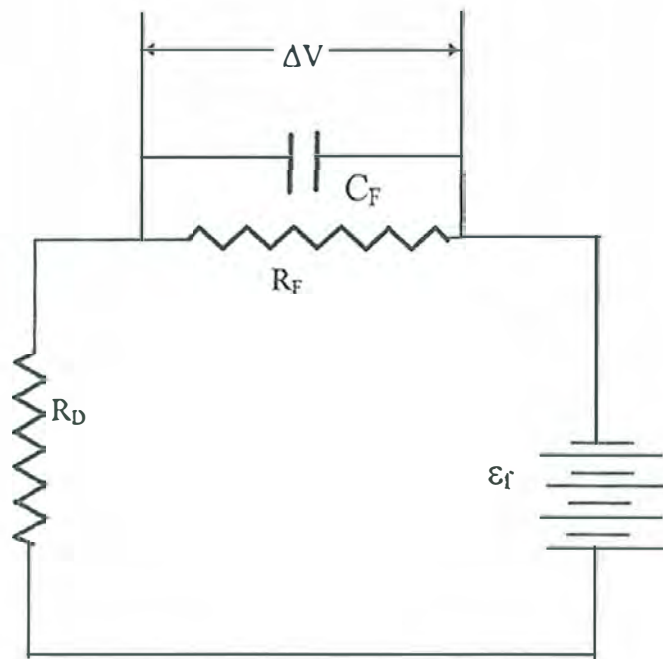


Figura 3.9 Circuito eléctrico para la detección del vapor etanol.

Donde, R_D = Resistencia del detector.

R_F = Resistencia fija, igual a 65Ω.

ΔV = Diferencia de potencial en los extremos de la resistencia fija (R_F).

ϵ_f = Voltaje de alimentación del circuito, $\epsilon_f = 1$ voltio.

C_F = Condensador para filtrar los ruidos, en este caso 22µF.

La corriente I_c que fluye por el circuito esta dada por:

$$\varepsilon_f = I_c(R_D + R_f). \quad (3.17)$$

Como la resistencia del detector cambia por la presencia del vapor y teniendo en cuenta que el voltaje aplicado por la fuente ε_f permanece constante, entonces la intensidad de corriente cambia.

La caída de potencial en la resistencia fija está dada por,

$$\Delta V = I_c R_f. \quad (3.18)$$

La conductancia se define como la inversa de la resistencia, entonces,

$$G = \frac{1}{R_D} \quad (3.19)$$

A partir de las ecuaciones (3.17-3.19), obtenemos la ecuación de la conductancia en función de los otros parámetros del circuito.

$$G = \left(\frac{\Delta V}{\varepsilon_f - \Delta V} \right) \frac{1}{R_f}. \quad (3.20)$$

4. RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1 ESPECTROSCOPIA MÖSSBAUER POR ELECTRONES DE CONVERSION

Los recubrimientos que fueron analizados por espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión, previamente fueron tratados térmicamente a 400, 500, 600, 700, y a 800 °C , por 30 minutos a presión de una atmósfera.

Se hizo vacío previo en la cámara del detector Mössbauer hasta $\approx 10^{-4}$ Torr. Luego se llenaba con vapor de acetona hasta que alcance una presión de $\approx 10^{-2}$ Torr. El potencial aplicado fué de 500V. El multicanal se operó con una resolución de 512 canales y para el ajuste del espectro se utilizó el programa "MOSS".

En el análisis de los espectros no se observa cambio alguno de los parámetros hiperfinos. Todos muestran el mismo corrimiento Isomérico nuclear (IS), y el mismo desdoblamiento cuadrupolar (QS). No presentan interacción magnética.

La tabla 4.1 muestra los parámetros Mössbauer obtenidos, y la Figura 4.1 muestra su espectro.

Tabla 4.1. Parámetros Mössbauer. Corrimiento Isomérico (IS) y Desdoblamiento cuadrupolar (QS), obtenidos de los recubrimientos de dióxido de estaño. H_m representa el valor del desdoblamiento magnético.

