

**UNIVERSIDAD NACIONAL DE SAN MARTIN
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA
“Prof. Jorge A. Sábato”**

**Estudio y desarrollo de películas semiconductoras
de óxidos metálicos nanoestructurados
para el uso en microsensores de gas ^(*)**

por Lic. Daniel F. Rodríguez

Directores

**Dr. Alberto Lamagna
Dr. Alfredo Boselli**

^(*) Tesis presentada para optar al título de Doctor en Ciencia y Tecnología, Mención Física

República Argentina

2012

Resumen

En los últimos años la miniaturización de los sensores de gas ha ganado especial interés gracias al desarrollo de métodos de microfabricación y al impulso que ha tenido la nanotecnología. En particular los microsensors de gas basados en semiconductores de óxidos metálicos tienen como principales ventajas detectar trazas de gases, tener reducido tamaño, bajo consumo y costo de fabricación, al compararlos con los dispositivos convencionales de detección de gases.

Este trabajo está focalizado en desarrollar y estudiar la influencia de la nanoestructuración de la película sensora de dióxido de estaño y óxido de titanio sobre la respuesta del sensor.

Con este objetivo se desarrollaron tres técnicas bien diferentes para la fabricación de películas sensoras: Rheotaxial Growth and Thermal Oxidation (RGTO), Pore Wetting (PW) y oxidación anódica. Con la primera de ellas se obtienen microesferas de SnO_2 , con la segunda, nanotubos de SnO_2 y con la tercera, nanotubos de TiO_2 . Esta diferencia tan marcada en la nanoestructura es muy útil para analizar su respuesta eléctrica ante diferentes gases y temperaturas.

Podemos dividir las mediciones realizadas en dos clases: la primera de ellas relacionada con el análisis estructural de la película sensora, que incluyen técnicas como rayos X y microscopía electrónica de barrido, mientras la segunda incluye mediciones de la resistencia eléctrica a dos terminales, conductividad utilizando el método de Van der Pauw, movilidad de portadores utilizando efecto Hall, espectroscopía de impedancia compleja y la respuesta dinámica del microsensor aprovechando su baja inercia térmica.

Las mediciones realizadas permitieron analizar la conducción de las películas desarrolladas ante diferentes gases y temperaturas, encontrándose que la nanoestructura tiene una importancia crítica en la respuesta de los sensores. Se muestra que la conducción en las películas fabricadas por RGTO está controlada por el potencial de la frontera entre granos, en cambio en las películas fabricadas por PW la conducción no se puede explicar únicamente por el potencial de la frontera entre granos. Se observó que los nanotubos tienen mayor sensibilidad a ciertos gases que las microesferas aún a temperatura ambiente.

Se desarrollaron películas sensoras de nanotubos TiO_2 con distinto diámetro controlando la tensión de anodizado, partiendo de láminas de titanio. Las respuestas de las películas fueron medidas a distintas concentraciones de vapor de etanol y amoníaco a temperatura ambiente y a distinta humedad. La sensibilidad fue similar independientemente del diámetro del nanotubo. Este efecto se puede explicar por el hecho de que los nanotubos se comportan como nanocanales para la difusión de gas y hay un diámetro crítico donde se produce la difusión del gas.

En el presente trabajo también se desarrollaron los procesos de microfabricación de un sensor de gas conjuntamente con una película sensora de TiO_2 obtenida por anodizado. Los resultados son promisorios, ya que muestran la compatibilidad del proceso de anodizado para obtener la película sensora con el proceso de fabricación desarrollado en el área limpia de CAC-CNEA.

Abstract

In recent years, the miniaturization of gas sensors has gained special interest, due to developments in microfabrication techniques and the impulse of nanotechnology. Compared to conventional gas detection devices, metal-oxide semiconductor-based gas microsensors are favoured by their capacity to detect gas traces, as well as their small size, low consumption and cost.

This research work is aimed at the development and analysis of tin dioxide and titanium oxide films, concentrating on the influence of their nanonstructure on the behaviour of the microsensor. With this goal, three well differentiated sensor film fabrication techniques were developed: Rheotaxial Growth and Thermal Oxidation (RGTO) and Pore Wetting (PW), and Anodic Oxydation. The first one produces SnO_2 microspheres, the second one results in nanotubes of the same oxide, whereas at the third one is used for producing TiO_2 nanotubes. This clear difference in the nanostructure is very useful in analysing the electrical behaviour as a function of different gases and temperatures.

Measurements in this work can be divided in two classes: on one side, the structural analysis for the sensor films, with techniques such as X-ray and scanning electronic microscopy; on the other, techniques include two-terminal resistance, conductivity via the Van der Pauw method, Hall-effect mobility, complex impedance spectroscopy, and dynamic behavior of the microsensor, owing to its low thermal inertia.

Conductivities for the two types of film were analysed for various combinations of gases and temperatures, extracting important relationships between the nanostructure and the behavior of the microsensors. It is shown that the conductivity for the nanograin-structured films is dominated by the frontier potential between grains, whereas this explanation is not sufficient for the case of nanotube-structured films. These films show greater sensibility to certain gases, compared to the nanograin films, even at room temperature

Starting from titanium laminates, films composed of TiO_2 nanotubes of variable diameters, were produced by Anodic Oxydation. Nanotubes' diameters were controlled with the anodization tension, and their responses were measured at room temerature, for different concentrations of ethanol, ammonium, and humidity levels. Sensibility is

shown to be independent of the nanotubes' diameter. This can be explained by the fact that these tubes behave as nanochannels for gas diffusion, which occurs at a given critical diameter.

In this work, all the microfabrication processes for the CAC-CNEA clean room facilities were developed and put into practice for the first time, aimed at the production of gas sensors and TiO_2 films by anodization. The results are promising, since they show compatibility between the anodization and microfabrication techniques.

INDICE

Resumen	ii
Abstract	iii
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS	1
1.1. Sensores de gas	1
1.2. Objetivos	5
1.3. Estructura de este trabajo	6
1.4. Referencias	7
2. SENSORES DE GAS TIPO SEMICONDUCTOR	9
2.1. Tecnologías de fabricación	9
2.1.1. Sensores de película gruesa	9
2.1.2. Sensores de película delgada	10
2.2. Estructura del sensor	12
2.3. Referencias	16
3. PELÍCULAS SENSORAS DE SnO₂ Y TiO₂	17
3.1.1. Aspectos generales del SnO ₂	17
3.1.2. Aspectos generales del TiO ₂	18
3.2. Modelo de conducción de un óxido semiconductor	19
3.2.1 Respuesta al oxígeno	23
3.2.2 Respuesta a un gas reductor	25
3.2.3 Respuesta a un gas oxidante	27
3.3. Influencia de parámetros sobre la sensibilidad de la película sensora	28
3.3.1. Influencia del espesor	28
3.3.2. Influencia del tamaño de grano	29
3.3.3. Influencia de la porosidad y superficie específica	30
3.3.4 Influencia en la introducción de dopantes	32
3.4. Referencias	34

4. TÉCNICAS DE FABRICACIÓN DE PELÍCULAS SENSORAS	36
4.1. Introducción a técnicas de fabricación de películas sensoras de SnO ₂	36
4.2. Procedimiento experimental de fabricación de películas sensoras de SnO ₂	42
4.2.1. Películas de SnO ₂ obtenidas por RGTO	42
4.2.2. Películas de SnO ₂ obtenidas por Pore Wetting	43
4.3. Introducción a técnicas de fabricación de películas sensoras de nanotubos de TiO ₂	45
4.4. Procedimiento experimental para la obtención de películas de TiO ₂ obtenidas por oxidación anódica	49
4.5. Referencias	52
5. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE SENSORES	54
5.1 Medición de resistencia eléctrica a dos terminales en forma dinámica	54
5.1.1. La línea de gases	55
5.1.2. Cámara de medición	58
5.1.3. El sistema de control, medición y adquisición de datos	60
5.2. Medición de resistencia eléctrica a dos terminales en forma estática	60
5.3. Medición de la conductividad utilizando la técnica de Van der Pauw	61
5.4. Medición del número y movilidad de portadores utilizando efecto Hall	62
5.5. Medición utilizando espectroscopía de impedancia compleja	64
5.6. Respuesta dinámica del sensor	68
5.7. Referencias	70

6. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DE PELÍCULAS SENSORAS DE SnO₂	71
6.1. Caracterización estructural de las películas sensoras	71
6.1.1. Películas sensoras obtenidas por RGTO	71
6.1.2. Películas sensoras obtenidas por Pore Wetting	75
6.2. Caracterización eléctrica de las películas sensoras	80
6.2.1. Caracterización eléctrica de las películas sensoras obtenidas por RGTO	80
6.2.1.1. Resistencia eléctrica a dos terminales	80
6.2.1.2. Resistencia superficial utilizando Van der Pauw	82
6.2.1.3. Medición de movilidad por efecto Hall	85
6.2.1.4. Medición de impedancia compleja a diferentes temperaturas	87
6.2.1.5. Respuesta dinámica del sensor	91
6.2.2. Caracterización eléctrica de las películas sensoras obtenidas por Pore Wetting	93
6.2.2.1. Resistencia eléctrica a dos terminales	94
6.2.2.2. Medición de impedancia compleja	95
6.3. Respuesta eléctrica de las películas sensoras frente a distintos gases	101
6.3.1. Comparación de la respuesta eléctrica de las películas sensoras a distintas temperaturas frente a vapor de alcohol isopropílico	101
6.3.2. Comparación de la respuesta eléctrica de las películas sensoras de PW a temperatura ambiente frente a vapor de alcohol isopropílico	103
6.3.3. Respuesta eléctrica de las películas sensoras a CO	104
6.4. Referencias	108
7. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DE PELÍCULAS SENSORAS DE TiO₂	110
7.1. Caracterización estructural de las películas sensoras	110
7.2 Respuesta eléctrica de las películas sensoras a distintos gases	121
7.2.1. Respuesta eléctrica de las películas sensoras frente a alcohol etílico	121
7.2.2. Respuesta eléctrica de las películas sensoras frente a amoníaco	123
7.3. Referencias	125
8. DESARROLLO TECNOLÓGICO ACTUAL	126
9. CONCLUSIONES	135

10. APENDICES	139
Publicaciones	140
Medición de conductividad utilizando la técnica de Van der Pauw	180
Medición del número y movilidad de portadores utilizando efecto Hall	183
Agradecimientos	185

CAPÍTULO 1

INTRODUCCIÓN y OBJETIVOS

Los sensores de gas son el producto de la evolución de muchos sistemas de medida y tecnologías diferentes. El desarrollo de sensores de gas representa un área multidisciplinar de investigación pues se basa en aportes de diversas disciplinas tales como ciencia de los materiales, física, química y electrónica.

La diversidad de sensores de gas tanto en tipo como en aplicación, representa un campo de investigación científica y desarrollo tecnológico amplio en el que se produce un desarrollo de dispositivos cada vez más complejos que son empleados para el control de calidad y el control de seguridad en varios campos industriales, como ser la industria de la alimentación, bebidas, cosméticos, químicas y monitoreo ambiental, así como en seguridad industrial y en el cuidado de la salud.

1.1. Sensores de gas

En la actualidad existe un gran número de tipo sensores de gas de distinto tipo que se utilizan para diversas aplicaciones, los más representativos son:

- Sensores electrolíticos.
- Sensores de efecto de campo.
- Sensores catalíticos.
- Sensores fotométricos.
- Sensores sensibles a la masa.
- Sensores semiconductores de óxidos metálicos.

Sensores electrolíticos: están formados por un electrodo metálico en contacto con el gas a detectar y un segundo electrodo de referencia. El principio de medida se basa en el potencial electroquímico generado que depende de la concentración de gas.

Sensores de efecto de campo: emplean un transistor de efecto de campo (FET) como sensor de gas utilizando la propiedad que la función trabajo del metal de la compuerta se modifica ante la presencia de pequeñas concentraciones de gases. El primer sensor de este tipo se utilizó para detectar hidrógeno y se empleó como metal de compuerta el paladio [Lun75]. En la figura 1.1 se muestra un esquema de un sensor utilizando un transistor de efecto de campo de Metal – Óxido – Semiconductor (MOSFET).

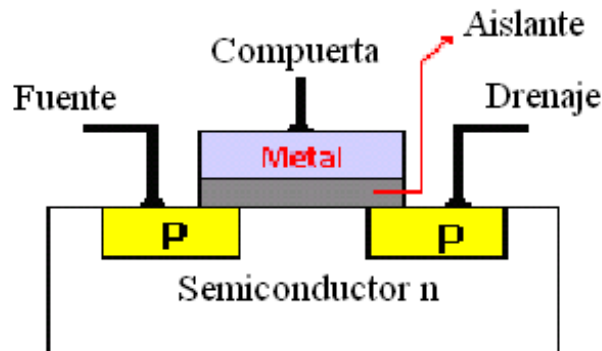


Figura 1.1: Esquema de un sensor MOSFET

Desde el primer sensor MOSFET a la fecha ha tenido lugar una gran evolución en la tecnología, pero la variación más importante que se ha realizado es utilizar platino en vez de paladio y en otra configuración conocida como compuerta suspendida como se puede ver en la figura 1.2. Esto ha permitido fabricar un sensor que puede medir concentraciones de hidrógeno en aire en un rango más amplio [Wil05].

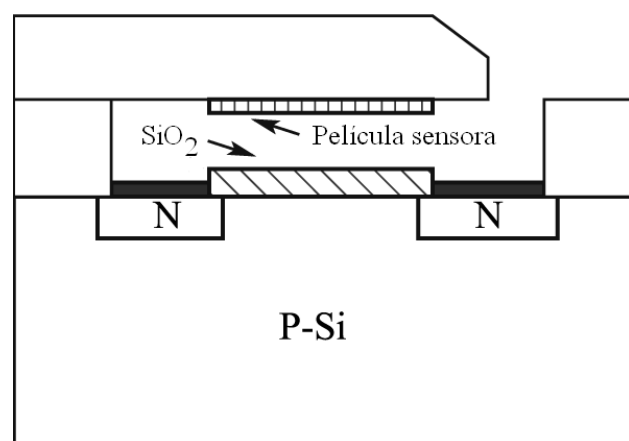


Figura 1.2: Esquema de una sensor MOSFET con compuerta suspendida

Sensor catalítico: Está formado básicamente por un hilo de platino recubierto de un óxido metálico con tratamiento catalítico. Este tratamiento catalítico permite disminuir

la temperatura de ignición de un gas. El principio de detección está basado en que cuando una mezcla de gas o aire combustible pasa sobre la superficie del óxido metálico se produce la combustión del gas y el calor desprendido incrementa la temperatura. Esto a su vez altera la resistencia del hilo de platino y está directamente relacionado con la concentración de gas en la atmósfera.

Sensores sensibles a la masa: Su principio de funcionamiento se basa en el cambio de frecuencia de oscilación de un cristal producido por la adsorción de la especie gaseosa. Por ejemplo, los sensores conocidos como microbalanza de cuarzo (Quartz crystal Microbalance) están formados por un oscilador de cuarzo recubierto por una película que absorbe moléculas de gas. La modificación en la masa del oscilador produce una modificación en la frecuencia (figura 1.3).

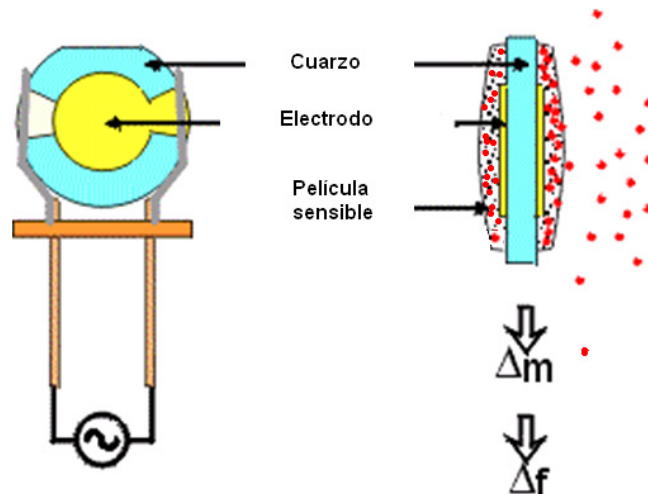


Figura 1.3: Esquema de un sensor de microbalanza de cuarzo

Sensores de gas de tipo semiconductor: consisten básicamente de una película de óxido semiconductor depositada sobre un sustrato (figura 1.4). Ésta se encuentra estimulada térmicamente debido a que, para poder funcionar eficientemente, la película sensora debe ser llevada a una temperatura comprendida entre los 200°C y 450°C. El modo de funcionamiento de estos sensores se basa fundamentalmente en un cambio en su conductividad cuando se encuentra en presencia de determinados gases. La reacción del gas en la superficie del semiconductor produce un cambio en la resistencia eléctrica del dispositivo.

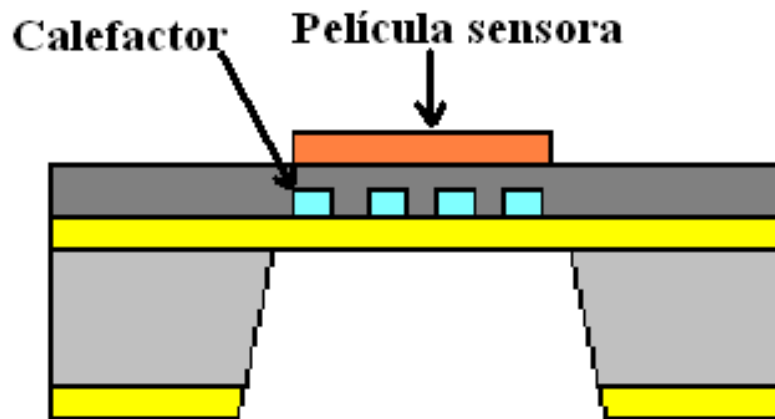


Figura 1.4: Esquema de un sensor de gas tipo semiconductor

Todos los sensores descritos anteriormente, salvo las celdas electroquímicas, ya se han miniaturizado utilizando distintas tecnologías. En ese sentido han ganado especial atención las tecnologías de microfabricación conocidas como MEMS (MicroElectroMechanical Systems) [Mar97]. Estas tecnologías emplean toda la experiencia desarrollada en la industria del silicio en los últimos 30 años, comprendiendo un sin número de materiales y técnicas de fabricación diferentes que permiten la fabricación de distintos microdispositivos. Esta tecnología permite reducir costos gracias a la fabricación en modo “batch”¹, es decir que se fabrican muchos dispositivos en una misma proceso. Otra ventaja de la microfabricación es la reproducibilidad de los procesos que permiten la obtención de dispositivos prácticamente iguales. La principal ventaja de los microsensors a los sensores convencionales es que se pueden desarrollar dispositivos de mayor portabilidad gracias a su bajo consumo y reducido tamaño. En particular los sensores de gas de tipo semiconductor son compatibles para ser fabricados con tecnología MEMS y son buenos candidatos para la integración conjunta con circuitos integrados.

Los materiales más utilizados como película sensible en los microsensors de gas tipo semiconductor son el SnO_2 y TiO_2 [Aza92] debido a las adecuadas propiedades físico-químicas para la detección de gases. Por ejemplo tienen una alta reactividad a temperaturas relativamente bajas de funcionamiento debido a la facilidad de adsorción de oxígeno en la superficie a causa de la no estequiometría del SnO_2 y TiO_2 .

¹ batch: Es un modo de fabricación por lotes habitual en la industria del silicio.

La investigación sobre los materiales de la película sensible de los sensores de gas está enfocada a aumentar su sensibilidad, selectividad y estabilidad. Estos parámetros están controlados, entre otros factores, por su microestructura: tamaño de grano, borde de grano, orden de corto alcance, etc. [Nor87].

Se conoce que la adición de metales nobles como Pd y Pt aumentan la sensibilidad y selectividad del sensor [Gop95]. Las reacciones más clásicas que ocurren son reacciones catalíticas de oxidación. Por lo tanto la modificación de las propiedades redox o propiedades ácido-básicas de la superficie del óxido tiene influencia directa en la respuesta del sensor [Mor87, Xu91].

En los últimos años se ha producido un notable avance en la síntesis de materiales nanoestructurados, como nanohilos, nanocintas, nanotubos, etc [Kol05, Lee09, Ley11]. Una de las características principales de estas nanoestructuras es la superficie relación / volumen que los hacen atractivos para su uso como películas sensores de gases. El desafío es lograr un proceso de fabricación de nanoestructuras que sean compatibles con los procesos de microfabricación.

1. 2. Objetivos

Este trabajo de investigación está focalizado en estudiar la influencia de la nanoestructuración de la película sensora de dióxido de estaño (SnO_2) y dióxido de titanio (TiO_2) sobre la respuesta del sensor.

En la primera parte del trabajo se desarrollaron dos técnicas bien diferentes para la fabricación de películas sensoras de SnO_2 : Rheotaxial Growth and Thermal Oxidation (RGTO) [Sbe90], Pore Wetting (PW) [Ley07]. Con la primera técnica se obtienen microesferas y con la segunda nanotubos, estas nanoestructuras tan diferentes nos permiten analizar su influencia en la respuesta del sensor. También se desarrollaron técnicas de microfabricación que permitieron obtener sensores con muy baja inercia térmica y gracias a esto fue posible no sólo realizar una comparación de la respuesta eléctrica estándar sino desarrollar una técnica que consiste en realizar el estudio de la respuesta dinámica del microsensor.

En la segunda parte del trabajo se desarrollaron películas de nanotubos de TiO_2 por el método de anodizado, como el diámetro de los nanotubos puede ser controlado por la tensión de anodizado [Gon01] se estudia su influencia en la respuesta ante diferentes gases y humedad.

1. 3. Estructura de este trabajo

El presente trabajo tiene un total de nueve capítulos en los que se presenta el estudio y desarrollo de películas semiconductoras de óxidos metálicos nanoestructurados para el uso en sensores de gas.

El primer capítulo se realiza una introducción, donde se efectúa una breve descripción de diferentes sensores de gas y posteriormente se pasa a enumerar los objetivos del trabajo.

En el segundo capítulo se presenta las tecnologías de fabricación de sensores de gas de tipo semiconductor y la estructura del microsensor que se utilizó.

En el tercer capítulo se presentan características del SnO_2 y TiO_2 . Posteriormente se describe el modelo de conducción de películas semiconductoras de óxidos metálicos y se detalla la influencia de diferentes parámetros sobre la sensibilidad al gas. Se presentan propiedades eléctricas de la película sensora de SnO_2 y TiO_2 .

En el cuarto capítulo se presentan distintas técnicas de fabricación de películas sensoras de SnO_2 y TiO_2 . Se detalla el procedimiento experimental para la obtención de las películas sensoras desarrolladas en este trabajo.

En el quinto capítulo se detallan las técnicas experimentales de caracterización eléctrica de sensores utilizada, como así también el procedimiento experimental para la caracterización eléctrica de las películas sensoras desarrolladas.

En el sexto capítulo se muestran los resultados experimentales de las películas de SnO_2 y se realiza una discusión de los mismos, y en el séptimo se realiza lo propio con las películas de TiO_2 .

En el octavo capítulo se presentan el desarrollo actual de los sensores de gas de óxidos metálicos realizadas en CNEA- Constituyentes y los trabajos a futuro.

En el noveno capítulo se presentan las conclusiones tanto de las películas de SnO_2 y TiO_2 .

Por último en el apéndice están las publicaciones más relevantes que se hicieron durante el desarrollo de este trabajo de tesis, como así también detalles de las técnicas experimentales implementadas.

1.4. Referencias

- Azad A.M., Akbar S.A., Mhasalkar S.G., Birefeld L.D.and.Goto K.S. Solid-State Gas Sensors: A Review". Journal of Electrochemical Society 139, N°12, 3690-3704 (1992).
- Gong D., Grimes C. A,Varghese O. K., Hu W., Singh R. S., Chen Z., Dickey E. C. Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation, J. Mater. Res.16 (2001) 3331-3335.
- Gopel W., Dieter K. Schierbaum, SnO₂ sensors: current status and future prospects, Sensors and Actuators B, 26-27 (1995).
- Kolmakov A., Klenov D.O., Lilach Y., Stemmer S., Moskovits M., Enhanced gas sensing by individual SnO₂ nanowires and nanobelts functionalized with Pd catalyst particles, Nano Lett. 5 (2005) 667–673.
- Lee J.H. Gas sensors using hierarchical and hollow oxide nanostructures: Overview Sensors and Actuators B 140 (2009) 319–336
- Leyva A. G. “Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición”. UNSAM.CNEA. Instituto de tecnología “Prof. Jorge A. Sabato” 2007.
- Leyva A. G., Granada M., Rodriguez D. F. and Troiani H. E. Synthesis of SnO₂ tubular nanostructures on top of a silicon nitride surface using polymeric templates and their characterization as gas sensor. Journal of Nanoparticle Research Volume 13, Number 10 (2011), 5129-5134
- Lundström, I.; Shivaraman, S.; Svensson, C.; Lundkvist, L A hydrogen-sensitive MOS field-effect transistor. Applied Physics Letters, Volume 26, Issue 2, id. 55 (1975).
- Marc J. Madou, Fundamentals of Microfabrication, CRC Press, 1997.
- Morrison S.R, Selectivity in Semiconductor Gas Sensors, Sensors and Actuators, 12 (1987) 425-440.
- Norris J.O. “Solid State Gas Sensors” eds. P.Moseley and B. Tofield, Adam Hilger, Bristol, 1987, pp.124.
- Sberveglieri, G. Foglia, S. Groppelli, S. Nelli, A. Camazzi, Semicon. Sci. Technol. 5 (1990) 1231.

Wilbertz Ch.; Frerichs H.-P. ; Freund I. ; Lehmann M. Suspended-Gate- and Lundström-FET integrated on a CMOS-chip, Sensors and actuators. A, Physical, 2005, vol. 123-4, pp. 2-6

Xu C., Tamaki J., Miura N. and Yamazoe, Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂ – based elements, Sensors and Actuators B, 3 (1991).

CAPÍTULO 2

SENSORES DE GAS TIPO SEMICONDUCTOR

2.1. Tecnologías de fabricación

Los sensores de gas tipo semiconductor se pueden clasificar de acuerdo al proceso de fabricación en dos grandes grupos:

- Película gruesa: Dispositivos sobre sustrato cerámico.
- Película delgada: Dispositivos sobre sustrato de silicio.

2.1.1. Sensores de película gruesa

La tecnología utilizada en el proceso de fabricación de sensores de película gruesa consiste básicamente en la aplicación de material en forma de pasta sobre un sustrato (generalmente alúmina). Las pastas son aplicadas al sustrato con su forma definitiva mediante la técnica de *screen-printing*¹ y posteriormente se le realiza un tratamiento térmico para evaporar el solvente de la pasta.

Los primeros sensores de gas utilizando esta tecnología surgieron en la década del 60 [Sei62, Tag62] y a finales de la misma década aparece la primera empresa comercial en la fabricación de sensores tipo semiconductor de SnO_2 de la empresa Figaro Engineering [Fig10].

La fabricación de sensores mediante esta tecnología permite obtener películas de algunos micrones hasta 100 micrones de espesor, la precisión en la configuración del sensor es del orden de los milímetros y el consumo típico del orden de los watt.

Para aplicaciones en las cuales son requeridas dimensiones reducidas y bajos consumos, por ejemplo en equipos portátiles de monitoreo ambiental y narices electrónicas portátiles esta tecnología no es la más adecuada porque es necesario tener

¹ screen-printing: consiste en transferir un diseño a un sustrato utilizando una pasta que pasa en forma selectiva a través de una malla en un marco tensado.

una matriz de sensores de muy bajo consumo. Por ello es necesario recurrir a otras tecnologías [Sim01].

2.1.2. Sensores de película delgada

La tecnología utilizada en el proceso de fabricación de sensores de película delgada consiste en la deposición de películas delgadas del orden de 100 nanómetros utilizando las tecnologías de microfabricación conocidas como MEMS² (MicroElectroMechanical Systems). Los procesos más comunes utilizados en la microfabricación de MEMS son: deposición física de vapor, deposición química de vapor, fotolitografía, remoción por ataque químico húmedo y remoción por ataque químico seco entre otros [Mem06].

Deposición Física en fase vapor (PVD): Las técnicas están basadas en la formación de vapor del material a depositar, con el objeto que el vapor se condense sobre la superficie del sustrato formando una película delgada. El proceso se realiza en vacío o en una atmósfera controlada de algún gas útil para el proceso en cuestión. Es común clasificar los distintos PVD de acuerdo al proceso de vaporización utilizado:

- **Evaporación Térmica:** La evaporación se logra por el calentamiento del material mediante una resistencia (efecto Joule) o bien sometiendo el material a un bombardeo intenso de electrones de alta energía procedente de un cañón de electrones. En general la evaporación se hace a presiones del orden de 10^{-5} a 10^{-6} Torr, con objeto de evitar la reacción del vapor con la atmósfera ambiente. A estas presiones las partículas de vapor viajan en línea recta desde la fuente de evaporación (filamento, crisol o naveta) hasta el sustrato. Se utiliza principalmente para materiales puros de no muy alto punto de fusión. Esta técnica tiene la limitación que en algunos casos la adherencia no es buena.
- **Dispersión (*sputtering*):** Esta técnica es básicamente un proceso de bombardeo iónico, en el cual se forma un plasma de argón a baja presión mediante un fuerte campo eléctrico. El alto voltaje hace que los iones del gas impacten sobre el blanco con la suficiente energía para arrancar material, este se deposita sobre el sustrato. Es posible utilizar una fuente corriente continua (DC) para depositar

² MEMS: Nos referimos con este término tanto a las tecnologías de microfabricación como los productos generados por ella.

metales o bien utilizar una fuente de tensión de corriente de radiofrecuencia (RF) para poder depositar también materiales no metálicos. En algunos casos se incorporan durante el proceso gases reactivos como el oxígeno, mediante este proceso se puede depositar óxidos partiendo de blancos de materiales puros. La ventaja de esta técnica es que permite la deposición de películas delgadas con gran uniformidad y adherencia.

Deposición química en fase vapor (CVD): En esta técnica se parte directamente de gases, los cuales mediante alguna reacción química se genera un producto nuevo que se condensa en forma de película delgada sobre el sustrato. Es común clasificar los distintos tipos de CVD de acuerdo a la presión de trabajo del siguiente modo:

- APCVD: a presión atmosférica. Es un proceso que permite una gran velocidad de depósito de material pero no se tiene un gran control sobre la pureza y estructura de la película obtenida.
- LPCVD (*Low pressure*): En este caso, la presión de trabajo en la cámara se mantiene habitualmente por debajo de 1 Torr obteniendo películas de muy buena adherencia. Esta técnica es utilizada para obtener, por ejemplo, películas de nitruro de silicio con muy buena adherencia y bajo estrés mecánico.
- UHCVD (*UltraHigh vacuum*): a muy baja presión, menores a 10^{-6} Pa. La velocidad del depósito es muy baja pero se pueden obtener estructuras de muy alta pureza.

Fotolitografía: Permite la transferencia de un dibujo a un material fotosensible por exposición selectiva a una fuente de radiación UV. Con esta técnica es posible transferir el dibujo de una máscara al material fotosensible.

La fotolitografía es utilizada en muchos procesos de microfabricación. Podemos citar, por ejemplo, el proceso conocido como *lift-off*; el cual consiste en realizar primero un proceso de fotolitografía, posteriormente un depósito de material sobre el sustrato y finalmente retirar la fotoresina. Es decir que es posible obtener películas delgadas con el dibujo que queramos utilizando la máscara adecuada.

Remoción química por ataque húmedo (*wet etching*): El grabado por ataque húmedo consiste en una remoción selectiva de material por inmersión de un sustrato dentro de

una solución que lo pueda atacar. Debido a la naturaleza química del proceso hay que seleccionar adecuadamente el material que se utilizará como máscara.

Algunos materiales monocristalinos, como el silicio, tienen diferentes tasas de ataque dependiendo de la orientación cristalográfica del sustrato. Esto se conoce como ataque anisotrópico y uno de los ejemplos más comunes es el ataque del silicio con KOH (hidróxido de potasio) en agua, donde los planos (111) del silicio se atacan aproximadamente 100 veces más lento que los planos con otras orientaciones cristalográficas.

Remoción química ataque en seco (*dry etching*): El más utilizado consiste en realizar un ataque con iones reactivos (RIE). El sustrato se coloca dentro de una cámara a baja presión en el que se introducen varios gases y por medio de una fuente de RF se forma un plasma. Al romperse las moléculas del gas en iones, éstos son acelerados y reaccionan con la superficie del material. El bombardeo iónico logra un grabado direccional y con los gases químicamente reactivos es posible obtener una buena selectividad del material atacado. Es decir que este proceso tiene una parte química y otra física (similar al *sputtering*). Una variedad del RIE es el DRIE (*Deep reactive ion etching*) que en los últimos años ha aumentado su uso ya que con este proceso es posible obtener paredes verticales de cientos de micrones.

2.2. Estructura del sensor

El primer microsensor de gas que se desarrolló en este trabajo está constituido por una película delgada de SnO_2 depositada sobre un sustrato de silicio micromaquinado con microcalefactor (*microhot plate*) obtenido por colaboración con el Istituto per la Microelettronica e i Microsistemi (IMM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) de Boloña, Italia. Esta película se encuentra calefaccionada térmicamente por un microcalefactor integrado en el microsensor para obtener una temperatura comprendida entre 200 °C y 450 °C.

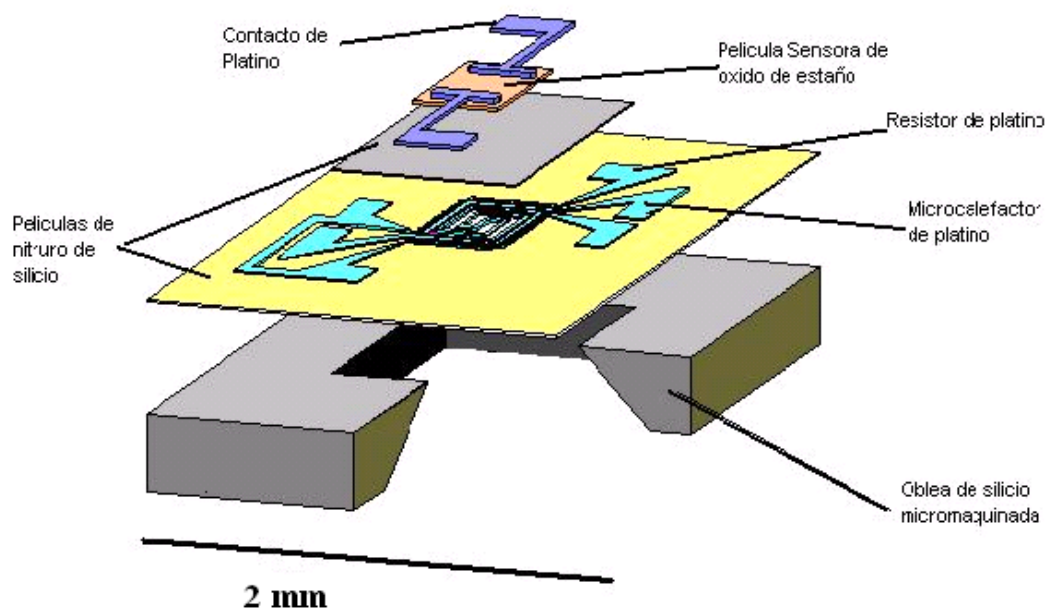


Figura 2.1: Esquema de un microsensor de gas de SnO_2

En la figura 2.1 se muestra un esquema básico del microsensor en el cual se pueden observar las siguientes partes:

- Sustrato de silicio micromaquinado en la región central.
- Película de nitruro de silicio estructural.
- Calefactor de platino.
- Película para aislación eléctrica.
- Película sensible de SnO_2 .
- Contactos de platino u oro.

Es importante señalar que el sustrato de silicio está micromaquinado con el objetivo de disminuir su inercia térmica y la potencia necesaria para calefaccionar la película sensora.

La secuencia de los procesos tecnológicos utilizados en la realización del microsensor se muestra en la figura 2.2.

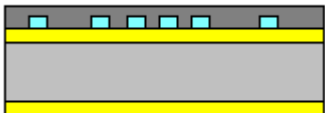
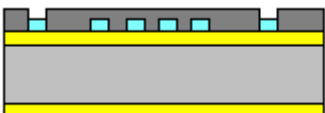
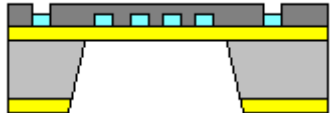
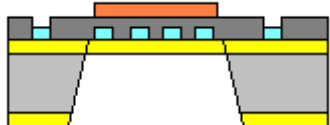
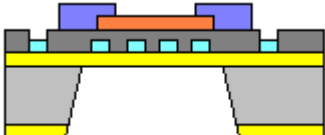
	<i>Material de partida:</i> Oblea de silicio con plano cristalográfico (1 0 0). Nitrurada en ambas caras.
	<i>Primera etapa:</i> <i>Lift-off</i> para obtener depósito de 300 nm de Pt para obtener el calefactor.
	<i>Segunda etapa:</i> Pasivación de la estructura mediante depósito de una capa aislante dieléctrica.
	<i>Tercera etapa:</i> Abertura de contactos.
	<i>Cuarta etapa:</i> Abertura de una ventana en la parte inferior.
	<i>Quinta etapa:</i> Depósito de la película sensora de SnO ₂ mediante RGTO o PW.
	<i>Sexta etapa:</i> Depósito de los contactos utilizando una máscara metálica.
	<i>Séptima etapa:</i> Encapsulado.

Figura 2.2. Secuencia del proceso tecnológico para obtener un microsensor.

Material de partida: Oblea de silicio con orientación (1 0 0) con una película de nitruro de silicio en ambas caras, de un espesor de 200 a 300 nm. Es importante que la película de Si₃N₄ tenga baja tensión residual.

Primera etapa: Por medio de la técnica de *Lift-off* se obtiene una película de 300 nm de Pt por medio de un equipo de *sputtering*. Para mejorar la adherencia del Pt al Si_3N_4 se procede previamente a depositar una película de Ti de 25 nm y posteriormente se realiza un nitrurado.

La utilización de Pt para la realización del calefactor asegura una buena estabilidad de la temperatura de trabajo en el tiempo. El Pt presenta un coeficiente de temperatura lineal y positiva permitiendo un control eficaz de la temperatura. La temperatura alcanzada por el calefactor está relacionada con la potencia disipada (figura 2.3).

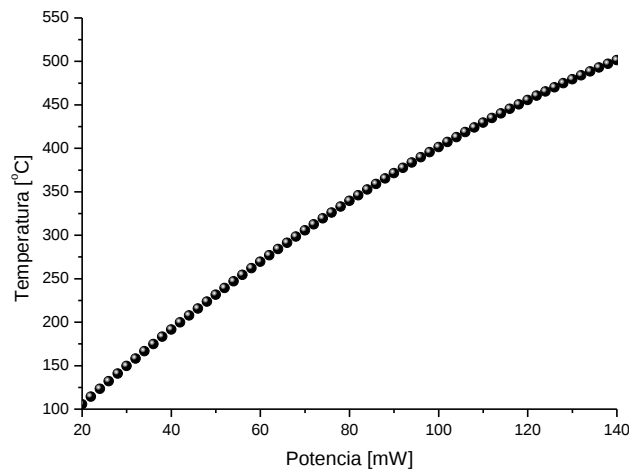


Figura 2.3: Temperatura en función de la potencia.

Segunda etapa: El objetivo es lograr una película eléctricamente aislante que además sirva de estructura mecánica para la película sensible y los contactos. Se depositan dos películas de SiO_2 : primero por la técnica SOG (Spin on Glass) y posteriormente por la técnica de LTO (Low Temperature Oxide) utilizando un equipo de LPCVD en este último momento.

Tercera etapa: Abertura de los contactos por medio de un ataque químico conocido como BOE (Buffered Oxide Etch).

Cuarta etapa: La abertura del silicio en la parte inferior es efectuada con un ataque anisotrópico y selectivo del silicio, producto de una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH). Como el Si_3N_4 no es atacado por el KOH es utilizado como sustrato de protección. Para atacar la película de Si_3N_4 se utiliza el RIE. La velocidad de ataque depende de la concentración de KOH en agua, la

temperatura y la estructura cristalina. Por esto último es fundamental que la oblea de silicio tenga plano cristalográfico (1 0 0) para lograr un ataque anisotrópico del silicio [Sei90] .

Quinta etapa: Se deposita la película sensora. Esta etapa se tratará en detalle en el capítulo 4.

Sexta etapa: Para obtener los contactos se deposita Pt por *sputtering* o evaporación térmica utilizando una máscara metálica.

Séptima etapa: Encapsulado.

Las cuatro primeras etapas de fabricación del sensor se realizaron en el IMM de Boloña, Italia y las restantes en la Comisión Nacional de Energía Atómica.

Con el objetivo de realizar completamente el sensor en el país se continuó con el desarrollo del resto de las etapas (ver capítulo 8).

2.3. Referencias

Figaro Engineering, <http://www.figaro.co.jp/en/company3.html>. acceso 01/03/2010

MEMS: introduction and fundamentals, Edited by Mohamed Gad-el-Hak (2006)

Seidel H., Csepregi L., Heuberger A., Baumgärtel H., Anisotropic Etching of Crystalline Silicon in Alkaline Solutions I. Orientation Dependence and Behaviour of PassivationLayers, Journal of the Electrochemical Society, 137(11) (1990) pp.3612-3626.

Seiyama T., Kato A., Fujiishi K., Nagatani M., *Anal. Chem.* 1962, 34, 1502.

Simon I., Barsan N., Bauer M., Weimar U. Micromachined metal oxide gas sensors: Opportunities to improve sensor performance. (2001) Sensors and Actuators, B: Chemical, 73 (1), pp. 1-26.

Taguchi N., *Jpn. Patent 45-38200*, 1962.

CAPÍTULO 3

PELÍCULAS SENSORAS DE SnO_2 y TiO_2

3.1.1. Aspectos generales del SnO_2

El SnO_2 es un material usado en numerosas aplicaciones tecnológicas, tales como detectores de gas [Sim01, Lam06, Lam08], electrodos transparentes [Ara60], detectores infrarrojo lejano y celdas solares de alta eficiencia. Por este motivo las propiedades eléctricas y ópticas del SnO_2 han sido investigadas profundamente.

El SnO_2 es un semiconductor con un gap de 3.6 eV y con una estructura tipo rutilo. La celda unidad del SnO_2 (ver figura 3.1), tiene simetría tetragonal con una base cuadrada de lado $a=4,737 \text{ \AA}$ y altura $c=3,186 \text{ \AA}$. Ésta contiene seis átomos, dos de estaño y cuatro de oxígeno. Los átomos de oxígeno están en las posiciones $(\pm u, \pm u, 0)$ respecto al estaño más cercano, donde $u=0,307 \text{ \AA}$. Cada átomo de estaño está rodeado por seis átomos de oxígeno ubicados en la esquina de un octaedro distorsionado. La distancias Sn-O de los átomos más cercanos es $2.03 \text{ \AA}$ y los restantes distan $2.07 \text{ \AA}$. Estas dos distancias son comparables a la suma de los radios iónicos del O^{2-} y del Sn^{4+} , que son respectivamente $1.4 \text{ \AA}$ y $0.71 \text{ \AA}$. Por lo tanto su estructura tiene un carácter iónico relativamente fuerte. Cada átomo de oxígeno tiene como vecino más cercano tres átomos de Sn ubicados en la esquina de un triángulo equilátero.

El compuesto SnO_x es estable con $x < 2$ y esta falta de estequiometría se asocia a vacantes de oxígeno en la red. Estas vacantes se comportan como impurezas donadoras. Cuando se elimina un átomo de oxígeno se pierden los orbitales enlazantes entre este oxígeno y los átomos vecinos. Debido a esto los electrones pueden pasar fácilmente a la banda de conducción.

En el SnO_2 la concentración de vacantes de oxígeno es muy alta por lo que se comporta como un semiconductor tipo n. Es decir que la conductividad está dada por:

$$\sigma = q N \mu_e \quad [1]$$

donde: N: concentración de electrones.

μ_e : movilidad de los electrones.

q: es la carga eléctrica.

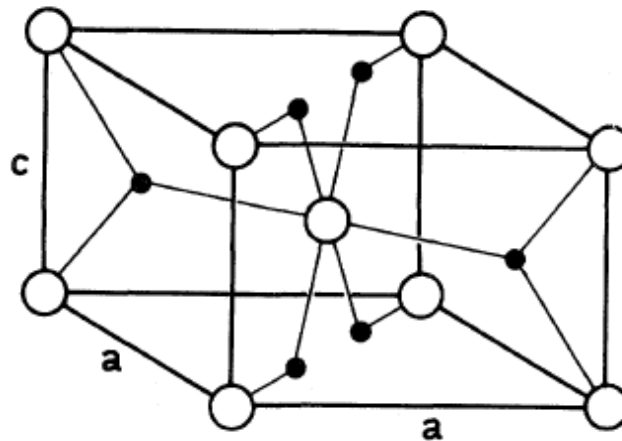


Figura 3.1: Celda unidad del SnO_2 . Círculos blancos representan al estaño y los negros al oxígeno.

La conductividad del SnO_2 varía en presencia de gases, para que esta variación sea importante, la temperatura comprendida debe estar entre los 200°C y 450°C .

3.1.2. Aspectos generales del TiO_2

El TiO_2 se presenta normalmente en tres fases cristalinas: anatasa (tetragonal, $a=b=4.584 \text{ \AA}$, $c=2.953 \text{ \AA}$), rutilo (tetragonal, $a=b=3.782 \text{ \AA}$, $c=9.502 \text{ \AA}$) y brookita (ortorrómbico, $a=5.436 \text{ \AA}$, $b=9.166 \text{ \AA}$, $c=5.135 \text{ \AA}$) [Die03].

Sólo la fases rutilo y anatasa desempeñan un papel importante en las aplicaciones de TiO_2 . En ambas estructuras, el bloque de construcción básico consiste en un átomo de titanio rodeado por seis átomos de oxígeno en una configuración más o menos distorsionada octaédrica y todos los átomos del mismo elemento son equivalentes por simetría. La celda convencional del rutilo y anatasa se muestran esquemáticamente en la figura 3.2.

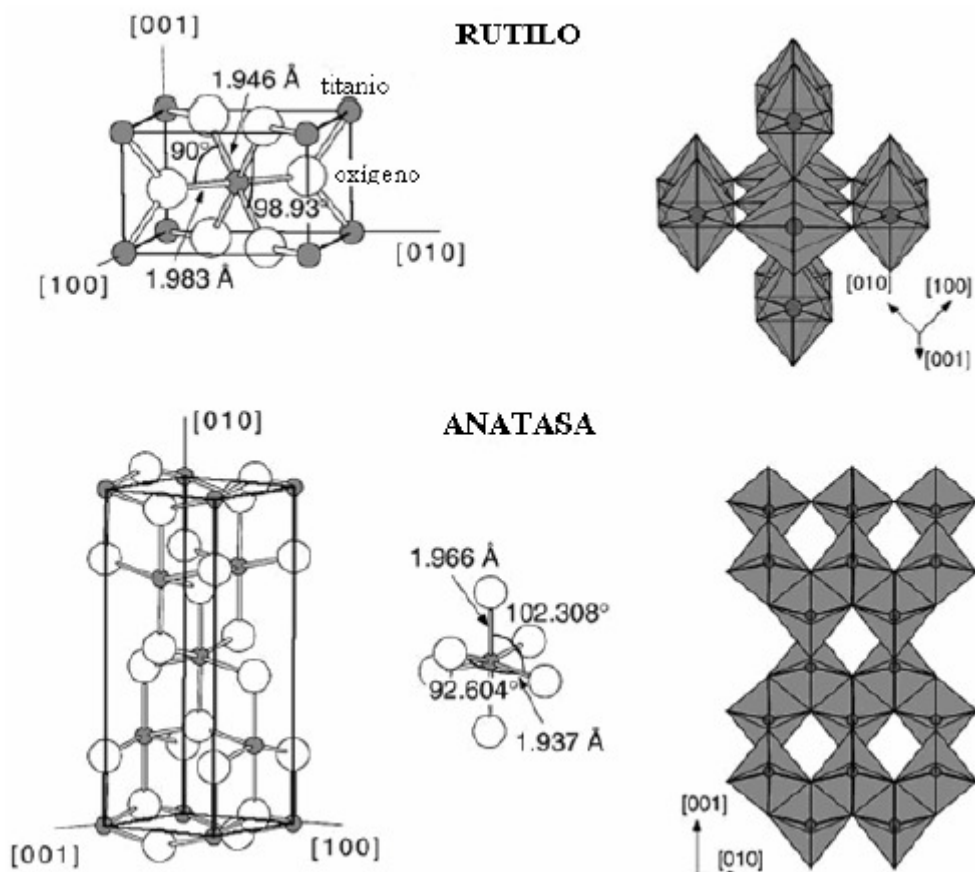


Figura 3.2: Celda convencional del rutilo y anatasa

El compuesto TiO_x es estable con $x < 2$ y esta falta de estequiometría se asocia a vacantes de oxígeno en la red. Las vacancias de oxígeno son formalmente compensadas por la adopción del estado de oxidación +3 por un número equivalente de átomos de titanio. Los iones Ti³⁺ actúan como donores de electrones, y por lo tanto el material es un semiconductor tipo n.

