

DETECCIÓN DE VAPOR DE ETANOL POR MODIFICACIÓN DE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA DEL DIÓXIDO DE ESTAÑO

Fernando Huamán, Luis Reyes, Walter Estrada, Abel Gutarra

Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de Ciencias, Laboratorio de Películas Delgadas.

RESUMEN

Se han fabricado, por el método de sinterizado, recubrimientos de óxido de estaño para detección de vapor de etanol.

Después de un tratamiento térmico adecuado, se obtuvieron partículas de un bajo nivel de coalescencia. La detección de vapor se basa en los cambios de resistencia superficial del recubrimiento debido a la presencia de etanol. Para explicar este comportamiento se utilizó un modelo teórico simplificado basado en la adsorción superficial de moléculas ionizadas.

Nuestros datos experimentales se ajustan muy bien dentro del rango de 10-130 $\mu\text{g} / \text{ml}$. Para la concentración de vapor en aire encontramos el valor experimental de $m=0.63$ en la ecuación de conductancia dada por $G = G_0 [v]^m$.

ABSTRACT

Sintered tin-oxide-based coatings have been fabricated for ethanol vapor sensing. After an appropriate annealing process, particles of low coalescence levels were obtained. The vapor detection is based on the surface resistance variation of the coating due to ethanol vapor presence. A simplified theoretical model based on surface adsorption of ionized molecules was used in order to explain this behavior. Our data fitted quite well in the range of 10-130 $\mu\text{g} / \text{ml}$.

For vapor concentration in air we found an experimental value of $n=0.63$ in the electrical conductance relationship $G=G_0 [v]^m$.

INTRODUCCIÓN

En este trabajo estudiamos la detección de vapor de etanol por medio de un recubrimiento de dióxido de estaño (SnO_2) poroso. El mecanismo se basa en la medición de los cambios de conductividad eléctrica del SnO_2 ante la presencia del vapor de etanol. Aunque el grado de toxicidad del etanol no es alto, se espera que el mecanismo físico de la detección sea similar al de otros vapores de hidrocarburos cuya toxicidad es ampliamente conocida.

Los resultados obtenidos en este trabajo, son la base de un estudio sistemático que se ha empezado en nuestro laboratorio, en la línea de detección de gases y vapores por medio de sensores de estado sólido. Nuestro objetivo es mejorar las tres características que debe tener todo sensor: sensibilidad, selectividad y reproducibilidad.

Este reporte está organizado de la siguiente manera: En la sección 2 hacemos una descripción breve del

modelo que creemos explica nuestro resultado experimental. En la sección 3 se describe el proceso de fabricación de los recubrimientos, su caracterización morfológica y su evaluación como sensor de gas. En la sección 4, se analizan los resultados y finalmente en la sección 5 se remarcan los aspectos más importantes del presente trabajo.

MODELO TEÓRICO

Deformación de las bandas por estados superficiales.

La conductividad eléctrica de un óxido semiconductor, como el SnO_2 , se modifica ante la presencia de oxígeno. Técnicas espectroscópicas han demostrado que a temperatura ambiente el oxígeno que compone el aire se encuentra adsorbido en forma ionizada como O_2^- sobre la superficie del SnO_2 . Este fenómeno se conoce como adsorción iónica. /1-3/

El oxígeno adsorbido en la superficie toma electrones de la banda de conducción del óxido de estaño, que

de esta manera disminuye su densidad de carga electrónica y por lo tanto su conductividad. Este desdoblamiento de carga cerca a la superficie produce una curvatura de las bandas de valencia y conducción que se extiende sobre un volumen denominado zona de carga espacial hasta una longitud X_0 . Ver figura 1.

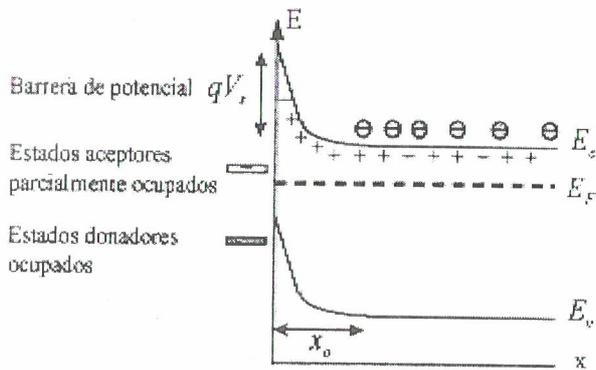


Figura 1. Diagrama energético que muestra la distorsión de la energía de las bandas por la presencia de estados superficiales. La zona de carga espacial se carga positivamente en un semiconductor tipo n. Después de una distancia X_0 las bandas vuelven a ser horizontales E_c y E_v representan la energía de las bandas de conducción y valencia.