IS (mm/s)	QS (mm/s)	H_m (mm/s)
-0.036 ± 0.02	0.5 ± 0.02	0

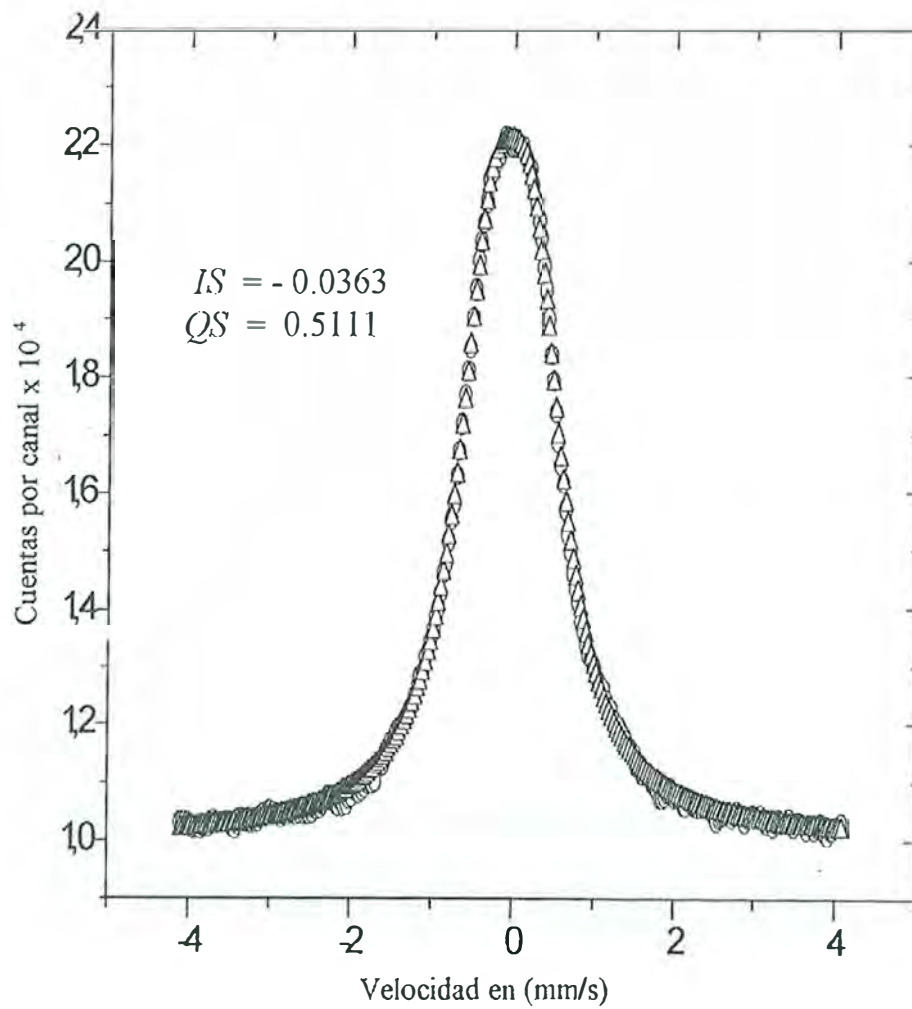


Figura 4.1 Espectro Mössbauer indicando los valores de los corrimientos hiperfinos. Este espectro es el mismo para varias temperaturas (400, 500, 600, 700, y 800 °C).

4.2 MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)

Con este método microscópico hallamos la morfología que presenta el recubrimiento y su tamaño de partícula. En éste trabajo se tomaron micrografías de muestras tratadas a temperaturas de 400, 500, 600, 700 y 800 °C.

En las micrografías es posible observar partículas individuales semiesféricas. Podemos decir que el proceso de sinterizado ha producido una superficie de coalescencia incompleta.

Las muestras hechas a las temperaturas indicadas anteriormente muestran la misma característica y podemos asignarles un tamaño promedio de partícula de 0.25µm.

La Figura 4.2 muestra la micrografía del recubrimiento de dióxido de estaño sinterizado.

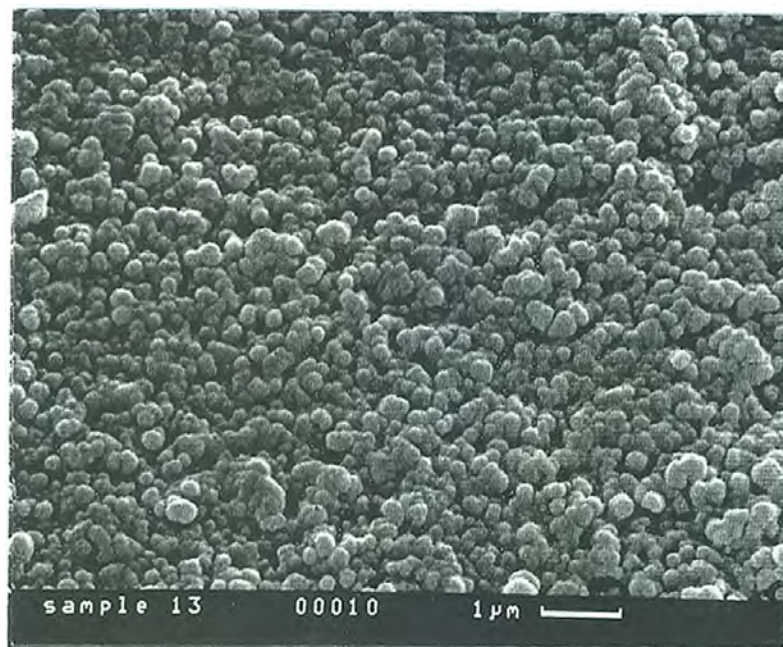


Figura 4.2 Micrografía del recubrimiento de dióxido de estaño, a 400 °C.

4.3 ANALISIS POR ENERGIA DISPERSIVA DE RAYOS X

Con éste método se hallan los elementos presentes en el recubrimiento. El análisis indica la presencia de contaminantes. Los elementos extraños son: Mg, Al, Si, Ca, Fe, Cl, y C. Estos elementos pueden provenir del proceso de fabricación (Se usaron detergentes, nylon, paleta de vidrio, emulsión fotográfica, como se indica en el capítulo 2).

El espectro obtenido por energía dispersiva se expresa en función del número de cuentas versus energía, en el cuál cada pico corresponde a una línea de rayos X característica de cada elemento.

Todos los espectros muestran picos que corresponden al estaño y también picos que corresponden a las impurezas [26]. Los picos que corresponden al estaño se nombran en los espectros con sus respectivas energías, y sus intensidades se expresan en función de su intensidad relativa, tomando como intensidad base a la línea $L_{\alpha 1}$. La tabla 4.2 muestra las líneas de emisión de rayos X del estaño, y la Figura 4.2 el espectro del recubrimiento analizado por energía dispersiva.

Tabla 4.2. Líneas características de rayos X, correspondiente al estaño [26].