La fase rutilo es la única fase estable, mientras que las fases anatasa y brookita son metaestables y se transforman a rutilo irreversiblemente por calentamiento. Se ha reportado que la transición anatasa-rutilo ocurre entre 400 °C y 1000°C.

3.2. Modelo de conducción de un óxido semiconductor

Para comprender el comportamiento de la película sensora es necesario considerar que estamos en presencia de un material nanoestructurado que puede estar formado por granos interconectados.

La conductividad eléctrica de un óxido semiconductor, como el SnO_2 , varía con la concentración de oxígeno [Sah06]. Técnicas espectroscópicas han demostrado que el oxígeno que compone el aire se encuentra adsorbido en forma ionizada, típicamente O^- [Yam79, Cha80]. Este fenómeno se conoce como adsorción iónica. El oxígeno adsorbido en la superficie toma electrones de la banda de conducción del SnO_2 y produce una zona de vaciamiento. Si los granos están conectados se genera una barrera de potencial para la conducción de los electrones (figura 3.3), conocida como barrera doble de Schottky [Yam08].

Para que se produzca la conducción es necesario superar una barrera de potencial $q\phi$ (figura 3.3), por lo tanto la conducción estará controlada por la densidad de electrones en la superficie de cada grano.

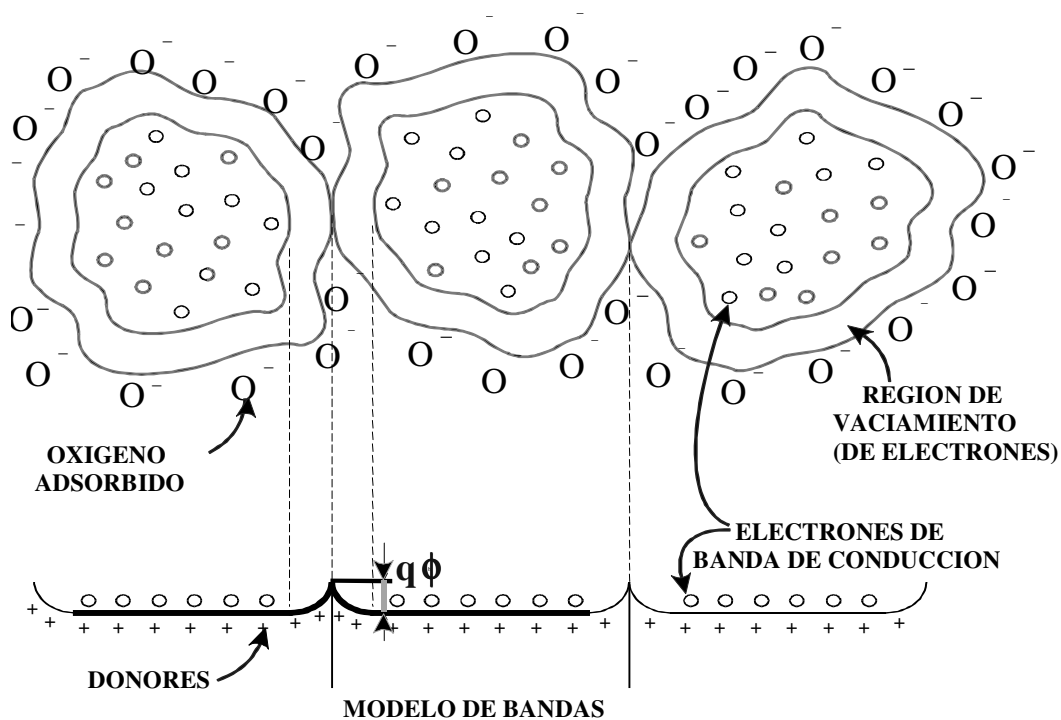


Figura 3.3: Modelo de conducción de un óxido semiconductor.

El modelo más sencillo para describir el comportamiento de la película sensible es considerar una sola dimensión donde en $x = 0$ está el borde de grano y la zona de vaciamiento alcanza hasta $x = w$. Si consideramos que en la zona de vaciamiento hay una densidad de electrones fija dada por la cantidad de donadores ionizados, tenemos bajo la aproximación que en el semiconductor $\rho = qN_D$ para $x < W$ (ρ es la densidad de electrones, N_D densidad de donores y W es la zona de vaciamiento), y $\rho = 0$,

$\frac{dV}{dx} = 0$ para $x > W$ (donde V es el potencial eléctrico). Si suponemos que todos los donadores en la superficie están ionizados entonces $N_D^+ = N_D$ (N_D^+ es la densidad de donadores ionizados por unidad de volumen).

Ecuación de Poisson para $x < W$

$$\frac{d^2 V(x)}{dx^2} = -\frac{q N_D}{\epsilon_s} \quad [2]$$

Para $x > W$

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

obtenemos como solución:

$$V(x) = \frac{q N_D (x - W)^2}{2 \epsilon_s} \quad [4]$$

para $x = 0$

$$V(x=0) = \frac{q N_D W^2}{2 \epsilon_s} = V_s \quad [5]$$

La ecuación anterior permite relacionar el salto de energía (qV_s) entre el centro del semiconductor y el borde con el ancho (W) de la zona de vaciamiento. Si $V(x=0)=0$ la banda sería plana. En la superficie $q\phi=qV(0)$ y podemos obtener las siguientes relaciones

$$W = \sqrt{\frac{2 \epsilon_s}{q N_D} V_s}; \quad V_s = \frac{\left(\frac{W}{L_D}\right)^2}{2 \beta} \quad [6]$$

donde L_D es la longitud de Debye definido por $L_D = \sqrt{\frac{\epsilon k T}{q^2 N_d}}$ y $\beta = \frac{q}{k T}$

La relación de la barrera de energía con la posición es la siguiente (ver figura 3.4)

$$qV(x) = E_c(x) - E_{cb} \quad [7]$$

donde $E_c(x)$: es la energía en función de la posición.

E_{cb} : es la energía en el interior del material.

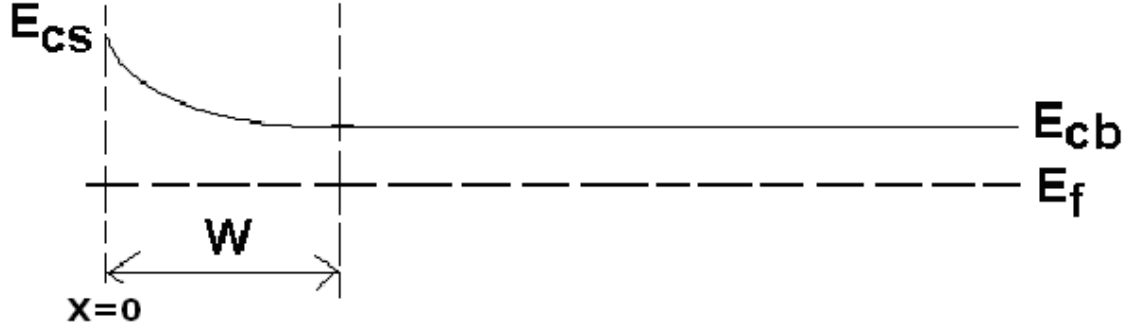


Figura 3.4: Energía en función de la posición

En el caso en que $x = 0$ obtenemos:

$$qV_s = E_{cs} - E_{cb} \quad [8]$$

donde E_{cs} : es la energía en la superficie.

La densidad de electrones esta dado por [Sze69]:

$$n = N_c e^{-\frac{E_c(x) - E_f}{KT}} \quad [9]$$

donde N_c : es la densidad de estados efectiva en la banda de conducción.

Podemos obtener la densidad de electrones en la superficie utilizando la ecuación anterior, tomando el valor de $x=0$:

$$n = N_c e^{-\frac{E_{cb} - E_f}{KT}} e^{-\frac{qV_s}{KT}} \quad [10]$$

Si la banda es plana, tenemos que $V_s=0$ y la densidad de electrones para un semiconductor tipo n es aproximadamente igual a N_D . Por lo tanto podemos expresar la ecuación [10] de la siguiente manera.

$$n = N_D e^{-\frac{qV_s}{KT}} \quad [11]$$

Podemos rescribir la expresión anterior la del siguiente modo:

$$n = N_D e^{-\frac{w^2}{2L_d^2}} = N_D e^{-\frac{m^2}{2}} \quad [12]$$

donde $m = \frac{w}{L_d}$

Si asumimos que la conducción es proporcional a la densidad de electrones en cada borde de grano e inversamente proporcional a la resistencia, entonces obtenemos:

$$\frac{R}{R_0} = e^{\frac{m^2}{2}} = e^{\frac{qV_s}{KT}} \quad [13]$$

donde R_0 es la condición de banda plana es decir sin vaciamiento.

La ecuación [13] nos esta indicando que la resistencia depende del ancho de la zona de vaciamiento pero nos falta relacionar esto con la concentración del oxígeno, gases reductores y oxidantes.

3.2.1 Respuesta al oxígeno

Si por ejemplo la temperatura del sensor es mayor a 200°C se absorbe O^- sobre la superficie se produce la siguiente reacción:



La tasa de acumulación de O^- está dada por:

$$\frac{d[O^-]}{dt} = k_1 P O_2 [n]^2 - k_{-1} [O^-]^2 \quad [15]$$

donde $P O_2$ es la presión parcial de oxígeno, $[O^-]$ es la densidad de electrones en la superficie y k_1 y k_{-1} son las tasas de reacción del proceso. Podemos considerar que $N_D w = [O^-]$ por conservación de la carga.

En equilibrio se tiene que $\frac{d[O^-]}{dt} = 0$ entonces podemos obtener

$$K_{o_2} P_{O_2} [n]^2 = [O^-]^2 \quad [16]$$

donde $K_{o_2} = \frac{K_1}{K_{-1}}$

Utilizando las ecuaciones [12] podemos obtener:

$$(K_{o_2} P_{O_2})^{1/2} e^{-\frac{m^2}{2}} = w \quad [17]$$

Si definimos:

$$x = \frac{(K_{o_2} P_{O_2})^{1/2}}{L_D} \quad [18]$$

Podemos describir la ecuación [17] como:

$$x = m e^{-\frac{m^2}{2}} \quad [18]$$

La ecuación [18] permite definir implícitamente m como función de x. Es interesante observar que la variación de m con respecto a x es muy suave es decir que conociendo el rango de variación de x podemos estimar el valor de m.

Para poner esto último de manifiesto graficamos m en función de log(x) (figura 3.5).

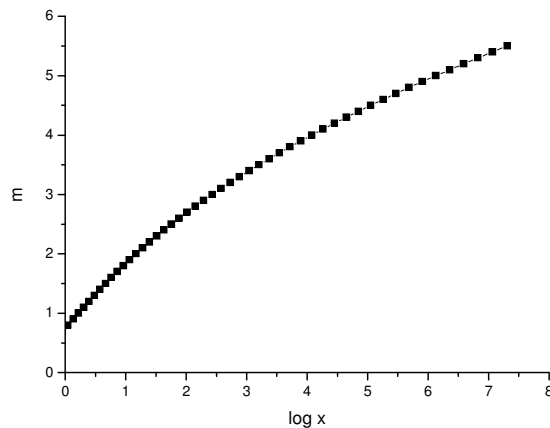


Figura 3.5: m vs Log x

Mediante la ecuación anterior podemos transformar la ecuación [13]:

$$\frac{R}{R_0} = \frac{x}{m} = \frac{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}{w} \quad [19]$$

En una primera aproximación podemos suponer que w no varía sustancialmente con la presión parcial de oxígeno, es decir, que obtenemos una ley de potencias $R \propto P_{O_2}^{1/2}$. Pero en el caso más general si suponemos que hay una ley de potencias

$R = a P_{O_2}^n$ podemos obtener el valor de n simplemente realizando $\frac{d \log R}{d \log P_{O_2}}$ utilizando

las ecuaciones [18] y [19].

$$n = \frac{1}{2} \left(1 - \frac{1}{1+m^2} \right) \quad [20]$$

Si $m \gg 1$, es decir $w \gg L_D$, entonces $n \approx 1/2$ pero si $m \ll 1$, es decir $w \ll L_D$, $n \approx 0$. Se puede decir que la sensibilidad a la presión parcial de oxígeno es mayor cuanto más grande es la zona de vaciamiento (w) con respecto a L_D .

3.2.2 Respuesta a un gas reductor

Vamos a considerar gases simples reductores como H_2 o CO en los cuales se puede producir la siguiente reacción en la superficie de la película sensora:



donde K_2 denota la tasa de reacción del gas reductor. La variación de la concentración superficial de O^- está dada por:

$$\frac{d[O^-]}{dt} = k_1 P_{O_2} [n]^2 - k_{-1} [O^-]^2 - k_2 P_A [O^-] \quad [23]$$

En equilibrio,

$$k_1 P_{O_2} [n]^2 - k_{-1} [O^-]^2 - k_2 P_A [O^-] = 0 \quad [24]$$

Utilizando la ecuación [24] y las igualdades $[O^-] = N_d w$, $m = \frac{w}{L_D}$, $y = P_A \frac{k_2 L_D}{k_{-1}}$

obtenemos:

$$x = m e^{\frac{m^2}{2}} \left(1 + \frac{y}{m}\right)^{1/2} \quad [25]$$

La ecuación [25] permite definir implícitamente m como función de y . De nuevo es interesante de observar que la variación de m con respecto a y es muy suave es decir que conociendo el rango de variación de y podemos estimar el valor de m . Para poner esto último de manifiesto graficaremos m en función de $\log(y)$.

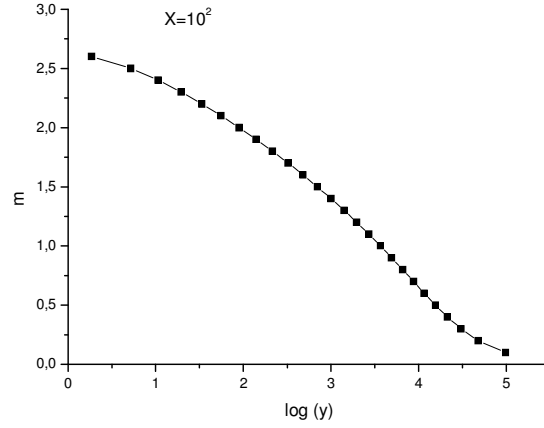


Figura 3.6: $\log(y)$ vs m

Ahora si utilizamos la ecuación 13 obtenemos.

$$\frac{R}{R_0} = \frac{x}{m \left(1 + \frac{y}{m}\right)^{1/2}} \quad [26]$$

En este caso x está fijo ya que la presión parcial de oxígeno no varía, por lo tanto mediante la ecuación [25], queda definida implícitamente $m(y)$.

Si queremos obtener una ley de potencias $R = a P_A^n$ podemos obtener el valor de n simplemente realizando $\frac{d \log R}{d \log P_A}$ utilizando la ecuación [25] y [26] obtenemos:

$$n = \frac{m^2}{(-2m^2 + 1 - \frac{1}{1 + \frac{y}{m}})(1 + \frac{y}{m})} \quad [27]$$

Podemos analizar casos límite:

$$n = -\frac{y}{2m} \quad \text{si} \quad \frac{y}{m} < 1 \quad [28]$$

$$n = -\frac{1}{2 - \frac{1}{m^2}} \quad \text{si} \quad \frac{y}{m} > 1 \quad [29]$$

3.2.3 Respuesta a un gas oxidante

Es conocido que gases oxidantes por ejemplo del tipo NO_2 , se absorben en la superficie como NO_2^- es decir hay dos mecanismos que contribuyen a la formación de la zona de vaciamiento como se describen con la siguiente reacción:



donde A denota el gas oxidante, la variación de este y $[\text{O}^-]$ está dada por

$$\frac{d[\text{O}^-]}{dt} = k_1 P_{\text{O}_2} [n]^2 - k_{-1} [\text{O}^-]^2 \quad [32]$$

$$\frac{d[\text{A}^-]}{dt} = k_6 P_A [n] - k_{-6} [\text{A}^-] \quad [33]$$

donde P_{O_2} y P_A son las presiones parciales del oxígeno y el gas oxidante A.

En equilibrio $\frac{d[\text{O}^-]}{dt} = 0$, $\frac{d[\text{A}^-]}{dt} = 0$, entonces podemos obtener

$$k_1 P_{\text{O}_2} [n]^2 = k_{-1} [\text{O}^-]^2 \quad [34]$$

$$k_6 P_A [n] = k_{-6} [\text{A}^-] \quad [35]$$

$$[\text{A}^-] + [\text{O}^-] = -\frac{Q_{sc}}{q} = N_d w \quad [36]$$

Si reemplazamos las ecuaciones [34] y [35] en [12] obtenemos

$$x + z = m e^{\frac{m^2}{2}} \quad [37]$$

La ecuación [37] permite definir implícitamente m como función de z . Se puede observar es que la variación de m con respecto a z es muy suave es decir que conociendo el rango de variación de z podemos estimar el valor de m , donde

$$x = \frac{(K_{O_2} P_{O_2})^{1/2}}{L_D}, \quad z = \frac{K_A P_A}{L_D}.$$

Utilizando la ecuación [13] obtenemos

$$\frac{R}{R_0} = \frac{x+z}{m} \quad [38]$$

Si queremos obtener una ley de potencias $R = a P_A^n$ podemos obtener el valor de n simplemente realizando $\frac{d \log R}{d \log P_A}$ utilizando las ecuaciones [37] y [38] obtenemos

$$n = \frac{z}{x+z} \frac{1}{1 + \frac{1}{m^2}} \quad [39]$$

Para valores grandes de z ($z \gg x$) $n \cong 1$, para valores chicos de z ($z < x$) n varía con z es decir, que no tenemos estrictamente una ley de potencias. Esto de alguna manera fija un límite de detección que depende de la relación entre x y z .

3.3. Influencia de parámetros sobre la sensibilidad de la película sensora

3.3.1. Influencia del espesor

Como se explicó en el capítulo anterior existen básicamente dos grandes grupos de tecnologías de fabricación de películas sensoras de SnO_2 : delgadas y gruesas. Por lo tanto cuando analizamos la influencia del espesor en la respuesta del sensor, es necesario recordar que en películas gruesas el tamaño de grano no depende del espesor. En cambio en películas delgadas la situación es completamente diferente: el tamaño del grano está directamente relacionado con el espesor de la película. Por este motivo, en general, es más adecuado analizar el tamaño de grano en películas delgadas y no el espesor.

Es conocido que el espesor de la película en películas gruesas tiene influencia sobre la sensibilidad. El fenómeno no está completamente comprendido ya que algunos

autores observan que la sensibilidad aumenta con el aumento del espesor, mientras que otros observan lo contrario [Bru94]. Posiblemente exista un espesor óptimo para la detección de cada gas [Mon04] ya que la profundidad de penetración de cada gas en el interior de la película depende del coeficiente de difusión.

La disminución del espesor de la película tiene limitaciones ya que a muy bajos espesores no existe conducción entre los electrodos. Para películas gruesas el mínimo espesor es del orden de 50-150 nm y en películas delgadas es de 10-15 nm [Kor99]

3.3.2. Influencia del tamaño de grano

Podemos explicar el comportamiento de la película sensora de acuerdo con tres modelos [Xu91]:

- Aproximación plana o barrera doble de Schottky: Este modelo fue el que se desarrolló al inicio de este capítulo y como es un modelo unidimensional obviamente no considera el tamaño del grano. Este modelo es adecuado cuando el tamaño de grano es grande con respecto a la zona de vaciamiento.
- Modelo de cuellos: Para que se produzca la conducción es necesario que los granos estén en contacto entre sí, esta zona se denomina cuello. Cuando el tamaño de grano es del orden de la zona de vaciamiento, el efecto de la forma y tamaño de los cuellos tienen importancia en la conductividad. En este caso el tamaño de grano tendrá influencia sobre la sensibilidad de la película sensora. Es importante destacar que la forma y tamaño de los cuellos depende de los procesos tecnológicos empleados para obtener la película sensora.
- Partículas ultrafinas: En este modelo el tamaño de grano es lo suficientemente pequeño para que la zona de vaciamiento ocupe todo el grano y por lo tanto las condiciones de contorno que se propusieron en la ecuación de Poisson dejan de ser válidos porque no hay región neutral en los granos. En este caso no se producirá un doblado de las bandas, simplemente tendremos bandas planas y podremos calcular la conductividad directamente como [Sch91]:

$$\sigma = \sigma_0 e^{\frac{E_c - E_F}{KT}} \quad [40]$$

donde σ es la conductividad eléctrica y σ_0 es una constante

Existe numerosa bibliografía donde relacionan el tamaño del grano con la sensibilidad de la película. Podemos citar por ejemplo el trabajo de Lu [Lu00] en que la sensibilidad aumenta considerablemente cuando el tamaño de grano es menor a 10nm para detectar 500ppm de CO en aire y con tamaño de grano entre 120nm y 20 nm la sensibilidad es prácticamente constante.

3.3.3. Influencia de la porosidad y superficie específica

La porosidad (P) puede ser definida como el cociente entre el volumen de los espacios vacíos (Ve) y el volumen total (V):

$$P = \frac{V_e}{V} \quad [41]$$

En la actualidad no existen dudas acerca de que el método más simple para mejorar la sensibilidad a un gas es aumentar la porosidad de la película [Hyo03] ya que al aumentarla se aumenta la interacción del gas con la película. En la figura 3.6 se muestran dos películas, una con gran porosidad en la que la interacción con el gas toma lugar en todo el volumen, mientras que en la otra película la interacción con el gas toma lugar sólo en una parte. Los circuitos eléctricos equivalentes pueden representarse por dos resistencias en paralelo, una para la zona de mayor porosidad y otra para la de menor porosidad. Es importante destacar que la incidencia de la porosidad aumentará al aumentar el espesor de la película, ya que en películas gruesas puede suceder que debido a la baja porosidad los gases no interactúen en toda el volumen sino que lo hace hasta un determinado espesor.

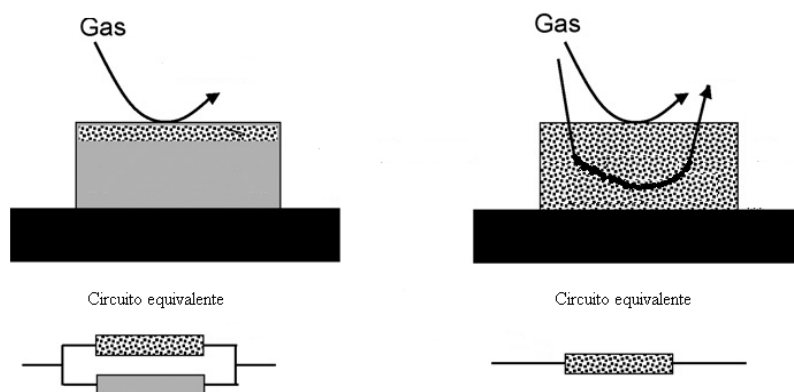


Figura 3.7: Representación esquemática del efecto de la porosidad y circuito equivalente para dos películas con distinta porosidad

La superficie específica es un parámetro que se define como el cociente entre el área superficial y la masa de la película. La superficie específica combina parámetros tales como la porosidad y tamaño de grano por lo tanto puede ser conveniente para correlacionar la superficie específica de una película sensora con la sensibilidad a un gas [Dom02].

Si por ejemplo la morfología de la película sensora se trata de esferas se puede relacionar el Superficie específica (Se) con el tamaño medio de grano (d) del siguiente modo:

$$Se = \frac{6}{d \rho} \quad [42]$$

donde ρ es la densidad.

En caso de que la morfología de la película sensora se trate de cilindros con un largo mucho mayor que el diámetro (d) se puede obtener la siguiente expresión:

$$Se = \frac{2}{d \rho} \quad [43]$$

Finalmente, en el caso de cilindros huecos (tubos) con un largo mucho mayor que el diámetro y espesor (e) se puede obtener la siguiente expresión:

$$Se = \frac{4}{e \rho} \quad [44]$$

De acuerdo a las ecuaciones anteriores la superficie específica depende del parámetro de menor dimensión y es inversamente proporcional a éste, es decir resulta independiente si se trata de esferas, hilos o tubos.

Es importante notar que como regla al incrementar el área específica de la película sensible se disminuye la temperatura donde se produce la mayor sensibilidad a un determinado gas. Este efecto puede ser causado porque se produce una difusión del gas en el interior de la película sensible [Kor07].

Para explicar la variación de la conducción eléctrica de las películas sensoras utilizaremos el concepto de “borde activo”. Para ello daremos un ejemplo, que consiste en comparar la respuesta eléctrica de granos que están conectados con cuellos pequeños y grandes ante una variación en la concentración de un gas (ver figura 3.8).

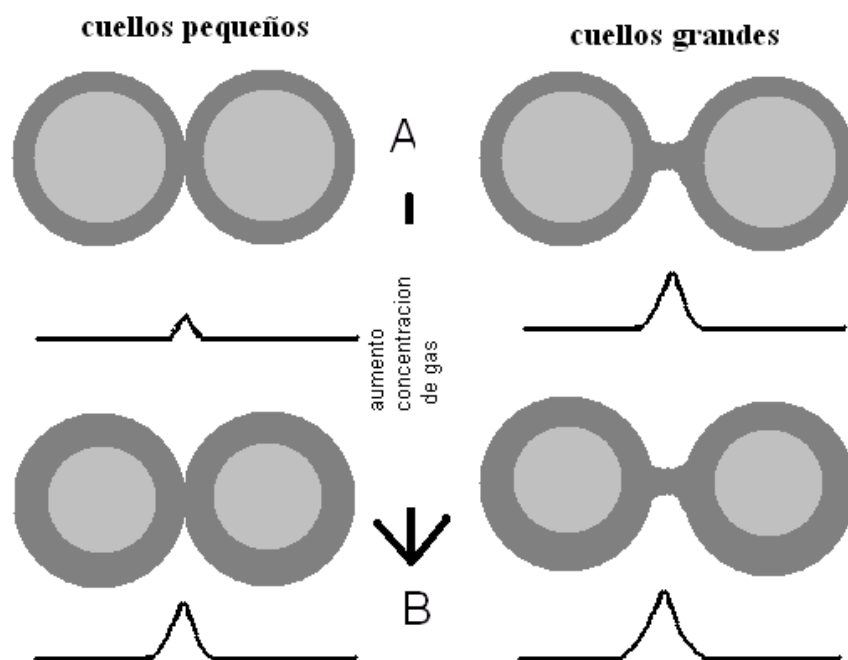


Figura 3.8: Izquierda: Zona de vaciamiento entre grano y banda de conducción para dos concentraciones de gas cuando existen “cuellos pequeños” Derecha: Zona de vaciamiento entre grano y banda de conducción para dos concentraciones de gas cuando existen “cuellos grandes”

En el caso de cuellos grandes la película sensora no modificará sus propiedades eléctricas ante el aumento de la concentración de un gas ya que por más que la zona de vaciamiento aumente la barrera de potencial entre granos se mantendrá prácticamente constante. En definitiva para aumentar la sensibilidad de la película sensora es necesario aumentar el número de bordes “activos” que controlen la conductividad. Obviamente, en películas gruesas, a una mayor porosidad mayor número de bordes activos y por lo tanto mayor la sensibilidad

3.3.4. Influencia en la introducción de dopantes

El agregado de dopantes modifican las propiedades superficiales del SnO_2 y TiO_2 de manera tal que puede aumentar la sensibilidad, la selectividad y disminuir la temperatura donde se presenta la máxima sensibilidad.

En la literatura existe una gran cantidad de estudios sobre la utilización de distintos dopantes para aumentar la sensibilidad y selectividad a gases específicos como se puede ver en la tabla I.

Dopante	Selectividad a gases
Pt	CO [Sch96]
Pd	H ₂ , CH ₄ [Huc89]
CuO	H ₂ S [Hwa09]
Ni	LPG liquid petroleum gas [Jai06]
Au	CO [Nel96]

Tabla I: Resumen de dopantes utilizados en películas de SnO₂ para aumentar la sensibilidad a determinados gases

En general cuando se agregan dopantes se espera que éstos formen clústers en la superficie del SnO₂.

Se han propuesto dos mecanismos para explicar el comportamiento del agregado de dopante al SnO₂ [Yam83]:

- Sensibilización química: Las moléculas de gas tienen una gran interacción con el dopante y en general estas moléculas se disocian para posteriormente difundirse en el SnO₂.
- Sensibilización Electrónica: Los dopantes cambian su estado de oxidación frente al gas, induciendo una modificación en el estado electrónico del semiconductor ya que la Energía de Fermi del semiconductor y el dopante se tienen que igualar. Por ejemplo, el uso de CuO como dopante permite aumentar la selectividad al H₂S, debido a que en presencia del gas H₂S el CuO se transforma en Cu₂S modificando la conductividad del semiconductor [Hwa09].

3.4. Referencias

- Arai T., The study of the optical properties of conducting tin oxide films and their interpretation in terms of a tentative band scheme J. Phys. Soc. Japan 15 (1960) 916-927.
- Bruno L., Pijolat C., Lalauze R., Sens. Actuators B Chem. 18–19 (1994) 195–199.
- Chang, S.C., “Oxygen Chemisorption on Tin Oxide: Correlation Between Electrical Conductivity and EPR Measurements,” J. Vac. Sci. Technol., 17,(1980),366–369
- Diebold U., The surfacescience of titanium dioxide, Surface Science Reports, 48 (2003) 53.
- Dominguez J.E., Pan X.Q., Fu L.,Van Rompay P.A.,Zhang Z., Nees J.A., Pronko P.P., Epitaxial SnO₂ thin films grown on ($\bar{1}012$) sapphire by femtosecond pulsed laser deposition, J. Appl. Phys. 91 (2002) 1060
- Huck R., Boettger U., Kohl D., Heiland G. Spillover effects in the detection of H₂ and CH₄ by sputtered SnO₂ films with Pd and PdO deposits(1989) *Sensors and actuators*, 17 (3 -4 PT2), pp. 355-359.
- Hwang I.-S., Choi J.-K., Kim S.-J., Dong K.-Y., Kwon J.-H., Ju B.-K., Lee J.-H. Enhanced H₂S sensing characteristics of SnO₂ nanowires functionalized with CuO (2009) *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 142 (1), pp. 105-110.
- Hyodo T., Abe S., Shimuzu Y., Egashira M., Sens. Actuators B Chem. 93 (2003) 590–600.
- Jain K., Pant R.P., Lakshmikumar S.T. Effect of Ni doping on thick film SnO₂ gas sensor (2006) *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 113 (2), pp. 823-829.
- Korotcenkov G., Brinzari V., Stetter J.R., Blinov I., Blaja V., Sens Actuators B 128 (2007) 51–63.
- Korotchenkov G., Brynzari V., Dmitriev S., Sens. Actuators B Chem 54 (1999) 202–209.
- Lamagna A. et al. The use of an electronic nose to characterize emissions from a highly polluted river. *Sensors & Actuators: B* 131/1 (2008) 121-124
- Lamagna A., Reich S., Rodríguez D., Boselli A. “Hake Freshness Assessment with an Electronic Nose”. *Sensor Lett.* 4 (2006) 253–256.

- Lu, F.; Liu, Y.; Dong, M.; Wang, X.P. Nanosized Tin Oxide as the Novel Material with Simultaneous Detection towards CO, H₂ and CH₄. *Sens. Actuat. B* 2000, 66, 225-227.
- Montmeant P., Lalauze R., Viricelle J.R., Tournier G., Pijolat C., *Sens. Actuators B Chem.* 103 (2004) 84–90.
- Nelli P., Faglia G., Sberveglieri G., Cereda E., Gabetta G., Dieguez A., Romano-Park S.-S., Mackenzie J.D., *Thin Solid Films* 274 (1996) 154–159.
- Sahm T., Gurlo A., Barsan N., Weimar U. “Basics of oxygen and SnO₂ interaction; work function change and conductivity measurements” *Sensors and Actuators B* 118 (2006) 78–83
- Schierbaum K.D., Weimar U., Göpel W., Kowalkowski R., *Sens. Act. B* 1991, 3, 205.
- Schweizer-Berberich M., Zheng J.G., Weimar U., Gopel W., Barsan N., Pentia E., Tomescu A. The effect of Pt and Pd surface doping on the response of nanocrystalline tin dioxide gas sensors to CO(1996) *Sensors and Actuators, B: Chemical*, 31 (1-2), pp. 71-75.
- Simon I., Barsan N., Bauer M. and Weimar U., “Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance”. *Sens. and Actuators B* 73 (2001) 1-26.
- Sze S. M. *Physics of semiconductor device*. Wiley-Inter-Science, New York, 1969.
- Xu, C.; Tawaki, J.; Miura, N.; Yamazoe, N. *Sensors and Actuators B*, v. 3, p. 147-155, 1991
- Yamazoe N., Fuchigam J., Kishikaw M. , Seiyama T., Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂, *Surf. Sci.* 86 (1979) 335–344.
- Yamazoe N., Kurokawa Y., Seiyama T. Effects of additives on semiconductor gas sensors (1983) *Sensors and Actuators*, 4 (C), pp. 283-289.

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS DE FABRICACIÓN DE PELÍCULAS SENSORAS

4.1 Introducción a técnicas de fabricación de películas sensoras de SnO_2

Existen una gran cantidad de técnicas utilizadas para obtener películas sensoras de SnO_2 . A continuación realizaremos una breve descripción de las principales empleadas:

Sputtering: Se utiliza un blanco de SnO_2 de alta pureza y una fuente de RF. Se tiene muy buen control sobre el espesor de la película delgada pero no sobre las vacancias de oxígeno [Mic95].

Sputtering reactivo: Se utiliza un blanco de Sn de alta pureza y como gas reactivo oxígeno. Son obtenidas utilizando una fuente DC [Lej80] o RF [Cza89]. Es un procedimiento que permite tener un buen control sobre la velocidad de deposición pero las películas delgadas obtenidas están muy alejadas de la estequiometría. Esta falta de estequiometría puede generar un *drift*¹ en el funcionamiento del sensor.

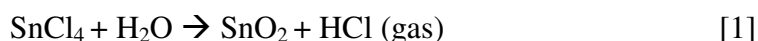
Sol-Gel: Es un método químico que, como su nombre indica, está formado por dos etapas: Sol (dispersión coloidal) y la formación de un Gel (es una forma de materia entre líquido y sólido) basándose en la hidrólisis y policondensación de compuestos metal-orgánicos. Es un método que involucra varios pasos: disolución del precursor, precipitación utilizando hidróxido de amonio, limpieza con agua, envejecimiento, dispersión y densificación. Algunos autores utilizan como precursor SnCl_4 [Sat90] y otros SnCl_2 [Dal03].

El método tiene la ventaja que es muy económico y todo el proceso se realiza a baja temperatura, pero el proceso es muy lento y la cantidad de parámetros a controlar es muy grande debido al gran número de pasos involucrados en ésta técnica.

¹ *drift*: la señal de salida cambia lentamente con el tiempo independientemente de la propiedad medida.

Spray pirolisis: Es una técnica que consiste en la formación de un aerosol y su pulverización sobre una superficie caliente donde se forma el SnO₂. Se utilizan en general como liquido precursor SnCl₄ [Lab93, Bri01].

CVD: Es un método químico que consiste en la deposición química de vapor utilizando como precursor una solución de SnCl₄ y agua, y empleando como carrier de nitrógeno [San89]. La deposición de SnO₂ tiene lugar gracias a la hidrólisis en el vapor de SnCl₄ del siguiente modo:



La temperatura de la cámara de reacción es muy elevada superior a los 600°C, y esto hace incompatible este método con la tecnología MEMS.

PLD (Pulsed laser deposition): La técnica PLD consiste en evaporar material de un blanco utilizando un láser de UV a una determinada frecuencia y energía por pulso. El vapor del material se condensa sobre el sustrato, el cual se encuentra a una temperatura adecuada para asegurar la adherencia. Este proceso puede durar entre minutos y horas dependiendo del espesor deseado de la película.

El proceso de PLD en general se desarrolla en tres etapas. En la primera etapa el láser impacta sobre el blanco generando una pluma direccionada hacia el sustrato del material en estado gaseoso (ver figura 4.1) y parcialmente ionizado (plasma). En la segunda etapa la pluma interacciona con el ambiente de la cámara. En la tercera etapa parte de la pluma se condensa sobre el sustrato. Los parámetros más relevantes para ajustar en este proceso son la fluencia del láser, frecuencia de pulsos, duración del pulso, presión de atmósfera del gas y temperatura del sustrato.

La figura 4.1 muestra un esquema básico de un equipo PLD. Se puede observar el haz láser impactando sobre un blanco, la pluma generada y el sustrato en el interior de una cámara de vacío. Esta técnica se ha utilizado para obtener películas delgadas de SnO₂ utilizando un blanco del mismo material. Pero se tiene el inconveniente que además de obtener SnO₂ policristalino aparece la fase SnO. La presencia de esta fase hace que los sensores fabricados con películas delgadas utilizando PLD tengan un importante *drift* en su funcionamiento [Che05]

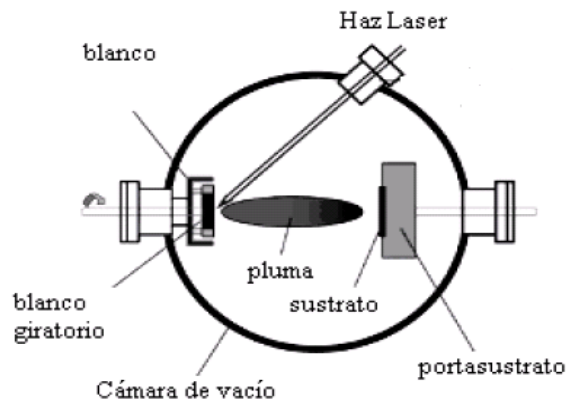


Figura 4.1: Esquema de un equipo de PLD.

Rheotaxial Growth and Thermal Oxidation (RGTO): La idea de esta técnica es incluir un paso de oxidación térmica para lograr una mayor estequiometría de SnO_2 cuando se utiliza el proceso de deposición por evaporación térmica o sputtering. Es un procedimiento simple que está compuesta por dos etapas [Sbe92].

- 1) Crecimiento Reotaxial: Se deposita una película de Sn mediante evaporación térmica o por sputtering. Durante el depósito se mantiene el sustrato a una temperatura entre 300°C y 400°C , que es superior a la temperatura de fusión del Sn. Por la tensión superficial se forman gotas. El tamaño de estas gotas depende de numerosos parámetros: temperatura del sustrato al realizar la evaporación de Sn, velocidad de evaporación, espesor depositado, rugosidad superficial, etc.
- 2) Oxidación Térmica: Se realiza el recocido de la muestra en una atmósfera de oxígeno, aire sintético, o aire atmosférico, a una temperatura lo suficientemente alta para producir la oxidación. La oxidación del Sn se produce a una temperatura superior a los 500°C y de acuerdo a la temperatura del proceso será el tiempo necesario para producir la oxidación completa de la muestra. Para que el proceso sea compatible con técnicas MEMS es necesario que la temperatura no supere los 650°C .

Después de realizar la oxidación térmica pueden ser introducidos metales por evaporación o por sputtering para aumentar la sensibilidad y selectividad de la película sensora [Fag94] o pequeñas cantidades de metales nobles [Sbe93].

El problema de la nucleación de gotas sobre sustratos ha sido estudiado extensamente en forma teórica y experimental, principalmente a través de simulación por medio del método de Monte Carlo [Mea92]. La mayoría de las investigaciones de coalescencia de gotas es obtenida del estudio de imágenes de gotas de agua sobre

superficie calientes [Bey86]. Sin embargo existen trabajos que realizan el estudio del depósito de gotas de Sn sobre SiO₂ [Son96] donde el resultado del estudio morfológico de depósito es similar. Podemos dividir la evolución del sistema en tres etapas:

- 1) Nucleación y crecimiento de gotas individuales inmóviles: La nucleación puede ser heterogénea u homogénea. La condensación de las gotas ocurre donde existen impurezas o imperfecciones. El radio medio durante este paso cumple una ley de potencias

$$R_m \propto t^{1/3} \quad [2]$$

donde R_m: radio medio de las gotas, t: tiempo

- 2) Coalescencia estática de gotas: en este paso el radio medio sigue una ley de potencias diferente al paso anterior. La coalescencia es impulsada por la tensión superficial que tiende a disminuir el área superficial de las gotas.

$$R_m \propto t \quad [3]$$

Por las dos etapas anteriores, la separación entre gotas disminuye hasta que llega un momento que dos gotas esféricas entran en contacto para dar una nueva gota pero con el mismo volumen ya que la masa se tiene que conservar. En general cuando una gota de radio r₁ entra en contacto con otra gota de radio r₂, se forma una nueva gota de radio R centrada en el centro de masa.

$$R = (r_1^2 + r_2^2)^{1/2} \quad [4]$$

- 3) Renucleación de pequeñas gotas. Si las etapas 1 y 2 continúan aparece una segunda generación de gotas.

En la figura 4.2 se puede ver la morfología típica de la película depositada durante la primera etapa que consta de granos y en la figura 4.3 se puede ver la película después de la segunda etapa en la cual los granos aumentaron de tamaño debido a la oxidación.

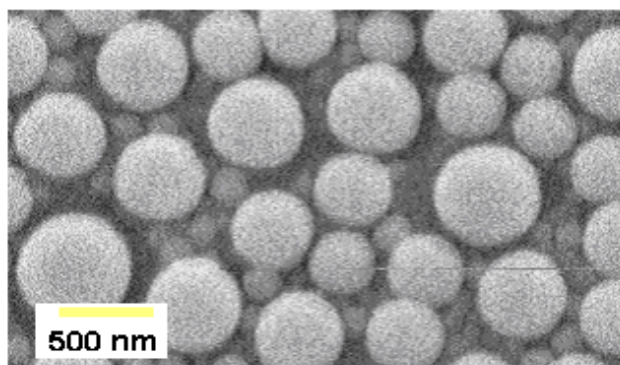


Figura 4.2: Microscopía Electrónica de Barrido de la primera etapa del proceso de RGTO.

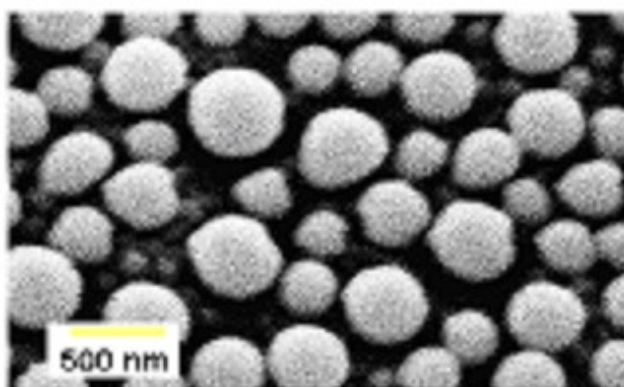


Figura 4.3: Microscopía Electrónica de Barrido de la segunda etapa del proceso de RGTO.

El tamaño de grano depende de numerosos parámetros: temperatura del sustrato al realizar la evaporación de Sn, velocidad de evaporación, espesor depositado, etc. Pero de acuerdo a la ecuación [3] el tamaño medio de las gotas es lineal con el tiempo. Por lo tanto de alguna manera es posible regular el tamaño controlando el tiempo de evaporación. Si el tiempo es muy reducido puede ocurrir que el cubrimiento sea muy bajo y las gotas queden muy separadas y por más que en la etapa de oxidación aumente de tamaño no haya contacto entre granos. Por lo tanto es importante regular el tiempo de evaporación para tener control sobre el tamaño de las gotas y lograr la formación de cuellos que conecten granos entre sí para permitir el pasaje de la corriente.

La oxidación consta de dos etapas: una temperatura cercana a los 250°C y la otra superior a los 500°C. Es importante no poner directamente el dispositivo a temperaturas superiores a la temperatura de fusión del Sn porque se perderían las características morfológicas obtenidas durante la primera etapa. En la primera etapa del proceso se produce una primera oxidación superficial de las gotas que impide la coalescencia,

después en la segunda parte se aumenta la temperatura para aumentar la velocidad de oxidación. El tiempo para que se produzca la oxidación completa depende del tiempo, de la temperatura y del espesor de la película. Los tiempos de oxidación son del orden de algunas horas en películas del orden de los cientos de nanómetros y es necesario que la temperatura sea de al menos 600°C [Hell95]. La oxidación determina un aumento en el volumen del grano del orden del 30-35% pasando del estado metálico a semiconductor.

Pore Wetting²(PW): Es un método de síntesis para la obtención de nanoestructuras por llenado de un molde polimérico con una solución, posterior tratamiento térmico por irradiación con microondas y/o calcinación en un horno por convección. En la figura 4.4 se muestra un esquema de la técnica.

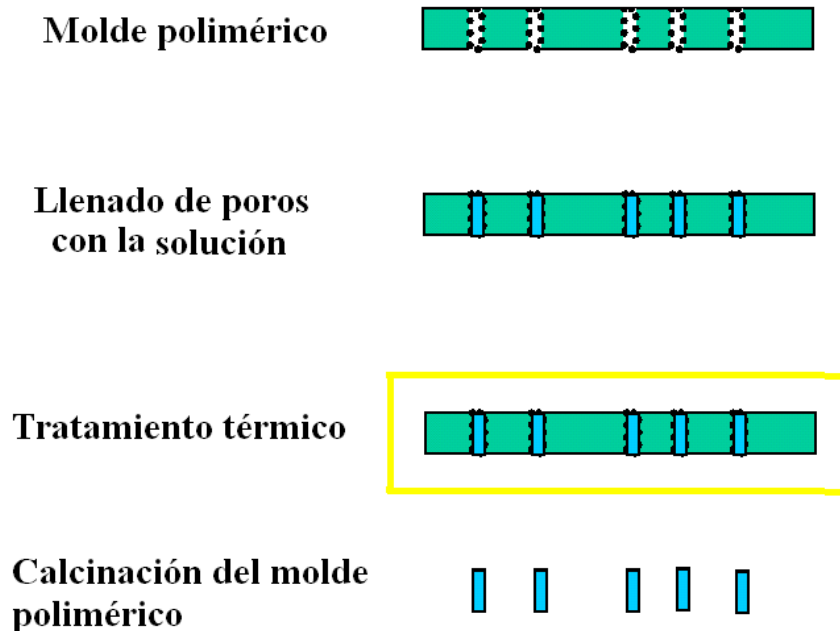


Figura 4.4: Esquema de la síntesis de nanoestructuras por la técnica de Pore Wetting

El tamaño del poro del molde polimérico establece el tipo de estructura que se obtiene. Puede ser un hilo o un nanotubo. La concentración de la solución definirá el grosor de los nanotubos, la temperatura final definirá el tamaño cristalino y del grano cerámico que forma el nanotubo [Ley07]. Esta técnica fue utilizada inicialmente para sintetizar nanoestructuras de óxido mixto de manganeso [Ley04].

² Pore Wetting: Se podría traducir como "llenado de poros por mojado".

Posteriormente se mostró que con esta técnica es posible obtener películas delgadas sobre sustratos cerámicos. En este caso el molde polimérico llenado con la solución es pegado con un solvente adecuado para posteriormente realizar un tratamiento a fin de obtener la película delgada nanoestructurada y quemar el molde polimérico [Ley07]

4.2. Procedimiento experimental de fabricación de películas sensoras de SnO₂

4.2.1. Películas de SnO₂ obtenidas por RGTO

Primera etapa: Se realizó el depósito de estaño mediante evaporación térmica manteniendo el sustrato calefaccionado. Se utiliza en este trabajo los siguientes valores:

- Temperatura del sustrato: 350 °C
- Velocidad de evaporación: 5 nm/seg
- Espesor de Sn evaporado: 100 nm

A continuación mostramos un esquema del montaje de la muestra durante la evaporación térmica figura 4.5.