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

$$n = N_c \exp \left\{ -(E_c - E_F) / kT \right\} \quad (1)$$

donde N_c representa la densidad volumétrica de estados en la banda de conducción.

Si N_D^+ es la densidad de donadores ionizados por unidad de volumen, el potencial $V(x)$ en la zona de carga espacial se obtiene resolviendo la ecuación de Poisson, donde q es la carga electrónica, ϵ y ϵ_0

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

son las constantes dieléctricas del material y el vacío respectivamente.

Si consideramos que la carga neta está distribuida uniformemente hasta la distancia x_0 desde la superficie, podemos imponer la condición de contorno,

$$\left. \frac{dV(x)}{dx} \right|_{x_0} = 0 \quad (3)$$

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

$$N_D^+ x_0 = N_s \quad (4)$$

Considerando la ecuación (3), la solución de la ecuación (2) es:

$$V(x) = \frac{qN_D^+ (x - x_0)^2}{2\epsilon\epsilon_0} \quad (5)$$

Si definimos el potencial superficial, $V_s \equiv V(x=0)$ entonces de las ecuaciones (5) y (4) obtenemos el potencial en la superficie como,

$$V_s = \frac{qN_D^+ x_0^2}{2\epsilon\epsilon_0} = \frac{qN_s^2}{2\epsilon\epsilon_0 N_D^+} \quad (6)$$

El resultado anterior indica que un electrón debe remontar una energía qV_s para llegar a la superficie. Asumiendo válida la distribución de Boltzman, la densidad de electrones en la superficie n_s estará dada por,

$$n_s = n \exp(-qV_s / kT) \quad (7)$$

Si consideramos que todos los donadores se encuentran ionizados a temperatura ambiente (que es el caso del SnO_2), se cumplirá que $n = N_D^+$, por lo tanto (7) se puede escribir,

$$n_s = N_D^+ \exp(-qV_s / kT) \quad (8)$$

Cambio de conductividad en presencia de un gas reductor

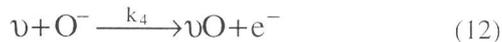
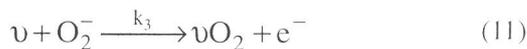
Las reacciones que ocurren en la superficie durante el mecanismo de detección del vapor de etanol, pueden ser divididas en dos etapas/4,5/. La primera establece la adsorción de moléculas de oxígeno ionizado en la superficie, según las reacciones,





La reacción (9) se produce a temperatura ambiente hasta aproximadamente 170°C. La reacción (10) ocurre a temperaturas mayores y se puede considerar aproximadamente irreversible si se tiene en cuenta la alta reactividad del O⁻ con el vapor de etanol.

La segunda etapa corresponde a las reacciones del vapor de etanol, que denominaremos "v", con los átomos de oxígeno ionizado que se encuentran adsorbidos en la superficie del SnO₂. El vapor de etanol "limpia" la superficie de átomos de oxígeno, quienes a su vez devuelven los electrones inicialmente capturados al semiconductor, aumentando su conductividad hasta alcanzar un estado estable. Las ecuaciones que representan este proceso son,



Aplicando la ley de acción de masas a las ecuaciones (9-12) obtenemos las concentraciones de las especies ionizadas adsorbidas en función de las concentraciones de oxígeno [O₂], vapor [v] y electrones n_s /6/.

$$[O_2^-] = \frac{k_1 n_s [O_2]}{k_{-1} + k_2 n_s} \quad (13)$$

$$[O^-] = 2n_s k_2 \left(\frac{k_1 n_s [O_2]}{k_{-1} + n_s k_2} \right) \frac{1}{k_4 [v]} \quad (14)$$

La carga superficial N_s será la suma de las concentraciones de las dos especies ionizadas adsorbidas en la superficie,

$$N_s = [O_2^-] + [O^-] \quad (15)$$

Considerando que la presión parcial del vapor reductor P_v es proporcional a su concentración, podemos escribir,

$$[v] \propto P_v \quad (16)$$

La conductancia en la superficie G_s se define como la

inversa de la resistencia y sabemos que es proporcional a la densidad superficial de carga, por lo tanto,

$$n_s = \alpha G_s = \frac{\alpha}{R_s} \quad (17)$$

donde es una constante.