ENERGIA EN KeV	LINEA CARACTERISTICA	INTENSIDAD RELATIVA
3.0449	L_{β}	8
3.43542	$L_{\alpha 2}$	98
3.44398	$L_{\alpha 1}$	100
3.6628	$L_{\beta 1}$	49
3.7083	$L_{\beta 4}$	53
3.7500	$L_{\beta 3}$	34
3.90486	$L_{\beta 2,15}$	16
4.13112	$L_{\gamma 1}$	7
4.3768	$L_{\gamma 2,3}$	4

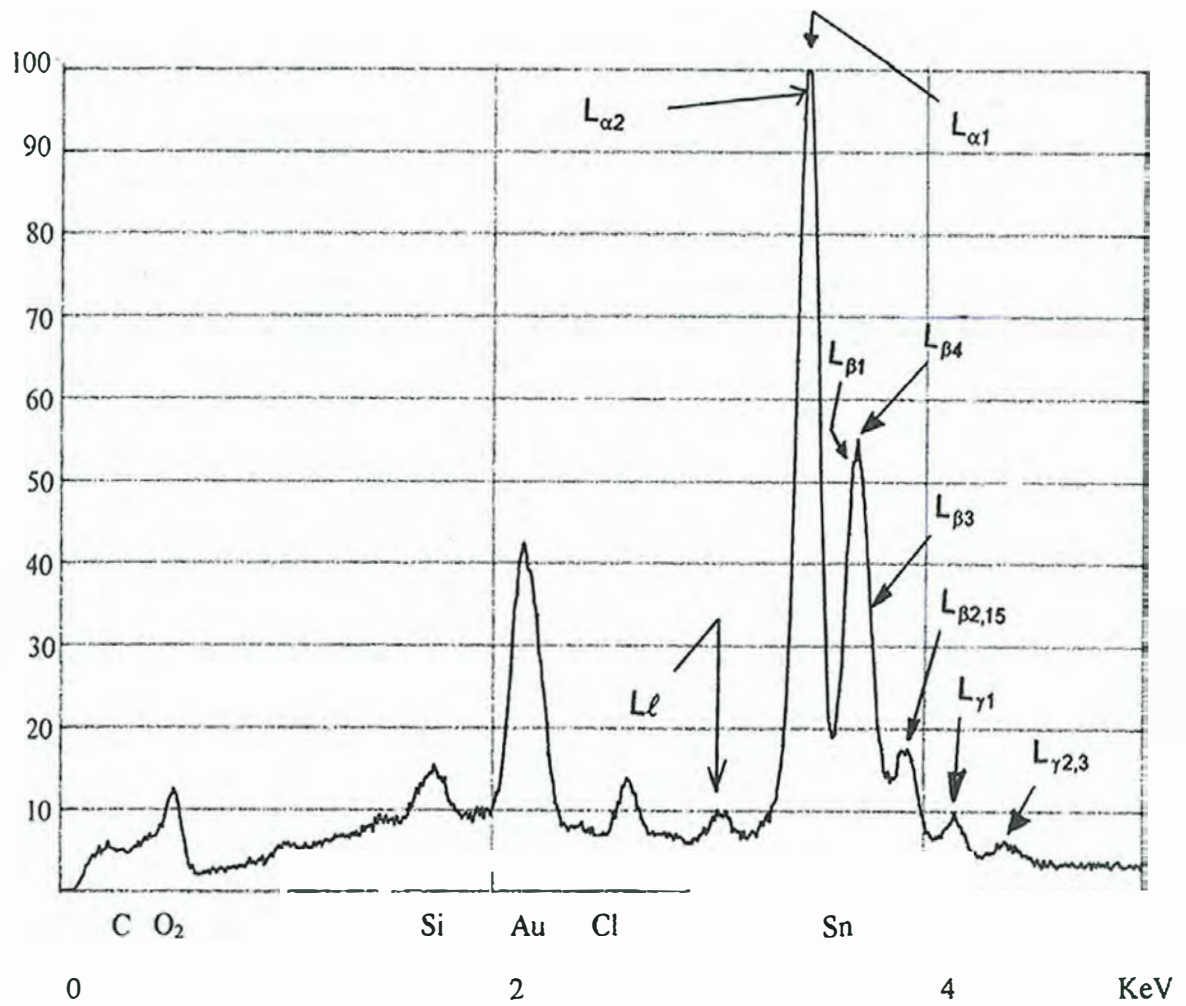


Figura 4.3 Espectro obtenido por energía dispersiva de rayos X, indicando los elementos presentes en los recubrimientos.

4.4 DETECCION DE VAPOR DE ETANOL MEDIANTE EL RECUBRIMIENTO SINTERIZADO

La detección de vapor de etanol, mediante el recubrimiento sinterizado de SnO_2 se realiza en el arreglo experimental mostrado en la Figura 3.8.

En la detección, el parámetro variable puede ser la concentración de vapor de etanol, la temperatura de detección, y por ultimo la velocidad de calentamiento.

En el presente trabajo, la detección se realizó variando solo un parámetro. Los gráficos obtenidos se muestran a continuación.

En la Figura 4.4 se muestra el cambio de conductancia vs la concentración de etanol que ingresa a la campana. La medición se realizó agregando las cantidades de etanol indicadas, sin sacar la campana.