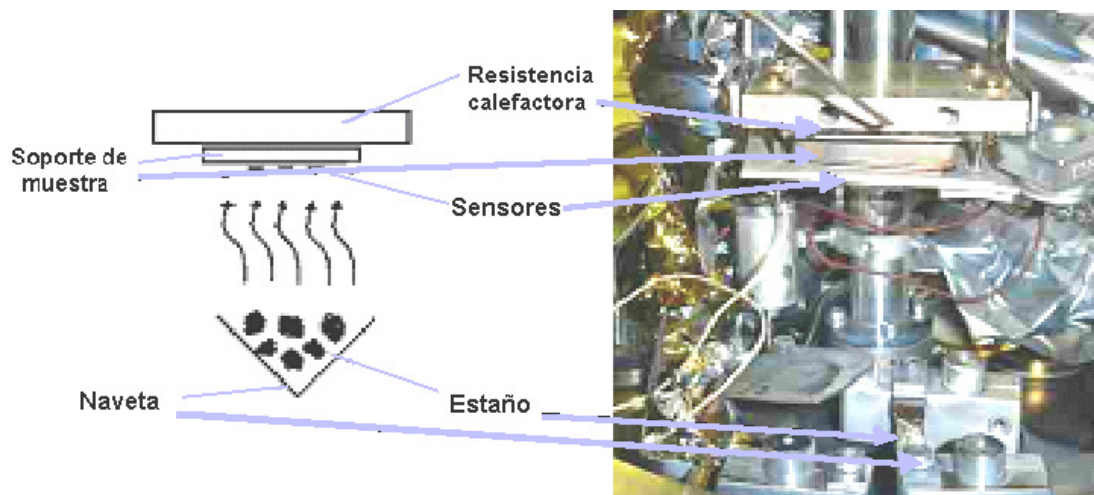


Figura 4.5: Esquema de montaje de la muestra durante la evaporación de Sn.

Segunda etapa: La oxidación de la muestra se realizó en una atmósfera de oxígeno de acuerdo al esquema mostrado en la figura 4.6.

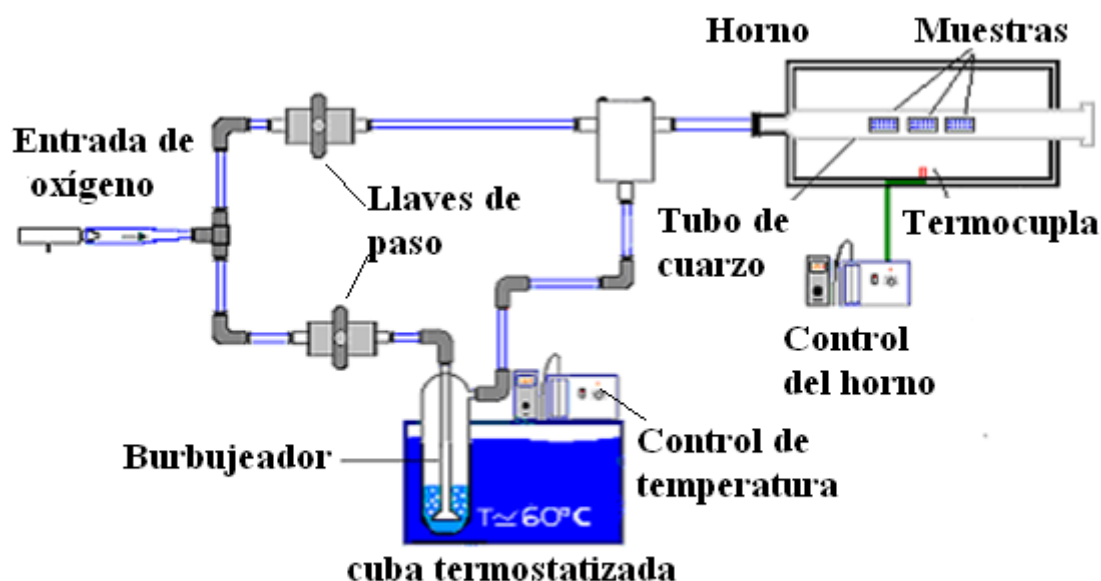


Figura 4.6: Esquema para realizar la oxidación de las muestras de Sn.

Para asegurar que la oxidación sea completa se inyecta oxígeno y se burbujea en una cuba de agua desionizada. La temperatura de la muestra es llevada primero a 250°C y posteriormente a 600°C de acuerdo como se muestra en la figura 4.7.

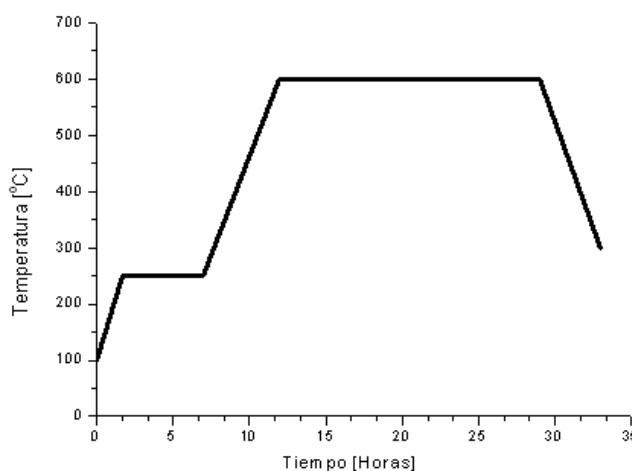


Figura 4.7: Rampas de temperatura para realizar el tratamiento térmico de oxidación de las muestras de Sn.

4.2.2. Películas de SnO₂ obtenidas por Pore Wetting

Se utilizó como molde polimérico un filtro de policarbonato comercial de la empresa Millipore de dos tamaños diferente de poro: 200 nm y 800 nm. Para el llenado del molde se utilizó una solución de SnCl₄. El molde llenado con la solución fue pegado sobre el sustrato de nitruro de silicio.

Posteriormente se realizó un tratamiento térmico a 600°C durante 10 minutos y se obtuvo una estructura formada por nanotubos (figura 4.8).

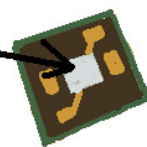
**Filtro de
policarbonato de
Millipore**



**Llenado con una
solución de SnCl_4
utilizando una
jeringa**



**Pegado del filtro
con la solución
sobre el
microcalefactor**



**Tratamiento
térmico a 600 °C
durante 10
minutos**



Figura 4.8: Proceso para obtener las películas delgadas por Pore Wetting

4.3 Introducción a técnicas de fabricación de películas sensoras de nanotubos de TiO_2

Existen varias de técnicas para obtener películas sensoras de nanotubos de TiO_2 . A continuación realizaremos una breve descripción de las principales empleadas:

Hidrotermal: Con el nombre general de síntesis Hidrotermal se agrupan una serie de técnicas en las que un líquido, en un recipiente cerrado, es calentado por encima de su punto de ebullición, lo que genera una presión superior a la atmosférica (normalmente moderada). El líquido es una solución que contiene polvos de TiO_2 disuelto en hidróxido de sodio o ácido nítrico. Se utilizan temperaturas comprendidas entre 100 °C y 260 °C, agitación magnética y tiempos de síntesis que varían entre varias horas y días. Esta síntesis es económica y fácil de implementar para producir nanotubos de TiO_2 de alta calidad [Rui04, Won11].

En general la muestra tal como se sintetiza se mezcla con un solvente para formar una pasta. La pasta es aplicada al sustrato con su forma definitiva mediante la técnica de *screen-printing* y posteriormente se le realiza un tratamiento térmico para evaporar el disolvente de la pasta. En resumen es una síntesis muy adecuada para fabricar sensores con la técnica de película gruesa pero difícil de implementar para sensores de película delgada.

Alumina templating: Es un método de síntesis para la obtención de nanotubos por llenado de un molde de alumina con una solución y posterior tratamiento térmico. Los nanotubos de TiO_2 producidos son uniformes y bien alineados, sin embargo el tamaño mínimo de tamaño de nanotubo está limitado a tamaños grandes (más de 50 nm) [Cos09].

Oxidación anódica: La anodización es un proceso electrolítico que crea una película de óxido sobre una superficie metálica, con la intervención de alimentación de corriente eléctrica. Para lograrlo, la superficie metálica (ánodo) se conecta al terminal positivo de una fuente de alimentación de corriente continua y el terminal negativo es comúnmente una placa o varilla de platino (cátodo) (Figura 4.9).

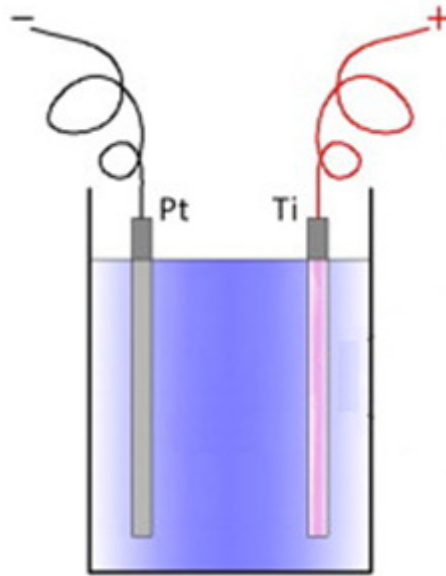
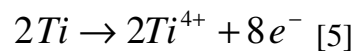
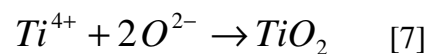
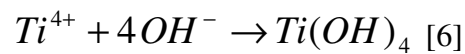


Figura 4.9: Esquema de la síntesis de nanotubos de TiO_2 por la técnica de oxidación anódica

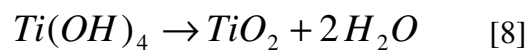
La formación de los nanotubos de TiO_2 comienza con la oxidación de la superficie metálica liberando iones Ti^{4+} y electrones [Gri09]:



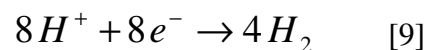
La capa de óxido es formada sobre la superficie metálica por la interacción de los iones de Ti^{4+} liberados con iones de O^{2-} o iones de OH^- de moléculas de agua:



La capa anódica hidratada se transforma en óxido de titanio del siguiente modo:



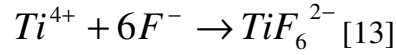
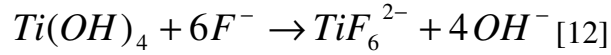
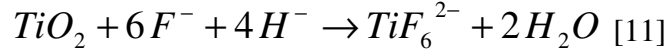
En la superficie del cátodo los electrones reaccionan con los iones de hidrógeno y se producen burbujas de gas hidrógeno.



El proceso completo de oxidación se puede expresar del siguiente modo:



Los iones de flúor del electrolito pueden atacar la capa de óxido hidratada, o bien desplazarse en la capa anódica por el potencial aplicado interactuando con Ti^{4+} de acuerdo a:



Para la formación de los nanotubos es necesario un equilibrio entre la formación del óxido de titanio y su disolución. Podemos explicar la formación de los nanotubos del siguiente modo: en la primera etapa del anodizado aparece una capa delgada de óxido sobre la superficie de titanio (figura 4.10.a). Posteriormente se originan poros debido a una disolución localizada de la capa de óxido (figura 4.10.b). Esto genera un aumento del campo eléctrico que a su vez aumenta la movilidad de los iones de F^- que disuelven la capa de óxido produciendo un aumento del tamaño del poro (figura 4.10.c). Los poros crecen hasta que queda una pequeña pared los separa entre sí, posteriormente crecen huecos entre ellos (figura 4.10.d). Finalmente ambos, poros y tubos, crecen en equilibrio (figura 4.10.e), es decir se forman los nanotubos.

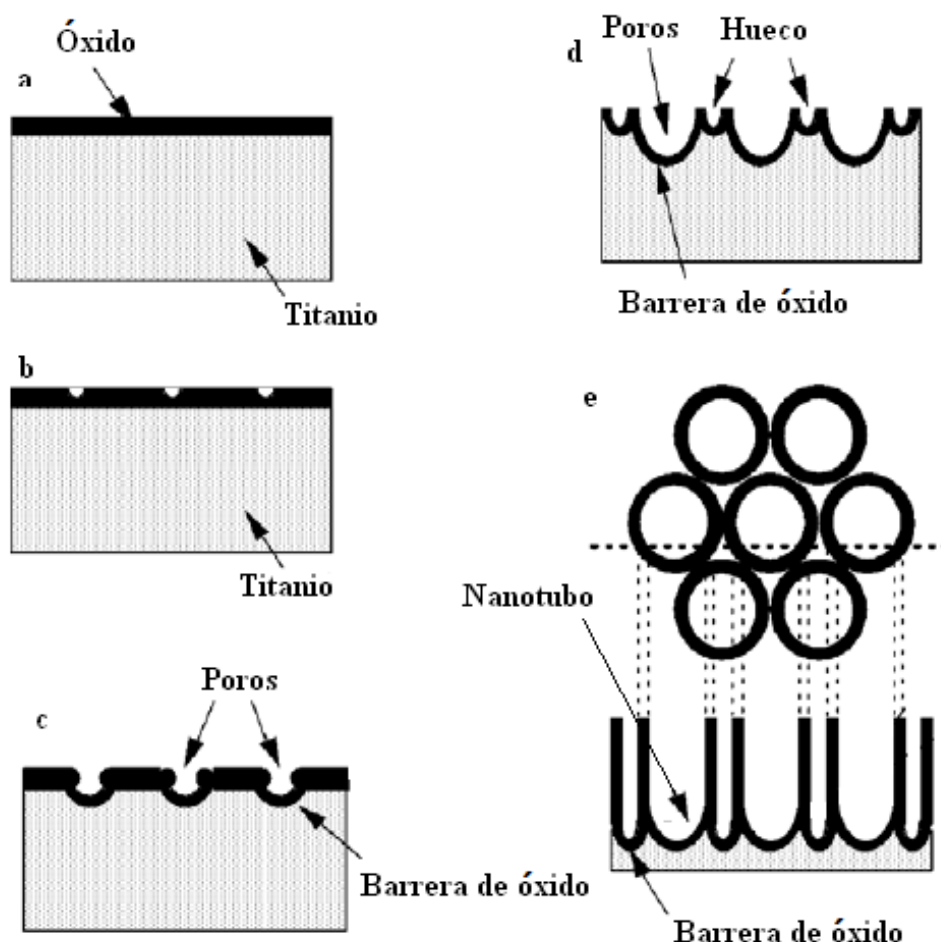


Figura 4.10: Esquema de distintas etapas en la formación de los nanotubos durante el proceso de anodizado. Adaptado de [Gri09]

La longitud de los nanotubos aumenta hasta que la tasa de ataque químico es igual a la velocidad de disolución química de la superficie superior de los nanotubos. Después de este punto la longitud de los nanotubos es independiente de la duración de anodización, dependerá de la concentración del electrolito y la tensión de anodizado. Recientemente, algunos autores informaron sobre la formación de matrices de nanotubos de TiO_2 auto-organizados con una elevada relación longitud/diámetro en electrolitos orgánicos, como el etilenglicol (EG) o glicerol [Gri09].

La clave para la formación auto-organizada de los nanotubos es el balance entre la formación de la película de óxido y su disolución química. Los nanotubos no se pueden formar si la disolución química es muy rápida o muy lenta en comparación con la formación de la película de óxido, por lo tanto la formación de nanotubos dependerá del electrolito utilizado y del potencial aplicado.

La oxidación anódica es una técnica relativamente sencilla que puede ser fácilmente implementada en un proceso tecnológico para fabricar una película de nanotubos uniformes y altamente orientada.

4.4. Procedimiento experimental para la obtención de películas de TiO_2 obtenidas por oxidación anódica.

Se utilizaron láminas de titanio (99,8%) como electrodo/sustrato. Las dimensiones de las muestras son de 15 mm x 10 mm x 0,5 mm de espesor. Antes de los experimentos, las láminas de titanio fueron pulidas con papel de lija malla: 320, 400 y 600. A continuación las láminas fueron atacadas unos segundos en una solución diluida de HF y lavadas en una solución de diluida de HCl, luego enjuagadas con agua desionizada y secadas en un corriente de nitrógeno.

El proceso se llevó a cabo aplicando distintos potenciales en una celda electroquímica de teflón, utilizando un alambre de platino como cátodo y la lámina de titanio como ánodo (figura 4.11).

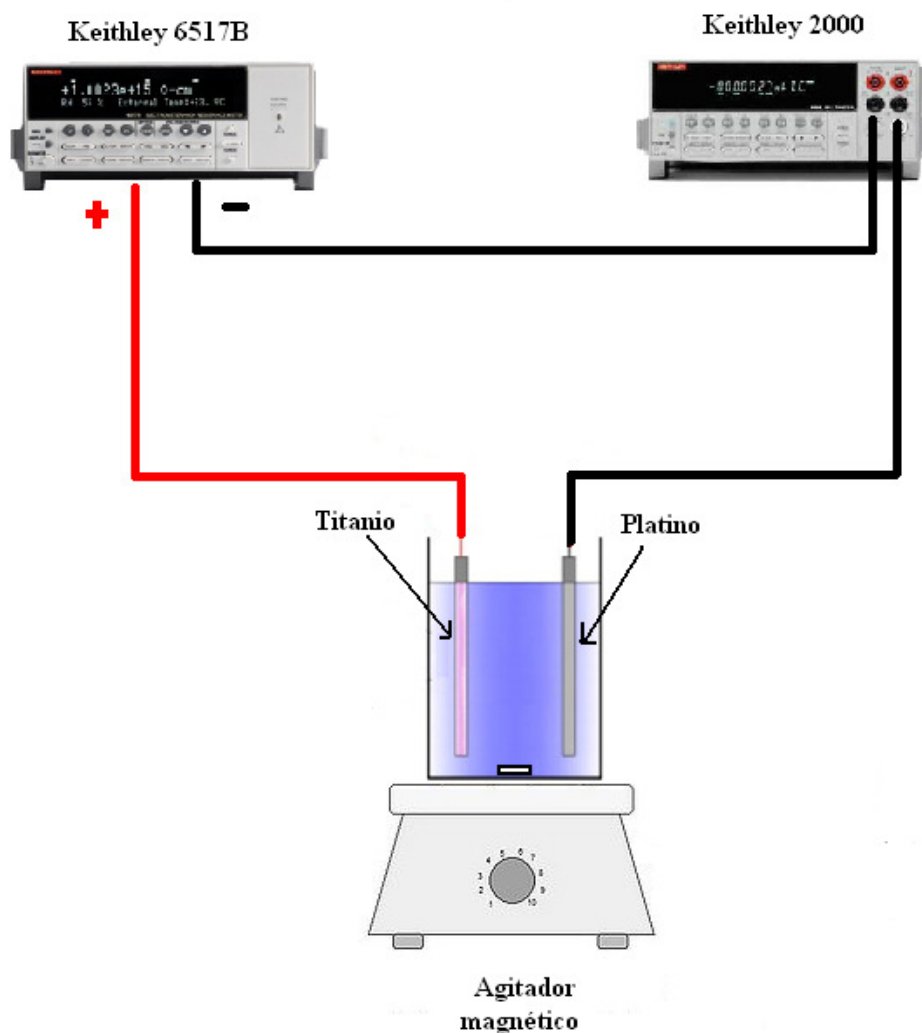


Figura 4.11: Esquema del montaje para realizar el proceso de oxidación anódica.

El anodizado se realizó con agitación para lograr uniformidad sobre toda la superficie. Se aplicó una rampa de tensión de 0 a distintos valores de tensión en 15, 30 y 60 minutos y posteriormente en todos los casos se mantuvo la tensión a valor constante durante 3 horas. En la tabla I se muestran cada uno de los procesos realizados, para cada uno de los procesos se realizaron entre 2 y 3 muestras, en cada caso, para asegurar la repetitividad del proceso.

Se utilizó una fuente de alimentación Keithley 6517B, en forma simultánea se midió la densidad de corriente durante el proceso con un multímetro Keithley 2000. Como electrolito se utilizó glicerina con 0,6% de fluoruro de amonio y la temperatura se mantuvo a 20°C.

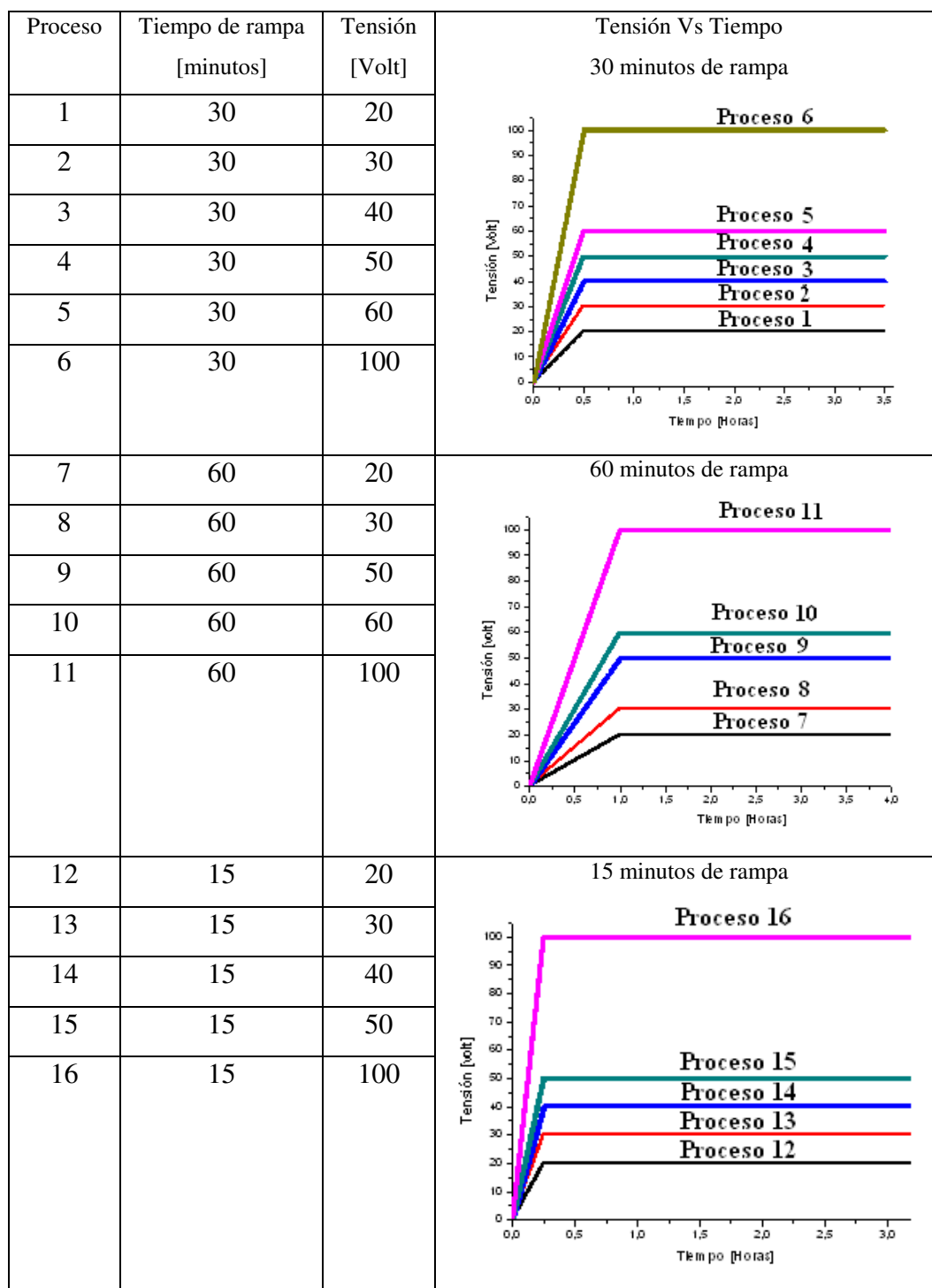


Tabla I: Parámetros utilizados en cada uno de los procesos de anodizado realizado.

Después del tratamiento electroquímico, las muestras se lavaron con agua desionizada y se secaron con corriente de nitrógeno. Posteriormente las películas de nanotubos fueron recocidas en aire durante 2 horas, a 550 °C.

4.5. Referencias

- Beysens D. and Knobler C. M. Growth of Breath Figures Phys. Rev. Lett. 57, 1433–1436 (1986).
- Brinzari V., Korotcenkov G., Golovanov V. Factors influencing the gas sensing characteristics of tin dioxide films deposited by spray pyrolysis: Understanding and possibilities of control (2001) *Thin Solid Films*, 391 (2), pp. 167-175.
- Chen Z.W., Lai J.K.L., Shek C.H. High-resolution transmission electron microscopy investigation of nanostructures in SnO₂ thin films prepared by pulsed laser deposition (2005) *Journal of Solid State Chemistry*, 178 (3), pp. 892-896.
- Costa, L.L., Prado, A.G.S., TiO₂ nanotubes as recyclable catalyst for efficient photocatalytic degradation of indigo carmine dye. (2009). *J. Photochem. Photobiol. A* 201, pp. 45-49.
- Czapla A., Kusior E., Bucko M. Optical properties of non-stoichiometric tin oxide films obtained by reactive sputtering (1989) *Thin Solid Films*, 182 (1-2), pp. 15-22.
- Dal Santos M.A., Antunes A.C., Ribeiro C., Borges C.P.F., Antunes S.R.M., Zara A.J., Pianaro S.A. Electric and morphologic properties of SnO₂ films prepared by modified sol-gel process (2003) *Materials Letters*, 57 (28), pp. 4378-4381.
- Faglia G., Nelli P., Sberveglieri G. Frequency effect on highly sensitive NO₂ sensors based on RGTO SnO₂(Al) thin films (1994) *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 19 (1-3), pp. 497-499.
- Grimes Craig A., Mor Gopal K, TiO₂ Nanotube Arrays: Synthesis, Properties, and Applications. Editorial Springer (2009).
- Hellmich W., Braunmühl Ch.B.-v., Müller G., Sberveglieri G., Berti M., Perego C. The kinetics of formation of gas-sensitive RGTO-SnO₂ films (1995) *Thin Solid Films*, 263 (2), pp. 231-237.
- Labeau M., Gautheron B., Pena J., Vallet-Regi M., Gonzalez-Calbet J.M. Synthesis of pure and Pd-doped SnO₂ particles (1993) *Solid State Ionics*, 63-65 (C), pp. 159-163
- Leja E., Pisarkiewicz T., Kolodziej A. Electrical properties of non-stoichiometric tin oxide films obtained by the d.c. reactive sputtering method (1980) *Thin Solid Films*, 67 (1), pp. 45-48.

- Leyva A. G. “Síntesis y caracterización de nano-estructuras de óxidos de metales de transición”. UNSAM.CNEA. Instituto de Tecnología “Prof. Jorge A. Sábato” 2007.
- Leyva A. G., Stoliar P., Rosenbusch M., Lorenzo V., Levy P., Albonetti C., Cavallini M., Sanchez R.D. Microwave assisted synthesis of manganese mixed oxide nanostructures using plastic templates (2004) *Journal of Solid State Chemistry*, 177 (11), pp. 3949-3953.
- Meakin P. Droplet deposition growth and coalescence (1992) *Rep. Prog. Phys.* 55 157
- Michel H.-J., Leiste H., Halbritter J. Structural and electrical characterization of PVD-deposited SnO₂ films for gas-sensor application(1995) *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 25 (1-3), pp. 568-572.
- Ruiz A. M., Sakai G., Cornet A., Shimanoe K., Morante J. R., Yamazoe N. Microstructure control of thermally stable TiO₂ obtained by hydrothermal process for gas sensors. *Sensors and Actuators B* 103 (2004) 312–317.
- Sanon G., Rup R., Mansingh A. Growth and characterization of tin oxide films prepared by chemical vapour deposition (1989) *Thin Solid Films*, 190 (2), pp. 287-301.
- Satoshi Hiratsuka R., Helena Pulcinelli S., Valentim Santilli C. Formation of SnO₂ gels from dispersed sols in aqueous colloidal solutions (1990) *Journal of Non-Crystalline Solids*, 121 (1-3), pp. 76-83.
- Sberveglieri G. Classical and novel techniques for the preparation of SnO₂ thin-film gas sensors (1992) *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 6 (1-3), pp. 239-247.
- Sberveglieri G., Groppelli S., Nelli P., Perego C., Valdre G., Camanzi A. Detection of sub-ppm H₂S concentrations by means of SnO₂(Pt) thin films, grown by the RGTO technique (1993) *Sensors and Actuators: B. Chemical*, 15 (1-3), pp. 86-89.
- Sondergard E., Kofman R., Cheyssac P., Stella A. Production of nanostructures by self-organization of liquid Volmer-Weber films (1996) *Surface Science*, 364 (3), pp. 467-476.
- Wong C. L., Tan Y. N., Mohamed A. R. A review on the formation of titania nanotube photocatalysts by hydrothermal treatment. *Journal of Environmental Management* 92 (2011) 1669-1680.

CAPÍTULO 5

TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE SENSORES

A lo largo de esta investigación se han utilizado diferentes técnicas experimentales para realizar la caracterización eléctrica de los sensores, desde mediciones estáticas a dinámicas como ser:

- Medición de resistencia eléctrica a dos terminales con distintos gases en forma dinámica
- Medición de resistencia eléctrica a dos terminales de gases volátiles en forma estática.
- Medición de conductividad utilizando el método de Van der Pauw.
- Medición del número y movilidad de portadores utilizando efecto Hall.
- Medición de impedancia compleja.
- Respuesta dinámica del sensor.

La caracterización eléctrica más común de los sensores de gas se obtiene de medir la resistencia eléctrica a dos terminales con diferentes concentraciones de gases y con distintas temperaturas de operación de la película sensora. Utilizando las técnicas de Van der Pauw e impedancia compleja es posible obtener información complementaria valiosa del sensor.

Por último, se desarrolló una técnica para medir la repuesta dinámica del sensor utilizando la variación transitoria ante una activación térmica [Adv03].

5.1. Medición de resistencia eléctrica a dos terminales en forma dinámica

La respuesta eléctrica de los microsensores en un ambiente gaseoso ha sido realizada en un banco de gases de diseño propio.

El banco de gases permite producir diferentes mezclas de concentración de gases y controlar la humedad. Los gases llegan a una cámara donde está alojado el microsensor y es medida la resistencia de la película sensora.

El banco de gases está formado por tres módulos:

- La línea de gases
- La cámara de medición
- El sistema de control, medición y adquisición de datos.

La línea de gases es capaz de proporcionar mezclas de gases a humedad controlada en el rango de concentración deseado. El proceso de mezcla es logrado con gran precisión gracias a la utilización de controladores de flujo másico (conocidos como Mass Flow Controllers ó MFC) que permiten regular con precisión el caudal másico de un gas.

Una vez obtenida la mezcla deseada, esta se lleva a la cámara de medición donde esta alojado el microsensor. Este último tiene contactos que permiten medir la resistencia de la película sensora como así también contactos para inyectar corriente y controlar la temperatura del calefactor.

El ensayo se puede llevar de modo automático, para lo cual se ha implementado un sistema de control y adquisición de datos.

5.1.1. La línea de gases

La línea de gases posee 4 líneas de ingreso de gases conectadas a tubos de gas a alta presión (ver fig. 5.1 y 5.2). En nuestro caso las líneas 1 y 2 se encontraban conectadas ambas a un tubo de aire sintético mientras que la línea 3 y 4 estaban conectadas a gases de interés. Cada línea está monitoreada y controlada por un controlador de flujo másico (MFC). Este dispositivo, mediante una señal de voltaje de control y set point, permite el paso de un determinado caudal del gas correspondiente a la línea que controla. Se trabajó con controladores de flujo másico de 100 cm³/min en las líneas 1, 2 y 3 y con uno de 50 cm³/min en la línea 4.

El banco de gases permite garantizar tanto la pureza de las mezclas gaseosas que se introducen en la cámara como controlar la concentración del contaminante con el que se desea trabajar.

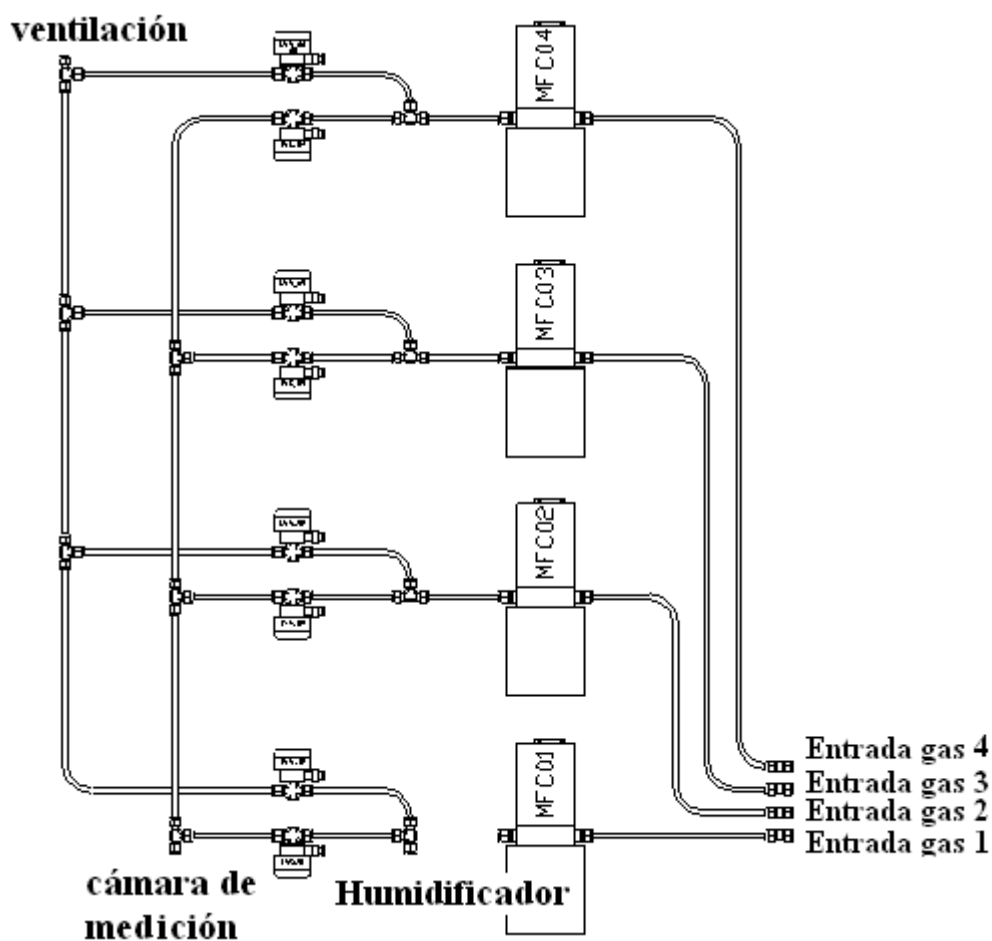


Figura 5.1: Esquema simplificado de la línea de gases

Cada una de las líneas tiene dos salidas posibles: una a la cámara de medición y otra a un conducto de ventilación destinado a la eliminación de gases potencialmente nocivos. Estas salidas se habilitan por medio de válvulas neumáticas que se accionan con aire comprimido cuyo flujo es controlado por una serie de electroválvulas. Siempre antes de habilitar la circulación de flujo a través de la cámara de medición es conveniente estabilizar el flujo utilizando el circuito de ventilación.

Debido a que es de interés medir a distintas humedades relativas y a que el aire sintético del tubo tiene 0% de humedad relativa, se incluyó en este banco de gases un humidificador mediante el cual es posible controlar la humedad de la mezcla gaseosa que ingresa en la cámara sensora.



Figura 5.2: Vista del banco de gases

El proceso de humidificación y control de la humedad es el siguiente (ver fig. 5.3): se hace burbujear el aire sintético que circula por la línea 1 en un recipiente con agua. A la salida de dicho recipiente se tiene aire a temperatura ambiente y con un 100 % de humedad relativa. Luego se hace circular ese aire humedecido a través de un condensador colocado dentro de una cuba termoestabilizada a una temperatura menor a la temperatura ambiente provocando de esta forma un descenso en la temperatura del aire y la consecuente condensación de parte del vapor de agua que éste transporta. A la salida del condensador se tiene aire con una temperatura igual a la de la cuba termoestabilizada y 100 % de humedad relativa. En todo el recorrido que efectúa este flujo de aire desde la salida del condensador hasta el ingreso en la cámara de medición, su temperatura aumenta hasta alcanzar la temperatura ambiente teniendo como consecuencia una disminución de la humedad relativa.

De esta forma, conociendo cómo es la presión de vapor del agua en función de la temperatura es posible determinar cuál debe ser la temperatura de la cuba termoestaticada para obtener la humedad relativa deseada.

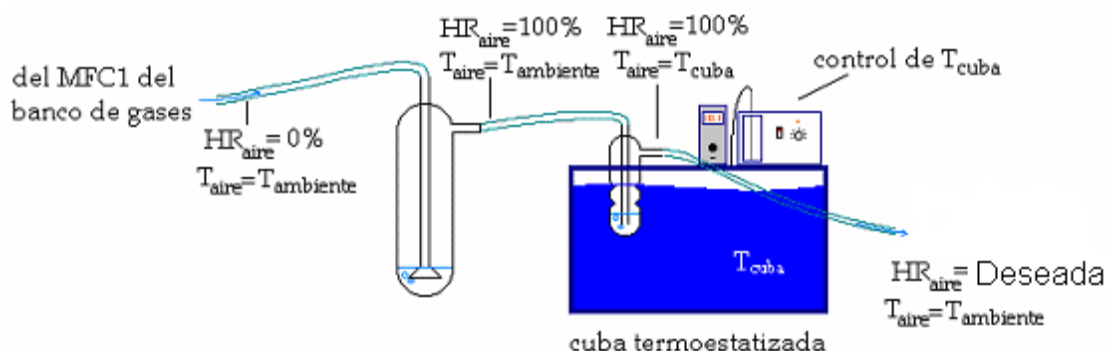


Figura 5.3: Esquema del control de humedad del banco de gases

Cuando se quiere introducir un gas contaminante, para no modificar ni el caudal total ni la humedad relativa (ya que el contaminante viene diluido en aire seco), es necesario efectuar una disminución del caudal de aire seco (línea 2) de igual magnitud que el incremento de gas contaminante (línea 3). Luego, para poder llevar a cabo este procedimiento es necesario determinar, previo a la medición y de acuerdo con las concentraciones con las que se desee trabajar, cuál debe ser el caudal de aire seco a utilizar.

5.1.2. Cámara de Medición

Se utilizaron dos cámaras diferentes. Una de ellas de teflón, diseñada para alojar un único sensor, y la otra de vidrio con tapa de acero inoxidable de mayor tamaño.

La primera de ellas tiene un volumen muy pequeño de aproximadamente 1 cm^3 (figura 5.4) y la segunda de mayor tamaño de aproximadamente 5000 cm^3 (figura 5.5).

La primera de ellas permite analizar la velocidad de respuesta del sensor y en la segunda permite simular el comportamiento de un sensor, por ejemplo, en una habitación.

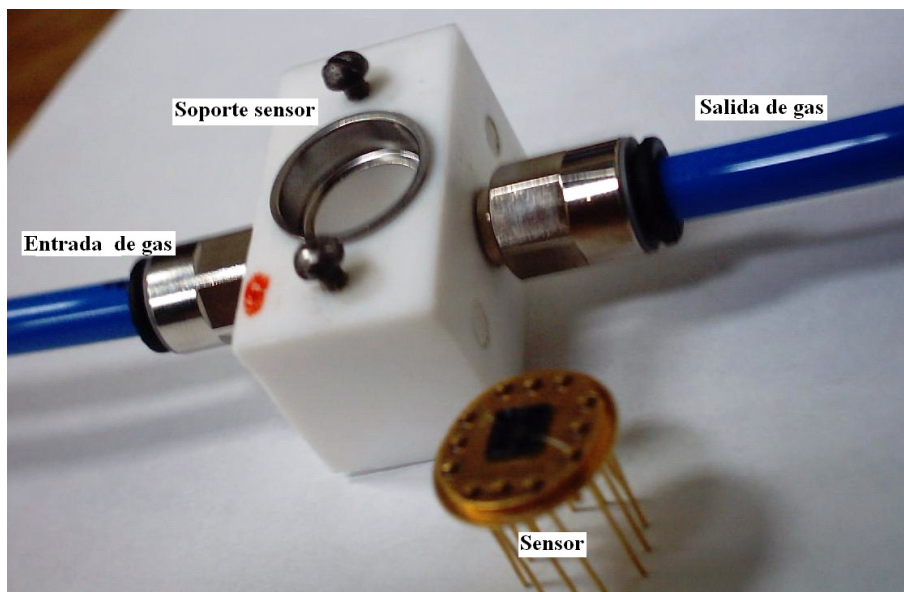
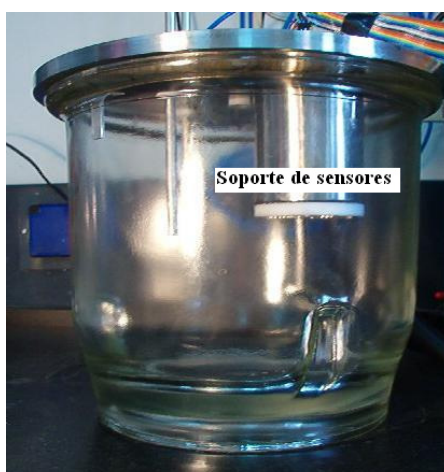
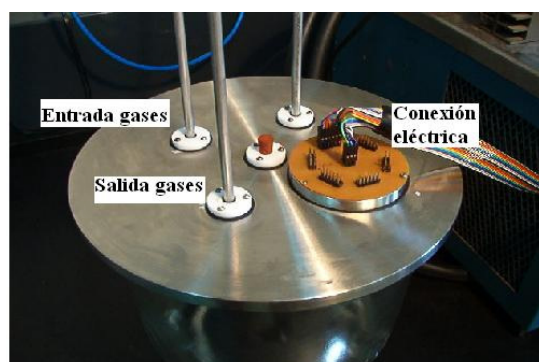


Figura 5.4: Cámara pequeña de medición de sensores.



Vista lateral



Vista superior



Detalle de soporte de sensores

Figura 5.5: Cámara grande de medición de sensores.

5.1.3. El sistema de control, medición y adquisición de datos.

El sistema de control de la línea de gases es realizado por medio de un módulo controlador marca Aalborg modelo SDPROC-4A1-NA-V-A conectado a una PC por medio de una conexión RS232.

La aplicación de tensión sobre el microcalefactor y las mediciones de la resistencia son realizadas por medio de un Keithley 2612A conectado a una PC por medio de una conexión GPIB.

5.2. Medición de resistencia eléctrica a dos terminales en forma estática.

Las mediciones en forma estática se realizaron del siguiente modo: antes de cada ensayo se pasaba aire sintético a humedad controlada, se cerraba la cámara y se colocaba etanol o amoníaco en un pequeño crisol mediante una jeringa. Después de 15 minutos se ingresaba aire sintético nuevamente (figura 5.6).

La humedad relativa (HR) se midió mediante un higrómetro electrónico fijado dentro de la cámara. Las concentraciones de etanol y amoníaco se calcularon mediante la colocación de volúmenes conocidos en el crisol

La resistencia eléctrica de los sensores de TiO_2 se midió mediante un Keithley 2612A conectado a una PC por medio de una conexión GPIB.

Se determinó la resistencia relativa S , que se define como $S = R/R_0$, donde R es la resistencia del sensor en el gas y R_0 es la resistencia del sensor en el aire ambiente.

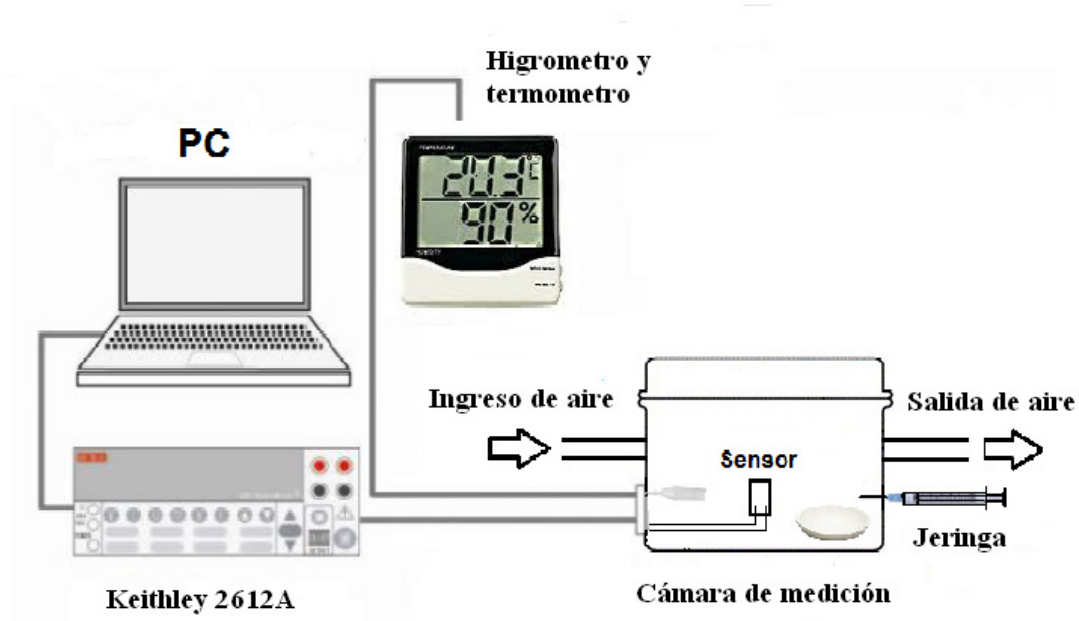


Figura 5.6: Diagrama esquemático para medir los sensores con gases volátiles en forma estática

5.3. Medición de la conductividad utilizando la técnica de Van der Pauw

La técnica consiste básicamente en inyectar corriente por dos contactos y medir la tensión entre los otros dos (ver figura 5.7) [Van58, Nis09].

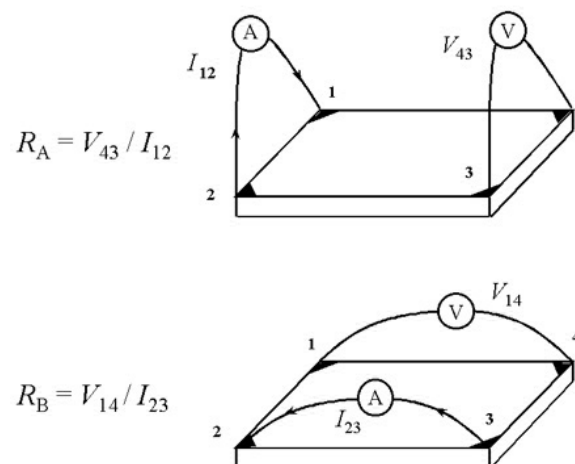


Figura 5.7: Esquema de medición con la técnica de Van der Pauw.

Para obtener el valor de resistencia superficial (R_s) se utiliza la siguiente ecuación:

$$e \frac{-\pi R_A}{R_s} + e \frac{-\pi R_B}{R_s} = 1 \quad [1]$$

La resistividad eléctrica en volumen se calcula del siguiente modo:

$$\rho = R_s d \quad [2]$$

donde d es el espesor de la muestra. En el apéndice se dan más detalles de la técnica.

5.4. Medición del número y movilidad de portadores utilizando efecto Hall

Si sobre un material conductor o semiconductor que circula corriente se sitúa en un campo magnético transversal, aparece un campo eléctrico transversal a este último y una diferencia de potencial (V_H) (figura 5.8). A este fenómeno se lo conoce como efecto Hall.

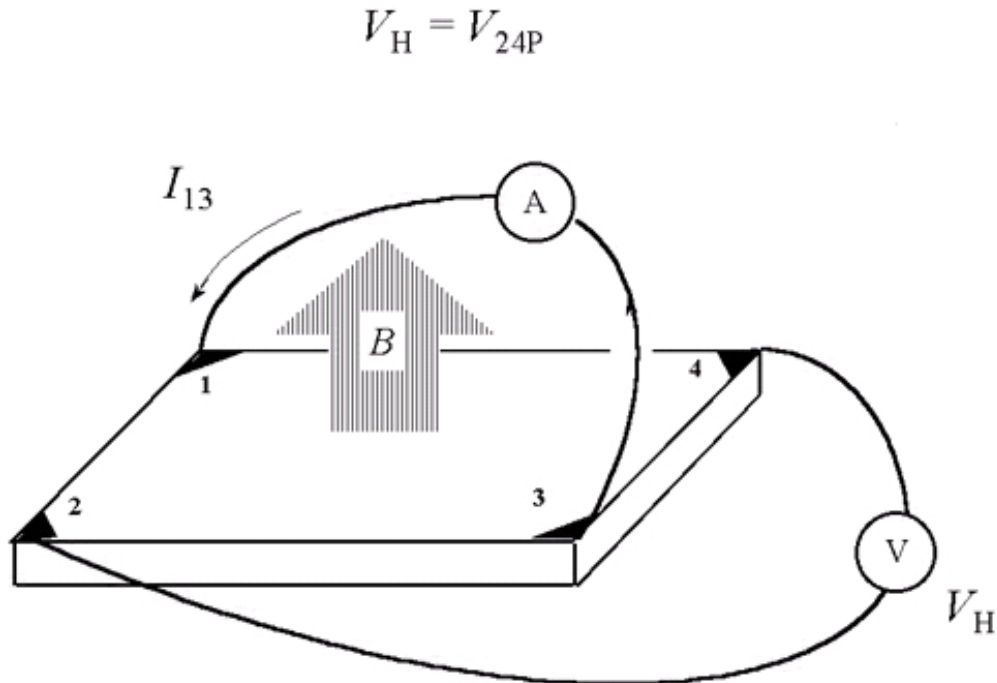


Figura 5.8: Esquema del efecto Hall

El coeficiente Hall se define como:

$$R_H = \frac{V_H e}{I |B|} \quad [3]$$

donde I es la corriente que circula por la muestra, B es el campo magnético aplicado.