Reemplazando las ecuaciones (13) y (14) en (15) y teniendo en cuenta (16) y (17), podemos demostrar que la conductancia y la presión parcial de vapor de etanol están relacionadas por la ecuación /6/

$$G_s = G_0 [v]^{\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{1 + \alpha / G_s} \right)} \quad (18)$$

donde,

$$a = \frac{2k_{-1} N_s}{\alpha (k_1 [O_2] - k_2 N_2)} \quad (19)$$

A partir de las ecuaciones anteriores podemos establecer que si la conductividad es muy pequeña la ecuación (18) se transforma en:

$$G_s = G_0 [v]^{\frac{1}{2}} \quad (20)$$

En términos generales, considerando la relativamente baja variación de G en el exponente, podemos plantear una relación funcional del tipo,

$$G_s = G_0 [v]^m \quad (21)$$

donde el valor de la constante debe determinarse experimentalmente.

Barrera interpartícula

Un recubrimiento poroso, como el fabricado en este trabajo, está compuesto por un agregado de partículas, como revelará mas adelante la microscopía electrónica.

El grado de interrelación entre partículas, es decir de coalescencia, determina la conductancia total del recubrimiento.

Si el grado de unión entre partículas es alto, como se muestra en la figura 2, la formación de la zona de carga espacial (zona oscura) influirá muy poco en la conductividad, ya que el transporte de carga se realizará básicamente a través de la región interna de las partículas. Sin embargo, si el contacto entre partículas es pequeño, como se muestra en la figura 3, la formación de la carga espacial puede llegar a interrumpir

pir el transporte electrónico interpartícula, ocasionando una disminución drástica de la conductividad total. Cuando éste último tipo de morfología predomina en el recubrimiento, la teoría anterior que relaciona la resistencia del recubrimiento con la presión parcial dado por la ecuación (18) del gas reductor será válida.

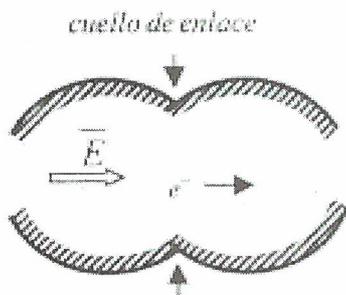


Figura 2. Dos partículas con alto grado de coalescencia. La profundidad de la carga espacial (zona sombreada) no altera la conductividad entre grano y grano debido al gran tamaño del cuello de enlace.

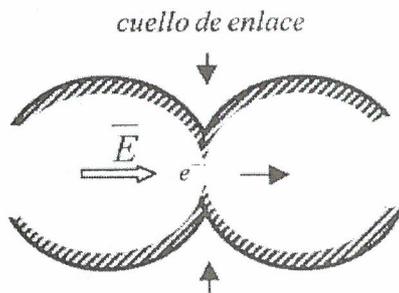


Figura 3. Dos partículas con bajo grado de coalescencia. El paso del electrón entre partícula y partícula podría ser totalmente interrumpido si la longitud de carga espacial es suficientemente grande.

RESULTADOS EXPERIMENTALES

Fabricación

Los recubrimientos fueron obtenidos a partir de la aplicación de una pasta viscosa que contiene el óxido de estaño, sobre un sustrato de alúmina. La pasta, en este caso, estuvo formada por dióxido de estaño en polvo (Merck) disuelto en una mezcla de (α -terpinol + etilcelulosa (Merck)). Los recubrimientos fueron sinterizados a 400 °C, por 30 min., en aire.

Los sustratos sobre los que se aplican los recubrimientos fueron de alúmina y tienen los electrodos en la cara anterior y una película resistiva en la cara posterior que sirve como calentador eléctrico. Ver figura 4

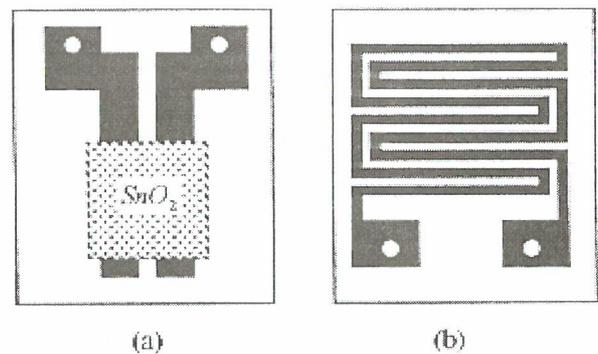


Figura 4. (a) Cara anterior del sustrato mostrando los electrodos cubiertos por el recubrimiento de SnO₂. (b) Cara posterior del sustrato mostrando la pista resistiva que actúa como calentador.