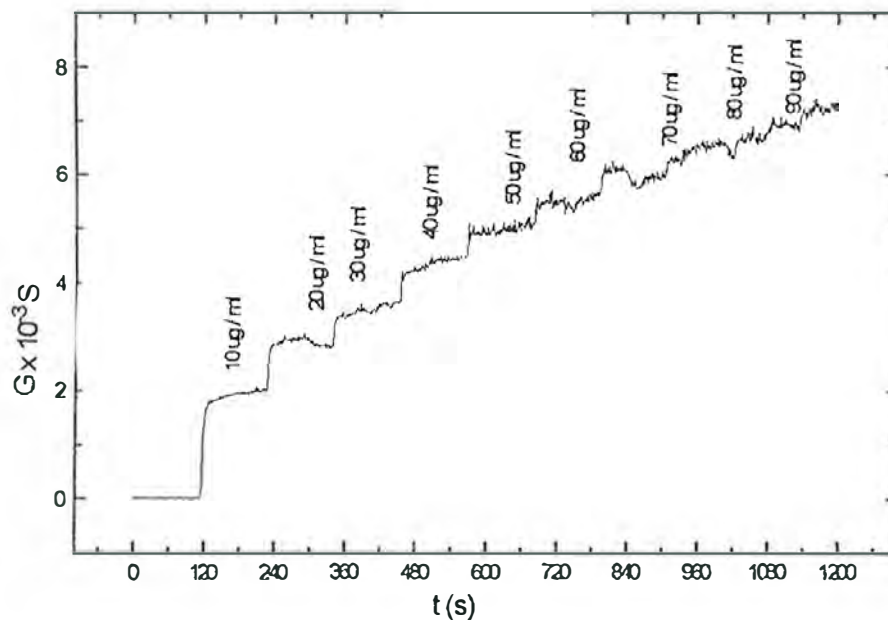


Figura 4.4 Conductancia del sensor a 300°C , variando la concentración del vapor, sin sacar la campana.

El cambio de concentración se realiza en intervalos de 2 minutos.

Del gráfico se observa que conforme se incrementa la concentración del vapor de etanol, la conductancia aumenta alcanzando valores de saturación, en el cuál el incremento sucesivo de la concentración del vapor, produce un cambio menos notorio de la conductancia.

En la Figura 4.5 se realiza una variante del método.

El cambio de conductancia se realiza de la siguiente manera:

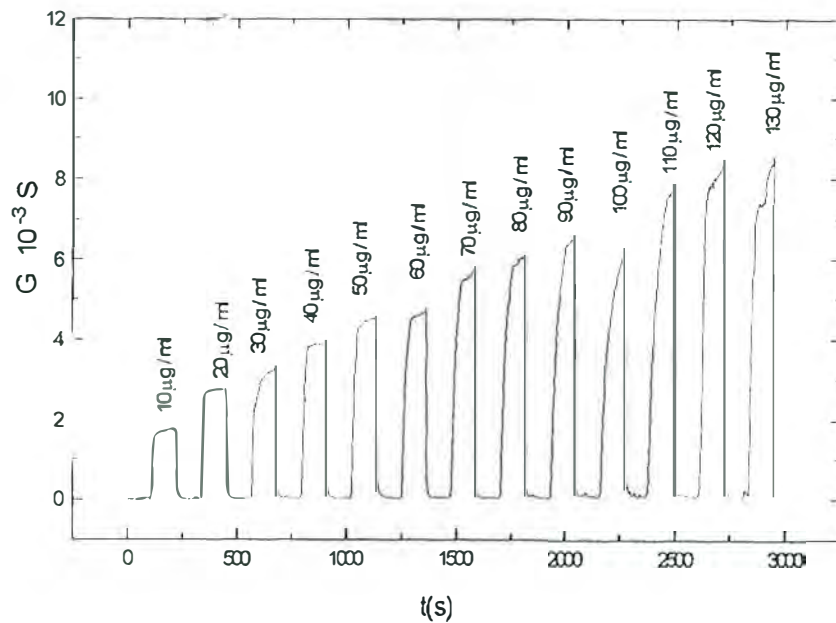


Figura 4.5 Variación de la conductancia del detector, con el tiempo, cambiando periódicamente la concentración del vapor de etanol, a temperatura de 300 °C.

- ♦ Puesta la campana que encierra al detector, se hace ingresar gotas de etanol, que se vaporizan al llegar al calentador. Esta concentración hace aumentar la conductancia del detector.
- ♦ La conductancia llega a un máximo, manteniéndose la campana puesta sobre el detector.

- ♦ Se saca la campana, e inmediatamente se observa que la conductancia disminuye rápidamente.
- ♦ La conductancia regresa a su valor original sin vapor.
- ♦ La conductancia se mantiene por dos minutos sin cambio notorio alguno.
- ♦ Se coloca nuevamente la campana y se ingresa otra concentración de etanol y se observa nuevamente el cambio de la conductancia. Esto se repite periódicamente.

En la Figura 4.6, se muestra el cambio de conductancia vs la temperatura.