El coeficiente Hall puede ser positivo o negativo. El signo dependerá de los portadores de carga sean negativos (electrones) o positivos (huecos).

Es posible determinar el número de portadores del siguiente modo:

$$n = \frac{1}{q R_H} \quad [4]$$

y la movilidad:

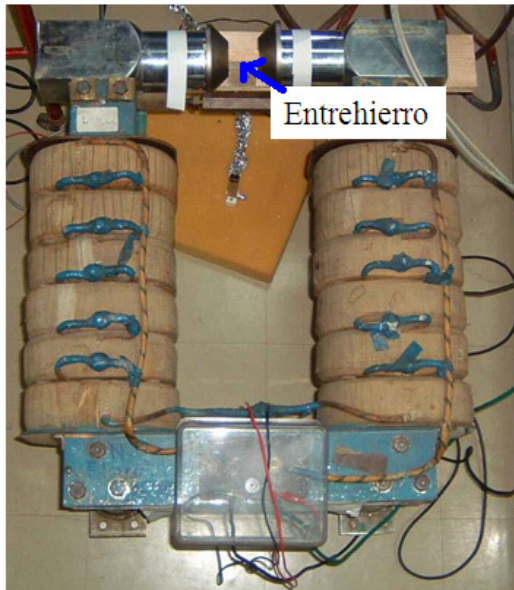
$$\mu = \frac{|V_H|}{R_s I B} \quad [5]$$

donde R_s es la resistencia superficial. En el apéndice se dan más detalles de la técnica.

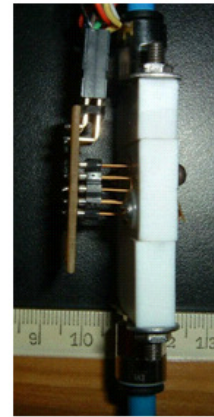
Por lo tanto mediante mediciones Hall es posible determinar el tipo, concentración y movilidad de portadores del material.

Se realizó el montaje experimental para realizar las mediciones constituido por:

- Electroimán que permitió obtener campos superiores a 0.5 Tesla (figura 5.9).
- Cámara de alojamiento de sensores especialmente diseñada (figura 5.9)
- Fuente de corriente regulada para el electroimán (XANTREX 40-70 Power Supply 0-40 V 0-70).
- Fuente de tensión para alimentar el calefactor del sensor.
- Fuente de corriente para aplicar la corriente Hall.
- Medidor de tensión para medir la tensión Hall.



Electroimán



Detalle cámara de sensor

Figura 5.9: Detalle del electroimán y de la cámara de sensor en el montaje experimental para medir movilidad y número de portadores utilizando efecto Hall.

Para realizar las mediciones se colocó el sensor en el entrehierro de un electroimán; dos contactos de la película sensora se conectan a una fuente de corriente programable y los otros dos a un voltímetro, de acuerdo a la configuración explicada anteriormente. Para controlar la temperatura de la película sensora se conectó el microcalefactor del sensor a una fuente de tensión regulada.

5.5. Medición utilizando espectroscopía de impedancia compleja

La espectroscopia de impedancia compleja es una técnica que permite estudiar una gran variedad de materiales como semiconductores amorfos, polímeros conductores, óxido de metales de transición, etc.

En un principio esta técnica se utilizó en electroquímica pero su uso se fue extendiendo. En particular se ha empleado en sensores de gases de SnO_2 , In_2O_3 y WO_3 .

Por medio de esta técnica es posible establecer una relación entre el comportamiento de un sistema real y un modelo basado en un circuito equivalente formado por una combinación de componentes eléctricos como resistencias, capacitores e inductancias.

Para interpretar los resultados, es necesario disponer de un circuito equivalente a priori y después del análisis de datos es posible ajustar los valores numéricos de los componentes del circuito equivalente.

Normalmente las mediciones de impedancia se presentan gráficamente en forma de diagramas de impedancia compleja (diagramas de Nyquist), donde se muestra la variación de la parte imaginaria en función de la parte real.

Recordemos que de acuerdo al modelo presentado en el capítulo 3 sobre una película de SnO_2 ó TiO_2 la resistencia depende fundamentalmente de la barrera de potencial que se forma entre los granos.

De acuerdo a lo anterior podemos proponer un circuito equivalente formado por una resistencia y un capacitor en paralelo (figura 5.10)

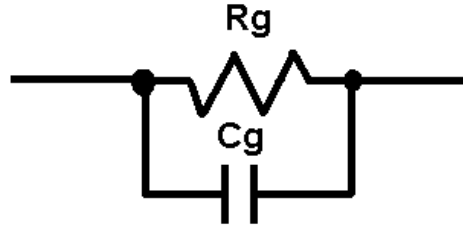


Figura 5.10: Circuito equivalente utilizado para analizar los gráficos de impedancia.

La impedancia resultante, utilizando el modelo propuesto, es:

$$z = \left(\frac{1}{R_g} + i\omega C_g \right)^{-1} = \frac{R_g}{1 + i R_g \omega C_g} \quad [6]$$

Si separamos la parte real de la imaginaria obtenemos:

$$z = \frac{R_g}{1 + (R_g C_g \omega)^2} - i \frac{R_g^2 \omega C_g}{1 + (R_g C_g \omega)^2} = z_r + i z_i \quad [7]$$

donde $z_i = R_g \omega z_r$

Se puede establecer una relación entre la parte real e imaginaria obteniendo:

$$z_r^2 + z_i^2 = R_g z_r \quad [8]$$

Rescribiendo lo anterior obtenemos.

$$\left(z_r - \frac{R_g}{2}\right)^2 + z_i^2 = \left(\frac{R_g}{2}\right)^2 \quad [9]$$

que corresponde a la ecuación de un semicírculo de centro $(R/2, 0)$ y radio $R/2$ (figura 5.11).

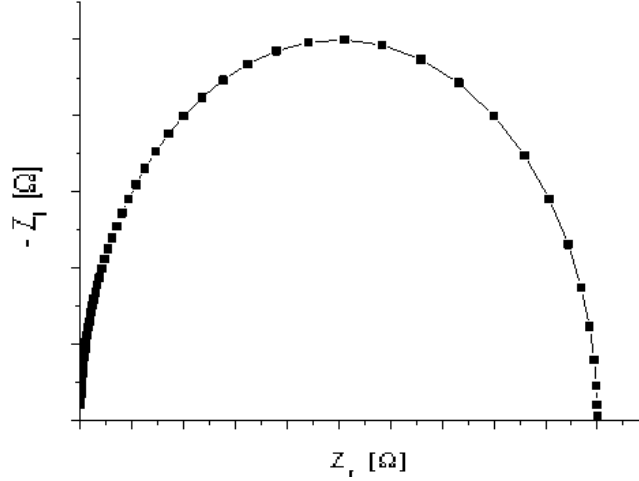


Figura 5.11: Diagrama Nyquist de una resistencia y un capacitor en paralelo.

Cada punto en el gráfico anterior corresponde a un valor de frecuencia. De acuerdo a los valores R_g y C_g , el rango en el que hay que variar la frecuencia es diferente. Un punto de interés del gráfico es cuando $-Z_i$ es máximo. De acuerdo a la ecuación [16] podemos obtener la frecuencia ya que $Z_r = Z_i$ obteniendo:

$$\omega = \frac{1}{R_g C_g} \quad [10]$$

Como los valores de R_g que se esperan son del orden de los $M\Omega$ y la capacidad de los pF es decir que mediante la ecuación anterior uno espera una frecuencia del orden de los 10 KHz. El equipo utilizado es un Solartron 1260A que permite medir la impedancia en un rango de 10 μ Hz a 32MHz por lo tanto es un equipo adecuado para medir la impedancia compleja en sensores de gas.

Como ya se mencionó en el capítulo 3 para granos muy pequeños es posible utilizar el modelo de cuellos. Si tenemos en cuenta el borde de grano y los cuellos podemos proponer un circuito equivalente formado por una resistencia y un capacitor en paralelo (figura 5.11) y en serie con otra resistencia y capacitor en paralelo.

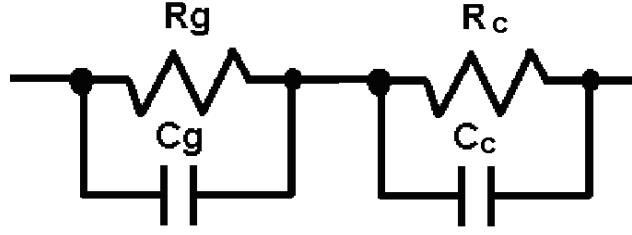


Figura 5.11: Circuito equivalente utilizado para analizar los gráficos de impedancia.

$$z = \frac{R_g}{1 + (R_g C_g \omega)^2} + \frac{R_c}{1 + (R_c C_c \omega)^2} - i \left(\frac{R_g^2 \omega C_g}{1 + (R_g C_g \omega)^2} + \frac{R_c^2 \omega C_c}{1 + (R_c C_c \omega)^2} \right) = z_r + i z_i \quad [11]$$

En este caso la relación que se establece entre la parte real e imaginaria depende de valores del borde de grano (R_g y C_g) y los valores del cuello entre grano (R_c y C_c). Si por ejemplo R_c es muy pequeño comparativamente con R_g se obtiene un semicírculo como en el caso anterior. Si en cambio los valores del borde de grano y los valores del cuello son comparables se tiene una relación diferente al semicírculo.

A continuación graficamos tres casos particulares como para ilustrar la situación (figuras 5.12, 5.13 y 5.14).

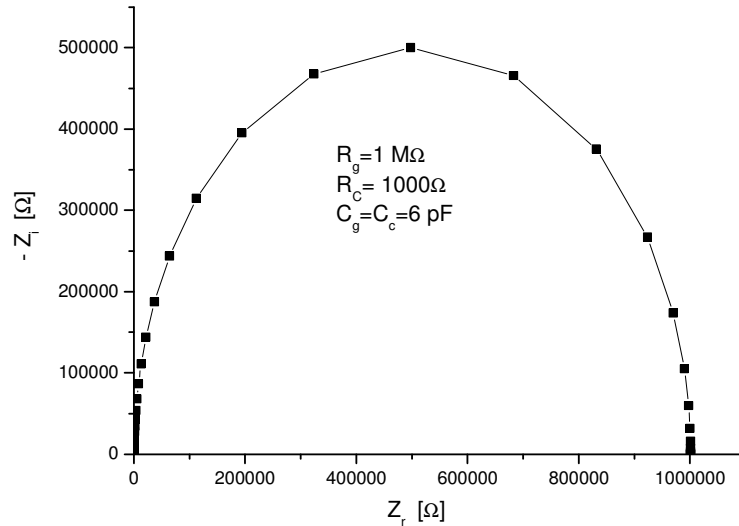


Figura 5.12: Diagrama Nyquist de dos resistencias y dos capacitores conectados según figura 5.11.

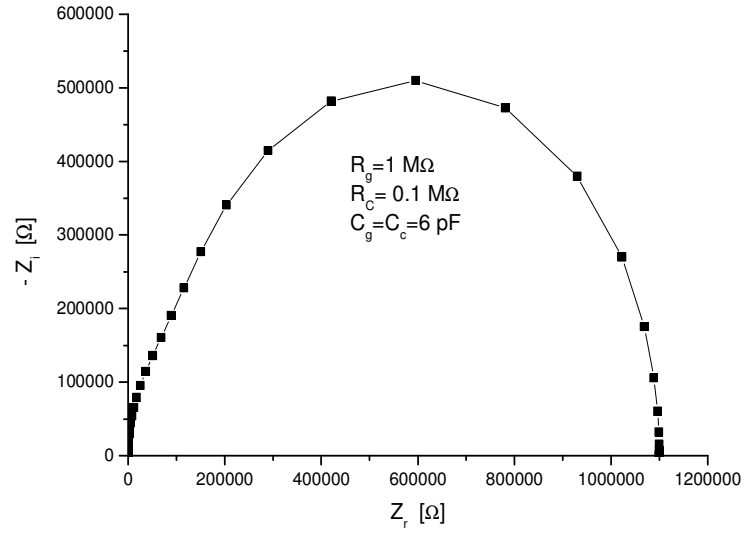


Figura 5.13: Diagrama Nyquist de dos resistencia y dos capacitores conectados según figura 5.11.

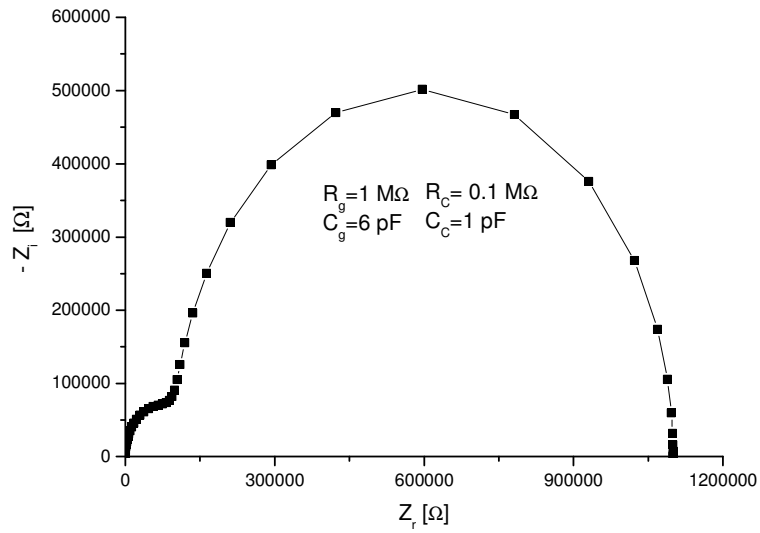


Figura 5.14: Diagrama Nyquist de dos resistencia y dos capacitores conectados según figura 5.11.

5.6. Respuesta dinámica del sensor

Los sensores de gas tienen un tiempo de respuesta ante las distintas especies gaseosas del orden de los segundos y esto está relacionado con la velocidad de las reacciones electroquímicas en la película sensora. De acuerdo al modelo de borde de grano la resistencia puede expresarse del siguiente modo:

$$R = R_0 \exp(\phi(T)/k T) \quad [12]$$

donde $\phi(T) = q V_s(T)$

Si variamos la temperatura de $T=T_{\text{inicial}}$ a distintas temperatura finales $T=T_{\text{final}}$ en forma muy rápida es posible considerar que $\phi(T)$ se mantiene constante entonces se tiene:

$$R(T_{\text{final}}) = R_0 \exp(\phi(T=T_0)/k T_{\text{final}}) \quad [13]$$

Si tomamos logaritmo natural en ambos miembros obtenemos.

$$\ln(R(T_{\text{final}})) = \ln(R_0) + \phi(T=T_0)/k T_{\text{final}} \quad [14]$$

Si graficamos $\ln(R(T_{\text{final}}))$ en función de $1/k T_{\text{final}}$ se obtiene una recta donde la pendiente es directamente $\phi(T=T_0)$.

5.7. Referencias

Advanced Gas Sensing: The Electroadsorptive Effect and Related Techniques: The Electroadsorptive Effect and Related Techniques. Edited Theodor Doll (2003). pp. 134-140

Nist: Sitio Web de National Institute of Standards and Technology www.eeel.nist.gov
acceso: Noviembre 2009

Van der Pauw L.J., A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape. *Philips Res. Rep.* **13** (1958), pp. 1–9.

CAPÍTULO 6

RESULTADOS EXPERIMENTALES y DISCUSIÓN DE PELÍCULAS SENSORAS DE SnO₂

Podemos dividir los resultados en dos partes. La primera de ellas relacionada con el análisis estructural de la película sensora y la segunda con la caracterización eléctrica de la misma.

Es importante destacar que en esta tesis se realizaron dos procesos muy diferentes para la fabricación de películas sensoras de SnO₂ (descritos en el capítulo 4):

- Crecimiento Reotaxial y Oxidación Térmica (RGTO-Rheotaxial Growth and Thermal Oxidation)
- Llenado de microporos (PW-Pore Wetting)

La nanoestructura obtenida en cada uno de ellos es muy diferente, en el primer caso se obtienen películas sensoras compuestas por microesferas y en el segundo por nanotubos. Debido a esto es muy interesante analizar la influencia que tienen estas nanoestructuras en la respuesta eléctrica de los sensores.

6.1. Caracterización estructural de las películas sensoras

Se realizó un análisis por difracción de rayos-X para analizar las fases presentes en cada una de las películas y para estudiar la topografía de las nanoestructuras se realizaron imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

6.1.1. Películas sensoras obtenidas por RGTO

En la figura 6.1 se muestra el difractograma de la muestra obtenida por la técnica de RGTO directamente sobre un sustrato de silicio que posteriormente se realizaron

contactos de Au. En ella se puede observar que sólo está presente la fase de SnO_2 conocida como caserita y la fase de Au que corresponden a los contactos eléctricos de la muestra. Al no aparecer la fase de SnO nos está indicando que la oxidación fue completa o al menos que esta fase es menor que la resolución del equipo de rayos-X.

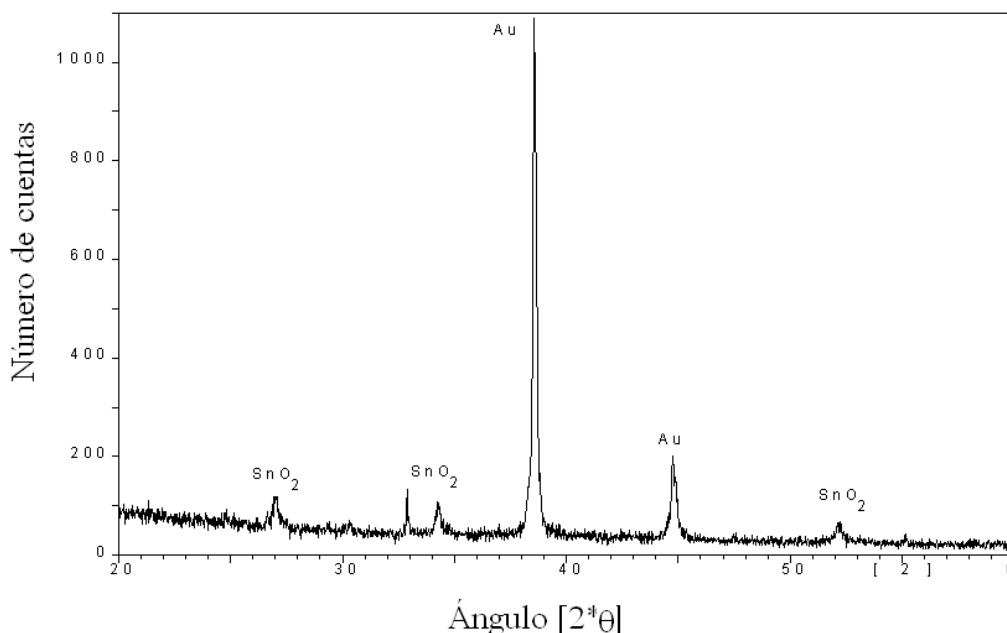


Figura 6.1: Difractograma de rayos-X de la película obtenida por RGTO.

En la figura 6.2 se muestra el difractograma de la misma muestra pero realizando un barrido más lento, alrededor de la fase (1 0 0) del SnO_2 , para mejorar la relación señal/ruido. Por intermedio de la ecuación de Scherrer podemos estimar el tamaño de cristal en 40 ± 5 nm [Klu76].

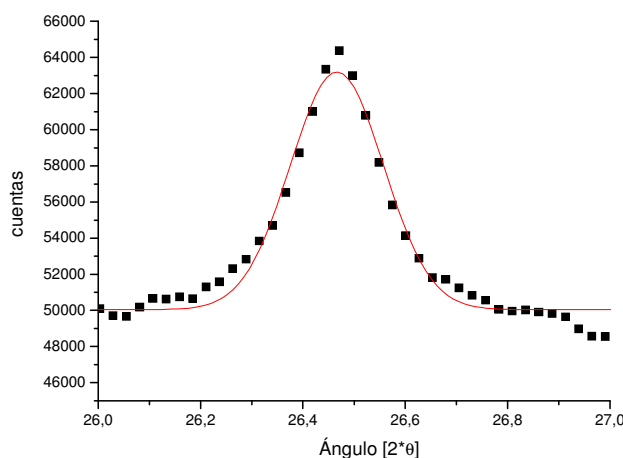


Figura 6.2: Difractograma de rayos-X de la película obtenida por RGTO y ajuste del pico correspondiente a la fase (1 0 0) de SnO_2 .

Se realizó un análisis SEM de la muestra obtenida (figuras 6.3 y 6.4) donde se puede observar que está formada por microesferas de distinto tamaño. El diámetro medio de las microesferas es de 400 nm aproximadamente. En las imágenes se pueden observar que las microesferas cubren bien toda la superficie y además el contacto entre ellas es “puntual”, es decir que el contacto es por cuellos bien delgados.

El tamaño medio depende de numerosos parámetros: temperatura del sustrato al realizar la evaporación de Sn, velocidad de evaporación, espesor depositado, etc.

Para realizar las películas sensoras se ha utilizado la experiencia previa realizada en el grupo [Qui01] y los trabajos en colaboración con el Instituto de Investigaciones Científicas y Técnicas para la Defensa (CITEDEF) y con el Istituto per la Microelettronica e i Microsistemi (IMM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) de Boloña, Italia.

El parámetro más relevante en el control del tamaño de las microesferas es el espesor de Sn depositado en la primera etapa; esto es consistente con la bibliografía (ver capítulo 4).

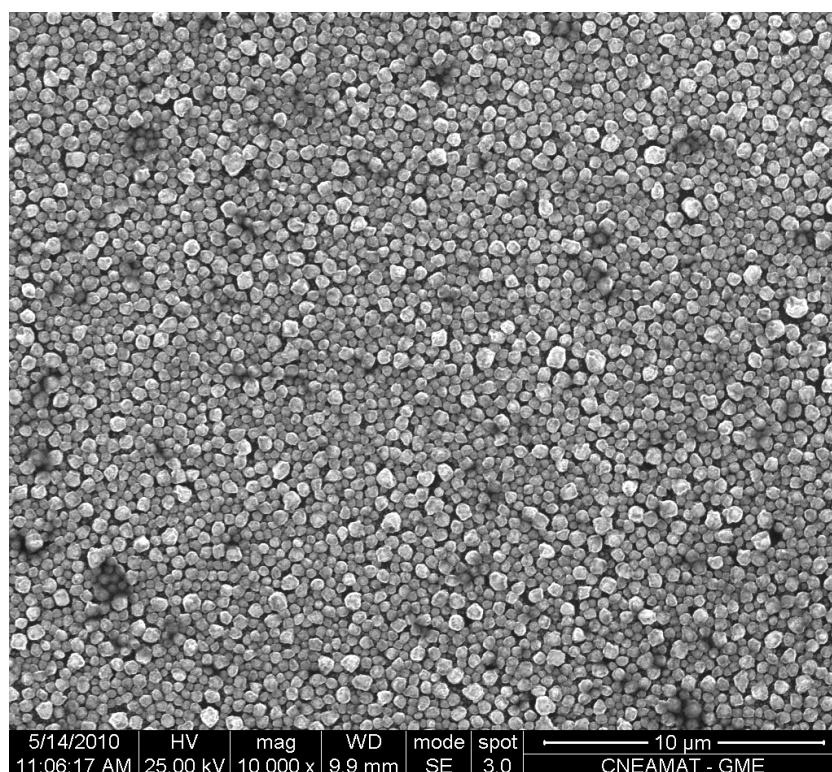


Figura 6.3: Microscopía Electrónica de Barrido de la película sensora de SnO₂ por RGTO con 10000 aumentos.

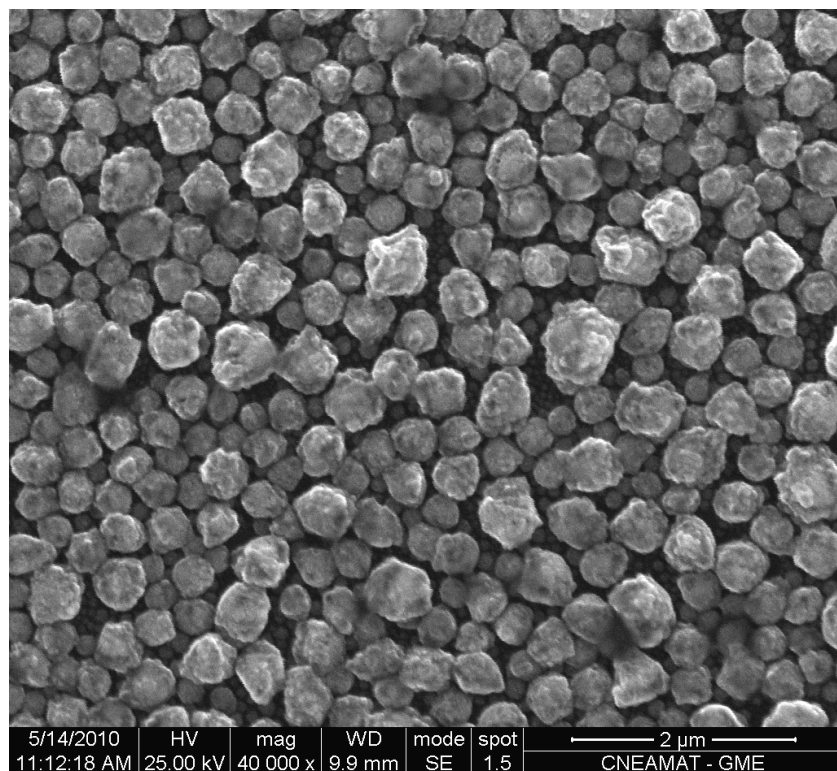


Figura 6.4: Microscopía Electrónica de Barrido de la película sensora de SnO_2 por RGTO con 40000 aumentos.

Para estudiar la topografía de la nanoestructura de la película de SnO_2 también se realizaron micrografías por medio de microscopia de fuerza atómica (AFM) NT-MDT Solver Pro en modo contacto, para obtener información complementaria. En la figura 6.5 se pueden observar que cada microesfera está formada a su vez por microesferas de menor tamaño, menores a 100 nm.

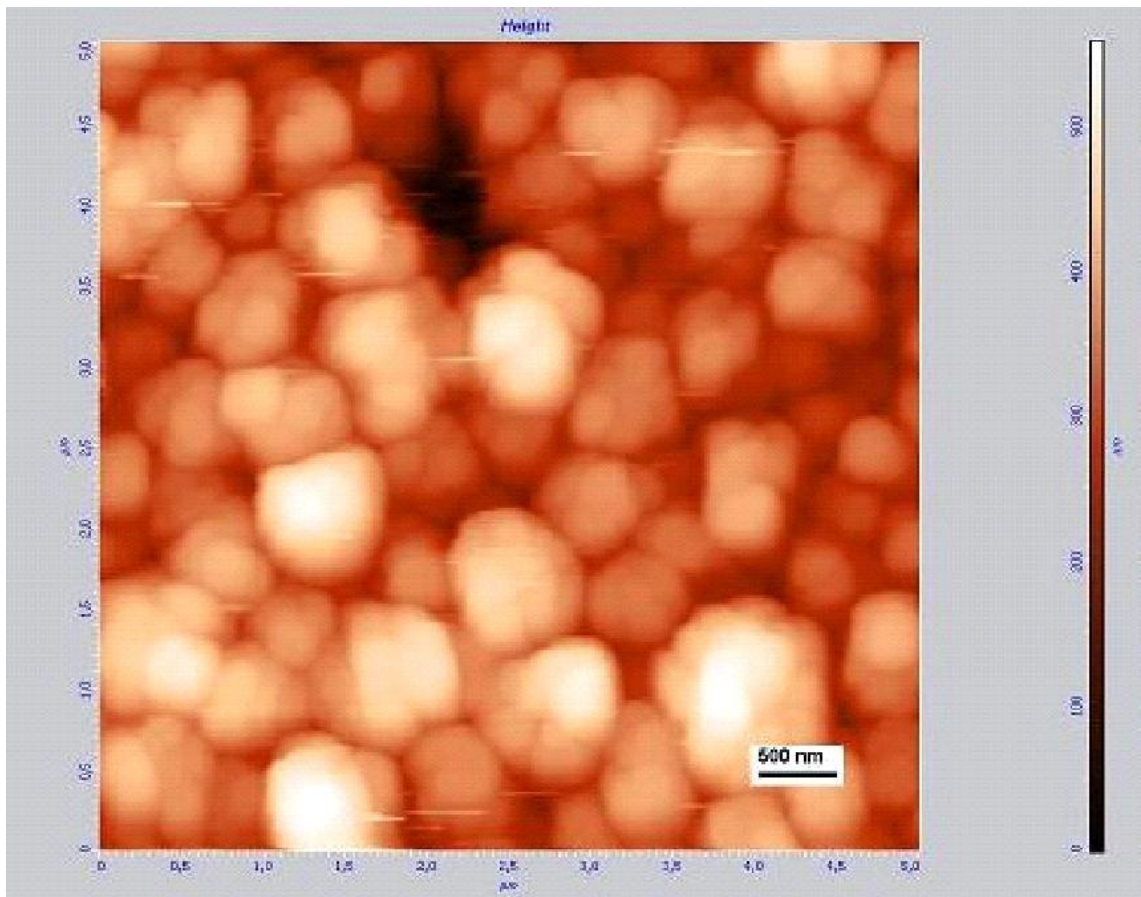


Figura 6.5: Micrografía por AFM de la película de SnO₂ por RGTO

6.1.2. Películas sensoras obtenidas por Pore Wetting

En la figura 6.6 y 6.7 se muestran los difractogramas de la muestras obtenida por la técnica de PW con un tamaño de poro de 200 nm y 800 nm respectivamente. En ellas se pueden observar que, como en el caso anterior, está solo presente la fase de SnO₂ conocida como caserita. Al no aparecer la fase de SnO nos está indicando que la oxidación fue completa o al menos que esta fase es menor que la resolución del equipo de rayos-X.

El tamaño medio de cristal de las películas fue calculado utilizando la fórmula de Scherrer obteniendo un valor de 10 ± 2 nm para la muestra obtenida por PW con tamaño de poro de 200 nm y de 8 ± 2 nm para la muestra con tamaño de poro de 800 nm.

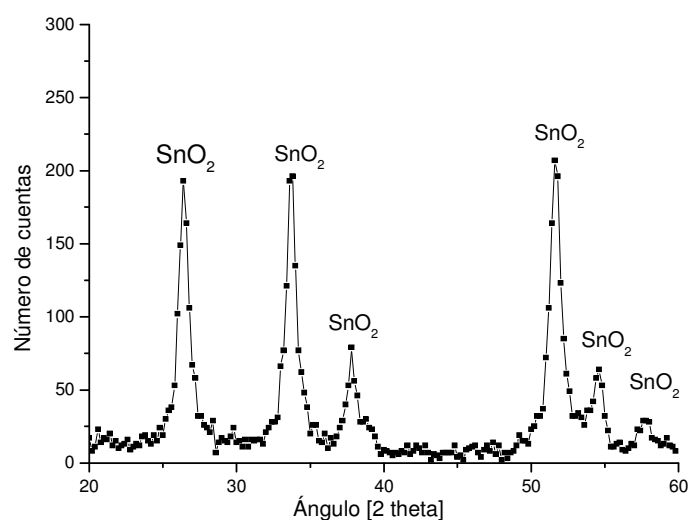


Figura 6.6: Difractograma de rayos-X de la película obtenida por PW con un tamaño de poro de 200 nm.

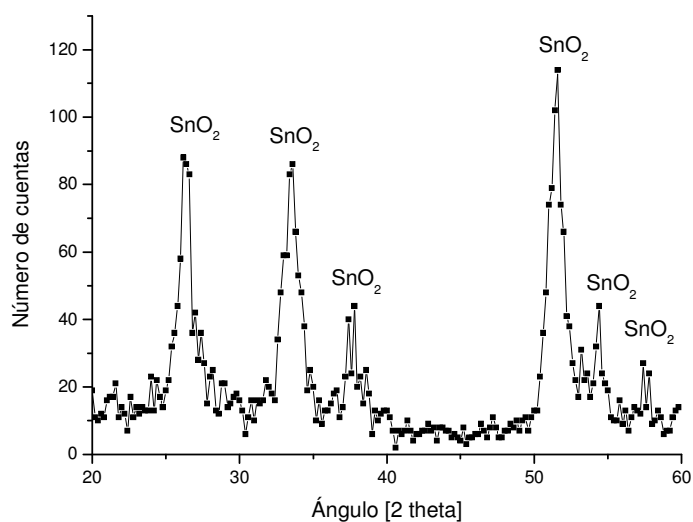


Figura 6.7: Difractograma de rayos-X de la película obtenida por PW con un tamaño de poro de 800 nm.

Se realizó un análisis SEM de las películas sensoras fabricadas con nanotubos producidos por la técnica de PW con tamaño de poro de 800 nm. En las figuras 6.8, 6.9 y 6.10 se puede observar que la nanoestructura está conformada por nanotubos y que se tiene un muy buen recubrimiento de la superficie. El diámetro de los nanotubos es aproximadamente de 550 nm, la pared del nanotubo de 80 nm y una longitud de 3 μm .

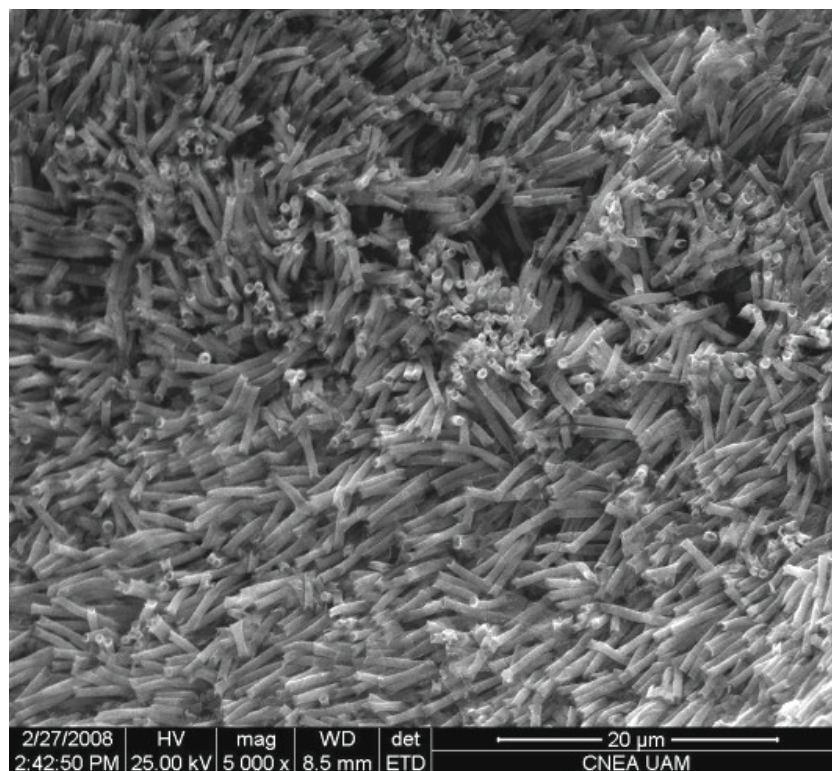


Figura 6.8: Microscopía Electrónica de Barrido de SnO₂ obtenido por Pore Wetting de poro de 800nm con 5000 aumentos.

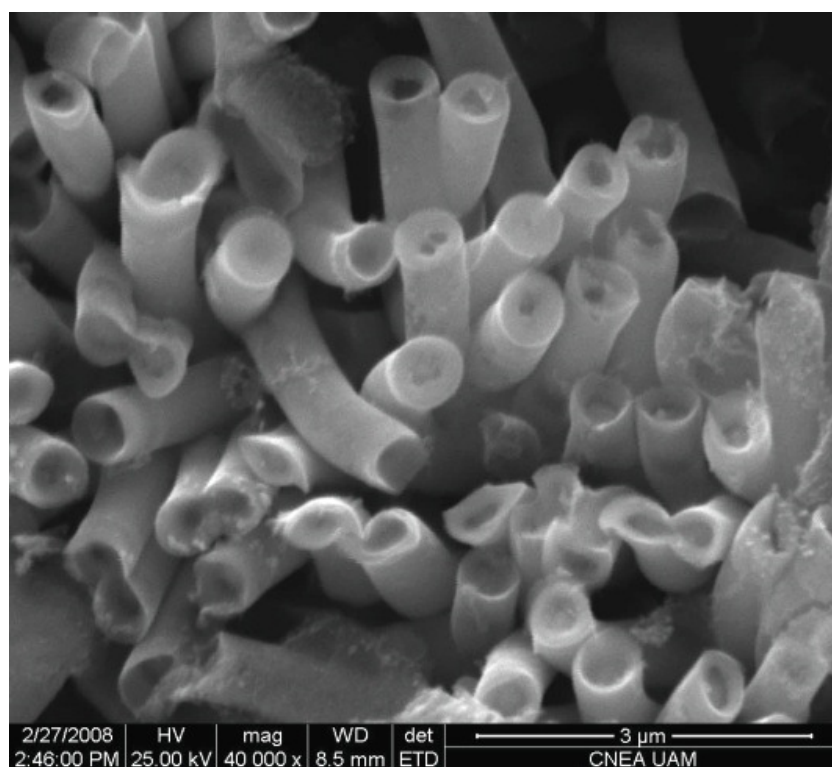


Figura 6.9: Microscopía Electrónica de Barrido de SnO₂ obtenido por Pore Wetting de poro de 800nm con 40000 aumentos.

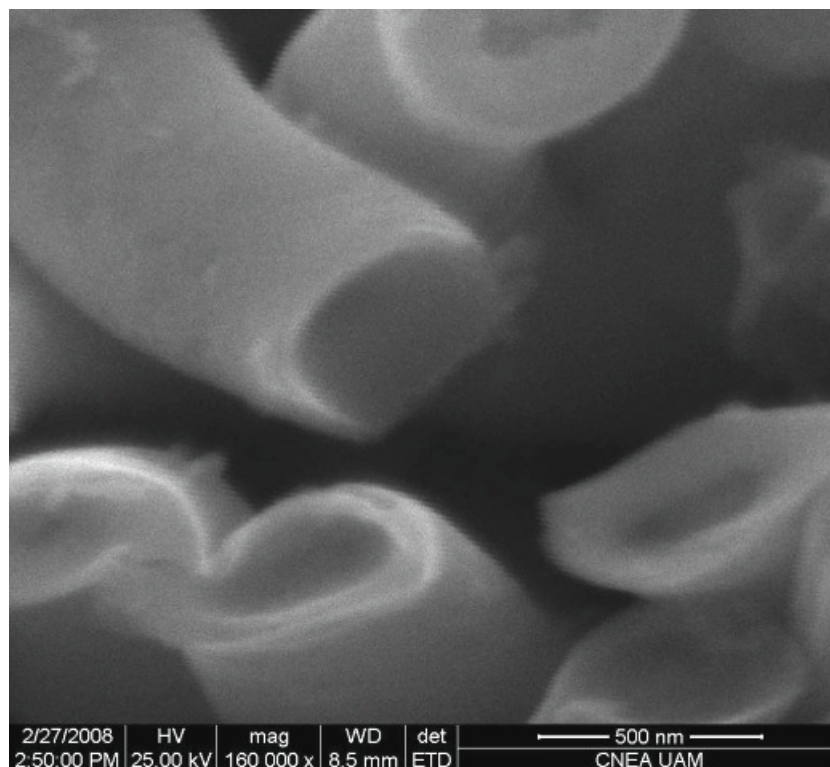


Figura 6.10: Microscopía Electrónica de Barrido de SnO₂ obtenido por Pore Wetting de poro de 800nm con 160000 aumentos.

Se realizó un análisis SEM de las películas sensoras fabricadas con nanotubos producidos por la técnica de PW con tamaño de poro de 200 nm. En las figuras 6.11 y 6.12 se puede observar que la nanoestructura está conformada por nanotubos y que se tiene un muy buen cubrimiento de la superficie. El diámetro de los nanotubos es aproximadamente de 210 nm, la pared del nanotubo de 40 nm y una longitud de 3 μ m.

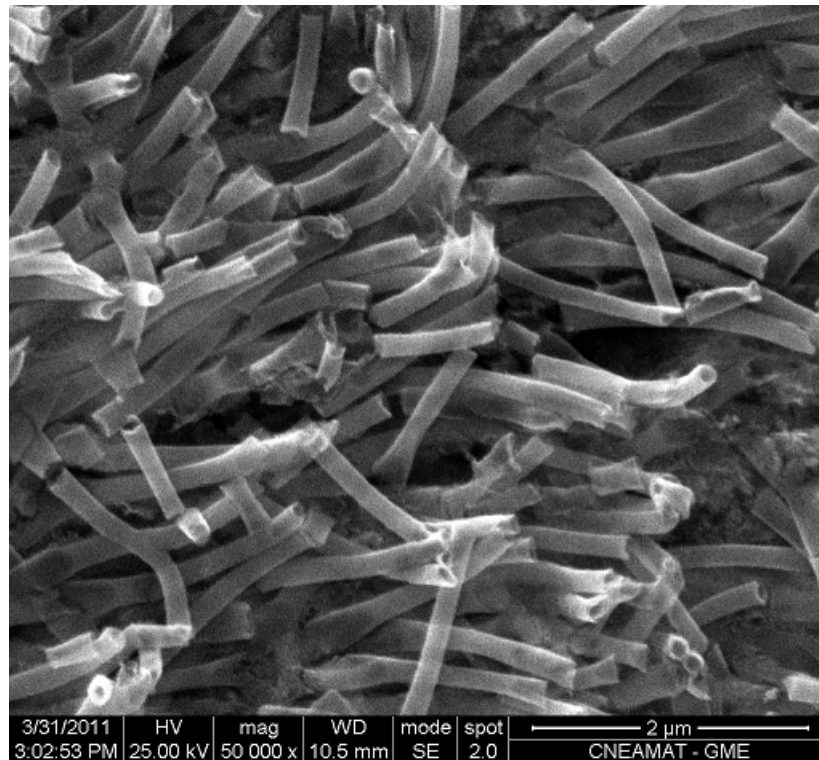


Figura 6.11: Microscopía Electrónica de Barrido de SnO₂ obtenido por Pore Wetting de poro de 200 nm con 5000 aumentos.

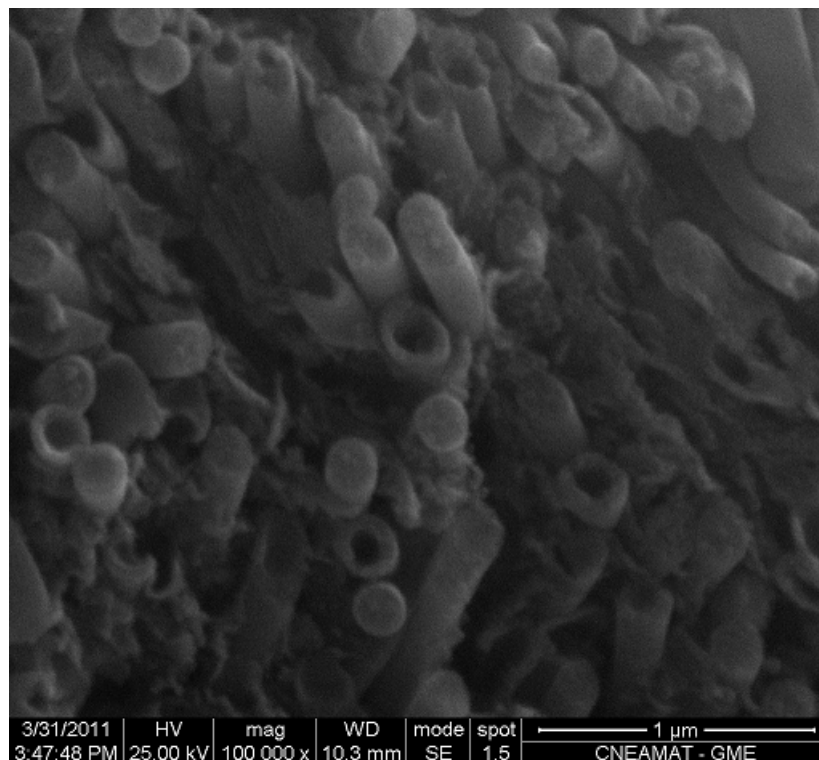


Figura 6.12: Microscopía Electrónica de Barrido de SnO₂ obtenido por Pore Wetting de poro de 200 nm con 5000 aumentos.

6.2. Caracterización eléctrica de las películas sensoras

Se han realizado las siguientes caracterizaciones:

- Resistencia eléctrica a dos terminales a distintas temperaturas.
- Conductividad utilizando el método de Van der Pauw a diferentes temperaturas en aire.
- Movilidad de portadores utilizando efecto Hall a diferentes temperaturas en aire.
- Espectroscopía de impedancia compleja a diferentes temperaturas.
- Respuesta dinámica del sensor.

6.2.1. Caracterización eléctrica de las películas sensoras obtenidas por RGTO

6.2.1.1. Resistencia eléctrica a dos terminales

La medición más común para caracterizar películas sensoras es realizar mediciones de la resistencia eléctrica a dos terminales, técnica que consiste básicamente en medir la resistencia eléctrica de la película sensora en aire, a continuación a diferentes concentraciones del gas de interés y finalmente, nuevamente en aire. Se mide la diferencia de respuesta del sensor entre aire y gas.

Se define la sensibilidad de la película sensora como:

$$\begin{aligned} \text{Sensibilidad} &= \frac{R_{\text{gas}} - R_{\text{aire}}}{R_{\text{aire}}}, \quad R_{\text{gas}} (\text{gas oxidante}); \\ \text{Sensibilidad} &= \frac{R_{\text{aire}} - R_{\text{gas}}}{R_{\text{aire}}}, \quad R_{\text{gas}} (\text{gas reductor}) \end{aligned} \quad [1]$$

La sensibilidad depende del gas y de la temperatura de la película sensora.

Si bien conocer la sensibilidad de una película sensora nos sirve para saber si ésta es útil para una aplicación específica, no aporta suficientemente sobre la relación entre la nanoestructura de la película sensora y su respuesta eléctrica. No obstante hemos realizado mediciones con diferentes gases para comprobar el correcto funcionamiento de la película sensora.

Como ejemplo mostraremos la respuesta del sensor ante benceno. En el gráfico de la figura 6.13 se pueden diferenciar tres partes: la primera corresponde a la exposición

de la película al aire, la segunda al gas (en este caso benceno con una concentración 16 ppm en aire) y la tercera, al aire.

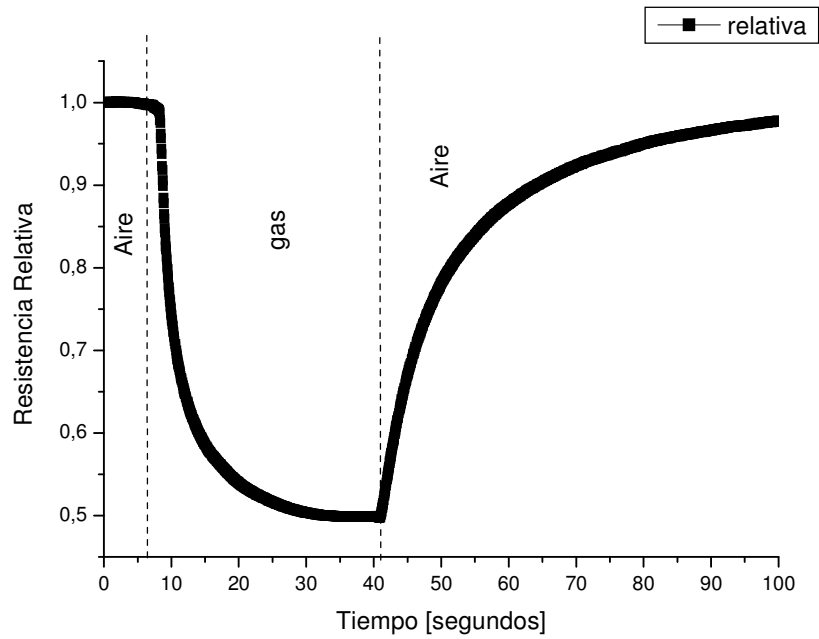


Figura 6.13: Resistencia relativa del sensor de SnO₂ (obtenido por RGTO) en función del tiempo aplicando sucesivamente aire, benceno 16 ppm y aire en 60% de humedad relativa.