Morfología

Por medio del microscopio electrónico de barrido (CamScan) se obtuvieron micrografías de la superficie de los recubrimientos de SnO₂. En la figura 5 se observa que está constituida de partículas esféricas de aproximadamente 250 nm de diámetro. El grado de coalescencia entre ellas es pequeño, lo que implica que los cuellos de enlace son pequeños. También se observaron con el microscopio muestras sinterizadas a temperaturas entre 400 y 800 °C por 30 min., sin embargo no se apreciaron variaciones en la morfología.

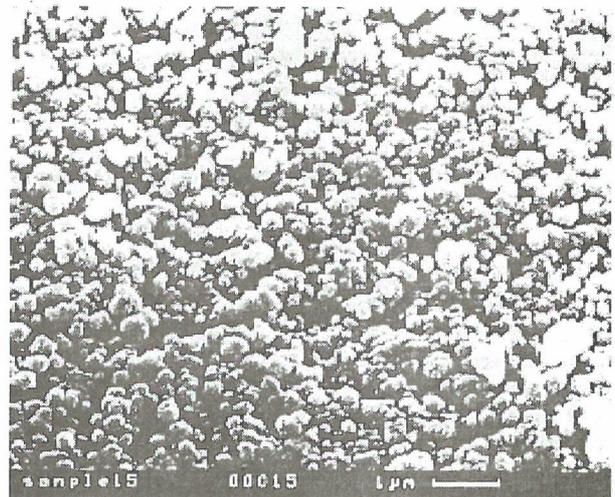


Figura 5. Micrografía electrónica de los recubrimientos de SnO₂ obtenidos con el microscopio electrónico de barrido.

Evaluación de los recubrimientos como sensores de vapor de etanol.

En la figura 6, se muestra el sistema montado para las pruebas de detección de vapor. Los detalles de la construcción y funcionamiento del sistema han sido reportadas en la referencia /7/. El detector es introducido dentro de una cámara de cuatro litros, a presión atmosférica, en aire. El etanol ingresa a la cámara por la parte superior y gotea sobre el evaporador. El controlador de potencia es comandado por la PC y proporciona la corriente al calentador del sustrato.

Una fuente de voltaje constante de 1 V es conectada en serie al detector de SnO₂ y a una resistencia fija R_f. La computadora mide el voltaje en R_f en paralelo con un condensador C que actúa como filtro. Si denominamos ΔV a éste voltaje, la conductancia estará dada por,

$$G = \left(\frac{\Delta V}{1 - \Delta V} \right) \frac{1}{R_f} \quad (22)$$

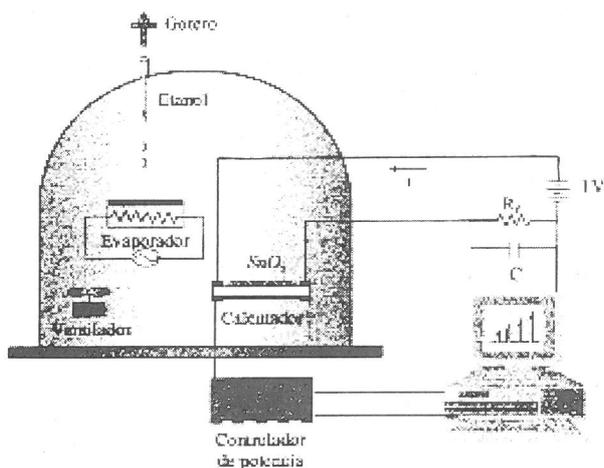


Figura 6. Montaje experimental para la evaluación del SnO₂ poroso como detector de vapor de etanol.

En la figura 7 se muestra el cambio de conductancia del recubrimiento poroso de SnO₂ para concentraciones variables de etanol. Después de cada ingreso de

etanol se retira la campana por 5 segundos, dejando el detector expuesto al aire.

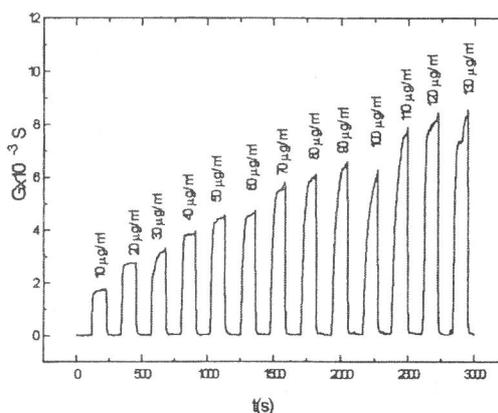


Figura 7. Cambio de la conductancia G de un recubrimiento poroso de SnO₂ para diferentes concentraciones de vapor de etanol.