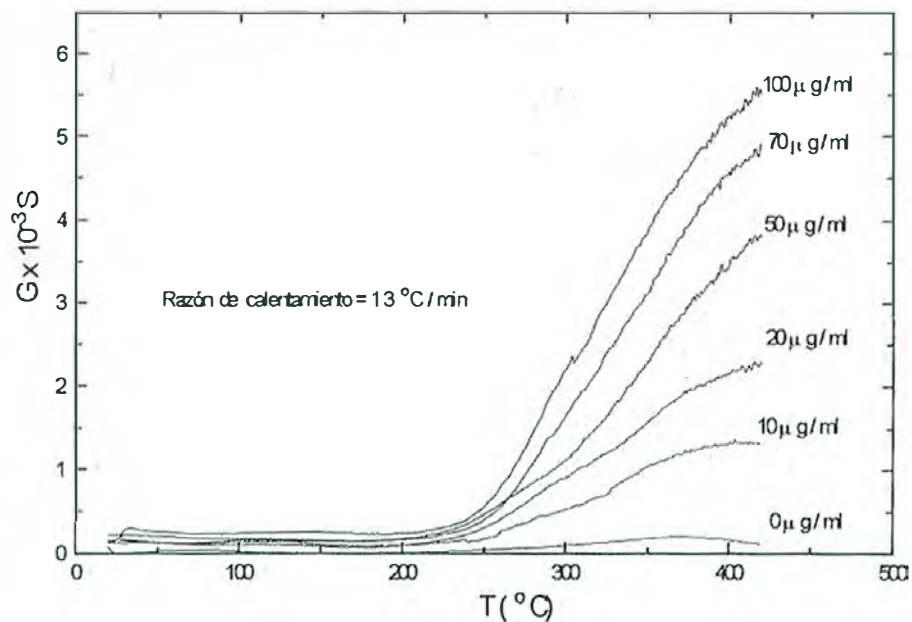


Figura 4.6 Cambio de la conductancia con la temperatura, para diferentes concentraciones de vapor de etanol

Aquí el detector siempre está expuesto al vapor de etanol a la concentración indicada, sin sacar la campana y aumentando la temperatura a una velocidad de calentamiento de $13^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$.

Se observa que a bajas temperaturas no hay cambio notorio de la conductancia, pero a partir de 230°C el cambio de la conductancia aumenta.

Para una misma concentración de vapor de etanol, la conductancia aumenta con la temperatura, y para una misma temperatura la conductancia aumenta con la concentración del vapor.

Este cambio de conductancia se realizó para diferentes velocidades de calentamiento: 8.6, 6.5, y 13 °C/ min, y no se observó cambio alguno.

5. DISCUSION

Como se expuso en el Capítulo 1, la densidad de donadores N_D^+ influye en la formación de la carga espacial y por lo tanto en las variaciones de conductividad de la muestra en la presencia del vapor reductor. Básicamente los estados donadores en el dióxido de estaño provienen de las vacancias de oxígenos. Debido a que el recubrimiento de SnO₂ opera como detector a temperaturas entre 300-400 °C, es importante saber si las variaciones de temperatura influyen en la densidad de vacancias, ya sea por variación de la estequiometría o por efecto de especies contaminantes.

Los resultados obtenidos por espectroscopia Mössbauer de electrones de conversión indican que los valores de los parámetros hiperfinos $IS = -0.036$ mm/s y $QS = 0.5$ mm/s no cambian con la temperatura de calentamiento entre 400-800 °C, tal como se aprecia en la Figura 4.1. Esto significa que en este rango de temperaturas no hay variaciones en la estequiometría, ya sea por densidad de vacancias o por impurezas a un nivel perceptible por el límite de detección del espectrómetro Mossbauer.

La presencia de impurezas como Mg, Al, Si, Ca, Fe, Cl, y C, han sido detectadas por la técnica de energía dispersiva de rayos X, que se muestran en la Figura 4.3. Estos pueden haberse incorporado al óxido durante el proceso de fabricación. Como se explicó en el Capítulo 2 para la aplicación de la pasta se utilizó emulsión fotográfica, vidrio, malla de nylon, y detergente.

En las micrografías se observa [figura 4.2] que el recubrimiento está compuesto por partículas semiesféricas con bajo nivel de coalescencia, debido probablemente al poco tiempo de calentamiento (30 minutos). La coalescencia incompleta y el contacto mínimo se observa a varias temperaturas de calentamiento. El tamaño promedio de partículas fue de 0.25 μm .

La sensibilidad (S) se define como: $S = \frac{G_{vapor}}{G_{aire}}$, donde: G_{vapor} , es la conductancia del detector expuesto al vapor de etanol, G_{aire} es la conductancia del detector expuesto solo al aire.

Aplicando esta definición de sensibilidad a los datos experimentales mostrados en la Figura 4.5, obtenemos la curva mostrada en la Figura 5.1.

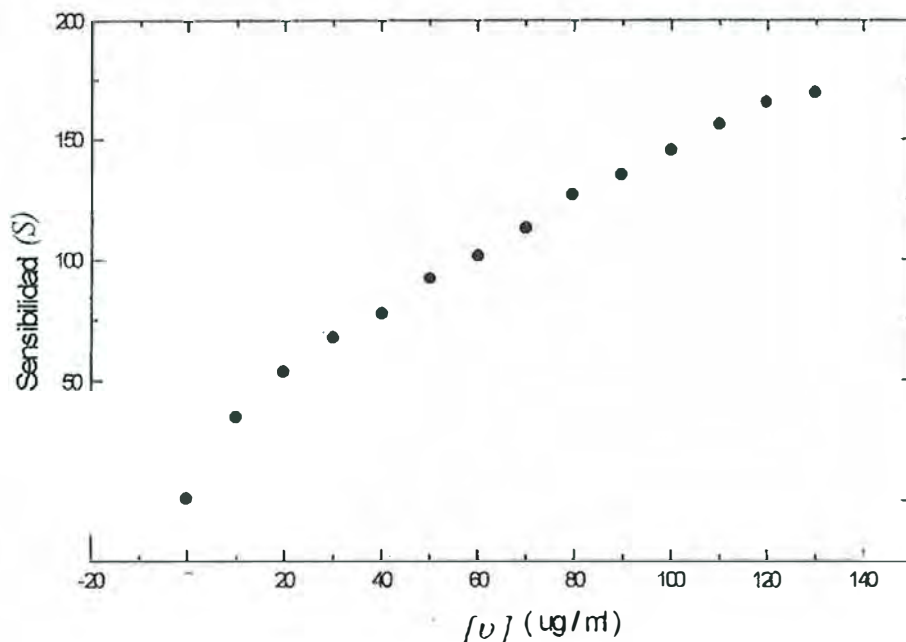


Figura 5.1 Sensibilidad del detector vs. concentración del vapor a 300 °C

Observamos del gráfico anterior que nuestro material alcanza una sensibilidad de aproximadamente 170 a una concentración de 130 µg/ml y a 300 °C.