Se puede caracterizar la respuesta de la película sensora en aire midiendo su resistencia eléctrica en función de la temperatura (T), tomando como referencia su resistencia a temperatura ambiente (T_{ambiente}).

$$R_{relativa} = \frac{R_T}{R_{T_{ambiente}}} \quad [2]$$

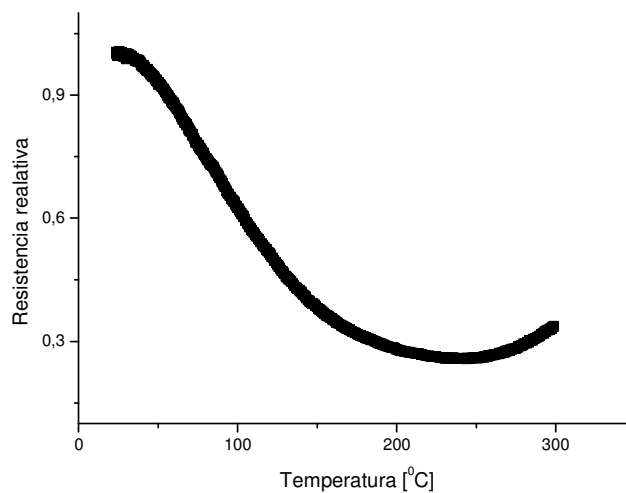


Figura 6.14: Resistencia relativa en función de la temperatura del sensor de SnO₂ (obtenido por RGTO).

En la figura 6.14 se observa que el mínimo valor de la resistencia relativa con la temperatura es de 0,26 y se obtiene aproximadamente a los 240 ± 10 °C. Es decir que el valor de la resistencia eléctrica se reduce aproximadamente a la cuarta parte al aumentar la temperatura.

6.2.1.2. Resistencia superficial utilizando Van der Pauw

Para realizar las mediciones de resistencia eléctrica superficial utilizando la técnica de Van der Pauw es necesario disponer de 4 contactos, por ello para realizar las mediciones fue necesario fabricar especialmente las muestras.

A continuación mostramos la configuración de los contactos que se diseñaron (figura 6.15) y la muestra fabricada (figura 6.16).

Se fabricaron un total de 8 sensores en un *batch* con el objeto de tener muestras muy similares para poder realizar estudios comparativos.

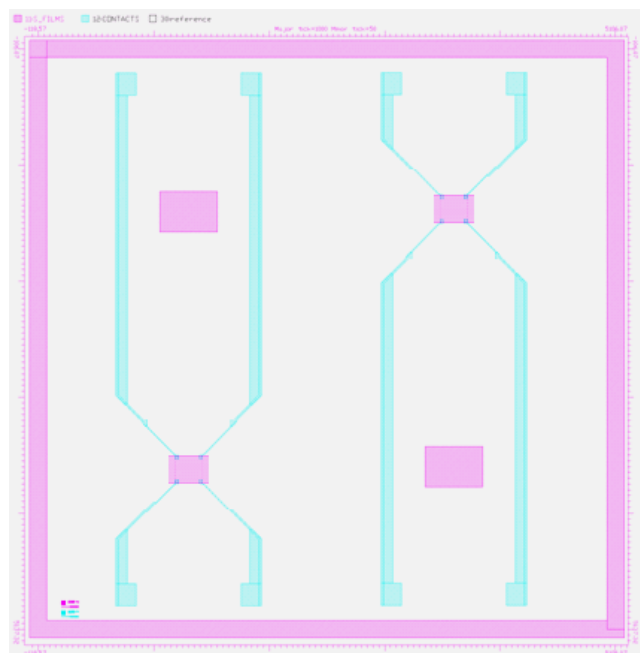


Figura 6.15: Configuración de contactos para realizar las mediciones de resistencia superficial.

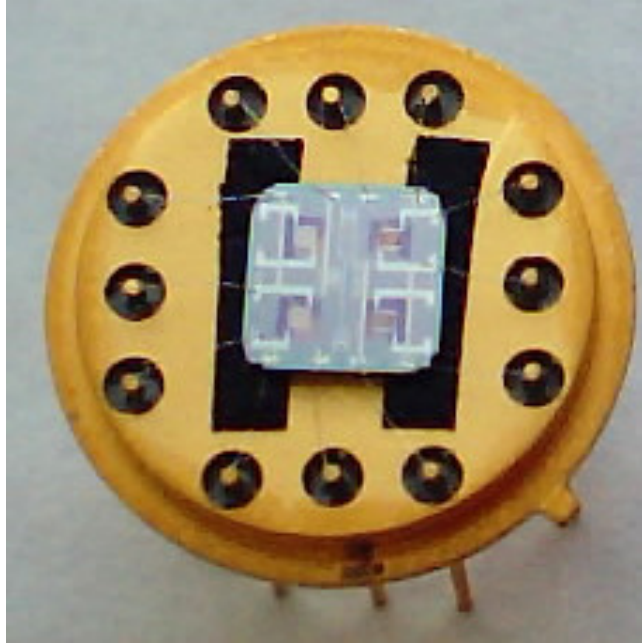


Figura 6.16: Sensor fabricado especialmente para realizar mediciones de resistencia superficial.

Se realizó un gran número de mediciones de la resistencia eléctrica superficial, variando la temperatura desde la temperatura ambiente hasta 425 °C, en aire, a diferentes humedades y con los 8 sensores. En todos los casos el comportamiento del sensor es cualitativamente como el que se muestra en la figura 6.17, en la que se puede observar que el sensor presenta tres zonas: en la primera la resistencia disminuye al aumentar la temperatura, en la segunda la resistencia no varía al aumentar la temperatura y en la tercera la resistencia aumenta al aumentar la temperatura.

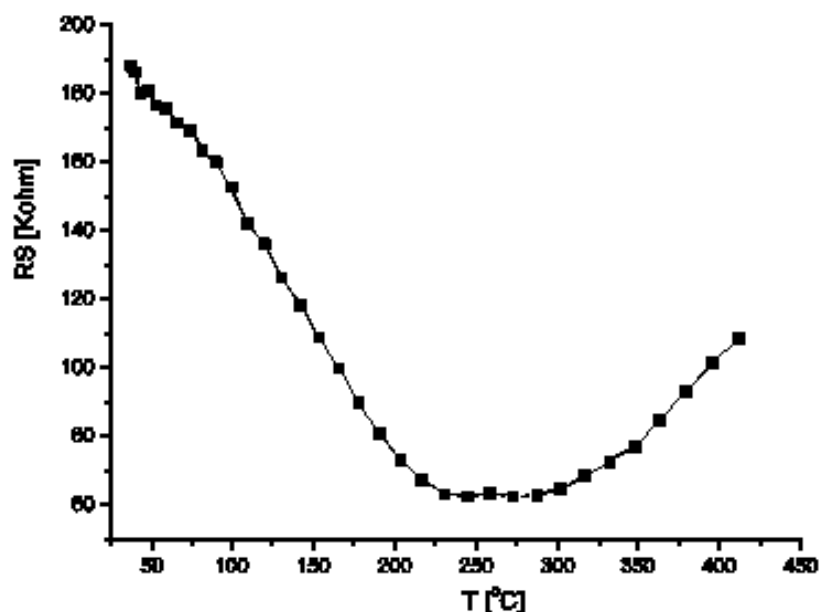


Figura 6.17: Resistencia eléctrica superficial en aire a 60% HR en función de la temperatura.

La primera zona es fácil de interpretar ya que el SnO_2 es un semiconductor y por lo tanto al aumentar la temperatura disminuye la resistencia; pero esta característica no permite interpretar la segunda y tercera zona. Para esto es necesario recurrir a algún modelo que permita explicar este comportamiento. En el capítulo 3 se presentó el modelo de conducción por borde de grano en el cual se considera que la densidad de portadores (n) en la conducción depende de la temperatura (T) y del potencial entre granos (V_s) del siguiente modo:

$$n = N_D e^{-\frac{qV_s}{kT}} \quad [3]$$

donde N_D : Densidad de donores.

El potencial entre granos depende de la zona de vaciamiento y ésta a su vez depende de la concentración de O^- y O^{2-} adsorbidos en la superficie. A mayor concentración adsorbida de estas especies, mayor zona de vaciamiento y mayor potencial entre granos y por lo tanto será menor la densidad de electrones para la conducción y mayor la resistencia. Pero la concentración de las especies O^- y O^{2-} adsorbidas en la superficie depende de la temperatura y de la humedad.

El comportamiento de la resistencia superficial en función de la temperatura dependerá del potencial entre granos: si V_s es constante en un rango de temperaturas, la resistencia superficial disminuirá como sucede en un semiconductor; si V_s aumenta linealmente con la temperatura, la resistencia superficial será constante; por último si V_s aumenta a mayor tasa que la lineal, la resistencia superficial aumentará con la temperatura.

Teniendo en cuenta lo anterior las tres zonas de variación de la resistencia superficial en función de la temperatura de la figura 6.17 se pueden explicar suponiendo un V_s que se mantiene constante con la temperatura en la primera zona, y que en cambio aumenta linealmente con la temperatura en la segunda zona y aumenta a mayor tasa que la lineal en la tercera zona.

Es posible obtener la resistividad de la película sensora conociendo el espesor de la película (ver capítulo 5). Por ejemplo a 200 °C se obtiene un valor de resistividad 0,7 ohm-cm. En la bibliografía se encuentra que se desarrollaron películas de SnO_2 con una resistividad del orden de las centésimas de miliohm-cm a ohm-cm dependiendo del proceso utilizado [Mor08]; por ejemplo para la fabricación de electrodos transparentes las películas tienen resistividades bajas y en cambio para sensores de gases las resistividades son mucho mayores. El valor de resistividad depende fuertemente de la nanoestructura de la película delgada depositada [Gor05] y conociendo su valor nos permite tener información sobre la nanoestructura.

6.2.1.3. Medición de movilidad por efecto Hall

El principal inconveniente que surgió al realizar las mediciones fueron los errores en las mediciones de tensión Hall. Esto es debido a que la película sensora no era cuadrada (figura 6.18) y por lo tanto sin aplicar campo se genera una tensión entre los contactos y esto hace que los errores en la determinación en la tensión Hall aumenten considerablemente.

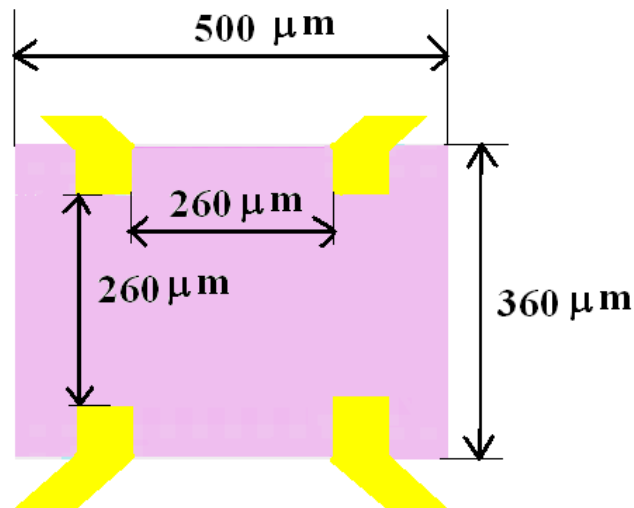


Figura 6.18: Detalle de los contactos para realizar la medición de movilidad utilizando efecto Hall.

Se realizó un gran número de mediciones variando temperatura, campo aplicado, corriente, etc. Pero, como se explicó anteriormente, el mayor inconveniente estuvo en la precisión al medir la tensión Hall y por lo tanto se buscó la condición más favorable para que la tensión Hall sea la mayor posible. Por lo tanto se aplicó el mayor campo asequible y se hizo circular sobre la película sensora la mayor corriente posible sin que se produzca autocalentamiento.

A continuación mostramos los resultados de una de las mediciones realizadas.

Campo aplicado = 0,52 Tesla

Temperatura de la película sensora = 350°C

$I = 50 \mu A$

$V_H < 2mV$

Utilizando la ecuación del capítulo 5 obtenemos una cota para la movilidad de:

$$\mu < 10 \text{ cm}^2/V \cdot \text{seg}$$

Este valor es compatible con valores de la bibliografía [Ohg10]. Para mejorar la calidad de las mediciones sería necesario tener los contactos en una configuración que se aproxime lo más posible a un cuadrado.

6.2.1.4. Medición de impedancia compleja a diferentes temperaturas

Estas mediciones nos permitieron conocer si el modelo de borde de grano es adecuado para las películas sensoras fabricadas. Para ello se realizó un gran número de mediciones de impedancia compleja a diferentes temperaturas y con más de 10 sensores.

A continuación mostramos los resultados más representativos (figuras 6.19 y 6.20).

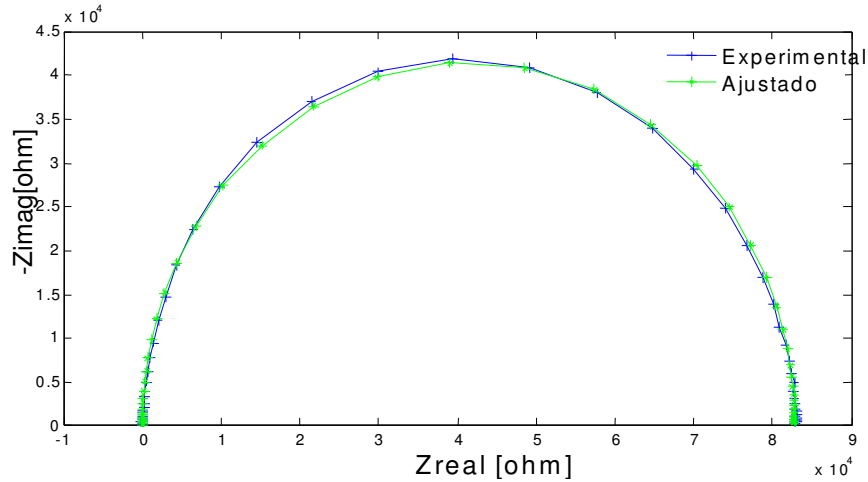


Figura 6.19: Impedancia compleja de una película sensora de SnO_2 (obtenida por RGTO) a $225 \pm 5^\circ\text{C}$ en 60% humedad relativa.

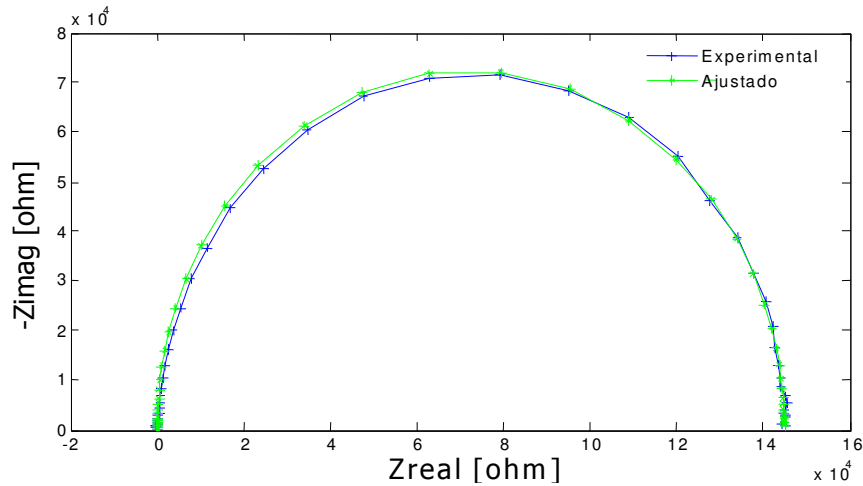


Figura 6.20: Impedancia compleja de una película sensora de SnO_2 (obtenida por RGTO) a $105 \pm 5^\circ\text{C}$ en 60% de humedad relativa.

Los valores obtenidos mediante la realización de mediciones de impedancia compleja fueron ajustados mediante un modelo consistente en una resistencia y un capacitor en paralelo (ver capítulo 5). En las figuras 6.19 y 6.20 se puede observar que los

ajustes realizados son muy buenos. En la tabla I se muestran los valores obtenidos para estas dos temperaturas en particular.

Temperatura de la película sensora	Resistencia [KΩ]	Capacidad [pF]
105±5°C	148±4	53±4
225±5 °C	83±2	43±2

Tabla I. Valores de resistencia y capacidad obtenidos al ajustar los valores experimentales de impedancia compleja de una película sensora de SnO₂ (obtenida por RGTO) a diferentes temperaturas.

Las mediciones de impedancia compleja se realizaron para distintas temperaturas y se aplicó un ajuste de los datos, permitiendo obtener la resistencia (figura 6.21) y capacidad en función de la temperatura (figura 6.22).

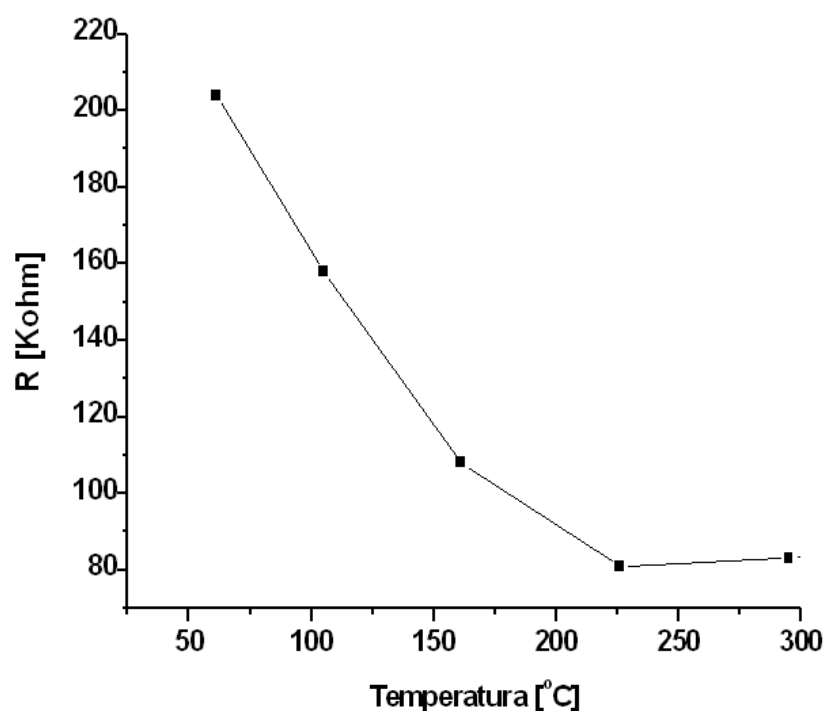


Figura 6.21: Resistencia en función de la temperatura para una película de SnO₂ (obtenida por RGTO).

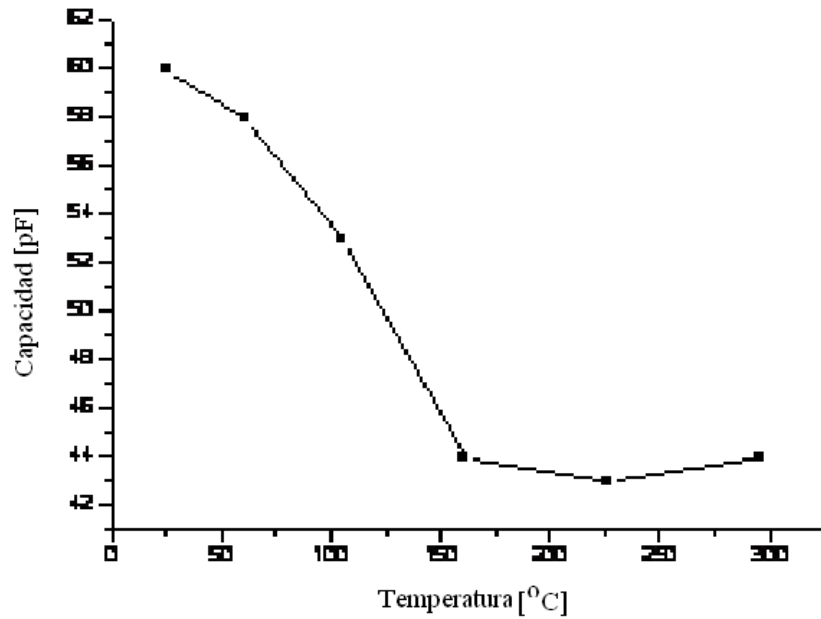


Figura 6.22: Capacidad en función de la temperatura para una película de SnO₂ (obtenida por RGTO).

En la figura 6.22 se puede observar que la capacidad disminuye con la temperatura hasta 150 °C para después mantenerse aproximadamente constante hasta los 300°C. Este fenómeno de disminución de la capacidad con la temperatura fue observada en otros trabajos y puede ser asociado a la variación de la barrera de potencial entre granos, la reducción de la concentración de donores o ambos fenómenos [Pon04].

La capacidad (C) se puede relacionar con el potencial entre granos (V_s) y la concentración de donores (N_D) del siguiente modo [Sei83]:

$$C \propto \left(\frac{N_d}{V_s} \right)^{1/2} \quad [4]$$

Es decir que la capacidad disminuye con la altura de la barrera de potencial y con la disminución en la concentración de donores.

A continuación graficamos como varía la tensión entre granos en función de la temperatura (figura 6.23) suponiendo que la concentración de donores se mantiene constante.

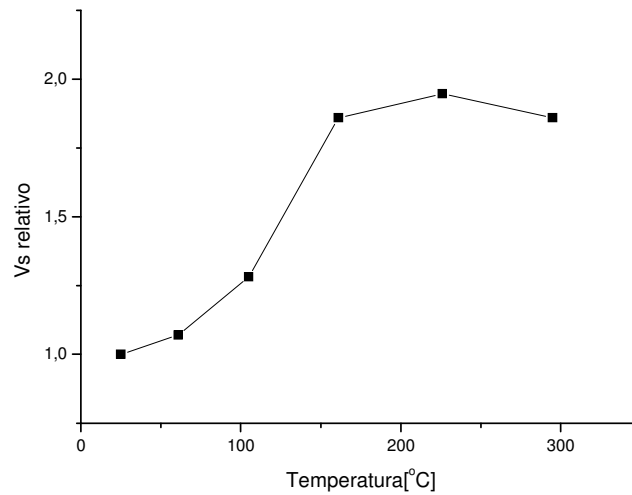


Figura 6.23: Variación relativa de la tensión entre bordes de grano en función de la temperatura.

Se puede observar que el valor de la tensión entre bordes de grano varía con la temperatura.

De acuerdo a lo que se presentó en el capítulo 3 el ancho de la zona de vaciamiento se puede relacionar con la tensión de borde de grano del siguiente modo:

$$w = \sqrt{\frac{2\varepsilon}{qN_d} V_s}; \quad [5]$$

Es decir si el valor de tensión entre bordes de grano aumenta aproximadamente el doble de temperatura ambiente a 300°C, el ancho de la zona de vaciamiento lo hará una proporción de $\sqrt{2}$. Otro detalle a observar en la figura 6.23 es que la mayor variación de tensión entre bordes de grano con la temperatura se produce entre 100 °C y 150 °C y a partir de los 160 °C el valor se mantiene prácticamente constante.

Con las mediciones realizadas por espectroscopia de impedancia compleja es posible conocer cualitativamente el comportamiento del ancho de la zona de vaciamiento con la temperatura, pero para estimar el valor es necesario medir la tensión entre bordes de grano por otro método.

6.2.1.5. Respuesta dinámica del sensor

En la figura 6.24 mostramos la respuesta típica del sensor al cambiar la temperatura en forma rápida. T1, T2 y T3 indican tres temperaturas distintas del sensor.

El tiempo que demora en modificarse la temperatura de la película sensora es del orden del milisegundo debido a su baja inercia térmica [Mo01]. Los picos que se observan en la figura 6.24 nos están mostrando que los tiempos de quimioadsorción son del orden de los segundos. Gracias a que el tiempo de este proceso es mucho más lento que la variación de la temperatura de la película sensora es posible obtener la energía de activación para cada temperatura.

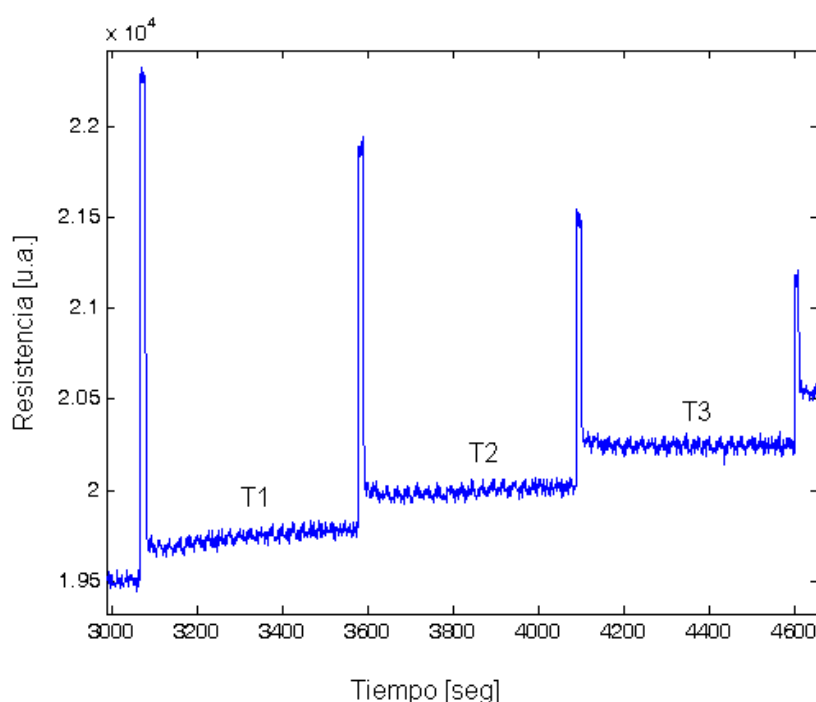


Figura 6.24: Resistencia en función del tiempo para diferentes temperaturas de la película sensora SnO₂ (obtenida por RGTO). T1, T2 y T3 son tres temperaturas diferentes.

Mediante el análisis de la respuesta dinámica del sensor fue posible obtener la energía de activación para cada temperatura, de acuerdo como se describió en el capítulo 5. A modo de ejemplo en la figura 6.25 se muestra las mediciones realizadas para obtener la energía de activación para 415 ± 5 °C, en el cual se puede observar que el ajuste es muy bueno y la pendiente nos permite obtener directamente la energía de activación para esa temperatura.

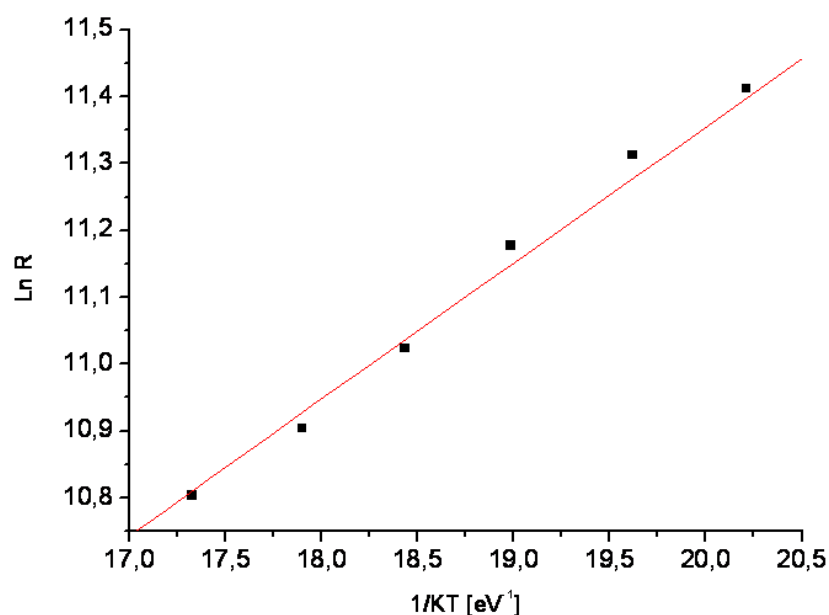


Figura 6.25: Ajuste lineal para obtener la energía de activación de la película sensora para una temperatura de 415 ± 5 °C.

En la figura 6.26 mostramos la energía de activación en función de la temperatura. Los valores obtenidos son de 75 meV hasta 250 °C aproximadamente para después aumentar hasta 130 meV a 400 °C, esto es debido posiblemente al aumento de la adsorción del oxígeno con el aumento de la temperatura, ya que el incremento de la adsorción del oxígeno produce un incremento en la barrera de potencial [Pon03] y a temperaturas mayores a 270 °C la difusión del oxígeno entre granos comienza a ser importante [Pon03].

En la bibliografía se reportan valores de energía de activación de 60 meV [Cha80] a 460 meV [Ega81]. El valor depende obviamente del proceso de fabricación de la película, que determina el tamaño de grano y el tipo de defectos eléctricamente activos. El valor obtenido de la energía de activación en este trabajo es compatible con la adsorción de las especies iónica O^- y O^{2-} en la superficie; por ejemplo en el trabajo de Varea [Var07] se obtiene un valor de 130 meV y en el de Lopes [Lop01] de 71 meV ambos valores son muy similares al obtenido en este trabajo.

Utilizando la ecuación 5 es posible estimar directamente el ancho de la zona de vaciamiento conociendo la energía de activación ($q V_s$) y la concentración de donores por unidad de volumen (N_D). De acuerdo a la bibliografía N_D es del orden de 10^{18} donores por cm^3 [Ohg10], con estos valores el ancho de la zona de vaciamiento es del orden de 10 nm por lo tanto para las muestras obtenidas por RGTO el modelo de borde de grano es adecuado ya que el tamaño de grano es de aproximadamente 40nm.

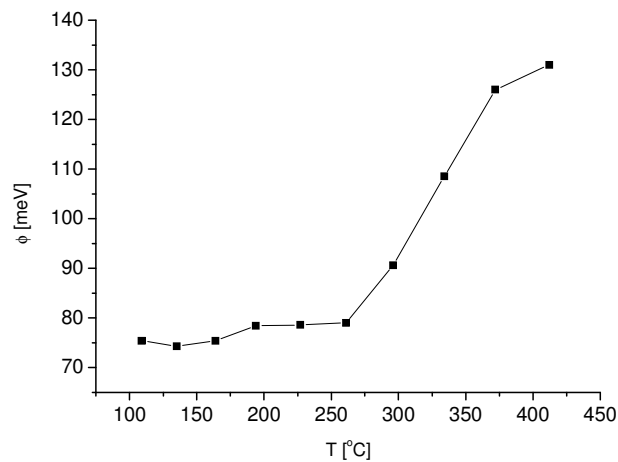


Figura 6.26: Energía de activación de la película sensora SnO_2 (obtenida por RGTO) en función de la temperatura.

6.2.2. Caracterización eléctrica de las películas sensoras obtenidas por Pore Wetting

Para realizar una comparación de la respuesta eléctrica de las películas sensoras obtenidas por la técnica de PW con las obtenidas por RGTO se realizaron las siguientes caracterizaciones eléctricas.

- Resistencia eléctrica a dos terminales
- Medición de impedancia compleja
- Respuesta dinámica del sensor



Figura 6.27: Microsensor con película sensora de SnO_2 (obtenida por PW).

En la figura 6.27 se muestra una imagen del microsensor con película sensora de SnO_2 , se pueden observar los contactos y la película sensora de color blanco.

6.2.2.1. Resistencia eléctrica a dos terminales

Se realizaron mediciones de resistencia eléctrica de la muestra.

En la figura 6.28 se observa un ejemplo de los resultados obtenidos.

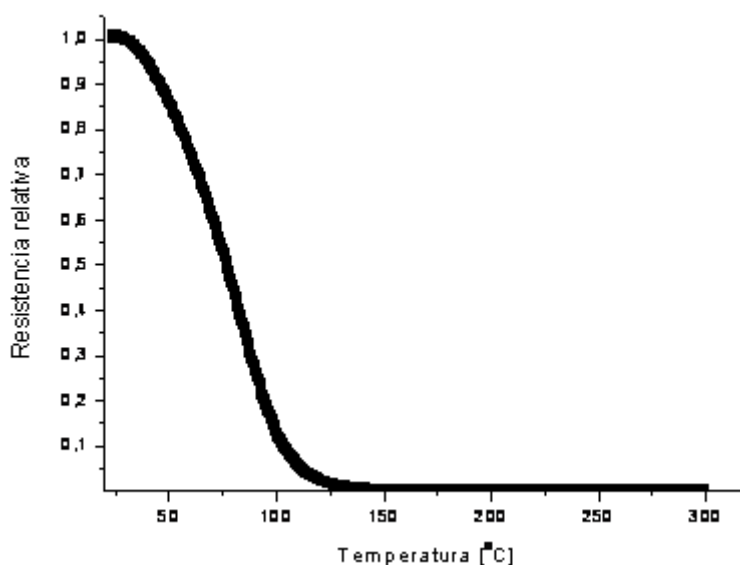


Figura 6.28: Resistencia eléctrica relativa de la película sensora de SnO_2 (obtenida por Pore Wetting) de poro de 800 nm en función de la temperatura en aire.

El mínimo valor de la resistencia relativa con la temperatura es de sólo 0,002 y se obtiene aproximadamente a los 200 ± 5 °C, es decir que el valor de la resistencia se reduce 500 veces, aunque a partir de los 125 °C la resistencia se mantiene prácticamente constante. Para observar lo anterior en detalle conviene graficar empleando escala logarítmica, como se aprecia en la figura 6.29.

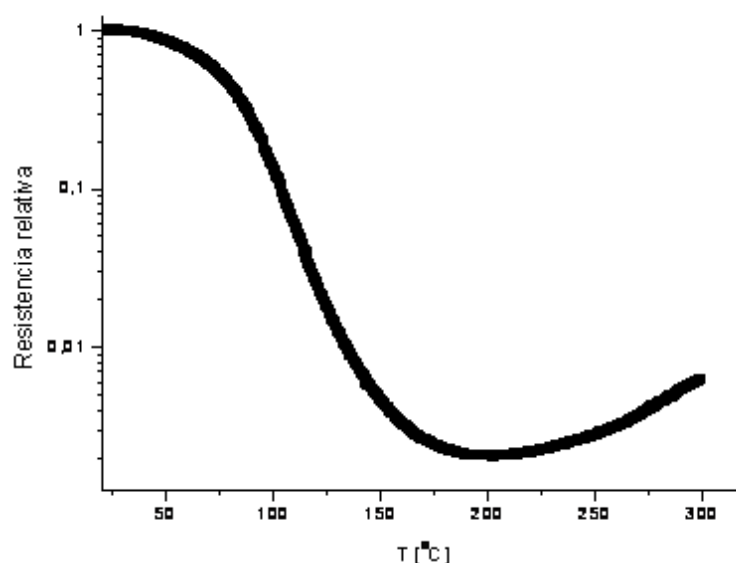


Figura 6.29: Resistencia eléctrica relativa de la película sensora de SnO₂ (obtenida por Pore Wetting) en función de la temperatura en escala logarítmica.

En el gráfico anterior se puede observar el mismo comportamiento cualitativo que el observado en las muestras obtenidas por RGTO, es decir, se pueden distinguir tres zonas: en la primera la resistencia disminuye con la temperatura, en la segunda se mantiene constante y por último en la tercera zona la resistencia aumenta al aumentar la temperatura. La diferencia fundamental es que en este caso la resistencia disminuye notablemente. La pregunta que surge naturalmente es: ¿es posible explicar este comportamiento con el modelo de borde de grano? Para explicar esto es conveniente realizar mediciones de impedancia compleja.

6.2.2.2. Medición de impedancia compleja

En la figura 6.30 mostramos un ajuste realizado utilizando una resistencia y un capacitor en paralelo. En la tabla II se muestran los valores del ajuste.

Temperatura de la película sensora	Resistencia [KΩ]	Capacidad [pF]
160±5°C	50±2	24±4

Tabla II. Valores de resistencia y capacidad obtenidos de ajustar los valores experimentales de impedancia compleja de una película sensora de SnO₂ (PW) a una temperatura en particular.

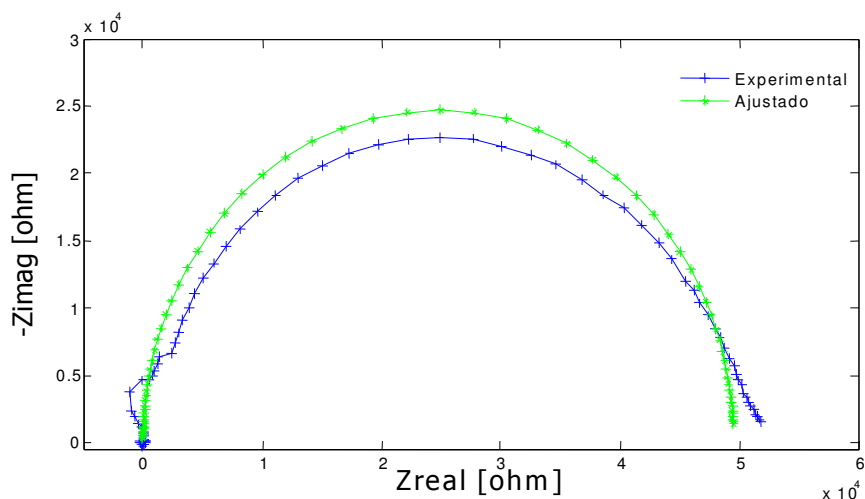


Figura 6.30: Impedancia compleja de una película sensora de SnO₂ (PW) a 160 °C.

El valor de capacidad obtenido es prácticamente la mitad que en el caso de RGTO, teniendo en cuenta la ecuación 4 resulta que el potencial entre granos para estas películas es cuatro veces superior. En resumen se puede afirmar que la energía de activación para las películas de PW es superior a las obtenidas por RGTO, pudiendo estimar el valor de la energía de activación en el orden de 300 meV.

Por otro lado se puede observar en la figura 6.30 que el ajuste no es tan bueno. Esto se puede atribuir a que en el caso del PW la nanoestructura (nanotubos) es muy diferente al caso de RGTO en el que obtenemos microesferas. Recordemos que la superficie específica es proporcional a la inversa del parámetro de menor dimensión, en el caso de los nanotubos es el espesor de la pared que es de 80 nm y en el caso de los microesferas es el diámetro que es del orden de 400 nm, por lo tanto la superficie específica es muy diferente. Por otro lado el tamaño de grano en las muestras obtenidas por PW es del orden de 10 nm y en las de RGTO de 40nm.

Es importante destacar que la zona de vaciamiento depende de la temperatura, es decir que, por la reacción del O⁻ y O²⁻ en la superficie de SnO₂, a medida que aumenta la temperatura (desde ambiente a 200 °C aproximadamente) la zona de vaciamiento aumenta; entonces a temperatura cercana a la ambiente la zona de vaciamiento es pequeña, el V_s es pequeño y por lo tanto la capacidad es grande. Esto se puede observar en la figura 6.31, donde realizamos una comparación de la variación de la capacidad en función de la temperatura para las dos nanoestructuras.

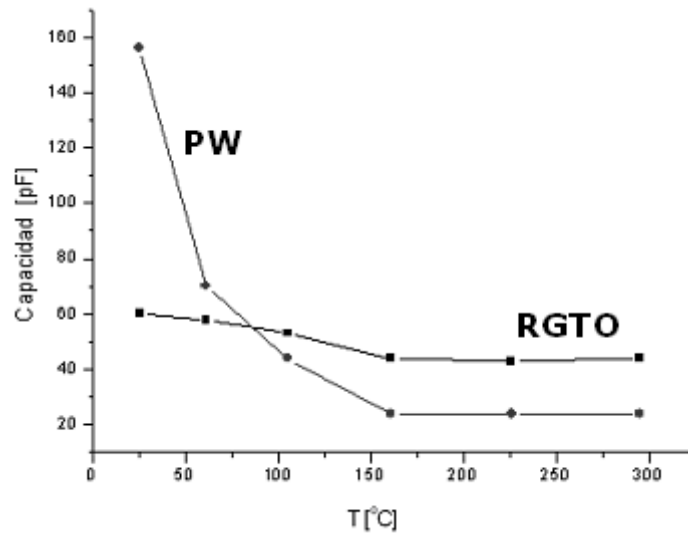


Figura 6.31: Capacidad en función de la temperatura para las dos microestructuras.

La primera observación es que, para el caso de las películas obtenidas por RGTO, el valor de capacidad no varía considerablemente en función de la temperatura, en cambio para los nanotubos sí lo hace; los valores más grandes se registran a temperatura cercana a la ambiente. La capacidad disminuye con la altura de la barrera de potencial y/o con la disminución en la concentración de donores. La disminución más marcada de la capacidad con la temperatura, en el caso los nanotubos, se puede deber a que en el interior de ellos, se produce la difusión de aire; y genera una aniquilación de las vacancias de oxígeno y con ello una disminución en la concentración de donores.

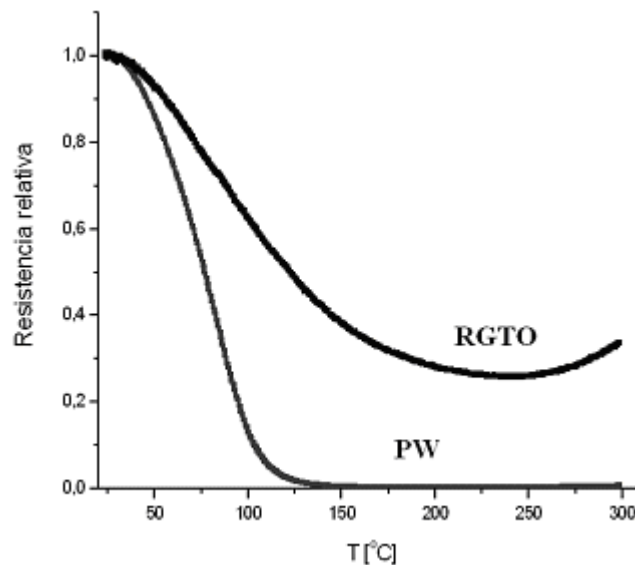


Figura 6.32: Resistencia relativa en función de la temperatura.

En la figura 6.32 se puede ver que el comportamiento de la resistencia relativa en función de la temperatura es muy diferente para el caso de microesferas y nanotubos. Mientras que en el primero la resistencia relativa con la temperatura disminuye 4 veces en el segundo caso lo hace 500 veces esto es debido posiblemente a la difusión del oxígeno en el interior de los nanotubos, ya que esto modifica la zona de vaciamiento y por lo tanto aumenta la altura de la barrera de potencial. Lo primero que tenemos que hacer es recordar la relación que hay entre la barrera de potencial y la resistencia de la película sensora; considerando la ecuación 3 y asumiendo que la conducción es proporcional a la densidad de electrones en cada borde de grano e inversamente proporcional a la resistencia obtenemos:

$$\frac{R}{R_0} = e^{\frac{qV_s}{kT}} \quad [6]$$

donde R_0 es la condición de banda plana es decir sin zona de vaciamiento, q es la carga, V_s es el potencial de borde de grano, K es la constante de Boltzmann y T la temperatura en grados Kelvin.

En la ecuación 6 si suponemos que R_0 y V_s es constante con la temperatura podemos expresar la resistencia relativa del siguiente modo:

$$R_{relativa} \frac{R_T}{R_{T_{ambiente}}} = \frac{e^{\frac{qV_s}{kT}}}{e^{\frac{qV_s}{kT_{ambiente}}}} \quad [7]$$

Utilizando la ecuación 7 y tomando dos valores de potencial entre granos $V_s = 70$ meV y $V_s = 300$ meV graficamos la resistencia relativa en función de la temperatura (figura 6.33). El primer valor de V_s corresponde al valor obtenido para la película sensora de RGTO con el método respuesta dinámica y la segunda se tomó un valor mayor que puede llegar a representar el valor de V_s para la película sensora por PW.

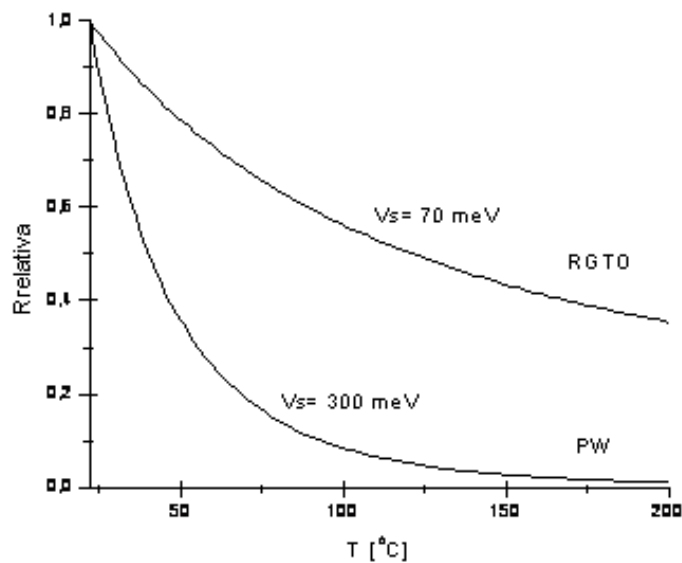


Figura 6.33: Resistencia relativa en función de la temperatura para dos valores de potencial de borde de grano.

La resistencia relativa en función de la temperatura en forma teórica para dos valores de potencial entre granos (figura 6.33) es similar a lo obtenido en forma experimental (figura 6.32), por lo tanto es posible que la superficie específica de los nanotubos tengan una influencia importante en la difusión del oxígeno que modifiquen la zona de vaciamiento y por lo tanto el potencial entre granos.

También tenemos que recordar que el modelo de conducción por borde de grano es adecuado en el caso de granos que sean grandes con respecto a la zona de vaciamiento. En el caso de las películas obtenidas por RGTO el tamaño de grano es de 40 nm y la zona de vaciamiento es del orden de 10 nm por lo tanto el modelo de conducción por borde de grano es adecuado. En cambio, en el caso de las películas obtenidas por PW se tiene un tamaño de grano del orden de 10 nm del mismo orden que la zona de vaciamiento por lo tanto el modelo de cuellos es el más adecuado ya que hay que considerar el tamaño de grano en la conducción eléctrica de la película (ver capítulo 3).

Recordemos que algunos autores consideran un modelo de una resistencia y un capacitor en paralelo que tiene en cuenta el borde de grano y otros consideran un juego de resistencia y capacitores en serie: uno para considerar los procesos en el borde de grano y otro en el interior del grano [Dia03]. Nosotros podemos realizar algo similar considerando un juego de resistencia y capacitor en paralelo entre granos y otro para el interior de los granos.

Poniendo en práctica esta consideración realizamos el ajuste; los resultados se muestran en la figura 6.34. Los valores del ajuste se muestran en la tabla III.

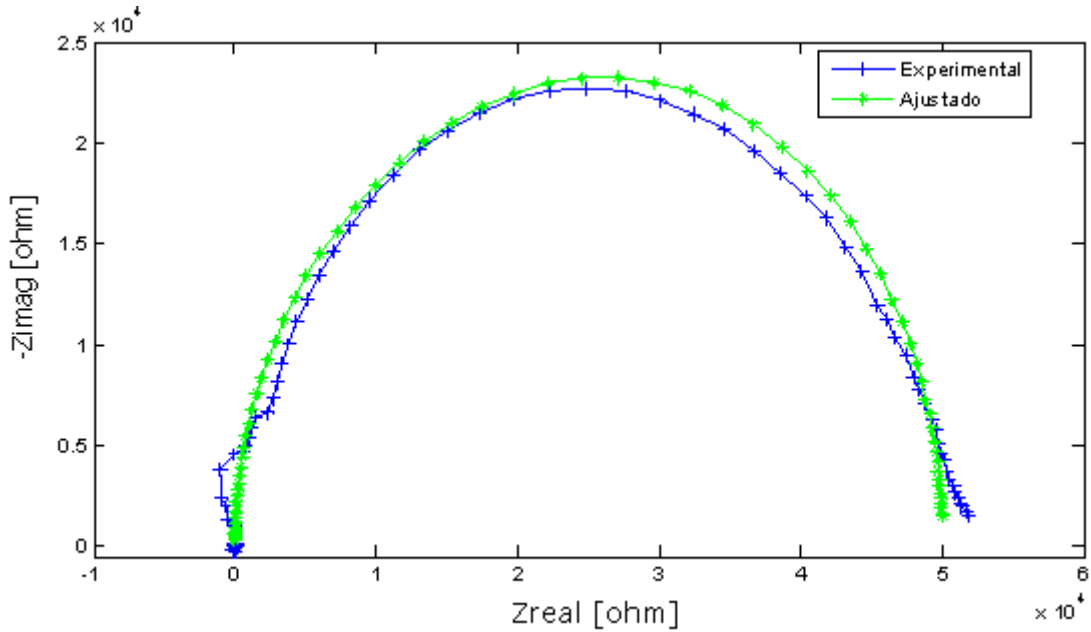


Figura 6.34: Impedancia compleja de una película sensora de SnO_2 (PW) a 160°C y un ajuste con dos resistencias y dos capacitores.

En la tabla III se puede observar que los valores de capacidad y resistencia son diferentes, uno de ellos es asociable a la conducción entre bordes de granos y él otro a la conducción en el interior de los granos. Los valores de resistencia son del mismo orden, es decir que en la conducción tienen influencia tanto el borde entre granos como su interior.