DISCUSIÓN

En la micrografía de la figura 5, se observa que los recubrimientos están compuestos de partículas semiesféricas con bajo nivel de coalescencia. Esto se debe al poco tiempo de calentamiento (30 minutos). La coalescencia incompleta y el contacto mínimo se observa a varias temperaturas de calentamiento, con la formación de cuellos en los contactos entre partículas que dependen de la temperatura y del tiempo. El tamaño promedio de partículas fue de 0.25 μm.

Los cambios de conductancia mostrados en la figura 7, nos indican las buenas cualidades del material como detector. Los tiempos de respuesta son de algunos segundos y lo que es muy importante, el valor de la conductancia retorna siempre al mismo valor en ausencia de etanol.

En la figura 8, se observa que el Log(G) varía linealmente con Log [v]. De este modo, podemos concluir que el modelo teórico discutido, donde se predice que la conductancia depende de la presión parcial del vapor de etanol elevada a una potencia, se ajusta al comportamiento del SnO₂ encontrado experimentalmente, dando en este caso, una posible explicación del mecanismo de conducción.

Siguiendo la ecuación (21), calculamos el valor de la pendiente, dando el valor de $m=0.63$.

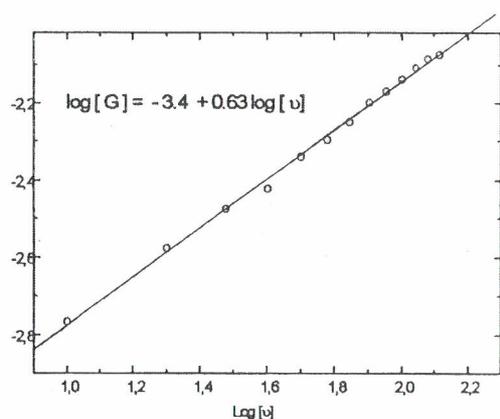


Figura 8. Gráfico para hallar la dependencia de la conductancia con la concentración a una temperatura constante de 300 oC. La pendiente de la recta es el valor de la constante "m" de la ecuación (21).

CONCLUSIONES

En este trabajo se han fabricado recubrimientos de SnO₂ de porosidad homogénea a partir de dióxido de estaño comercial en polvo. El método empleado está basado en la técnica de sinterizado, el cual tiene la gran ventaja de no requerir instrumentos sofisticados como lo demandan las técnicas de vacío, ni cuidados extremos de pureza en la preparación de la pasta. Desde el punto de vista tecnológico es importante destacar que la adherencia del SnO₂ al sustrato de alúmina es suficientemente bueno aún sin un tratamiento previo de la superfi-

cie, haciendo posible un ahorro considerable en la fabricación de dispositivos sensores.

El modelo teórico planteado, basado en la formación de una zona de carga espacial y barrera interpartícula, explica satisfactoriamente los resultados experimentales obtenidos. En efecto, hemos obtenido que la conductancia G y la concentración [v] cumplen la relación $G=G_0[v]^{0.63}$, dentro del rango de concentraciones de 0-130 µg/ml, acorde a lo que predice el modelo simplificado: $G=G_0[v]^m$, siendo $m=0.63$ para nuestro caso.

BIBLIOGRAFIA

- 1/ Madau, M.J., Morrison, S., "Chemical sensing with solid state devices", Academic Press, (1989).
- 2/ Morrison, S.R. "The Chemical physics of surfaces", Plenum Press, New York (1978).
- 3/ Lantto, V., Romppainen, P., "Surface Science", 192, 243,(1987).
- 4/ Munnix, S., Sheits, M., "Physical Review", B27, 7624, (1982).
- 5/ Rantalla, T.S., Lantto, V., Rantalla, T.T., "Sensors and actuators", B18, 716, (1994).
- 6/ Huamán, F., "Detección de Vapor de Etanol Mediante Recubrimiento Poroso de Dióxido de Estaño", Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNI, Lima-Perú, (1998).
- 7/ Castillejo, M., "Detección cualitativa de CO₂ y O₂ con películas delgadas de SnO₂", Tesis de Licenciatura, Facultad de Ciencias, UNI, Lima-Perú, (1994).