Para comparar nuestros resultados con los reportados por otros autores, mostramos la tabla 5.1.

Tabla 5.1 Sensibilidad obtenida por varios autores.

Sensibilidad (G/G_0)	Concentración de vapor reductor [ν] ppm	Tipo de recubri- miento	[Referencia]
5	0-1000	Cerámico	27
10	0-3000	Screen-printing	16
11	0-8000	Sinterizado	28
6	0-2000	Película delgada	29
32	0-300	Sinterizado	30
14	0-250	Cerámico	25
18	0-250	Película delgada	3
170	0-130	sinterizado	Este trabajo

Si hacemos un gráfico de $\log(G/G_0)$ vs. la concentración de vapor de etanol, obtenemos de la Ecuación (1.39) que la potencia que relaciona la sensibilidad y la concentración de vapor de etanol es $m = 0.63$.

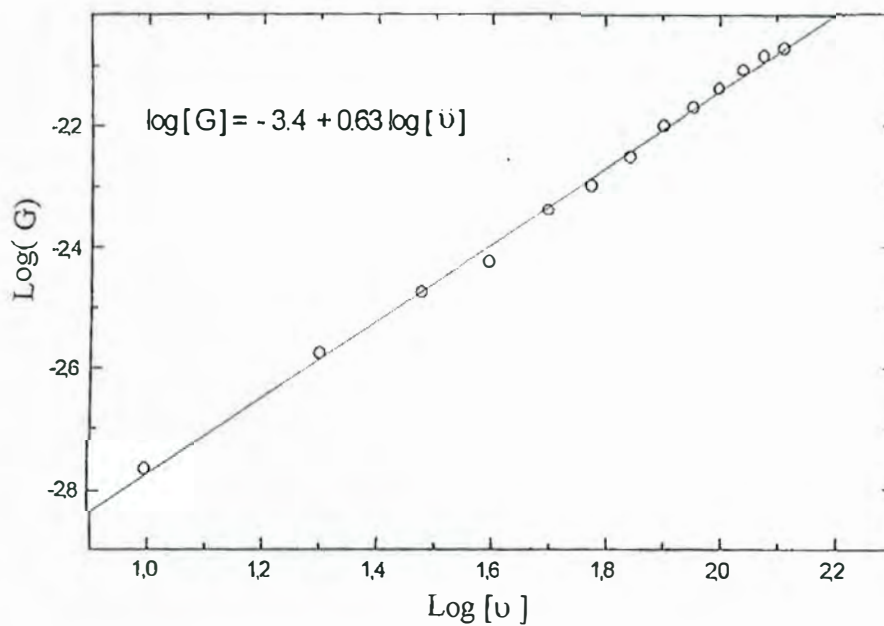


Figura 5.2 Gráfico para hallar la dependencia de la conductancia con la concentración a una temperatura constante de 300°C. La pendiente de la recta es el valor de "m" de la ecuación 1.39.

La buena linealidad obtenida en la curva logarítmica confirma la validez de la teoría desarrollada en el Capítulo 1, y expresada en la Ecuación 1.38.

6. CONCLUSIONES

- 1.- En este trabajo se han fabricado recubrimientos de porosidad homogénea a partir de polvo de dióxido de estaño comercial. El método empleado, que está basado en la técnica de sinterizado, no requiere instrumentos complejos, técnicas de vacío, ni cuidados extremos de pureza en la preparación de la pasta.
- 2.- Como demostraron las imágenes de microscopía electrónica, bajo las condiciones de fabricación reportadas en este trabajo, se ha logrado que las partículas que conforman el recubrimiento mantengan un alto grado de conectividad entre ellas (así lo indica la medida de conductividad eléctrica) con un mínimo nivel de coalescencia. Esta morfología es indispensable para la aplicación consistente del modelo teórico planteado.
- 3.- El modelo teórico planteado en este trabajo, que está basado en la formación de una zona de carga espacial y barrera interpartícula, explica satisfactoriamente los resultados experimentales obtenidos. A pesar de las simplificaciones del modelo hemos podido obtener una relación entre los dos parámetros más importantes que caracterizan la respuesta de un detector de vapor, esto es entre la conductividad eléctrica y la concentración del vapor reductor en el medio.
- 4.- La ley exponencial obtenida para nuestro detector $G = G_o[v]^{0.6}$, es válida para el rango de concentraciones entre 0-130 $\mu\text{g} / \text{ml}$. La sensibilidad es aproximadamente de 170, a la temperatura de trabajo de 300 °C. Este valor de sensibilidad obtenido es mayor que el reportado en otros trabajos similares (ver tabla 5.1).
- 5.- Es notable que los recubrimientos obtenidos por este método, presenten una buena adherencia al sustrato de alúmina, la cual permite la manipulación de las muestras para su aplicación como detector. No ha sido necesario adicionar a la pasta otros elementos fijadores como fritas, para incrementar la adherencia al sustrato tal como se hace con otros materiales.