Temperatura de la película sensora	Resistencia [K Ω]	Capacidad [pF]	Resistencia [K Ω]	Capacidad [pF]
160+/-5 °C	40 +/- 2	37+/- 2	10+/- 1	50+/- 2

Tabla III: Valores de Resistencias y Capacidades obtenidos al ajustar los valores experimentales de impedancia compleja de una película sensora de SnO_2 (obtenida por PW).

Posiblemente el espesor de la pared de los nanotubos tiene una influencia importante en la conducción ya que su valor es aproximadamente 80 nm y la disminución más marcada de la capacidad con la temperatura en el caso los nanotubos se puede deber a que en el interior de ellos, se produce la difusión de aire; y genera una aniquilación de las vacancias de oxígeno y con ello una disminución en la concentración de donores.

6.3. Respuesta eléctrica de las películas sensoras frente a distintos gases

6.3.1. Comparación de la respuesta eléctrica de las películas sensoras a distintas temperaturas frente a vapor de alcohol isopropílico

Para analizar el efecto de la nanoestructura de las películas obtenidas por RGTO y PW en la detección de gases. Se realizó una comparación de la sensibilidad de las películas obtenidas a temperatura ambiente y a $209\pm 5^{\circ}\text{C}$ en vapor de alcohol isopropílico.

En la figura 6.35 se muestra la medición realizada con las películas sensoras a temperatura ambiente.

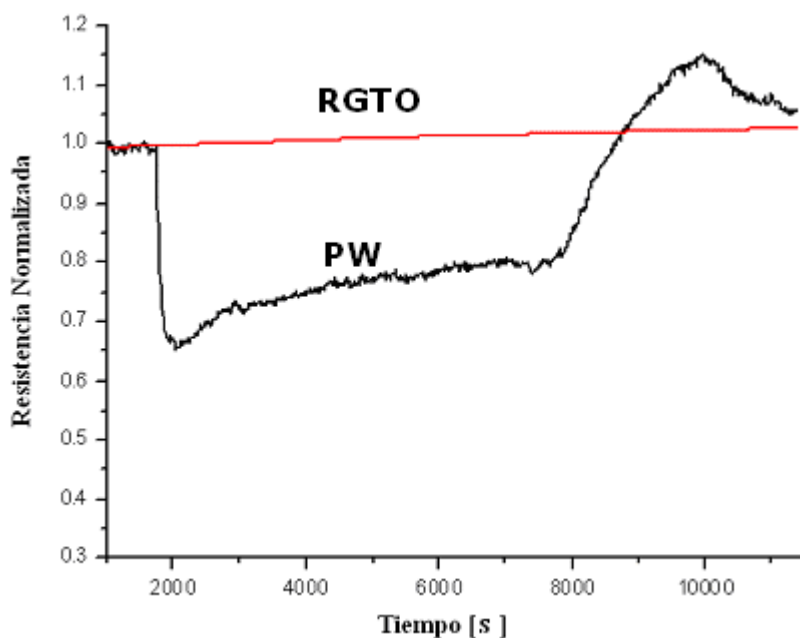


Figura 6.35: Resistencia relativa a temperatura ambiente en función del tiempo para un sensor de SnO_2 obtenido por Pore wetting y RGTO en aire, vapor de alcohol isopropílico y finalmente aire.

En la figura 6.36 se muestra la medición realizada con las películas sensoras a una temperatura de $209\pm 5^{\circ}\text{C}$.

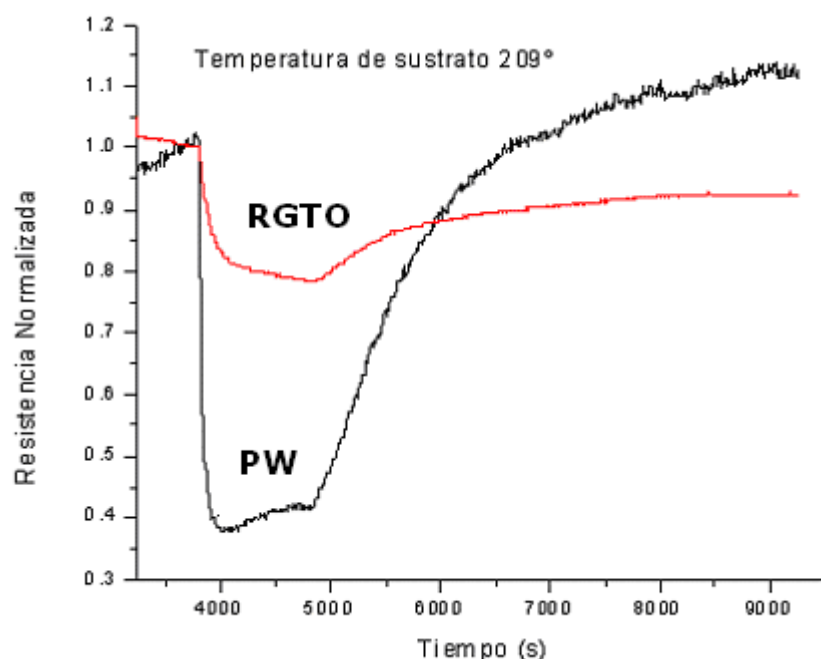


Figura 6.36: Resistencia relativa a temperatura de 209 $\pm$ 5 °C en función del tiempo para un sensor de SnO₂ obtenido por Pore Wetting con poro de 800nm y RGTO en aire, vapor de alcohol isopropílico y finalmente aire.

El resultado muestra que la película sensora obtenida por PW es sensible al vapor de alcohol isopropílico incluso a temperatura ambiente. El resultado muestra claramente que la forma y tamaño de la nanoestructura son claves para la determinación de las propiedades de la película sensora.

La sensibilidad depende de muchos parámetros como ser el espesor de la película, tamaño de grano, porosidad, aglomeraciones, textura de la película, tamaño de cuellos, etc [Kor08]. En particular el tamaño de grano tiene una influencia importante en la sensibilidad de la película sobre todo cuando el tamaño de grano es del orden de la zona de vaciamiento. Por ejemplo en nanopartículas de SnO₂ la sensibilidad se incrementa considerablemente cuando el tamaño es menor a 6nm [Shi99], sin embargo es necesario notar que el valor de tamaño de grano crítico no es un valor invariable, también hay que considerar los cuellos y los bordes de grano. Wang considera que la sensibilidad aumenta considerablemente para diámetros menores a 35nm [Wan95].

En nuestro caso particular los nanotubos obtenidos por PW tanto para el poro de 200 nm y 800 nm tienen un tamaño de grano de 10nm aproximadamente, mientras que el tamaño de grano es de 40nm en el caso de las películas obtenidas por RGTO. Esta pequeña diferencia no puede explicar el comportamiento de ambas películas frente alcohol isopropílico a temperatura ambiente, ya que en el caso de las películas con RGTO no tenemos sensibilidad y con los nanotubos sí.

Otro parámetro que tiene una influencia importante sobre la sensibilidad de la película es la superficie específica. Como regla, al incrementar el área específica de la película sensible se disminuye la temperatura donde se produce la mayor sensibilidad a un determinado gas. Este efecto puede ser causado porque se produce una difusión del gas en el interior de la película sensible [Kor07]. Es importante destacar que la temperatura de mayor sensibilidad para una misma microestructura depende del gas.

En nuestro caso el área específica en el caso de los nanotubos es mucho mayor que para el caso de los microesferas obtenidos por RGTO, ya que la superficie específica es aproximadamente inversamente proporcional al parámetro más pequeño de la microestructura (ver capítulo 3) para el caso de RGTO es el diámetro de los microesferas y para el caso de PW es el espesor de la pared de los nanotubos. Realizando estas consideraciones la superficie específica de las películas obtenidas por PW es entre 5-10 superior veces a la obtenida por RGTO.

En los últimos años una nueva generación de nanoestructuras ha sido producida como: nanohilos, nanotubos, nanocintas y nanowhiskers para ser utilizados como sensores [Xin07]. Para el caso particular nanotubos podemos citar el caso de Wang [Wan08] donde desarrolla nanotubos de SnO_2 de un diámetro de 200 nm, un espesor de pared de 50 nm y un tamaño de cristal entre 10-20 nm, es decir una superficie específica comparable a los nanotubos desarrollados en este trabajo, en el cual encuentra sensibilidad a etanol aún a temperatura ambiente.

6.3.2. Comparación de la respuesta eléctrica de las películas sensoras de PW a temperatura ambiente frente a vapor de alcohol isopropílico

En la figura 6.37 se muestra la medición a temperatura ambiente de nanotubos de un diámetro de poro de 800 y 200 nm, donde se puede observar que la sensibilidad es similar para ambos casos. Posiblemente, esto se debe a que para un diámetro superior a un determinado valor se asegura la difusión del alcohol isopropílico en el interior de los nanotubos. Podemos citar el trabajo de Hieu [Van08] donde desarrolla nanotubos de carbono de distintos diámetros con nanopartículas de SnO_2 dispersas donde encuentra sensibilidad al amoníaco aún a temperatura ambiente. Este efecto puede explicarse por la difusión del gas por el interior de los nanotubos, la mayor sensibilidad la obtiene con diámetros de nanotubos entre 60-100 nm en comparación con nanotubos con diámetro menor a 10nm. Es decir que tenemos un caso inverso en el que la superficie específica

no aumenta la sensibilidad, lo que puede suceder que para moléculas grandes como el caso del NH_3 la difusión mejora para diámetros superiores a un determinado valor. En resumen es posible que los nanotubos de SnO_2 mejoran la difusión del vapor de alcohol isopropílico con respecto a las microesferas de SnO_2 y se tiene un diámetro crítico donde se produce la difusión del gas.

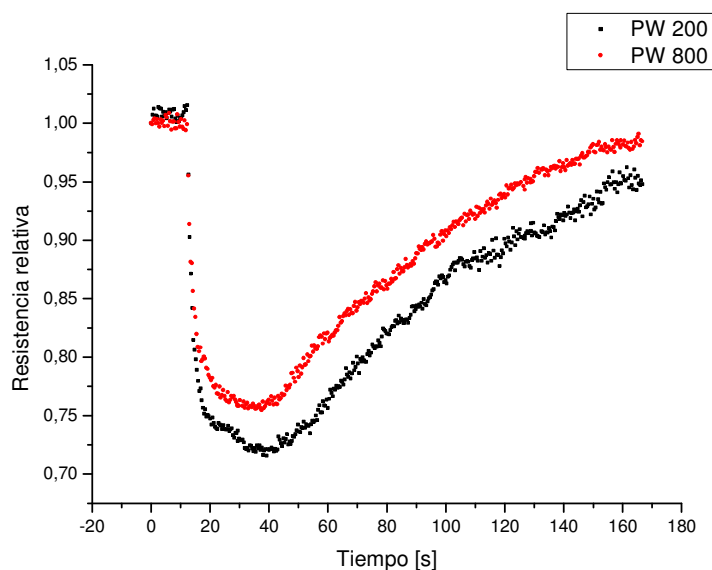


Figura 6.37: Resistencia relativa a temperatura ambiente en función del tiempo para un sensor de SnO_2 obtenido por PW con poro de 800 nm y 200nm. Al ser expuesto a aire, vapor de alcohol isopropílico y finalmente aire.

6.3.3. Respuesta eléctrica de las películas sensoras a CO

Se realizó una comparación de la sensibilidad de las películas obtenidas a diferentes concentraciones de CO en aire sintético y a distintas temperaturas.

En la figura 6.38, 6.39 y 6.40 se muestran las mediciones realizadas con las películas sensoras a una temperatura de 250°C con distintas concentraciones de CO en aire sintético, utilizando un flujo $100 \text{ cm}^3/\text{min}$ con una humedad relativa de 60% a 25°C . El tiempo de inyección del gas fue de 3 minutos y el tiempo del aire sintético, de 8 minutos.

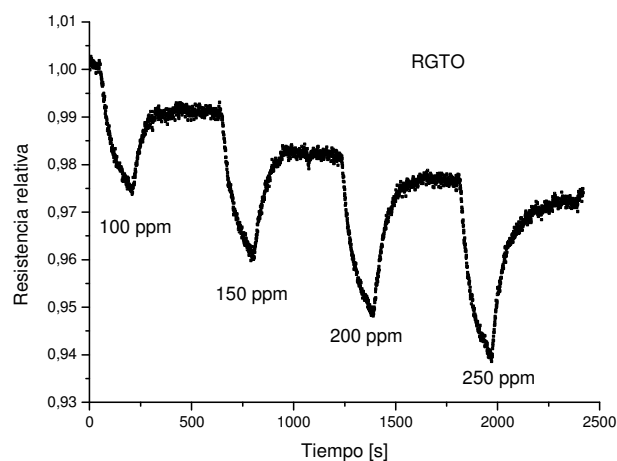


Figura 6.38: Resistencia relativa a temperatura de 250 ± 5 °C en función del tiempo para un sensor de SnO₂ obtenido por RGTO en distintas concentraciones de CO.

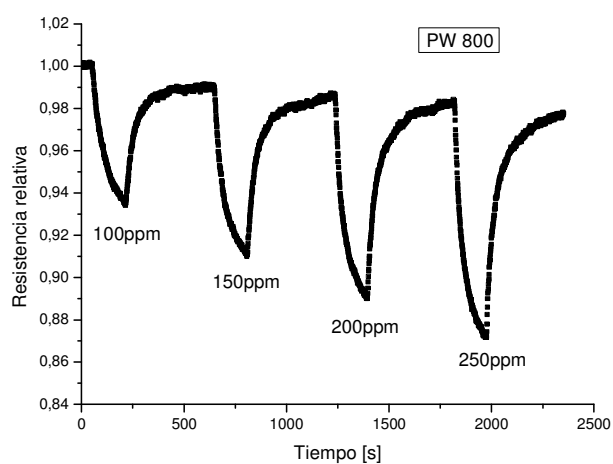


Figura 6.39: Resistencia relativa a temperatura de 250 ± 5 °C en función del tiempo para un sensor de SnO₂ obtenido por Pore Wetting con un poro de 800 nm en distintas concentraciones de CO.

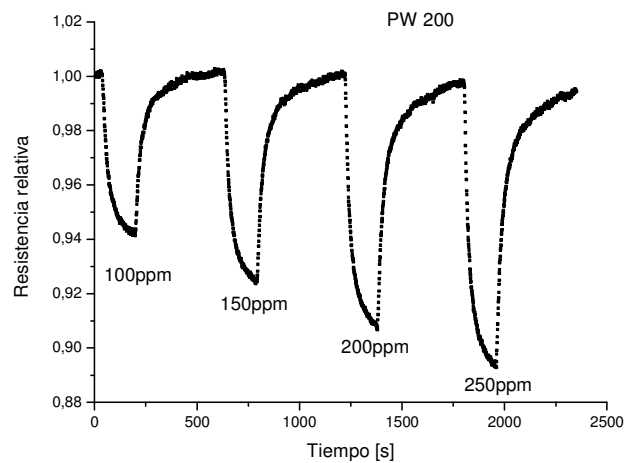


Figura 6.40: Resistencia relativa a temperatura de 250 ± 5 °C en función del tiempo para un sensor de SnO₂ obtenido por Pore Wetting con un poro de 200 nm en distintas concentraciones de CO.

En la figura 6.41 se muestra la sensibilidad de las películas sensoras en función de la temperatura de operación con una humedad relativa del 60%.

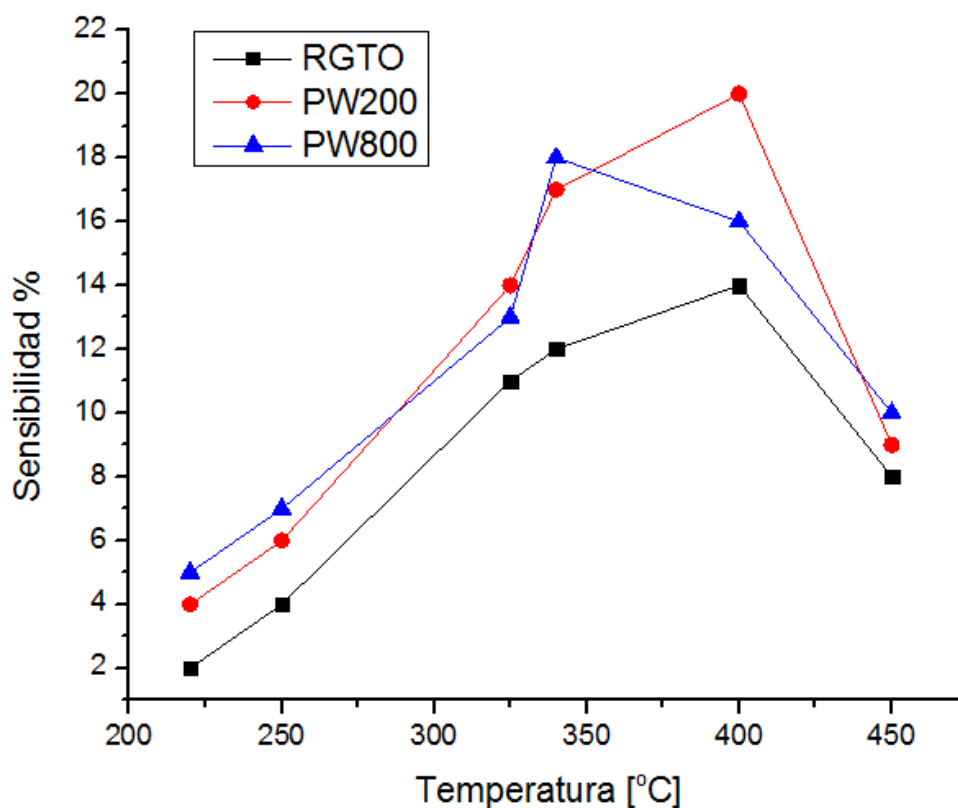


Figura 6.41: Sensibilidad porcentual en función de la temperatura para un sensor de SnO_2 obtenido por RGTO, Pore Wetting con un poro de 200 nm y 800 nm en una concentraciones de 100 ppm CO con 60% de humedad relativa.

Es importante destacar que la molécula de CO es pequeña en comparación con la de alcohol isopropílico y por lo tanto la difusión del gas en el interior de la nanoestructura se realiza muy fácilmente. Esto puede provocar que la superficie específica no juegue un rol crítico en la sensibilidad de la película sensora en el caso del CO. La sensibilidad es un poco superior para el caso de PW posiblemente porque el tamaño de grano es menor que para el caso de RGTO, es decir que el rol más importante en este caso lo juega el tamaño de grano.

6.4. Referencias

- Chang S.C.. J. Vac. Technol. 17, 366 (1980).
- Diaz-Flores L.L., Ramirez-Bon R., Mendoza-Galvan A., Prokhorov E., Gonzalez-Hernandez J. Impedance spectroscopy studies on SnO₂ films prepared by the sol-gel process (2003) Journal of Physics and Chemistry of Solids, 64 (7), pp. 1037-1042.
- Egashira M., Nakashima M., Kawasumi S. and Seiyama T.. J. Appl. Chem. 85, 4125 (1981).
- Gorley P.M., Khomyak V.V., Bilichuk S.V., Orletsky I.G., Horley P.P., Grechko V.O. SnO₂ films: Formation, electrical and optical properties (2005) Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced.
- Klug H., Alexander L, X-Ray Diffraction Procedures for Policrystalline and Amorphous Materials, 2nd Edition, A Wiley-Interscience publication 1976.
- Korotcenkov G. The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors. Materials Science and Engineering R 61 (2008) 1-39
- Korotcenkov G., Brinzari V., Stetter J.R., Blinov I., Blaja V., Sens Actuators B 128 (2007) 51–63.
- Lopes A., Fortunato E., Nunes P., Vilarinho P., Martins R. Correlation between the microscopic and macroscopic characteristics of SnO₂ thin film gas sensors (2001) International Journal of Inorganic Materials, 3 (8), pp. 1349-1351.
- Mo Y., Okawa Y.,Tajima M., Nakai T.,Yoshiike N., Natukawa K.. Micro-machined gas sensor array based on metal film micro-heater Sensors and Actuators B: Chemical, Volume 79, Issues 2–3, 15 (2001), 175-181.
- Morales C., Juarez H., Diaz T., Matsumoto Y., Rosendo E., Garcia G., Rubin M., (...), Garcia A. Low temperature SnO₂ films deposited by APCVD (2008) Microelectronics Journal, 39 (3-4), pp. 586-588.
- Ohgaki T., Matsuoka R.,Watanabe K., Matsumoto K., Adachi Y.,Sakaguchi I., Hishita S., Ohashi N., Haneda H. Synthesizing SnO₂ thin films and characterizing sensing performances. Sensors and Actuators B 150 (2010) 99–104.

- Ponce M.A., Castro M.S., Aldao C.M. Influence of oxygen adsorption and diffusion on the overlapping of intergranular potential barriers in SnO₂ thick films (2004) Materials Science and Engineering B: Solid-State Materials for Advanced Technology, 111 (1), pp. 14-19.
- Ponce. M.A., Aldao C. M.,Castro M.S. Influence of particle size on the conductance of SnO₂ thick films. Journal of the European Ceramic Society 23 (2003) 2105-2111.
- Quintero, L. B. “Crecimiento y Caracterización de películas Sensora de SnO₂”.Tesis de Licenciatura en Ciencias Físicas. U.B.A. 2001.
- Seitz M., Hampton F., Richmond W., in: M.F. Yan, A.H. Heuer (Eds.), Advanced in Ceramics, vol. 7, The American Ceramic Society Inc., Ohio, 1983, pp. 60–70.
- Shimizu y. Egashira M., MRS Bull. 24 (1999) 1-16.
- Van Hieu N., Thuy L., Chien, N. Highly sensitive thin film NH₃ gas sensor operating at room temperature based on SnO₂/MWCNTs composite. Sensors and Actuators B 129 (2008) 888-895.
- Varea D. M. Crecimiento y caracterización mediante técnicas de microscopía, de nano y microestructuras de SnO₂ y TiO₂, departamento de física de materiales facultad de ciencias físicas universidad complutense de Madrid. 2007.
- Wang G. X. et al Synthesis and high gas sensitivity of tin oxide nanotubes. Sens. Actuators B 131 (2008) 313-317.
- Wang X et al. Sens. Actuators B Chem. 25 (1995) 454-457.
- Xing-Jiu Huang, Yang-Kyu Choi. Chemical sensors based on nanostructured materials. Sensors and Actuators B 122 (2007) 659–671.

CAPÍTULO 7

RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN DE PELÍCULAS SENSORAS DE TiO_2

Podemos dividir los resultados en dos partes. La primera de ellas relacionada con el análisis estructural de las películas sensoras y la segunda con la caracterización eléctrica de las mismas.

7.1 Caracterización estructural de las películas sensoras

Se realizó un análisis por difracción de rayos-X para analizar las fases presentes en cada una de las películas y para estudiar la morfología de las nanoestructuras se realizaron imágenes por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM).

En las figuras 7.1 y 7.2 se muestran los difractogramas de una de las muestras obtenidas para distintas tensiones de anodizado: 50 volt y 100 volt respectivamente. En ellas se puede observar que sólo están presentes las fases de TiO_2 conocidas como rutilo, anatasa y titanio. La proporción de las fases depende fuertemente del tratamiento térmico pero también depende de la tensión de anodizado y los resultados obtenidos son consistentes con la bibliografía [Yah09].

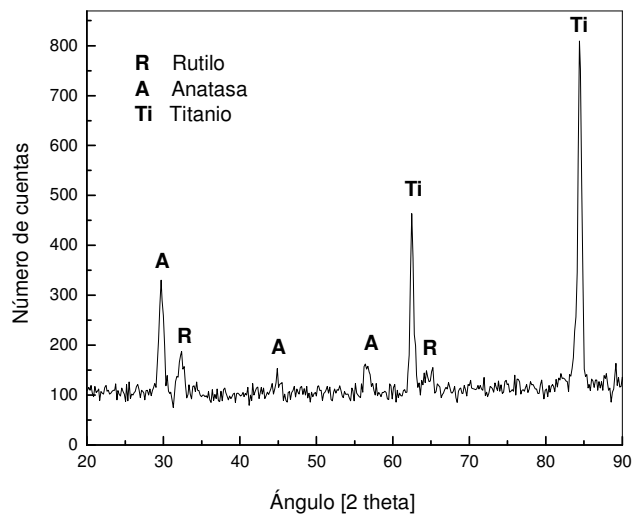


Figura 7.1: Difractograma de rayos-X de la película obtenida por anodizado con una tensión de 50 volt.

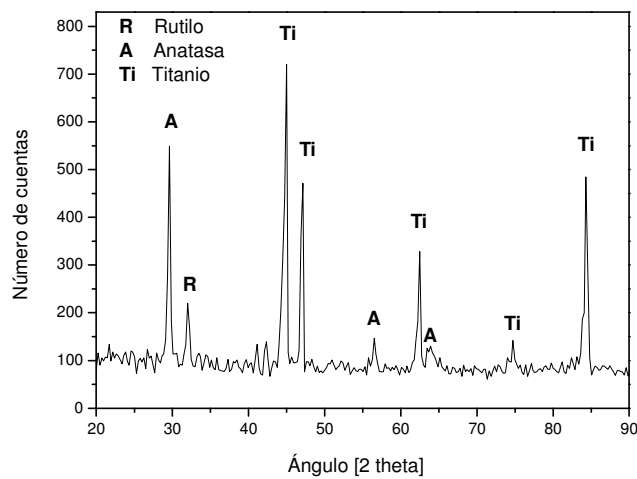


Figura 7.2: Difractograma de rayos-X de la película obtenida por anodizado con una tensión de 100 volt.

Se realizó un análisis SEM de las muestras obtenidas por anodizado utilizando distintas tensiones con una rampa de 30 minutos y 3 horas de plató. En las figuras 7.3, 7.4 y 7.5 se muestran en particular el caso de 20 volt, 50 volt, 100 volt respectivamente.

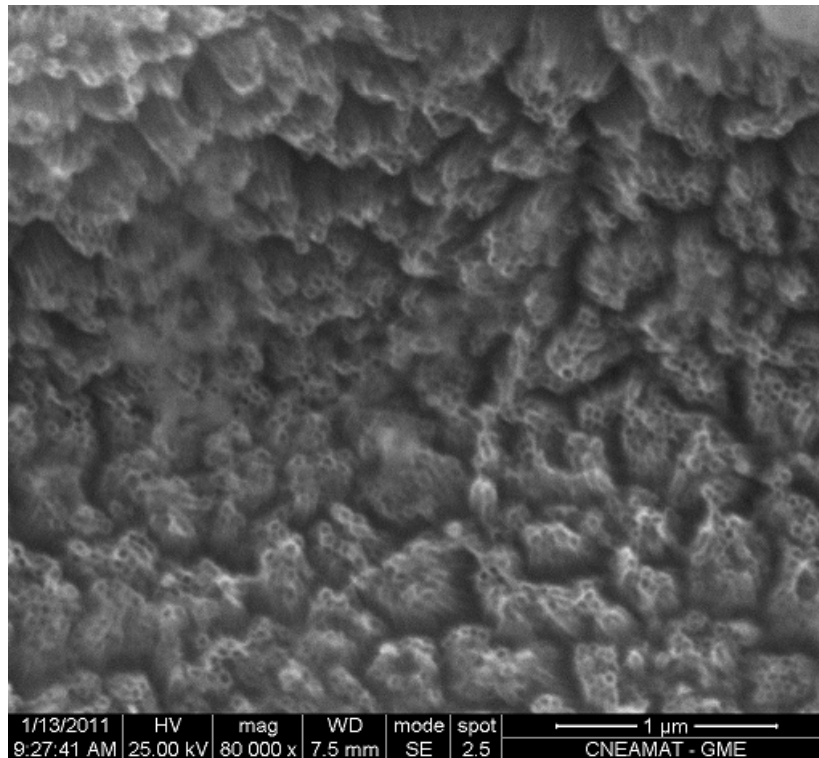


Figura 7.3: Microscopía Electrónica de Barrido de la película sensora de TiO_2 utilizando una tensión de 20 Volt y 30 minutos de rampa con 80000 aumentos.

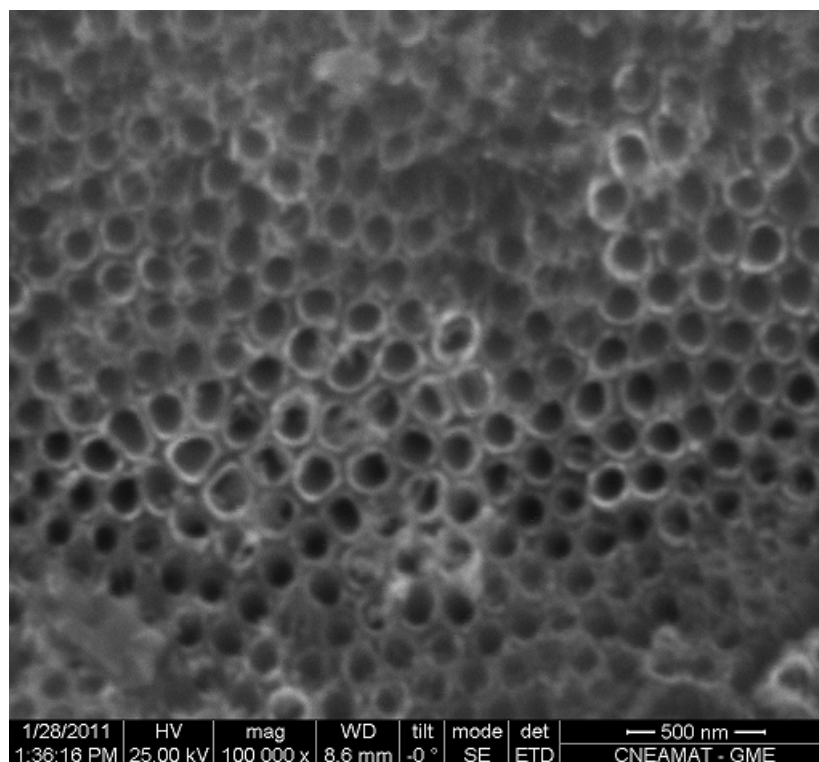


Figura 7.4: Microscopía Electrónica de Barrido de la película sensora de TiO_2 utilizando una tensión de 50Volt y 30 minutos de rampa con 100000 aumentos.

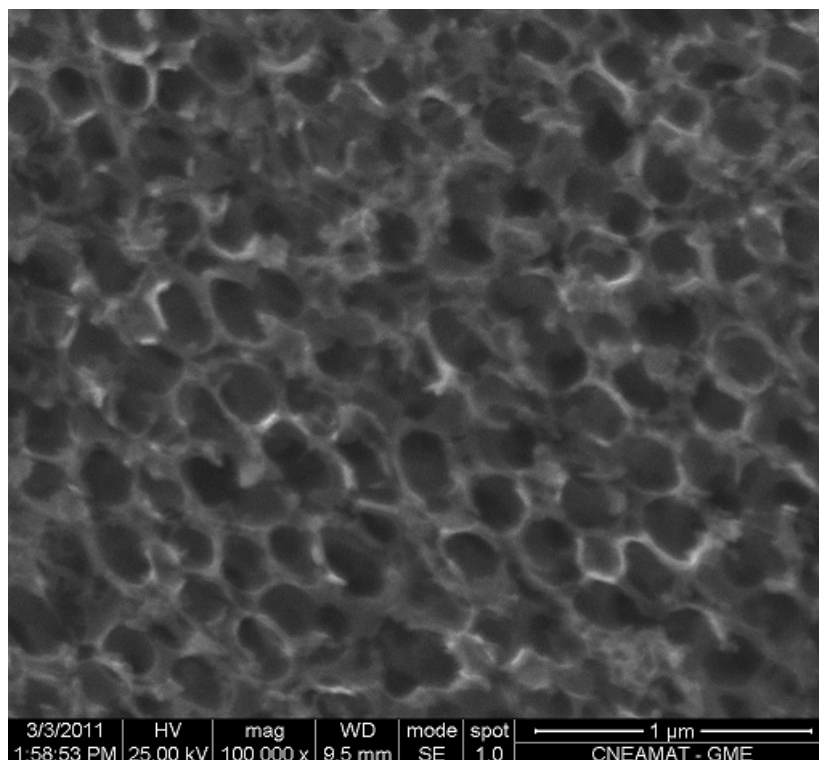


Figura 7.5: Microscopía Electrónica de Barrido de la película sensora de TiO_2 utilizando una tensión de 100Volt y 30 minutos de rampa con 100000 aumentos.

La Tabla 7.I muestra el diámetro y espesor de los nanotubos en función de los valores de tensión aplicado durante el anodizado, para el caso de una rampa de 30 minutos y 3 horas de plató.

Tensión (V)	Diámetro (nm)	Espesor (nm)
20	50 ± 10	20 ± 5
30	90 ± 10	30 ± 5
40	110 ± 10	30 ± 5
50	150 ± 10	30 ± 10
60	200 ± 10	30 ± 10
100	200 ± 40	30 ± 10

Tabla 7.I: Diámetro y espesor de los nanotubos de TiO_2 obtenidos con distintos valores de tensión utilizando 30 minutos de rampa y 3 horas de plató

En la figura 7.6 se gráfica el diámetro de los nanotubos obtenidos en función de la tensión aplicada utilizando 30 minutos de rampa y 3 horas de plató.

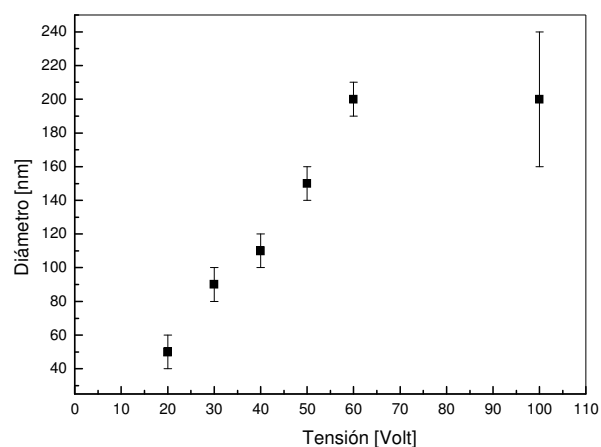


Figura 7.6: Diámetro de los nanotubos en función de la tensión aplicada utilizando 30 minutos de rampa y 3 horas de plató.

Se realizó un análisis SEM de las muestras obtenidas por anodizado utilizando distintas tensiones con una rampa de 60 minutos y 3 horas de plató. En las figuras 7.7, 7.8, 7.9 y 7.10 se muestran en particular el caso de 20 volt, 40 volt, 60 volt, 100 volt respectivamente.

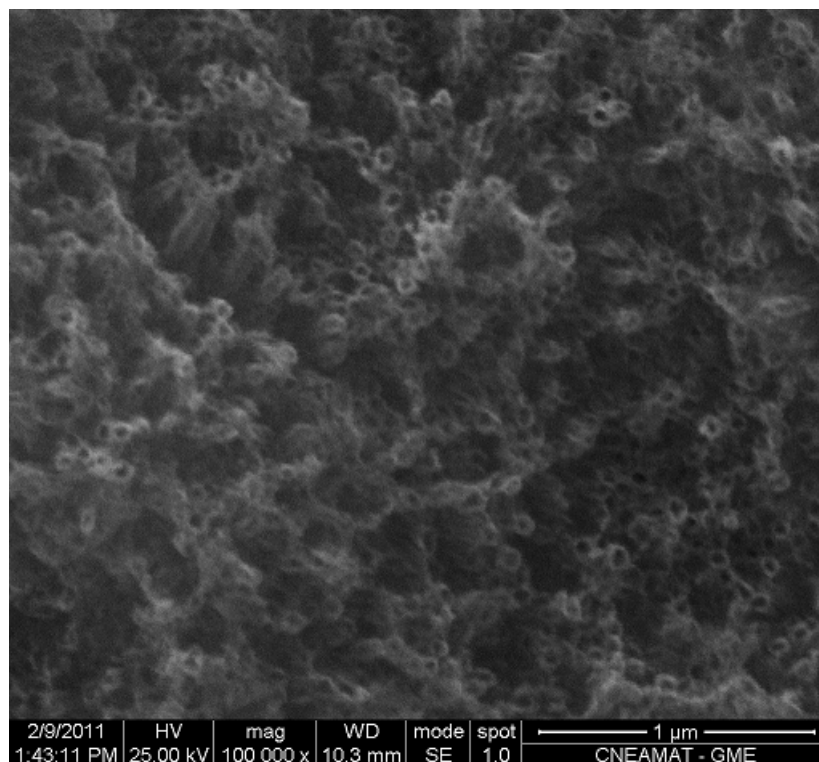


Figura 7.7: Microscopía electrónica de barrido de la película sensora de TiO_2 utilizando una tensión de 20Volt y 60 minutos de rampa con 100000 aumentos.

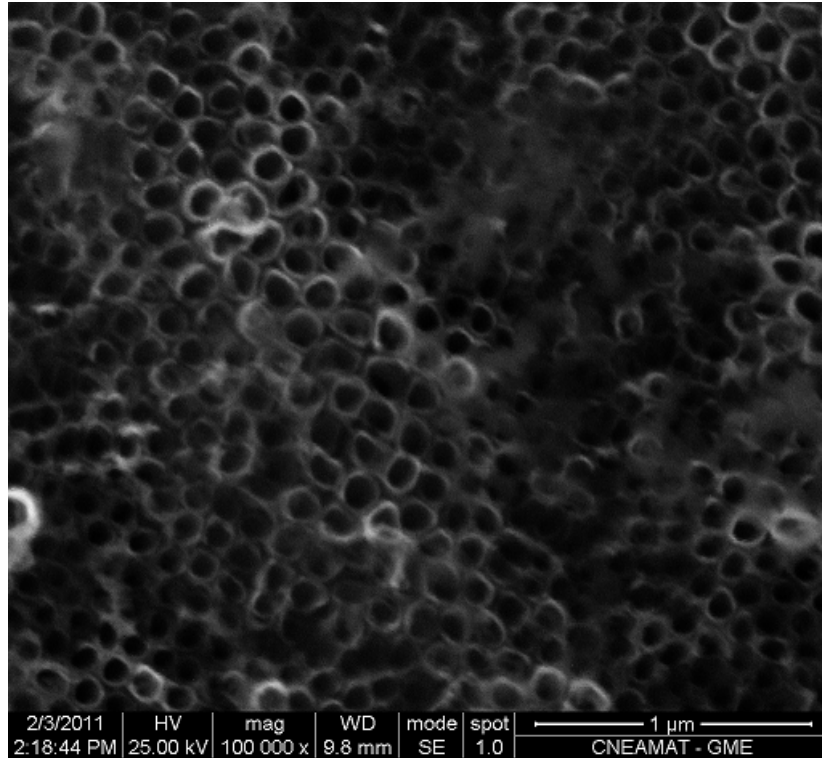


Figura 7.8: Microscopía Electrónica de Barrido de la película sensora de TiO_2 utilizando una tensión de 40Volt y 60 minutos de rampa con 100000 aumentos.

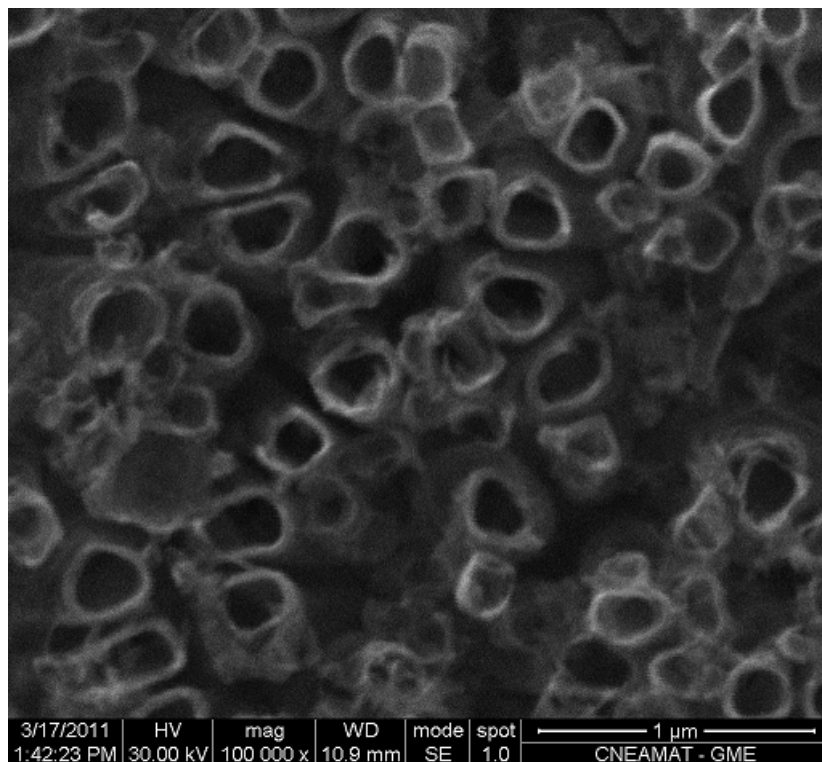


Figura 7.9: Microscopía Electrónica de Barrido de la película sensora de TiO_2 utilizando una tensión de 60Volt y 60 minutos de rampa con 100000 aumentos.

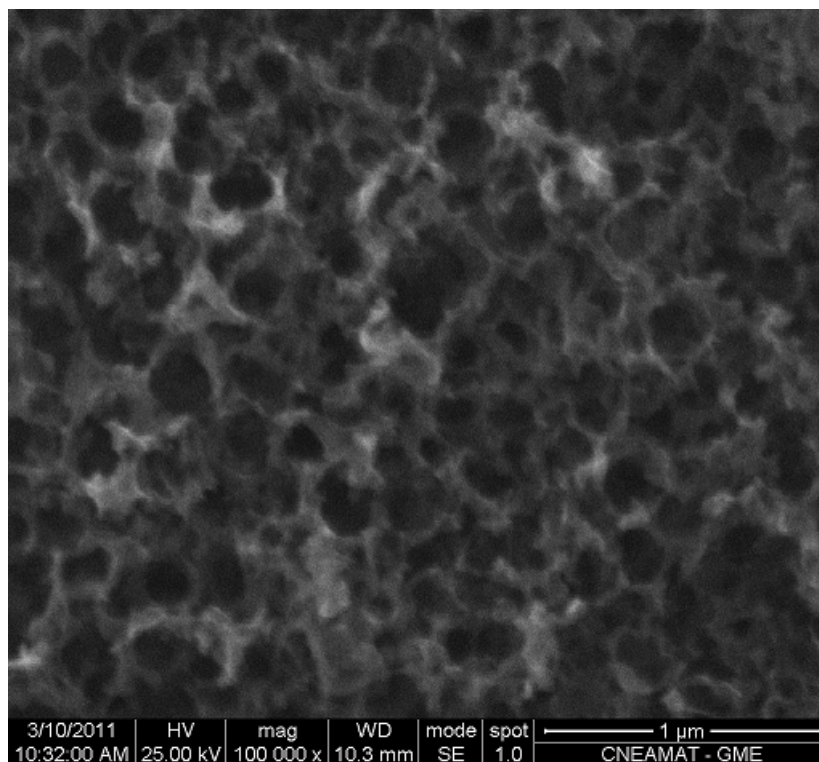


Figura 7.10: Microscopía Electrónica de Barrido de la película sensora de TiO_2 utilizando una tensión de 100 Volt y 60 minutos de rampa con 100000 aumentos.

La Tabla 7.II muestra el diámetro y espesor de los nanotubos en función de los valores de tensión aplicados durante el anodizado, para el caso de una rampa de 60 minutos y 3 horas de plató.

Tensión (V)	Diámetro (nm)	Espesor (nm)
20	80 ± 10	30 ± 5
30	110 ± 10	30 ± 5
50	150 ± 10	30 ± 10
60	160 ± 10	30 ± 10
100	210 ± 20	30 ± 10

Tabla 7.II: Valores del diámetro y espesor de los nanotubos obtenidos para el anodizado con una rampa de 60 minutos y un plató de 3 horas.

En la figura 7.11 se gráfica el diámetro de los nanotubos obtenidos en función de la tensión aplicada utilizando 60 minutos de rampa y 3 horas de plató.

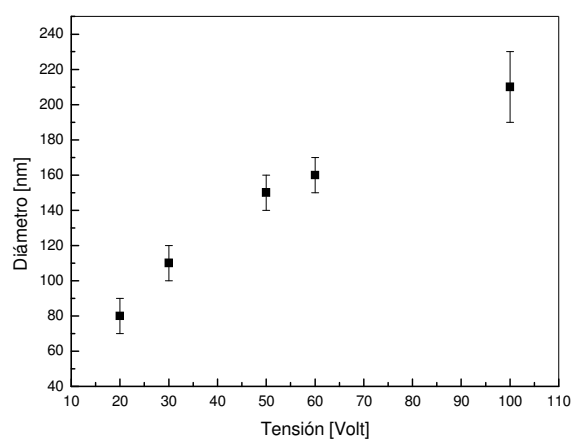


Figura 7.11: Diámetro de los nanotubos en función de la tensión aplicada utilizando 60 minutos de rampa y 3 horas de plató.

Se realizó un análisis SEM de las muestras obtenidas por anodizado utilizando distintas tensiones con una rampa de 15 minutos y 3 horas de plató. En las figuras 7.12, 7.13 y 7.14 se muestran en particular el caso de 20 volt, 50 volt, 100 volt respectivamente.

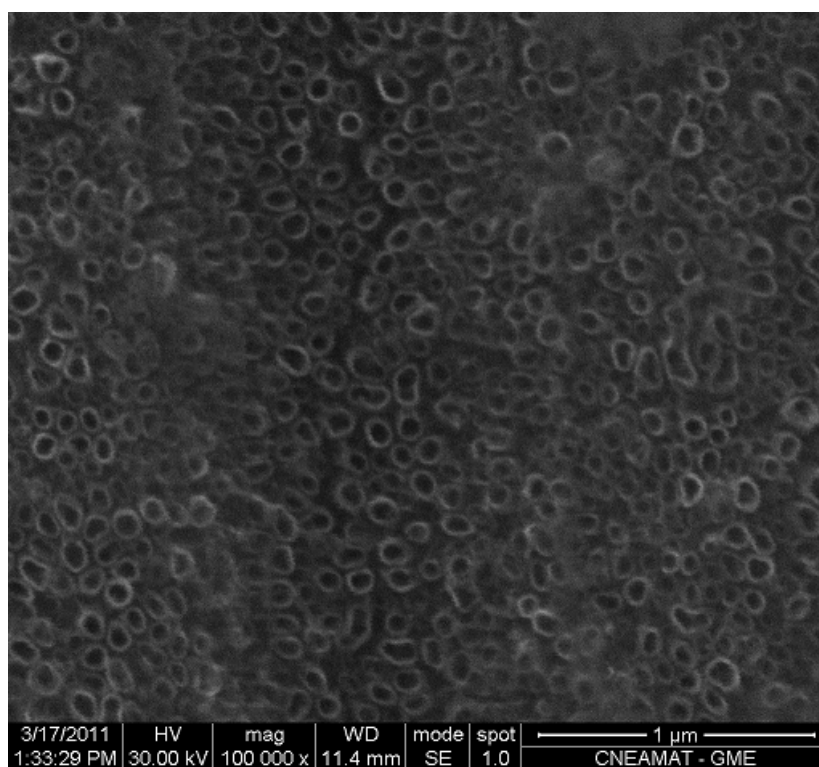


Figura 7.12: Microscopía electrónica de barrido de la película sensora de TiO_2 utilizando una tensión de 20 Volt y 15 minutos de rampa con 100000 aumentos.

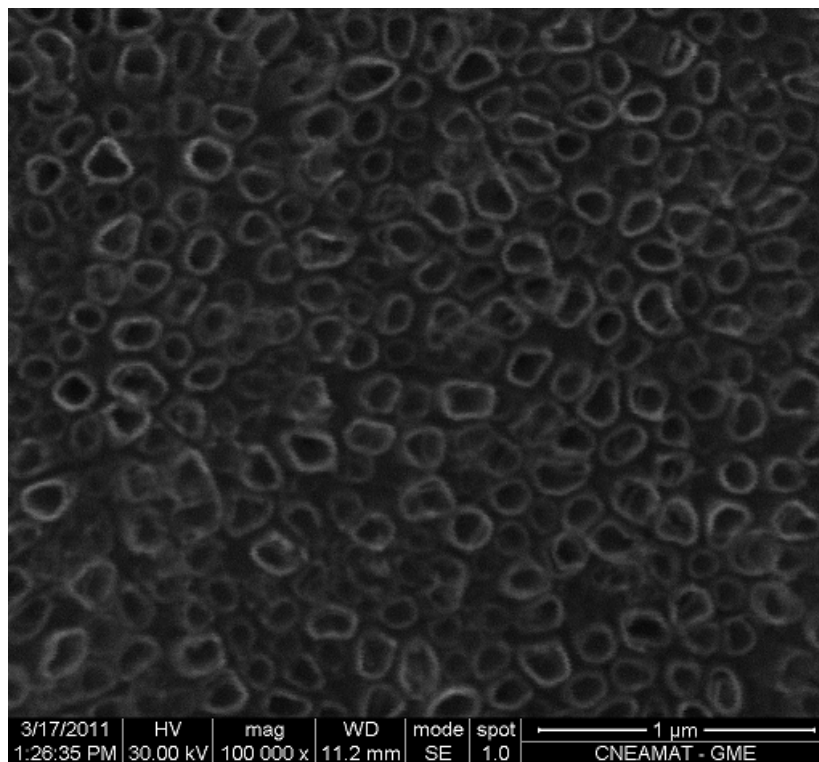


Figura 7.13: Microscopía electrónica de barrido de la película sensora de TiO_2 utilizando una tensión de 30Volt y 15 minutos de rampa con 100000 aumentos.