6. CONCLUSIONES

- 1.- En este trabajo se han fabricado recubrimientos de porosidad homogénea a partir de polvo de dióxido de estaño comercial. El método empleado, que está basado en la técnica de sinterizado, no requiere instrumentos complejos, técnicas de vacío, ni cuidados extremos de pureza en la preparación de la pasta.
- 2.- Como demostraron las imágenes de microscopía electrónica, bajo las condiciones de fabricación reportadas en este trabajo, se ha logrado que las partículas que conforman el recubrimiento mantengan un alto grado de conectividad entre ellas (así lo indica la medida de conductividad eléctrica) con un mínimo nivel de coalescencia. Esta morfología es indispensable para la aplicación consistente del modelo teórico planteado.
- 3.- El modelo teórico planteado en este trabajo, que está basado en la formación de una zona de carga espacial y barrera interpartícula, explica satisfactoriamente los resultados experimentales obtenidos. A pesar de las simplificaciones del modelo hemos podido obtener una relación entre los dos parámetros más importantes que caracterizan la respuesta de un detector de vapor, esto es entre la conductividad eléctrica y la concentración del vapor reductor en el medio.
- 4.- La ley exponencial obtenida para nuestro detector $G = G_o[v]^{0.6}$, es válida para el rango de concentraciones entre 0-130 $\mu\text{g} / \text{ml}$. La sensibilidad es aproximadamente de 170, a la temperatura de trabajo de 300 °C. Este valor de sensibilidad obtenido es mayor que el reportado en otros trabajos similares (ver tabla 5.1).
- 5.- Es notable que los recubrimientos obtenidos por este método, presenten una buena adherencia al sustrato de alúmina, la cual permite la manipulación de las muestras para su aplicación como detector. No ha sido necesario adicionar a la pasta otros elementos fijadores como fritas, para incrementar la adherencia al sustrato tal como se hace con otros materiales.

APENDICE A.

Demostración de las Ecuaciones 1.31 y 1.32.



donde: e^{-} es la carga del electrón ; ν es el vapor reductor, O_2 es la molécula de oxígeno ionizado, O^{-} es el átomo de oxígeno ionizado, k_i son las constantes cinéticas de reacción.

De acuerdo con la *Ley de Acción de Masas*, la velocidad de una reacción química es proporcional al producto algebraico de los reactivos, cada uno de ellos elevado a la potencia de su coeficiente, en una ecuación balanceada [31].

$$R_1 = k_1 n_s [O_2], \quad (\text{A.5})$$

$$R_{-1} = k_{-1} [O_2^{-}], \quad (\text{A.6})$$

$$R_2 = k_2 n_s [O_2^{-}], \quad (\text{A.7})$$

$$R_3 = k_3 [\nu][O_2^{-}], \quad (\text{A.8})$$

$$R_4 = k_4[v][O^-], \quad (\text{A.9})$$

donde R_i son las velocidades con que se realiza la reacción ($i = 1, -1, 2, 3, \text{ y } 4$).

Teniendo en cuenta las velocidades de las reacciones, y considerando que $k_3 \ll k_4$ (debido a que O^- es más reactivo que O_2^- , frente al vapor reductor), se tiene:

$$R_1 = R_{-1} + R_2, \quad (\text{A.10})$$

reemplazando los valores de R_i , se tiene :

$$k_1 n_s [O_2] = k_2 n_s [O_2^-] + k_{-1} [O_2^-], \quad (\text{A.11})$$

$$[O_2^-] = \frac{k_1 n_s [O_2]}{k_2 n_s + k_{-1}}, \quad (\text{A.12})$$

Observando la ecuación (A.2) y la ecuación (A.4), se tiene que la velocidad con que reacciona O^- con el vapor (Ecuación A.4), es el doble de la velocidad de formación O^- (Ecuación A.2), entonces,

$$R_4 = 2R_2, \quad (\text{A.13})$$

de las Ecuaciones (A.7) y (A.9),

$$k_4 [v][O^-] = 2k_2 n_s [O_2^-], \quad (\text{A.14})$$

$$[O^-] = \frac{2k_2 n_s}{k_4 [v]} [O_2^-] = \frac{2k_2 n_s}{k_4 [v]} \left(\frac{k_1 n_s [O_2]}{k_2 n_s + k_{-1}} \right), \quad (\text{A.15})$$

donde se ha reemplazado $[O_2^-]$ de la Ecuación (A.12).

APENDICE B.

Demostración de la Ecuación 1.36. Empezamos de la Ecuación 1.33, que en éste apéndice lo denominamos B.1.

$$\left(\frac{2k_1k_2[O_2]}{k_4[\nu]}\right)n_s^2 + (k_1[O_2] - k_2N_s)n_s = k_{-1}N_s \quad (B.1)$$

Expresamos n_s en función de la resistencia R_s del detector $n_s = \alpha'R_s$, y teniendo en cuenta $[\nu] \propto P_\nu$,

$$\left(\frac{2k_1k_2[O_2]}{k_4}\right) \frac{\alpha^2\gamma}{R_s^2 P_\nu} + (k_1[O_2] - k_2N_s - k_{-1}N_s \frac{R_s}{\alpha}) \frac{\alpha}{R_s} = 0 \quad (B.2)$$

donde γ es la constante de proporcionalidad de P_ν con $[\nu]$.