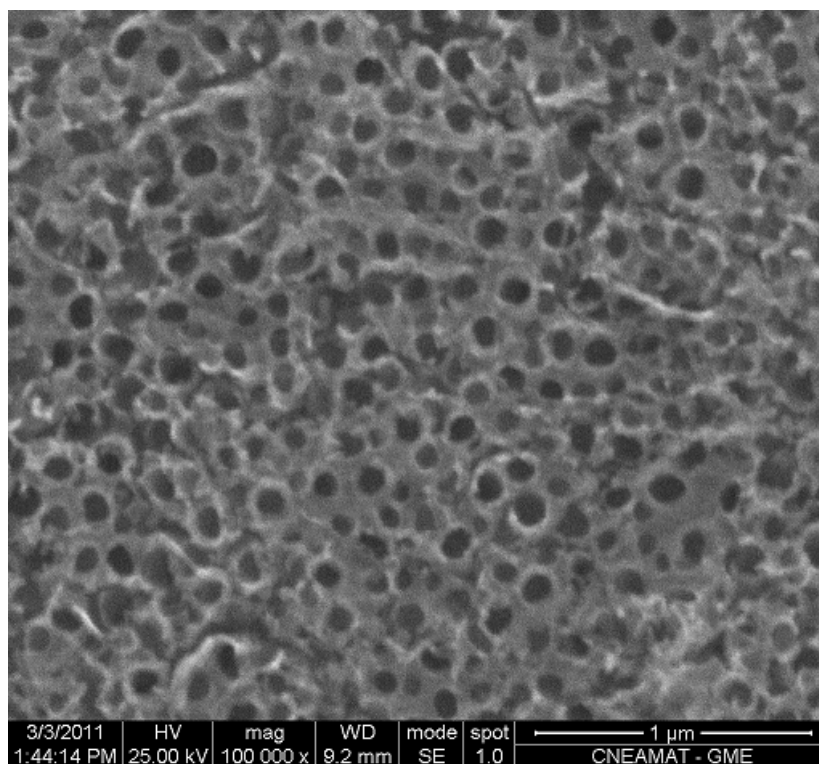


Figura 7.14: Microscopía electrónica de barrido de la película sensora de TiO_2 utilizando una tensión de 30Volt y 15 minutos de rampa con 100000 aumentos.

En la tabla 7.III se presenta los valores de tensión aplicada, diámetro y espesor obtenidos para el caso de la rampa de 15 minutos y 3 horas de plató.

Tensión (V)	Diámetro (nm)	Espesor (nm)
20	100±10	20±10
30	120±10	20±10
40	170±10	30±10
50	180±10	30±10
100	180±20	30±10

Tabla 7.III: Valores del diámetro y espesor de los nanotubos obtenidos para el anodizado con una rampa de 15 minutos y 3 horas de plató.

En la figura 7.15 se gráfica el diámetro de los nanotubos obtenidos en función de la tensión aplicada utilizando 15 minutos de rampa y 3 horas de plató.

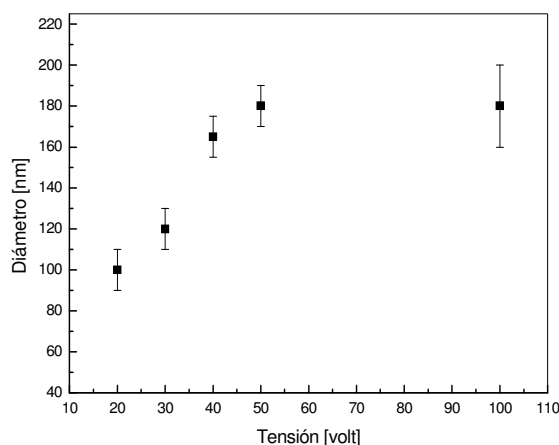


Figura 7.15: Diámetro de los nanotubos en función de la tensión aplicada utilizando 15 minutos de rampa y 3 horas de plató.

El diámetro de los nanotubos es creciente con la tensión aplicada aproximadamente hasta los 60 volt; en cambio para tensiones superiores el diámetro se mantiene prácticamente constante. Esto se puede explicar del siguiente modo: los nanotubos crecen hasta que entran en contacto entre si y por lo tanto no pueden crecer más. Por lo tanto con el aumento de la tensión los nanotubos se deforman cada vez más porque no tienen espacio para crecer.

Es importante destacar que para tensiones bajas los nanotubos son bien “circulares”, en cambio para tensiones altas (100 volt) los nanotubos se deforman por lo expuesto anteriormente.

Para analizar la influencia del tiempo de rampa en la formación de los nanotubos es importante mostrar en un solo gráfico el diámetro vs tensión aplicada para los tres

tiempos de rampa realizados (figura 7.16). Se puede observar que el tiempo de rampa no tiene una influencia importante sobre el tamaño de los nanotubos obtenidos.

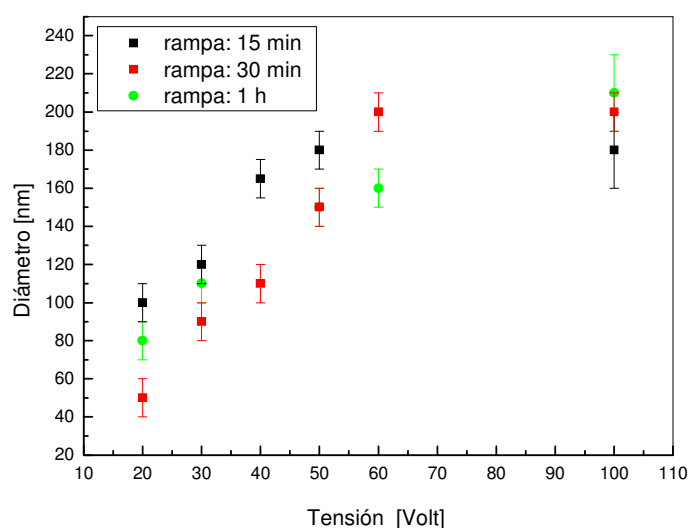


Figura 7.16: Diámetro de los nanotubos en función de la tensión aplicada utilizando 15, 30 y 60 minutos de rampa. En todos los casos con 3 horas de plató.

Para analizar el diámetro en función de la tensión para los tres tiempos de rampa se realizó una interpolación lineal hasta los 60 Volt para los tres casos. En la figura 7.17 se muestra el caso particular de la rampa de 30 minutos. En resumen se obtiene una pendiente de crecimiento de nanotubos entre 2.5 y 4 nm/volt.

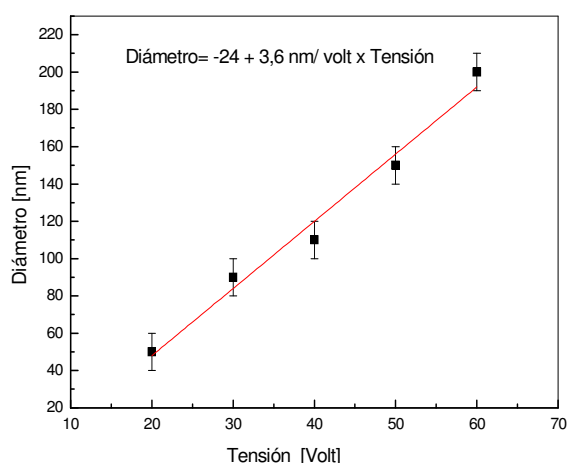


Figura 7.17: Ajuste lineal del diámetro de los nanotubos en función de la tensión aplicada para el caso particular de 30 minutos de rampa y 3 horas de plató.

El espesor de la película de nanotubos de TiO_2 se midió realizando un corte transversal a las muestras. En todos los casos el espesor fue de aproximadamente $2\ \mu\text{m}$ como se puede observar en la figura 7.18.

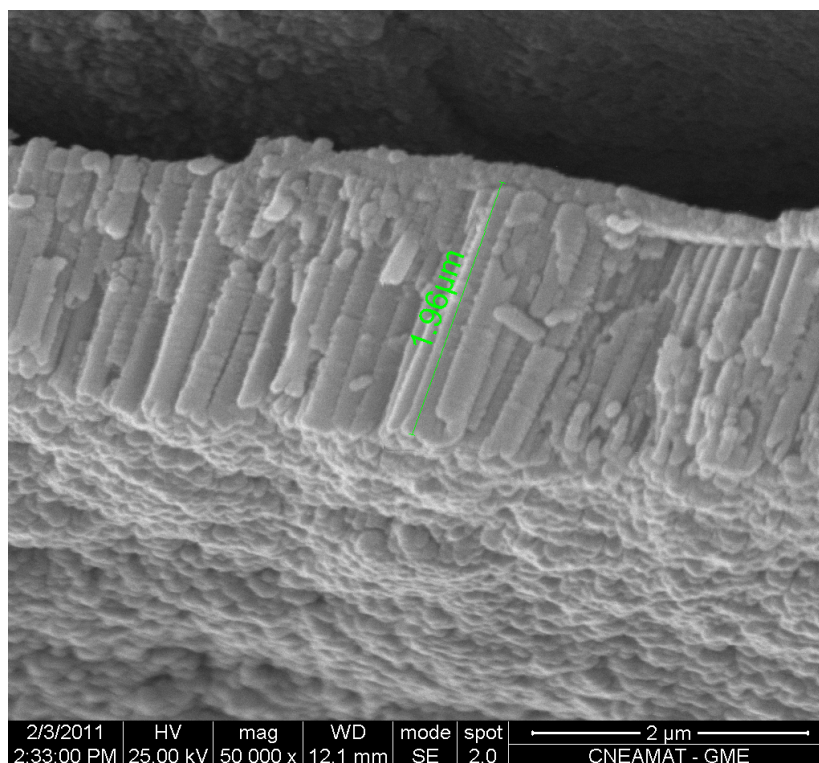


Figura 7.18: Microscopía electrónica de barrido de la película sensora de TiO_2 utilizando una tensión de 60Volt y 30 minutos de rampa con 50000 aumentos.

7.2 Respuesta eléctrica de las películas sensoras a distintos gases

Se analizó el efecto del tamaño de los nanotubos de las películas sobre la sensibilidad a alcohol etílico y amoníaco. Se utilizaron las películas con una tensión de anodizado de 20 volt, 40 volt y 100 volt con 30 minutos de rampa.

7.2.1. Respuesta eléctrica de las películas sensoras frente a alcohol etílico

En la figura 7.18 se muestran las mediciones realizadas con las películas sensoras obtenidas con distintas tensiones de anodizado a 400 ppm de alcohol etílico con una humedad relativa del 90%.

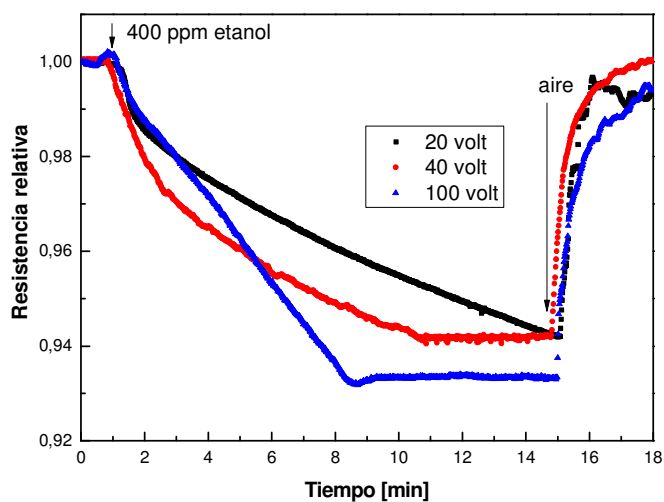


Figura 7.18: Resistencia relativa a temperatura ambiente en función del tiempo para un sensor de TiO_2 obtenido con distintas tensiones de anodizado. Se inyectó aire, 400 ppm de alcohol etílico y finalmente aire a 90% de humedad relativa.

En la figura 7.19 se muestra la medición realizada con las películas sensoras para películas con distinta tensión de anodizado a 400 ppm de alcohol etílico con una humedad relativa del 60%.

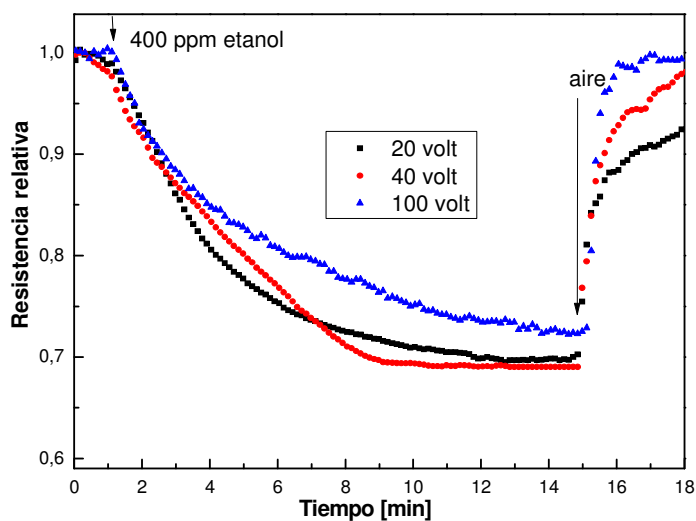


Figura 7.19: Resistencia relativa a temperatura ambiente en función del tiempo para un sensor de TiO_2 obtenido con distintas tensiones de anodizado. Se inyectó aire, 400 ppm de alcohol etílico y finalmente aire a 60 % de humedad relativa.

7.2.2. Respuesta eléctrica de las películas sensoras frente a amoníaco

En la figura 7.20 se muestra la medición realizada con las películas sensoras para películas con distinta tensión de anodizado a 150 ppm de amoníaco con una humedad relativa del 90%.

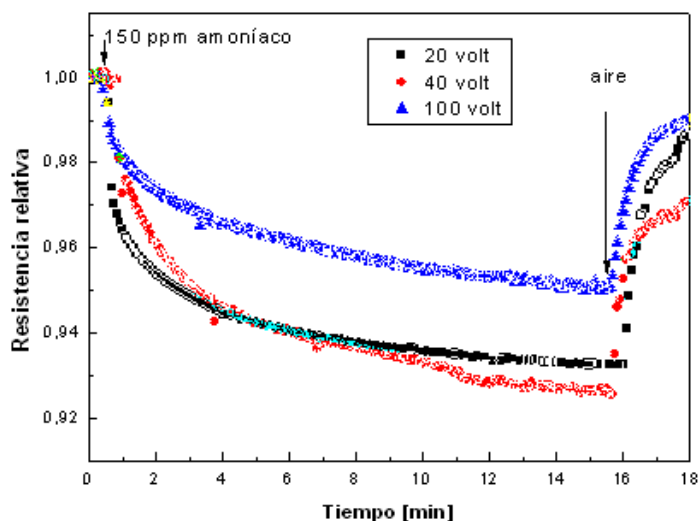


Figura 7.20: Resistencia relativa a temperatura ambiente en función del tiempo para un sensor de TiO₂ obtenido con distintas tensiones de anodizado. Se inyectó aire, 150 ppm de amoníaco y finalmente aire a 90% de humedad relativa.

En la figura 7.21 se muestra la medición realizada con las películas sensoras para películas con distinta tensión de anodizado a 150 ppm de amoníaco con una humedad relativa del 40%.

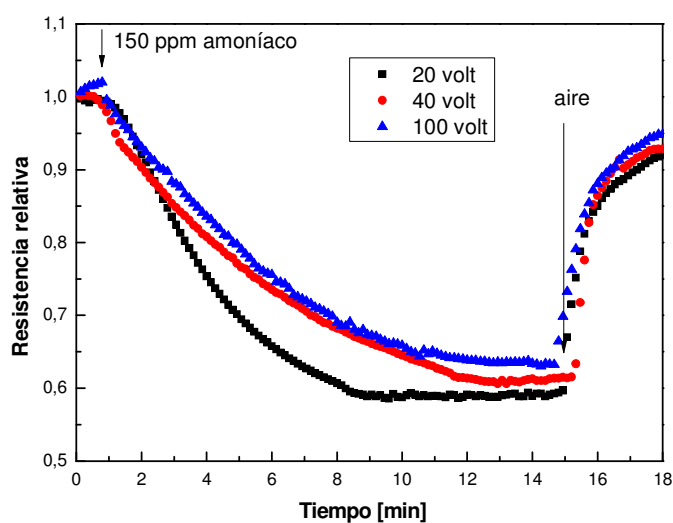


Figura 7.21: Resistencia relativa a temperatura ambiente en función del tiempo para un sensor de TiO₂ obtenido con distintas tensiones de anodizado. Se inyectó aire, 150 ppm de amoníaco y finalmente aire a 40% de humedad relativa.

Hay dos elementos importantes a tener en cuenta: uno es que la película de TiO_2 es sensible al etanol y amoníaco a temperatura ambiente, y la sensibilidad no cambió con el tamaño de los nanotubos.

En general se espera que aumente la sensibilidad con la mayor superficie específica [Kor08], la principal variable que influye en la superficie específica es el espesor de las paredes de los nanotubos y no el diámetro [San02]. Es posible que la sensibilidad no cambie con el diámetro del nanotubo porque el espesor de pared es aproximadamente la misma en todos los casos.

Como el etanol y el amoníaco son moléculas grandes es posible que un tamaño crítico sea necesario para alcanzar la difusión en el nanotubo y la sensibilidad, incluso a temperatura ambiente [Ngu08].

Otro factor a considerar es que la sensibilidad de las películas de TiO_2 depende en gran medida de humedad relativa. Los nanotubos son TiO_2 son higroscópicos y por lo tanto una delgada capa de agua puede jugar un papel importante en la sensibilidad de las películas a temperatura ambiente. Los mecanismos que causan sensibilidad para los óxidos metálicos aún a temperatura ambiente son objeto de controversia, pero se propone que está relacionado con las disociaciones electrolíticas de las especies de gas en las moléculas de agua adsorbidas cubiertas en la superficie de los óxidos metálicos [Hel07]. Sin embargo, como lo ha señalado Helwig et al. [Hel09], este "mecanismo de gas disociativa de detección" requiere que los gases tengan una buena solubilidad en agua. En este caso, el etanol y amoníaco tienen una buena solubilidad en agua, por lo tanto se espera que opere este tipo de mecanismo. La sensibilidad de gas se limita a las especies moleculares que pueden disolverse fácilmente en agua y posteriormente disociarse.

La adsorción de agua reducirá significativamente la sensibilidad de los sensores de óxidos metálicos. En nuestro caso la sensibilidad tanto a etanol como amoníaco disminuye considerablemente con el aumento de la humedad relativa.

7.3. Referencias

- Helwig A., Müller G., Sberveglieri G., Eickhoff M., On the low-temperature response of semiconductor gas sensors, *J. Sens.* 2009 (2009) 1–17.
- Helwig A., Müller G., Eickhoff M., Sberveglieri G., Dissociative gas sensing at metal oxide surfaces, *IEEE Sens. J.* 7 (2007) 1675–1679.
- Korotcenkov, G. The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors. *Materials Science and Engineering R* 61 (2008) 1-39.
- Nguyen Van Hieu, Luong Thi Bich Thuy, Nguyen Duc Chien, Highly sensitive thin film NH_3 gas sensor operating at room temperature based on $\text{SnO}_2/\text{MWCNTs}$ composite, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 2008, 129 Issue 2, 888-895.
- Santamarina, J.C.; Klein, K.A.; Wang, Y.H.; Prencke, E. Specific Surface: Determination and Relevance, *Canadian Geotechnical J.*, 2002, vol. 39, no. 1, 233-241.
- Yahya Alivov *et al* The anodization voltage influence on the properties of TiO_2 nanotubes grown by electrochemical oxidation (2009) *Nanotechnology* 20.225602.

CAPÍTULO 8

DESARROLLO TECNOLÓGICO ACTUAL

En el presente trabajo se inició el desarrollo de sensores de gas de óxidos metálicos compatibles con procesos de microfabricación conocidas como tecnología MEMS (MicroElectroMechanical Systems). El desafío tecnológico es importante porque a nivel Latinoamérica no se había desarrollado un sensor de gas con tecnología MEMS, teniendo que poner a punto procesos en el área limpia de la Comisión Nacional de Energía Atómica, Centro Atómico Constituyentes, desde ataque químicos, alineación de mascarar, procesos fotolitográficos, depósito de películas delgadas, etc.

Se utilizó como modelo de sensor de gas el desarrollado en Istituto per la Microelettronica e i Microsistemi (IMM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) de Boloña, Italia (ver capítulo 2). El primer objetivo fue desarrollar parte del proceso de fabricación en el país. Con tal fin en primer lugar se fabricaron la película sensora de SnO_2 por Rheotaxial Growth and Thermal Oxidation (RGTO), los contactos eléctricos y el encapsulado. Con los sensores obtenidos se realizó su respectiva caracterización, desde sensibilidad a gases a distintas temperaturas, hasta la medición de la conductividad y la energía de activación con un método novedoso como es el método dinámico (ver capítulo 5).

El segundo desafío fue introducir nanoestructuras innovativas como película sensora (nanotubos, nanohilos, nanovarillas, etc), las estrategias utilizadas por algunos laboratorios es introducirlas por medio de una pintura, es decir se obtiene un sensor del tipo de película gruesa (ver capítulo 2). Otra de las posibilidades es directamente realizar una dispersión o pegado de las nanoestructuras. La ventaja de esta última posibilidad es que se pueden desarrollar también sensores de película delgada. En este trabajo se implementó un sistema de pegado de un film de nanotubos de SnO_2 (ver capítulo 4) que permitió obtener un microsensor, el cual presentaba sensibilidad aún a temperatura ambiente para ciertos gases, como así también mejoró la sensibilidad al CO (comparativamente con los sensores fabricados por RGTO, ver capítulo 6). No obstante

tiene el inconveniente, desde el punto de vista tecnológico, que no es un proceso estándar de fabricación MEMS y el tamaño impuesto de la película sensora no se puede reducir demasiado y es muy dependiente del método de dispersión elegido.

Teniendo en cuenta el desafío de desarrollar un sensor de óxidos metálicos con una película nanoestructurada compatible con los procesos MEMS se analizaron distintas estrategias. Se eligió utilizar como película sensora nanotubos de TiO_2 con la técnica de anodizado. Este fue un desafío importante porque, si bien es conocida la obtención de nanotubos de TiO_2 partiendo de láminas de titanio, existe muy poca bibliografía de la obtención de TiO_2 partiendo de película de titanio depositada sobre un sustrato. La obtención de un sensor de TiO_2 compatible con las técnicas MEMS no existía en la bibliografía.

Por eso se inició el desarrollo de nanotubos de TiO_2 por medio del anodizado que permite un buen control del tamaño del nanotubo (ver capítulo 6). Se realizó un estudio sistemático con diferentes parámetros de anodizado para poder controlar la nanoestructura utilizando chapas de titanio como material de partida. Los resultados obtenidos fueron satisfactorios tanto en el control de la nanoestructura como en la sensibilidad aún a temperatura ambiente. El segundo paso fue desarrollar un sensor completamente en CAC-CNEA.

A continuación realizaremos una breve descripción del microsensor desarrollado y los primeros resultados obtenidos.

El microsensor de gas que se desarrolló está constituido por una película delgada de TiO_2 obtenida por anodizado sobre un sustrato de silicio micromaquinado. Esta película se encuentra calefaccionada por un microcalefactor

En la figura 8.1 se muestra un esquema del microsensor desarrollado en el cual se pueden observar las siguientes partes:

- Sustrato de silicio micromaquinado en la región central.
- Calefactor de platino y sensores de temperatura.
- Película para aislación eléctrica.
- Película sensible TiO_2 .
- Contactos de platino u oro.

Es importante señalar que el sustrato de silicio está micromaquinado con el objetivo de disminuir la potencia necesaria para calefaccionar la película sensora y a su vez disminuir su inercia térmica.

Las principales diferencias de este desarrollo con respecto al realizado en el Instituto per la Microelettronica e i Microsistemi (IMM) del Consiglio Nazionale delle Ricerche (CNR) de Boloña, Italia (ver capítulo 2) son que no es necesario realizar un depósito de capa aislante dieléctrica y que la película de nitruro de silicio es utilizada únicamente como aislante eléctrico y no como soporte estructural de la película sensible y los calefactores de platino.

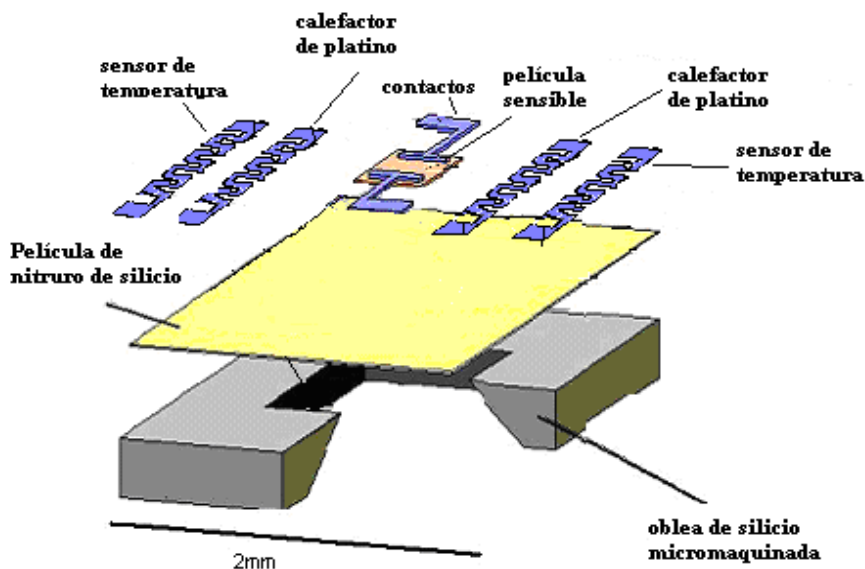
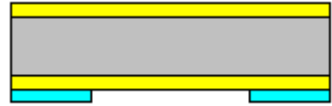


Figura 8.1: Esquema de un microsensor de gas.

La secuencia de los procesos tecnológicos implementados en la realización del microsensor se muestra en la figura 8.2.

	Material de partida: Oblea de silicio con plano cristalográfico (1 0 0). Nitrurada en ambas caras.
	Primera etapa: Litografía en la parte inferior. Mascara 1
	Segunda etapa: Ataque seco (Reactive Ion Etching)
	Tercera etapa: Remoción fotoresina

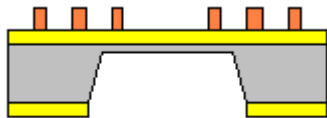
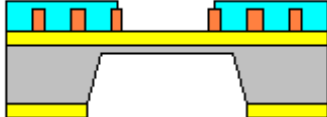
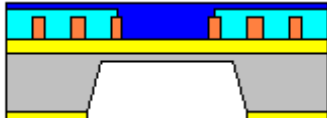
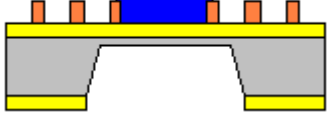
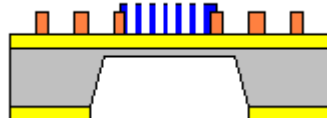
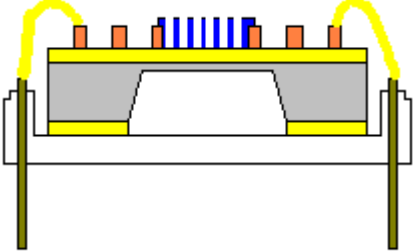
	Cuarta etapa: Ataque húmedo del silicio con KOH al 40% a 85°C
	Quinta etapa: Litografía con alineación retro para calefactores, contactos y sensor de temperatura. Máscara 2
	Sexta etapa: Depósito de 20 nm de Ti y 200 de Pt
	Séptima etapa: Remoción fotoresina
	Octava etapa: Fotolitografía de película sensora con alineación frontal para película sensora. Máscara 3.
	Novena etapa: Deposito de Titanio
	Décima etapa: Remoción fotoresina
	Undécima etapa: Formación de la película sensora de TiO ₂
	Duodécima etapa: Encapsulado

Figura 8.2. Secuencia del proceso tecnológico para obtener un microsensor.

En la figura 8.2 se citan los procesos utilizados para el desarrollo del microsensor. El cual consiste básicamente de:

- Tres procesos litográficos, los cuales hay que alinear entre sí, con la dificultad que uno es retro.
- Un micromaquinado de silicio por medio de un ataque húmedo.
- Deposito de metales Ti y Pt.
- Proceso de anodizado para la formación de la película de TiO_2 .
- Encapsulado de cada uno de los sensores.

Se realizaron 12 lotes consistentes en muestras cuadradas conteniendo cada una 25 sensores. En cada lote se fueron ajustando detalles técnicos de la microfabricación (ajuste de máscaras, velocidad de ataque del KOH, adherencia del platino, etc). En cuatro de los lotes se realizaron únicamente las etapas 1, 2, 3, 4 y 5 para ajustar el proceso de micromaquinado de silicio y la alineación retro. En cuatro de los lotes se realizaron únicamente las etapas 8, 9, 8 y 11 para obtener los calefactores, contactos, sensor de temperatura y película sensora de TiO_2 ; estos lotes nos permitieron estudiar la compatibilidad del proceso de anodizado para la formación película sensora el depósito de platino. En cuatro de los lotes se realizaron todas las etapas para ajustar todo el proceso.

A continuación realizaremos una descripción somera de cada una de las etapas tecnológicas realizadas.

Material de partida: Oblea de silicio de 6 pulgadas con orientación (1 0 0) con una película de nitruro de silicio en ambas caras de un espesor de 50 nm.

Primera etapa: Se cortan las obleas de silicio en cuadrados de 4 x 4 cm. Posteriormente se realizó una limpieza RCA1¹ y RCA2¹ en una bacha de ácidos marca Amerimade.

La fotolitografía se realizó utilizando un alineador de máscaras EVG 620 y una mesada con spinner y planchas calefactoras. Se utilizó fotoresina positiva AZ-9260 con

¹ RCA 1 y RCA 2: Son procedimientos de limpieza estándar que se utilizan para eliminar partículas orgánicas y metálicas.

un espesor de 6-10 micrones. Se empleó la máscara 1 que corresponde a las ventanas para realizar posteriormente el micromaquinado.

Segunda etapa: Se realizó un ataque seco del nitruro de silicio mediante un RIE (Reactive Ion Etching) modelo Plasmalab 80plus de Oxford Instruments.

Tercera etapa: Remoción de fotoresina mediante acetona. En la figura 8.3 se muestra una imagen de una muestra obtenida hasta esta etapa.

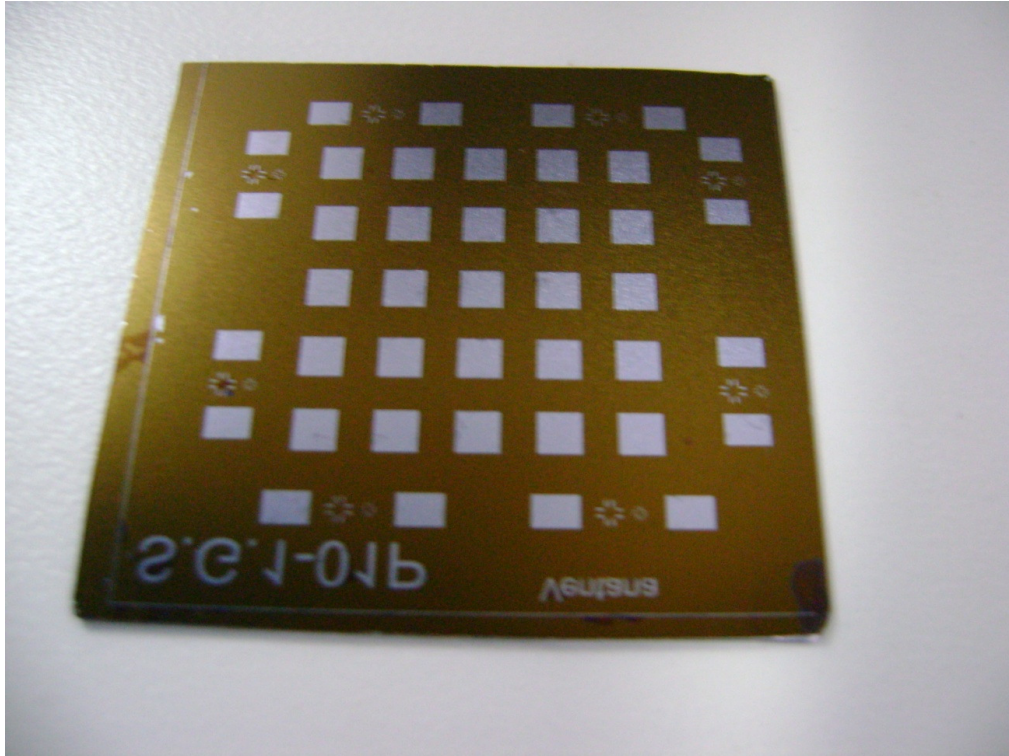


Figura 8.3. Muestra posterior a la etapa 3.

Cuarta etapa: La abertura parcial del silicio en la parte inferior es efectuada con un ataque anisotrópico y selectivo del silicio, producto de una solución acuosa de hidróxido de potasio (KOH). Ataque húmedo del silicio con KOH al 40% a 85°C durante 5 hs 30 minutos. La profundidad del ataque es aproximadamente 550 μm y por lo tanto se obtiene una ventana de un espesor de 125 μm .

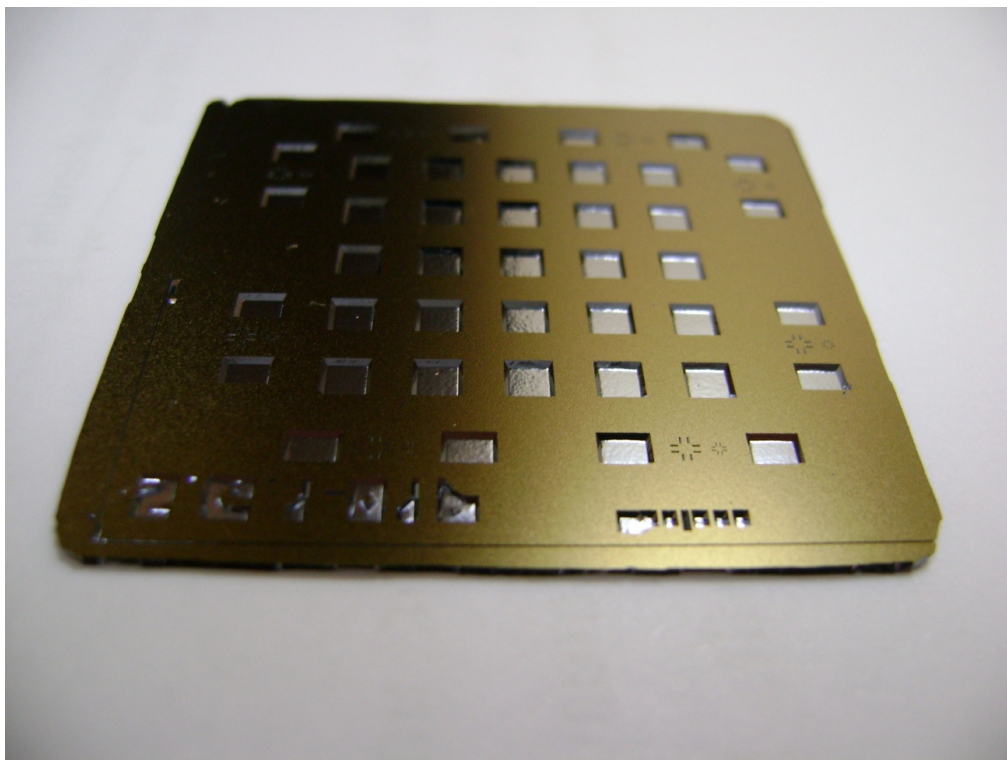


Figura 8.4. Muestra posterior al ataque con KOH.

Quinta etapa: Litografía con alineación retro para calefactores, contactos y sensor de temperatura. Máscara 2.

Sexta etapa: Depósito de 20 nm de Ti y 200 de Pt por sputtering utilizando un equipo de la empresa AJA modelo ATC ORION.

Séptima etapa: Remoción de fotoresina mediante acetona.

Octava etapa: Fotolitografía de película sensora con alineación frontal para película sensora. Máscara 3.

Novena etapa: Depósito de 600 nm titanio por un sputtering RF con una potencia de 150 watt.

Décima etapa: Remoción de fotoresina mediante acetona. En la figura 8.5 se muestra una imagen de una muestra obtenida hasta esta etapa.

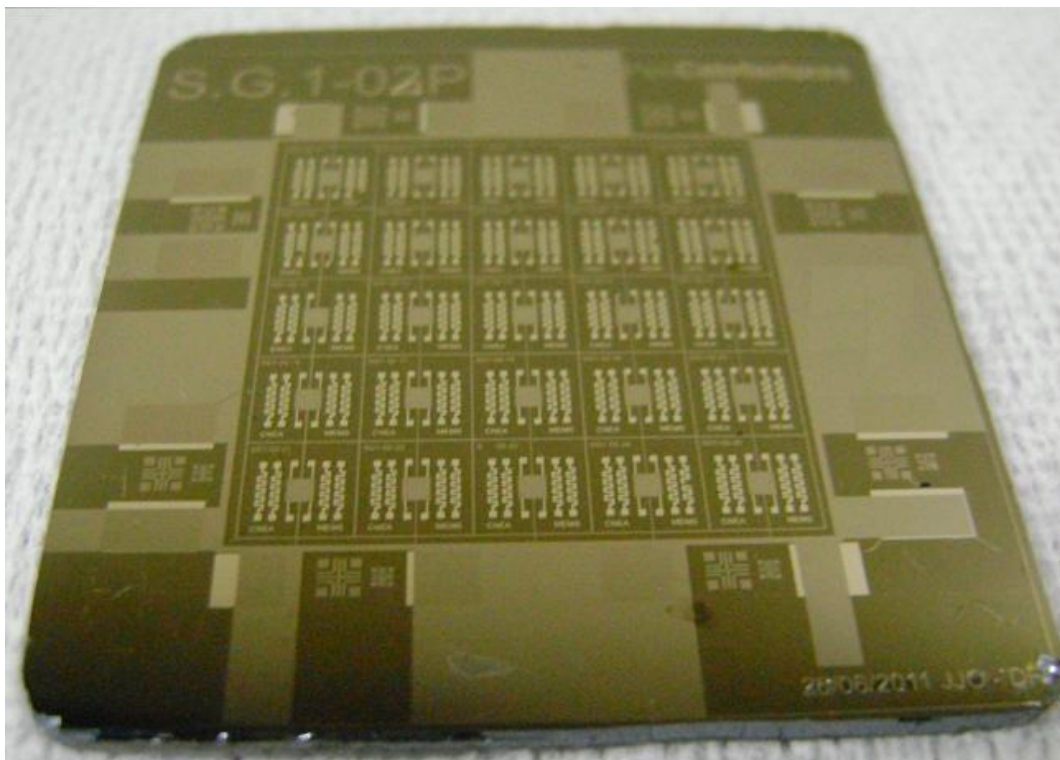


Figura 8.5. Muestra posterior a la décima etapa.

Undécima etapa: Formación de la película sensora de TiO_2 por anodizado (ver capítulo 4). Como electrolito se utilizó glicerina con 0,6% de fluoruro de amonio y la temperatura se mantuvo constante a 20 °C. Se aplicó una rampa de tensión de 15 minutos desde 0 volt a 60 volt y luego se mantuvo la tensión durante 30 minutos. Posteriormente se realizó un recocido en aire durante 2 horas, a 550 °C

Duodécima etapa: Se realizó el encapsulado sobre un soporte T8 (figura 8.6).

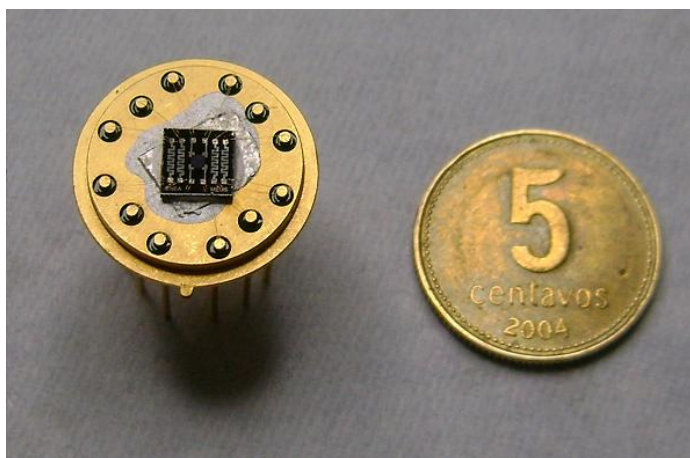


Figura 8.6. Microsensor con película sensora de TiO_2 montado sobre un encapsulado T8.

En la figura 8.7 se puede apreciar la película sensora, los contactos, calefactores y sensor de temperatura. La distorsión en la figura es producto que es una imagen SEM.

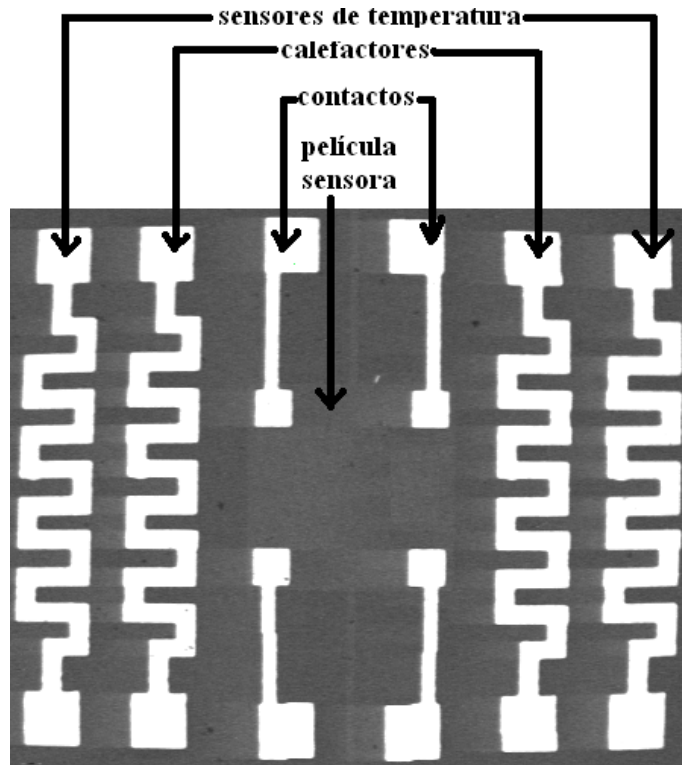


Figura 8.7. Imagen SEM de un microsensor con película sensora de TiO_2 .

Los resultados obtenidos en el desarrollo de sensores de TiO_2 con tecnología MEMS son promisorios, ya que muestran la compatibilidad del proceso de anodizado para obtener la película sensora con el proceso de fabricación desarrollado en el área limpia de CAC-CNEA. En el apéndice se presentan resultados preliminares de los resultados obtenidos utilizando los microsensors desarrollados de TiO_2 .

El desarrollo tecnológico realizado durante la tesis es relevante porque es el primer desarrollo de un sensor de gas con tecnología MEMS en el país y es un buen punto de partida para próximos desarrollos en microsensors de gas.

CAPÍTULO 9

CONCLUSIONES

Este trabajo de investigación está enmarcado en un proyecto de desarrollo tecnológico orientado a la fabricación de microsensores de gas en nuestro país. Con ese objetivo se desarrollaron y estudiaron películas semiconductoras de óxidos metálicos para el uso en sensores de gas como así también se ajustaron procesos de microfabricación. Se utilizaron dos tipos de películas sensoras de gas: dióxido de estaño (SnO_2) y dióxido de titanio (TiO_2)

En particular para la fabricación de la película sensora dióxido de estaño se emplearon dos técnicas distintas que, según su denominación en la literatura, fueron las siguientes:

- Rheotaxial Growth and Thermal Oxidation (RGTO)
- Pore Wetting (PW)

Utilizando la técnica RGTO se logró una película uniforme, conformada por microesferas de SnO_2 de un tamaño aproximado de 400 nm; por medio de la ecuación de Scherrer se estimó el tamaño de grano en 40 nm.

Por otro lado con la técnica PW, se obtuvieron nanotubos de SnO_2 con un diámetro de 550 nm y un espesor de pared de 80 nm; por medio de la ecuación de Scherrer se estimó el tamaño de grano en 10 nm aproximadamente.

En el caso de las películas obtenidas por RGTO, por medio del método de respuesta dinámica, se midió la energía de activación entre granos, obteniendo un valor que varía de 70 meV a 100 °C y de 130 meV a 420 °C. Con estos valores y suponiendo válido el modelo de borde de grano, se puede estimar el tamaño de la zona de vaciamiento en 10nm.

En el caso de las películas obtenidas por PW, la resistencia en función de la temperatura disminuye mucho más rápidamente que en el caso de las películas de RGTO, posiblemente porque la energía de activación entre granos es mayor (del orden

de 300-400 meV), con estos valores y suponiendo válido el modelo de borde de grano se puede estimar la zona de vaciamiento en 15nm.

La diferencia tan marcada en la nanoestructura de las películas obtenidas con RGTO y PW resulta muy útil para analizar su respuesta eléctrica ante diferentes gases y temperaturas. Con tal fin se realizó una comparación de la sensibilidad de las películas obtenidas, a distintas temperaturas, en vapor de alcohol isopropílico. La película sensora obtenida por PW es sensible al vapor de alcohol isopropílico, incluso a temperatura ambiente y tiene una mayor sensibilidad con la temperatura. Los resultados muestran claramente que la forma y tamaño de la nanoestructura es clave para la determinación de las propiedades de la película sensora. En nuestro caso el área específica en el caso de los nanotubos es mucho mayor que para el caso de las microesferas obtenidos por RGTO, ya que la superficie específica es aproximadamente inversamente proporcional al parámetro más pequeño de la microestructura (para el caso de RGTO es el diámetro de las microesferas y para el caso de PW es el espesor de la pared de los nanotubos). Realizando estas consideraciones la superficie específica de las películas obtenidas por PW es entre 5-10 veces superior a la obtenida por RGTO. Esto puede ser crítico en la sensibilidad de la película sensora.

Por medio de medidas de espectroscopía de impedancia compleja a diferentes temperaturas para cada una de las películas sensoras fue posible analizar qué modelo de conducción se ajusta mejor:

- En las películas obtenidas por RGTO, se alcanzó un muy buen ajuste utilizando únicamente una resistencia y una capacidad en paralelo. Este ajuste es adecuado posiblemente porque el tamaño de grano es mucho mayor que el ancho de la zona de vaciamiento.
- En las películas obtenidas por PW, se realizó también un ajuste utilizando una resistencia y una capacidad en paralelo. En este caso el ajuste no fue tan bueno, pero al incorporar otro juego conectado en serie de resistencia y capacidad en paralelo, el ajuste mejora notablemente. En este caso la conducción está controlada por la frontera entre granos y el interior de cada grano. Posiblemente esto es debido a que el ancho de la zona de vaciamiento es del mismo orden que el tamaño de grano.

Para analizar la influencia del tamaño de los nanotubos se los fabricaron de dos diámetros: 210 nm y 550 nm, con un espesor de pared de 40nm y 80nm, respectivamente. Los sensores fabricados con estos dos tamaños de nanotubos presentan una sensibilidad similar al alcohol isopropílico a temperatura ambiente. Posiblemente esto se deba a que para un diámetro superior a un determinado valor, que sería inferior a los usados en nuestras experiencias, se asegura la difusión del alcohol isopropílico en el interior de los nanotubos y se logra un valor de sensibilidad similar para los dos tamaños de nanotubos. En resumen, es posible que los nanotubos de SnO_2 facilitan la difusión del vapor de alcohol isopropílico con respecto a los microesferas de SnO_2 , existiendo un diámetro crítico donde se produce la difusión del gas.

Por último se realizaron mediciones con la película sensora obtenida por RGTO y con las películas obtenidas por PW, frente a distintas concentraciones CO en aire sintético y a distintas temperaturas. La sensibilidad es un poco mayor para el caso de las películas de PW que para las de RGTO. Es importante destacar que la molécula de CO es pequeña en comparación con la de alcohol isopropílico y por lo tanto la difusión del gas en el interior de la nanoestructura se produce muy fácilmente. Esto puede provocar que la superficie específica no juegue un rol crítico en la sensibilidad de la película sensora en el caso del CO. La sensibilidad es un poco superior para el caso de PW, posiblemente porque el tamaño de grano es menor que para el caso de RGTO, es decir que el rol más importante en este caso lo juega el tamaño de grano.