Anulando $\alpha'R_s$ y aplicando Log a toda la Ecuación (B.2), se tiene:

$$\text{Log}\left(\frac{2k_1k_2[O_2]\alpha\gamma}{k_4}\right) - \text{Log}R_s - \text{Log}P_\nu + \text{Log}(k_1[O_2] - k_2N_s - k_{-1}N_s \frac{R_s}{\alpha}) = 0 \quad (B.3)$$

Derivando a toda la expresión con respecto a $\text{Log}(P_\nu)$, y teniendo en cuenta:

$$\frac{d}{d\text{Log}P_\nu} \text{Log}(k_1[O_2] - k_2N_s - k_{-1}N_s \frac{R_s}{\alpha}) = \frac{-k_{-1}N_s R_s}{\alpha(k_1[O_2] - k_2N_s) - k_{-1}N_s R_s} \cdot \frac{d\text{Log}R_s}{d\text{Log}P_\nu} \quad (B.4)$$

se tiene,

$$-\frac{d\text{Log}R_s}{d\text{Log}P_\nu} - 1 - \frac{-k_{-1}N_s R_s}{\alpha(k_1[O_2] - k_2N_s) - k_{-1}N_s R_s} \cdot \frac{d\text{Log}R_s}{d\text{Log}P_\nu} = 0 \quad (B.5)$$

$$\frac{d\text{Log}R_s}{d\text{Log}P_v} = \frac{-1}{1 + \frac{k_{-1}N_s R_s}{\alpha(k_1[O_2] - k_2 N_s) - k_{-1}N_s R_s}} = - \left(\frac{\alpha(k_1[O_2] - k_2 N_s) - k_{-1}N_s R_s}{\alpha(k_1[O_2] - k_2 N_s) - 2k_{-1}N_s R_s} \right), \quad (\text{B.6})$$

$$\frac{d\text{Log}R_s}{d\text{Log}P_v} = - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{\alpha(k_1[O_2] - k_2 N_s)}{\alpha(k_1[O_2] - k_2 N_s) - 2k_{-1}N_s R_s} \right), \quad (\text{B.7})$$

$$\frac{d\text{Log}R_s}{d\text{Log}P_v} = - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{1 - \frac{2k_{-1}N_s R_s}{\alpha(k_1[O_2] - k_2 N_s)}} \right) = - \frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{1 - \frac{2aR_s}{b}} \right), \quad (\text{B.8})$$

donde : $a = k_{-1}N_s$, y $b = \alpha(k_1[O_2] - k_2 N_s)$. (B.9)

BIBLIOGRAFIA

- [1] A.Gutarra Tesis Lic., Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, (1990).
- [2] J. Solis, Tesis Lic., Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, (1992).
- [3] J. Solis . Tesis MSc., Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, (1995).
- [4] J. Solis, PhD Thesis., Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, (1997).
- [5] M. Castillejo. Tesis de Lic., Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, (1994).
- [6] F. Thummler and W. Thomma, *El proceso de sinterización*, Rev. Metal CENIM, 4, (1968).
- [7] B. Stjerma, Lic Thesis., Uppsala University, Suecia, (1996).
- [8] J. Isidorsson, Lic Thesis Uppsala University, Suecia, (1996).
- [9] S. Munnix and M. Shmeits, *Physical Review B* 27, 7624, (1982).
- [10] T. S. Rantalla, V. Lanto and T. T. Rantalla, *Sensor and actuators B* 18, 716, (1994).
- [11] M. J. Madau, S. Morrison, *Chemical sensing with solid state devices*, Academic Press, (1989).
- [12] S. R. Morrison, *The chemical physics of surfaces*, Plenum press, New york (1978).
- [13] V. Lantto and P. Romppainen, *Surface Science* 192, 243, (1987).
- [14] J. McAleer, P. Moseley, W. Norris and D. Willians, *J. Chem. Soc.*, 83, 1323, (1987).
- [15] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, *Sensor and actuators B* 3, 147, (1991).
- [16] T. Oyabu, T. Osawa and T. Kurobe *J.Appl. Phys.* 53, 2785, (1982).
- [17] T. Oyabu *J.Appl. Phys.* 53, 2785, (1982).
- [18] P. Moran, *Hybrid Microelectronic tecnology.*, National Microelectronics Research Centre, University college, Cork Ireland,(1984).
- [19] K. E. G. Pitt *An Introduction to Thick Film Component Tecnology*, Mackintosh publications (1981).
- [20] S. G. Stalneck, *Photofabrication operations, Screens and Masks*, Microcircuit Engineering Corporation, Medford, New Jersey (1987).
- [21] J. Z. Davalos, *Espectroscopia Mössbauer*, Universidad Nacional de Ingeniería, Lima, Perú, (1994).

- [22] T. C. Gibb, T. Gibb *Principles of Mössbauer Spectroscopy*, Butler & Tanner, London (1976).
- [23] N. Eissa and A. Denardo, *Proceedings of school on applications of nuclear resonance spectroscopy*, (1988).
- [24], Manual de *Modern X Ray Analysis*, Edax international, INC. (1972).
- [25] N. Bärzan, R. Ionescu and A. Vancu, *Sensor and Actuators*, B13, **355** (1993).
- [26] R.C. Weast, *Handbook of chemistry and physics*, CRC press, Inc, (1990).
- [27] J. Watson, *Sensor and Actuators*, 5, **29**, (1984).
- [28] Y. Nishizaka, C. Yokoyama, *Sensor and Actuators* B13, **355**, (1993).
- [29] V. Demare and A. Grisel, *Sensor and actuators* B1, **87**, (1990).
- [30] N. P. Maksimovich, and L. E. Yeremina, *Sensor and actuators* B13, **256**, (1993) .
- [31] P. Ander, A. Sonnessa, *Principios de Química*, Editorial Limusa, (1979).