Se desarrollaron también películas sensoras de TiO_2 por anodizado con diferentes tensiones, partiendo de láminas de titanio. Se obtuvieron nanotubos de TiO_2 con diferentes diámetros, desde 40 nm a 200 nm, de acuerdo a la tensión aplicada. El espesor de la pared fue de 30 nm aproximadamente en todos los casos.

La respuesta de los sensores de nanotubos de TiO_2 fueron medidas a distintas concentraciones de vapor de etanol y amoníaco a temperatura ambiente. La sensibilidad fue similar independientemente del diámetro del nanotubo. Este efecto se puede explicar por el hecho de que los nanotubos se comportan como nanocanales para la difusión del gas y existe un diámetro crítico donde se produce la difusión del gas.

La sensibilidad de las películas de TiO_2 depende en gran medida de humedad relativa, en nuestro caso la mayor sensibilidad se obtuvo a baja humedad. Los nanotubos de TiO_2 son higroscópicos y por lo tanto una delgada capa de agua puede jugar un papel importante en la sensibilidad de las películas a temperatura ambiente.

Los mecanismos que causan sensibilidad para los óxidos metálicos, aún a temperatura ambiente, son objeto de controversia, pero se propone que están relacionados con las disociaciones electrolíticas de las especies de gas en las moléculas de agua adsorbidas, que cubren la superficie del óxido metálico. Este mecanismo requiere que los gases tengan una buena solubilidad en agua. En este caso, el etanol y amoníaco tienen una buena solubilidad en agua, por lo tanto se espera que opere este tipo de mecanismo. La sensibilidad al gas se limita a las especies moleculares que pueden disolverse fácilmente en agua y posteriormente disociarse.

La adsorción de agua reducirá significativamente la sensibilidad de los sensores de óxidos metálicos. En nuestro caso la sensibilidad, tanto a etanol como amoníaco, disminuye considerablemente con el aumento de la humedad relativa.

El desafío en la actualidad es incorporar estas nanoestructuras (nanotubos) en los sensores de gas, en un proceso de microfabricación estándar. El desarrollo de las técnicas de fabricación del microsensor de TiO_2 nos permitió verificar la compatibilidad del proceso de formación de la película sensora por anodizado, con el proceso de fabricación MEMS.

Los resultados obtenidos en el desarrollo de sensores de TiO_2 con tecnología MEMS son promisorios, ya que muestran la compatibilidad del proceso de anodizado para obtener la película sensora, con los procesos de microfabricación desarrollados en el área limpia CNEA en el Centro Atómico Constituyentes.

APENDICES

PUBLICACIONES

- “Comparison of the gas sensing properties of thin film SnO₂ produced by RGTO and pore wetting technique” D.F.Rodríguez, B. Lerner, M.S.Perez, F.A.Ibañez, A.G.B.Leyva, J.A. Bonaparte, C.A.Rinaldi, A. Boselli, and A.Lamagna. American Institute of Physics, 2009. ISSN: 0094-243X.
- “The gas sensing properties at room temperature of TiO₂ nanotubes by anodization” Perillo and D. F. Rodriguez. Sensors and Actuators B 171– 172 (2012) 639– 643
- “Growth control of TiO₂ nanotubes in different physical environments” P. M. Perillo and D. F. Rodriguez (2012), Nanoscience Methods, 1:1, 194-200
- “Synthesis of SnO₂ tubular nanostructures on top of a silicon nitride surface using polymeric templates and their characterization as gas sensor”. A. G. Leyva, M. Granada, D. F. Rodriguez and H. E. Troiani. J Nanopart Res (2011) 13:5129–5134
- “TiO₂ nanostructures for room temperature gas sensing”. D. F. Rodriguez, P. M. Perillo, C. A. Rinaldi, and A. Lamagna. AIP Conf. Proc. 1362, 199 (2011);
- “Ultra Fast Response To Light Radiation In SnO₂ Microrods” P. M. Perillo, D. F. Rodríguez, C. Rinaldi and A. Lamagna. ECS Transactions, 31 (1) 213-218 (2010)
- “The use of an electronic nose to characterize emissions from a highly polluted river” A. Lamagna, S. Reich, D. F. Rodríguez , A. Boselli and D. Cicerone. Sensors&Actuators B Vol 131/1 pp 121-124. 2008.
- “Hake Freshness Assessment with an Electronic Nose”. A. Lamagna, S. Reich, D. Rodríguez , A. Boselli. Sensor Lett. 4, 253–256 (2006)
- “Assessment of fish freshness with an electronic nose”. D. F. Rodríguez, S. Reich, P. Alonso, M. Szudruk, C. Arrieta, H. Lacomí, C. Gillari, A. Boselli, A. Lamagna. The Journal of the Argentine Chemical Society, Vol. 93(Nº 1/3), 99-104, 2005.

- Different feature extraction methods for the analysis of data from an electronic nose”. Silvia Reich, Alberto Lamagna, Daniel F. Rodríguez, Norberto N. Scoccola. The Journal of the Argentine Chemical Society, Vol. 93(N°1/3), 35-41, 2005.
- “Performance of an e-nose in hops classification”, A. Lamagna, S. Reich, D. Rodriguez and N.N. Scoccola. *Sensors&Actuators B*. 2004, 102, 278-283
- “The CO gas sensing properties of TiO₂ nanotubes” P.M. Perillo, D.F. Rodriguez, S. Woloj , A. Lamagna, C. Rinaldi. IMCS 2012 – The 14th International Meeting on Chemical Sensors. 1609-1610

Comparison of the Gas Sensing Properties of Thin Film SnO₂ Produced by RGTO and Pore Wetting Technique

D. F. Rodríguez, B. Lerner, M. S. Perez, F. A. Ibañez, A. G. B. Leyva et al.

Citation: *AIP Conf. Proc.* **1137**, 377 (2009); doi: 10.1063/1.3156553

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3156553>

View Table of Contents: <http://proceedings.aip.org/dbt/dbt.jsp?KEY=APCPCS&Volume=1137&Issue=1>

Published by the [American Institute of Physics](#).

Related Articles

Tunable deformation and electronic properties of single-walled ZnO nanotubes under a transverse electric field
J. Appl. Phys. **111**, 073704 (2012)

Role of plasma activation in kinetics of carbon nanotube growth in plasma-enhanced chemical vapor deposition
J. Appl. Phys. **111**, 074307 (2012)

A microstructurally motivated description of the deformation of vertically aligned carbon nanotube structures
Appl. Phys. Lett. **100**, 121910 (2012)

Complementary metal-oxide-semiconductor-compatible and self-aligned catalyst formation for carbon nanotube synthesis and interconnect fabrication
J. Appl. Phys. **111**, 064310 (2012)

Field emission from single-, double-, and multi-walled carbon nanotubes chemically attached to silicon
J. Appl. Phys. **111**, 044326 (2012)

Additional information on AIP Conf. Proc.

Journal Homepage: <http://proceedings.aip.org/>

Journal Information: http://proceedings.aip.org/about/about_the_proceedings

Top downloads: http://proceedings.aip.org/dbt/most_downloaded.jsp?KEY=APCPCS

Information for Authors: http://proceedings.aip.org/authors/information_for_authors

ADVERTISEMENT



AIPAdvances

Submit Now

**Explore AIP's new
open-access journal**

- **Article-level metrics
now available**
- **Join the conversation!
Rate & comment on articles**

Comparison of the Gas Sensing Properties of Thin Film SnO₂ Produced by RGTO and Pore Wetting Technique

D.F.Rodríguez^a, B. Lerner^a, M.S.Perez^a, F.A.Ibañez^a, A.G.B.Leyva^b, J.A. Bonaparte^a, C.A.Rinaldi^a, A. Boselli^a, and A.Lamagna^a.

^aComisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499 (1650) Bs. As., Argentina

^bEscuela de Ciencia y Tecnología-UNSAM, M. Irigoyen 3100 (1650) Bs.As., Argentina
drodrig@cnea.gov.ar

Abstract. Two different techniques were used for manufacturing thin films of SnO₂: RGTO [1] and pore wetting [2-4]. From the first one, a microstructure formed by nanograins obtained and from the second, a microstructure consisting of nanotubes. These would permit understand the relationship between the microstructure and the electrical response of the thin film. The film of SnO₂ nanotubes shows good sensitivity to volatile gases and an unusual sensitivity even at room temperature.

Keywords: Sensor, SnO₂, Pore Wetting.

PACS: 85.35.-p

INTRODUCTION

Sensors based on SnO₂ are widely used to detect very low concentration of different gases. There are a lot of techniques to obtain SnO₂ films such as physical vapor deposition, magnetron sputtering [5], thermal evaporation [6], spray pyrolysis [7], laser pulses deposition [8] and chemical vapor deposition [9].

A new generation of SnO₂ nanostructures have been produced recently, such as nanowires, nanobelts, nanorods, nanotubes and nanowhiskers [10, 11]. One of the main features of these nanostructures is the surface/volume relationship that makes them attractive to use as sensitive film gas sensors. The challenge now is to achieve a manufacturing process of nanostructures compatible with micromachining processes.

Throughout this process we used two different manufacturing techniques to develop thin films of SnO₂: RGTO and pore wetting. From the first one, microstructures formed by nanograins were obtained and from the second microstructures consisting of nanotubes were obtained. A comparison of the electrical response of the sensitive films obtained from different volatile gases was made.

EXPERIMENTAL AND METHODS

SnO₂ Thin films were obtained by Rheotaxial Growth and Thermal Oxidation (RGTO) [1] and pore wetting [2-4].

The RGTO technique is carried out in two steps. In first step Sn was deposited over silicon nitride for physical vapor deposition. In the second step, after the deposition of the Sn film, the samples underwent a thermal treatment at 873 K in wet air. The surface morphology of the films was examined with X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscope and Atomic Force Microscopy.

Figure 1 shows a typical morphology of the film where a microstructure formed by nanograins can be observed. The film shows a high specific surface area, which is a prerequisite for gas sensing applications.

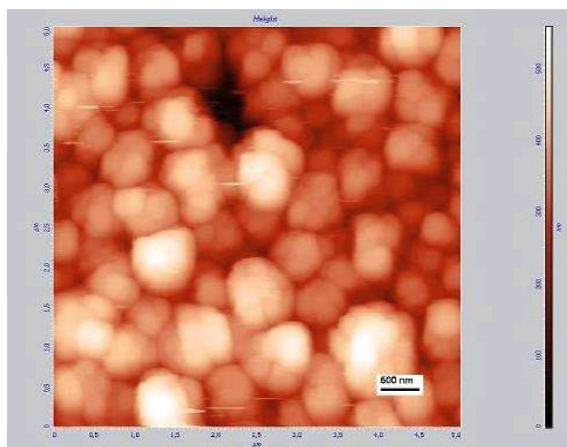


FIGURE 1. AFM micrograph obtained by RGTO techniques, spherical structure typical of SnO_2 is evident.

In the pore wetting technique we used SnCl_4 (analytical grade) and porous polycarbonate as template. The polycarbonate pores were filled using a syringe filtration device. The porous polycarbonate film was fixed to the silicon nitride surface and a thermal treatment at 873 K in air was performed. The resulting materials were nanotubes sintered onto the surface; no contamination was observed due to the total decomposition of the porous polycarbonate film and the electrical contacts were pressed during this treatment (see Figure 2).

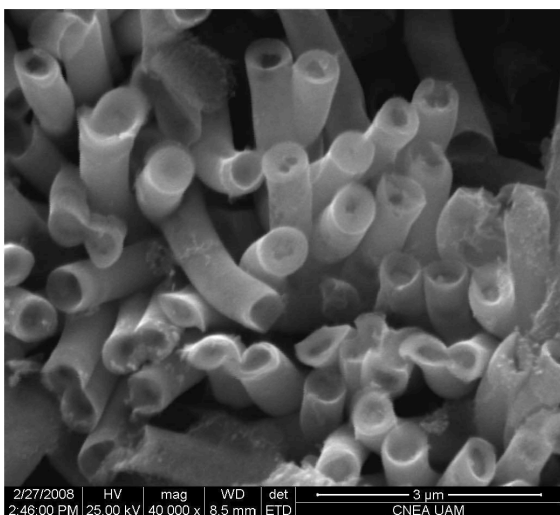


FIGURE 2. SEM micrograph obtained by pore wetting techniques.

For electrical measurement, sensors were located in a chamber (volume 3500 cc) where gases flow at a total and constant rate of 300 sccm. Changes in sensor electrical resistance were measured by voltmeter (Keithley 2000) and impedance analyzer (Solartron

1260A). Electrical measurements were performed at different temperatures, in presence of air and vapor isopropyl alcohol.

RESULTS

Electrical measurement of resistance

It is shown a typical electrical response to isopropyl alcohol vapor from the films of SnO_2 obtained by RGTO and pore wetting at temperatures higher than room temperature (Figure 3) and at room temperature (Fig. 4).

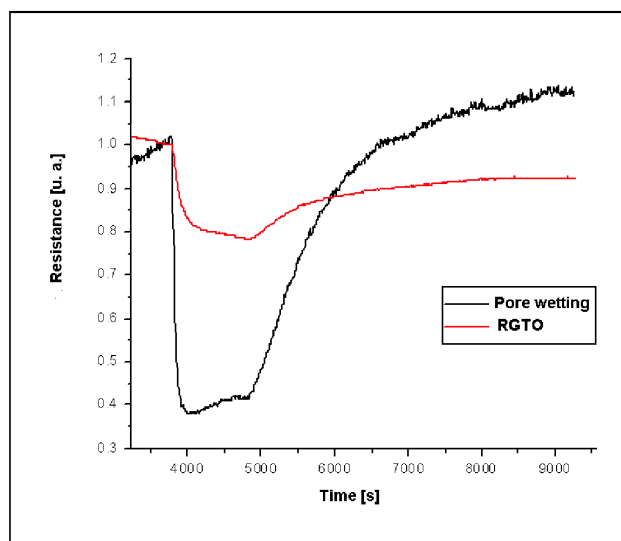


FIGURE 3. Comparison of responses from SnO_2 film obtained by RGTO and pore wetting at 482 K.

RGTO and pore wetting at temperature greater than the room temperature (Figure 3) and at room temperature (Fig. 4).

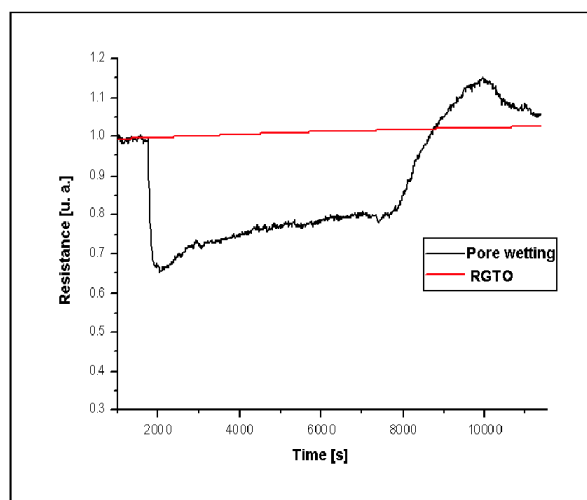


FIGURE 4. Comparison of responses from SnO₂ film obtained by RGTO and pore wetting at room temperature.

Figure 3 shows that the sensitivity of the vapor isopropyl alcohol nanotubes film is greater than the RGTO film.

Figure 4 shows that the nanotubes film is sensitive to isopropyl gas even at room temperature.

Electrical measurement of resistance each resistance each

The frequency dependent properties of a material are generally described by complex impedance plots, where the impedance Z is given by:

$$Z = Z' - i Z''$$

Z' and Z'' being the real and imaginary parts of the impedance, respectively.

Figures 5 and 6 show measurements of complex impedance in air and isopropyl alcohol vapor from both films at room temperature.

From the complex impedance spectra in Fig 5, we can say that a semi-circular arc corresponds to a distributed R-C element and the figures are practically the same for both air and isopropyl alcohol vapor. The equivalent circuit for complex impedance plots in Fig. 5 can be explained by a resistance (R_{gb}) and capacitance (C_{gb}) in parallel where R_{gb} is the grain boundary resistance and C_{gb} is the grain boundary capacitance. The optimum values for R_{gb} and C_{gb} are $\sim 54 \text{ k}\Omega$ and 50 pF respectively.

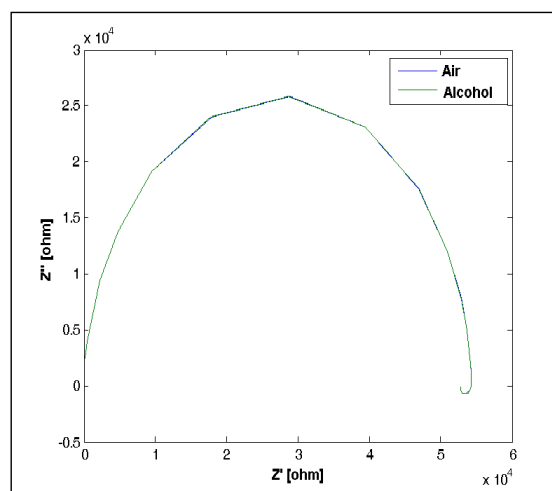


FIGURE 5. Complex impedance in air and isopropyl alcohol vapor from the RGTO film.

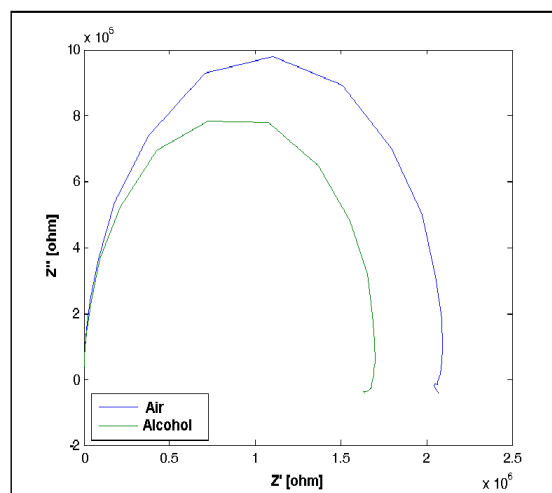


FIGURE 6. Complex impedance in air and isopropyl alcohol vapor from the RGTO film.

From the impedance spectra in Fig 6, we can also point out that a semi-circular arc corresponds to a distributed R-C element. However, the figures are different for air and isopropyl alcohol vapor. The equivalent circuit for complex impedance plots in Fig. 6 can also be explained by a resistance and capacitance in parallel. The optimum values for R_{gb} and C_{gb} in air are $\sim 2000 \text{ k}\Omega$ and 8 pF respectively. In contrast, isopropyl alcohol vapor the optimum values for R_{gb} and C_{gb} are $\sim 1700 \text{ k}\Omega$ and 10 pF respectively. In presence of isopropyl alcohol vapor, R_{gb} decreases and at the same time C_{gb} increases. The increase in the capacitance on exposure gas is attributed to a reduction in the width of the depletion region.

DISCUSSION

It is known that the microstructure of the sensing film depends on grain size among other variables. Currently, most of the semiconductor gas sensors based on SnO_2 , TiO_2 , ZnO , etc exhibit gas sensitivity only when these are heated to several hundred degrees. However, SnO_2 sensors fabricated by the hydrolysis of SnCl_4 exhibit sensitivity to the saturated vapor of alcohol at room temperature [12]. This can't only be explained by the size of the grains, since the SnO_2 sensors obtained from other techniques do not present sensitivity to alcohol vapor at room temperature. One of the possibilities is that a high surface/volume microstructure relationship was obtained by the hydrolysis of SnCl_4 .

Two different techniques were used to prepare thin films of SnO_2 : RGTO and pore wetting. From the first one a microstructure formed by nanograins was obtained and from the second, a microstructure consisting of nanotubes was obtained.

Only by using the nanotube sensors film sensitivity to isopropyl alcohol was reached at room temperature, highlighting the central role played by the microstructure of thin-film within its properties. Possibly, microstructures with a high surface/volume relationship would be more adequate for gas sensors, but it takes more work to know exactly what is the most adequate microstructure to enhance sensitivity.

CONCLUSIONS

Thin film of SnO_2 gas sensor with microstructures formed by nanotubes is sensitive to isopropyl alcohol vapor even at room temperature. This is an unusual behavior for a semiconductive sensor film.

It is necessary to highlight that the technique used in its fabrication, pore wetting, is compatible with the sensors microfabrication.

ACKNOWLEDGMENTS

Work partially supported by ANPCyT (PICT 2005 No. 35642).

REFERENCES

1. M G. Sberviglieri, *et al.*, *Semicon. Sci. Technol*, **5** 1231-1233 (1990).
2. P. Levy, A.G. Leyva, H. Troiani, R.D. Sanchez, *App. Phys. Lett*, **83** 5247-5249 (2003).
3. A.G. Leyva, *et. al.*, *J. of Solid State Chemistry* **11**, 3949-3953 (2004).
4. A.G. Leyva, P. Stoliar, M. Rosenbusch, P. Levy, J. Curiale, H. Troiani, R.D Sanchez, *Physica B* **354**, 158-160 (2004).
5. N. C. Oldham, C. J. Hill, C. M. Garland and T. C. McGill, *J. Vac. Sci. Technol. A*, **20**, 809-813 (2002).
6. N. Tigau, V. Ciupina and G. Prodan, *J. Cryst. Growth* **277**, 529-535 (2005).
7. G. Gordillo, L. C. Moreno, W. De La Cruz, P. Teheran, *Thin Solid Film*, **252**, 61-66 (1994).
8. T.K.H. Starke, S. V. Gary, *Sensors and actuators. B, Chemical* **88**, 227-233 (2003).
9. J. Sundqvist, M. Ottosson, A. Hårsta, *Chem. Vap. Deposition* **10**, 77-82 (2004).
10. Z.W. Pan, Z.R. Dai and Z.L. Wang, *Science*, **291** 1947-1949 (2001).
11. Z. R. Dai, J. L. Gole, J. D. Stout, Z. L. Wang, *The journal of physical chemistry. B*, **106** 1274-1279 (2002).
12. H. C. Wang, Y. Li, M. J. Yang, *Sensors and Actuators B: Chemical* **119** 380-383 (2006).



The gas sensing properties at room temperature of TiO₂ nanotubes by anodization

P.M. Perillo*, D.F. Rodríguez

Comisión Nacional de Energía Atómica, CAC, Av. Gral. Paz 1499 (1650) Bs As., Argentina

ARTICLE INFO

Article history:

Received 9 March 2012

Received in revised form 9 May 2012

Accepted 12 May 2012

Available online 20 June 2012

Keywords:

TiO₂

Nanotubes

Gas sensing

ABSTRACT

TiO₂ nanotubes were used to prepare gas sensor and the gas sensing properties to various gases were tested. Titania nanotube arrays were fabricated via anodization process in glycerol electrolytes containing NH₄F.

The diameter of the nanotube TiO₂ was controlled by changing anodizing voltage. Results showed TiO₂ nanotube gas sensors responses to ethanol and ammonia at room temperature regardless of the diameter of the nanotube. This effect can be explained by the fact that nanotubes behave as nanochannels for gas diffusion.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Metal oxide semiconductor gas sensor has several advantages, such as simple working principle, portability, low costs and high sensitivity. However, one of the disadvantages is that they operate at temperatures in the range between 300 °C and 500 °C and need a heater integrated with the sensor. One of the main features of these nanostructures is the relationship surface/volume that make them attractive for use as sensitive films gas sensors, which possibly is a requisite for gas sensing at room temperature.

Highly ordered, vertically oriented TiO₂ nanotube-arrays fabricated by potentiostatic anodization of titanium constitute a material architecture that offers a large internal surface area. The nanotube arrays have been made from a titanium thick film or foil, in which case the resulting nanotubes rest upon an underlying Ti substrate as separated by a barrier layer. This barrier layer, after thermal annealing for crystallization, is rutile, with the nanotube arrays themselves being anatase.

TiO₂ nanotube arrays have been found to possess outstanding charge transport and carrier lifetime properties enabling a variety of advanced applications, including their use in sensors [1–7], dye sensitized solar cells [8,9], hydrogen generation by water photoelectrolysis [10], photocatalytic reduction of CO₂ under outdoor sunlight [11], and supercapacitors [12,13]. Furthermore, the nanotube arrays have demonstrated great utility in biomedical related applications including biosensors, molecular filtration, drug delivery, and tissue engineering [14–16].

Significant research has been done on the bio applications of TiO₂ nanotubes. A good review towards implant related application can be found [17,18]. As a sensitive material, TiO₂ nanotubes is used to test O₂, NO₂, H₂, ethanol, and other gases [19,20]. Electrochemical anodization is a general a process which can be easily scaled at industrial level.

The present study develops the TiO₂ nanotube array sensor with several sizes diameter, which is then used to research gas sensor tests on ethanol and ammonia at room temperature with different humidities.

2. Experimental procedure

Sheets of commercially pure grade titanium (99.8%) have been used as electrode/substrate for the nanotube growth. The samples have dimensions of 15 mm × 10 mm × 0.5 mm thick. Anodizing was carried out at different voltages (20, 30, 40, 50, 60 and 100 V), applying a ramp during 30 min from 0 to the desired voltage and finally holding the voltage constant during 3 h in all the cases using a Keithley 6517B electrometer. A Keithley 2000 multimeter was used to measure the current as a function of time. The growth of the nanotube arrays has been obtained using a glycerol solution with 0.6% ammonium fluoride. Then the nanotube films were annealed in air at 550 °C for 2 h.

The samples were characterized by scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). Scanning electron microscope (Fei model Quanta 200) was employed for the morphological characterization of the TiO₂ nanotubes samples. X-ray diffraction (XRD) patterns were obtained with a Philips diffractometer model PW3710 using Co Kα radiation of 0.1789 nm in wavelength at 40 kV, 30 mA.

* Corresponding author.

E-mail address: perillo@cnea.gov.ar (P.M. Perillo).

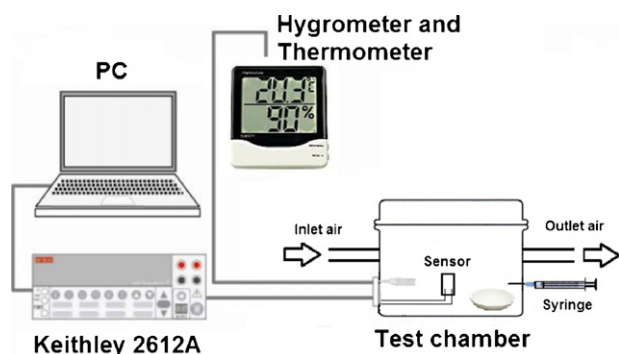


Fig. 1. Schematic diagram of the TiO_2 nanotube array sensor.

The detection measurements were conducted in a chamber with a volume of 250 ml. Two stainless steel crocodiles were attached on TiO_2 nanotubes and served as the electrodes for sensor testing. The distance between the two electrodes was around 2–3 mm. A schematic diagram of the sensor structure is shown in Fig. 1.

The relative humidity (R.H.) was measured by an electronic hygrometer fixed inside the chamber. Before measurements, air was passed into the chamber and the sample under test was maintained at the desired humidity.

The measurements were performed in static form. Before each test, ambient air was circulated inside the chamber. The solutions of ethanol and ammonia were placed in a small crucible and then evaporated inside the chamber during each measurement detection. The concentrations of ethanol and ammonia were calculated by placing known volumes in the crucible and evaporating into the camera. After 15 min the gas was released from the chamber by injecting air to clean the camera.

The electrical resistance of the nanotubes was measured by a Keithley sourcemeter 2612A with data acquisition capability.

We determined the relative resistance S ; this is defined as $S = R/R_0$, where R is the sensor resistance in the gas and R_0 is the sensor resistance in ambient air.

3. Results and discussion

3.1. Microstructure characterizations

Nanotubes initially formed are amorphous; to induce crystallinity, the products were annealed at 550°C during 2 h. As calcination temperature increased, the samples crystallized into two phases with anatase dominant at lower temperature and then the more stable rutile appeared when the temperature was raised up to 500°C .

Figs. 2 and 3 show the XRD patterns of the sample calcined at 550°C obtained for two anodizing voltages 50 V and 100 V, respectively. It can be seen that the phases present are rutile (00-034-0180), anatase (01-086-1157) and titanium (00-005-0682). The ratio of the phases depends strongly on the heat treatment but also depend on the anodizing voltage and the results are consistent with the literature. Choosing the appropriate annealing temperature allows the structure to be made up of defined proportions of anatase and rutile with a reduced contamination of species from the electrolyte or organic solvents [21,22].

Nanotube samples were prepared using 20, 30, 40, 50, 60 and 100 V anodization voltages having, respectively, diameter sizes of 50, 90, 110, 150, 200 and 240 nm; wall thicknesses of approximately 30 nm (Table 1).

From SEM images, we observed the microstructure of titania nanotubes. Figs. 4–7 show the morphologies of the TiO_2 nanotubes grown at different voltages.

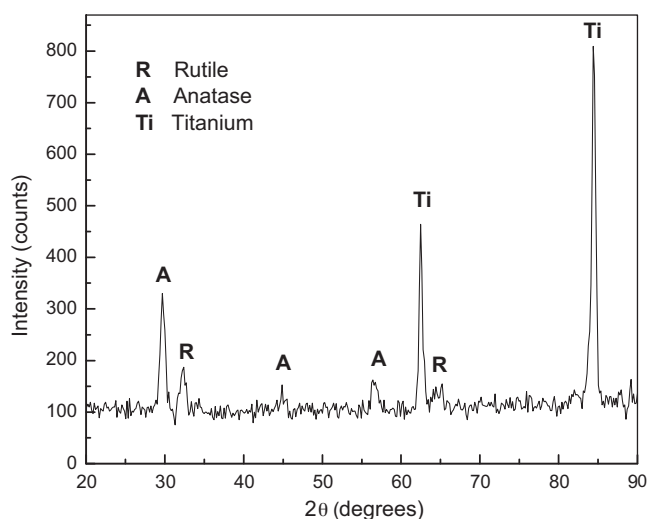


Fig. 2. X-ray diffractogram of the TiO_2 obtained with a 50 V anodizing voltage.

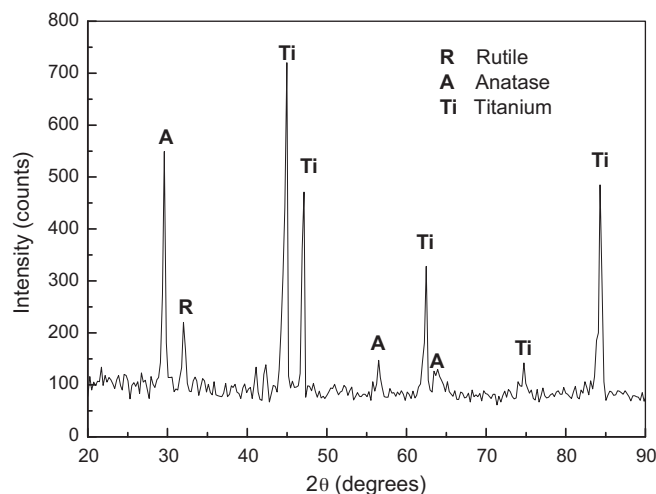


Fig. 3. X-ray diffractogram of the TiO_2 obtained with 100 V anodizing voltage.

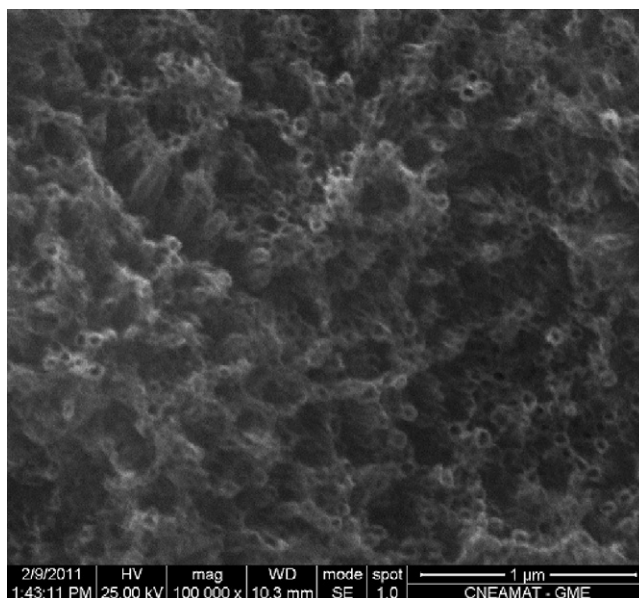


Fig. 4. SEM micrographs of the anodised TiO_2 grown at 20 V.

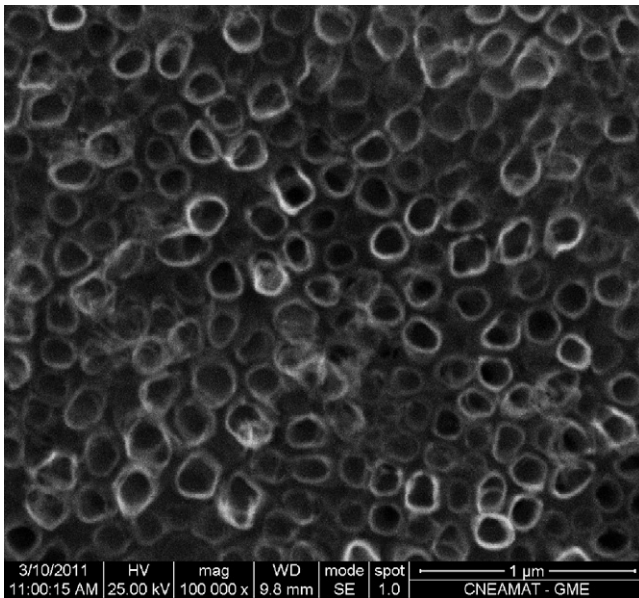


Fig. 5. SEM micrographs of the anodised TiO₂ grown at 40 V.

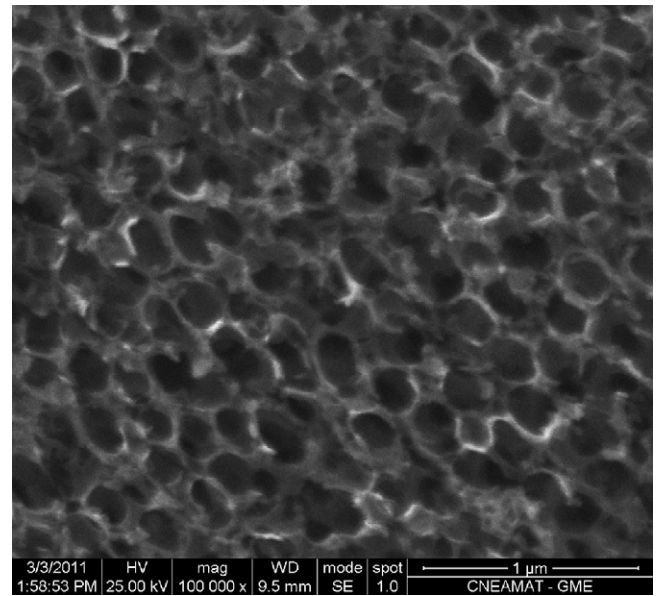


Fig. 7. SEM micrographs of the anodised TiO₂ grown at 100 V.

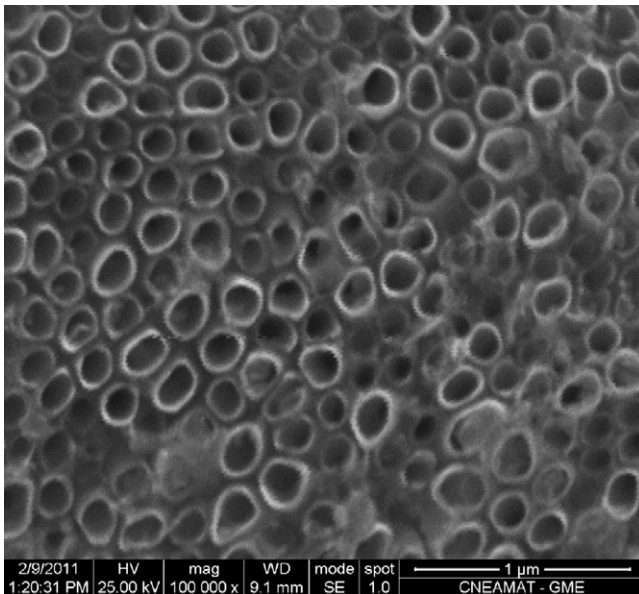


Fig. 6. SEM micrographs of the anodised TiO₂ grown at 50 V.

3.2. Gas sensor characteristics

To analyze the effect of nanotube size on the sensor response, samples anodized at different voltages were used. Measurements were made with 400 ppm of ethanol and 150 ppm of ammonia.

Table 1
Diameter and thickness of TiO₂ nanotubes obtained with different values of voltage using 30 min ramp and 3 h of plateau.

Voltage (V)	Diameter (nm)	Thickness (nm)
20	$(5 \pm 10) \times 10$	$(2 \pm 0.5) \times 10$
30	$(9 \pm 1) \times 10$	$(3 \pm 0.5) \times 10$
40	$(11 \pm 1) \times 10$	$(3 \pm 0.5) \times 10$
50	$(1.5 \pm 0.1) \times 100$	$(3 \pm 0.1) \times 10$
60	(2 ± 0.1)	$(3 \pm 0.1) \times 10$
100	(2 ± 0.4)	$(3 \pm 0.1) \times 10$

Tests were performed at ambient air with R.H. ~40% and 90% at room temperature.

Fig. 8 shows the response to 400 ppm ethanol of the sensor done with the TiO₂ film with different sizes of nanotubes corresponding to an anodized voltage of 20 V, 40 V and 100 V respectively with R.H. ~90%.

Fig. 9 shows the response to 400 ppm ethanol of the sensor done with the TiO₂ film with different sizes of nanotubes corresponding to an anodized voltage of 20 V, 40 V and 100 V respectively with R.H. ~40%.

The sensor showed a better response when the humidity is less than when it was 90%.

Fig. 10 shows the response to 150 ppm ammonia of the sensor done with the TiO₂ film with different sizes of nanotubes corresponding to an anodized voltage of 20 V, 40 V and 100 V respectively with R.H. ~90%.

Fig. 11 shows the response to 150 ppm ammonia of the sensor done with the TiO₂ film with different sizes of nanotubes corresponding to an anodized voltage of 20 V, 40 V and 100 V respectively with R.H. ~40%.

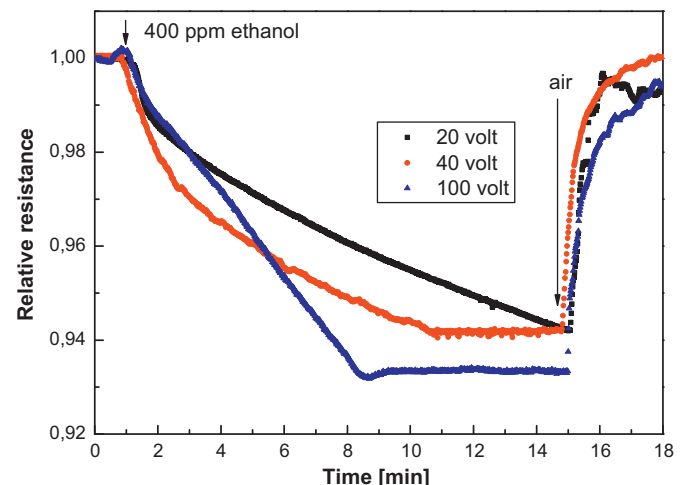


Fig. 8. Response of the TiO₂ nanotube array based sensors to ethanol with R.H. ~90%.

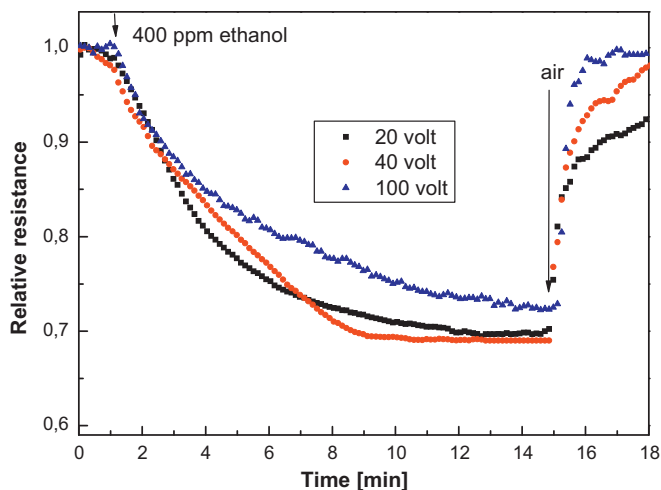


Fig. 9. Response of the TiO₂ nanotube array based sensors to ethanol with R.H. ~40%.

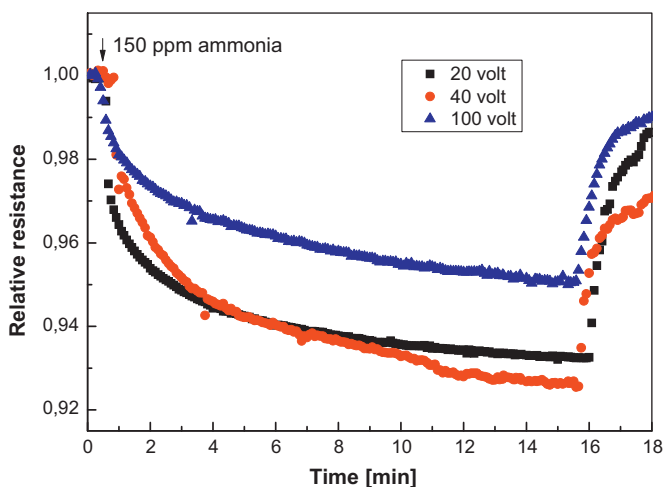


Fig. 10. Response of the TiO₂ nanotube array based sensors to ammonia with R.H. ~90%.

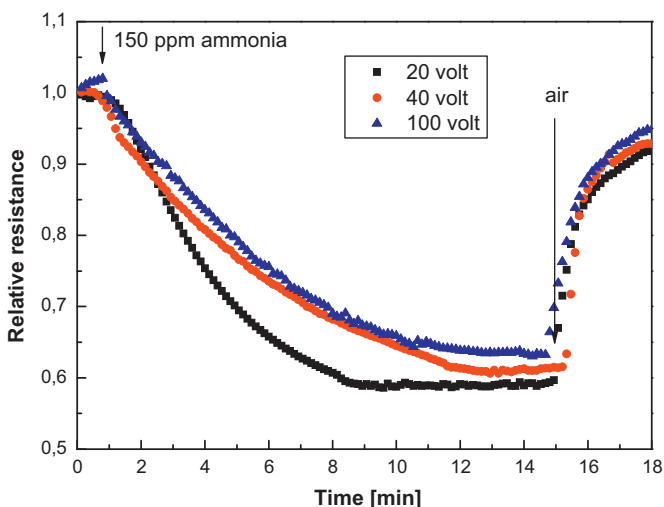


Fig. 11. Response of the TiO₂ nanotube array based sensors to ammonia with R.H. ~40%.

The sensitivity of the TiO₂ film with ethanol and ammonia did not change with the size of the nanotubes. In general is expected to increase the sensitivity with increased specific surface [23], the main variable that influences the specific surface is the wall thickness of the nanotube and not the diameter size [24]. It is possible that the sensitivity is not changed with the nanotube diameter size because the wall thickness is approximately the same in all cases. As ethanol and ammonia are large molecules is possible that a critical size is necessary to achieve nanotube diffusion and sensitivity even at room temperature [25].

Another important factor to consider is the influence of the humidity on the performance of metal oxide gas sensors.

A thin layer of condensed humidity might play an important role in determining the gas sensing properties of gas sensors operated at room temperature.

The mechanisms that cause a gas response for the metal oxides working in the humidified air at room temperatures are still controversial, but is often proposed to be related to the electrolytic dissociations of the gas species in the adsorbed water molecules covered on the surface of the metal oxides. The gas sensitivity is limited to molecular species that can easily dissolve in H₂O and subsequently undergo electrolytic dissociation [26–28]. In this case, ethanol and ammonia have a good solubility in water, therefore be expected to operate this type of mechanism.

The reaction between the surface oxygen and the water molecules leads to the gradual formation of stable chemisorbed OH[−], and conduces to a decrease of the sensitivity with the humidity increased [29].

4. Conclusions

A gas sensor made from titanium sheet anodized at different voltages was investigated, obtaining nanotubes with different sizes. TiO₂ nanotube gas sensors responses to ethanol and ammonia at room temperature. This effect is limited to gases, which are able to undergo electrolytic dissociation in water.

The humidity play an important role in determining the gas sensing properties operated at or slightly above room temperature. A best sensor response with low humidity was observed.

TiO₂ nanotubes gas sensors responses to ethanol and ammonia at room temperature regardless of the diameter of nanotubes. This effect can be explained by the fact that nanotubes behave as nanochannels for gas diffusion.

This electrochemical anodization method are relatively simple and, hence, involve lower costs make it attractive for develop gas sensors devices.

References

- [1] G.K. Mor, M.A. Carvalho, O.K. Varghese, M.V. Pishko, C.A. Grimes, A room-temperature TiO₂-nanotube hydrogen sensor able to self-clean photoactively from environmental contamination, *Journal of Materials Research* 19 (2004) 628–634.
- [2] O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, M. Paulose, N. Mukherjee, A titania nanotube array room temperature sensor for selective detection for hydrogen at low concentration, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 4 (2004) 733–737.
- [3] M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, K.G. Ong, Backside illuminated dye-sensitized solar cells based on titania nanotube array electrode, *Nanotechnology* 17 (2006) 398–402.
- [4] O.K. Varghese, X. Yang, J. Kendig, M. Paulose, K. Zeng, C. Palmer, K.G. Ong, C.A. Grimes, A transcutaneous hydrogen sensor: from design to application, *Sensor Letters* 4 (2006) 120–128.
- [5] O.K. Varghese, D. Gong, M. Paulose, K.G. Ong, E.C. Dickey, C.A. Grimes, Extreme changes in the electrical resistance of titania nanotubes with hydrogen exposure, *Advance Materials* 15 (2003) 624–627, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/adma.200304586/abstract-fn1>.
- [6] E. Sxennik, Z. Colak, N. Kılinc, O. Zafer Ziya, Synthesis of highly-ordered TiO₂ nanotubes for a hydrogen sensor, *International Journal of Hydrogen Energy* 35 (2010) 4420–4427.

- [7] Q. Wang, Y.Z. Pan, S.S. Huang, S.T. Ren, P. Li, J.J. Li, Resistive and capacitive response of nitrogen-doped TiO₂ nanotubes film humidity sensor, *Nanotechnology* 22 (025501) (2011) 11.
- [8] K. Shankar, G.K. Mor, H.E. Prakasam, S. Yoriya, M. Paulose, O.K. Varghese, C.A. Grimes, Highly-ordered TiO₂ nanotube arrays up to 220 μm in length: use in water photoelectrolysis and dye-sensitized solar cells, *Nanotechnology* 18 (065707) (2007) 11.
- [9] M. Adachi, Y. Murata, I. Okada, Y. Yoshikawa, Formation of titania nanotubes and applications for dye-sensitized solar cells, *Journal of the Electrochemical Society* 150 (2003) G488–G493.
- [10] S.K. Mohapatra, M. Misra, V.K. Mahajan, K.S. Raja, Design of a highly efficient photoelectrolytic cell for hydrogen generation by water splitting: application of TiO_{2-x}C_x Nanotubes as a photoanode and Pt/TiO₂ nanotubes as a cathode, *Journal of Physical Chemistry C* 111 (24) (2007) 8677–8685.
- [11] O.K. Varghese, M. Paulose, T. LaTempa, High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels, *Nano Letters* 9 (2) (2009) 731–737.
- [12] Y. Wang, Z. Wang, Y. Xia, An asymmetric supercapacitor using RuO₄/TiO nanotube composite and activated carbon electrodes, *Electrochimica Acta* 50 (2005) 5641–5646.
- [13] Q. Wang, W. Zhenhai, J. Li, Carbon nanotubes/TiO₂ nanotubes hybrid supercapacitor, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology* 7 (9) (2007) 3328–3331.
- [14] S. Oh, Ch. Daraio, Li-Han Chen, Th.R. Pisanic, R.R. Fiñones, S. Jin, Significantly accelerated osteoblast cell growth on aligned TiO₂ nanotubes, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 78 (2006) 97–103.
- [15] K.C. Popat, M. Eltgroth, T.J. LaTempa, C.A. Grimes, T.A. Desai, Decreased *Staphylococcus epidermidis* adhesion and increased osteoblast functionality on antibiotic-loaded titania nanotubes, *Biomaterials* 28 (2007) 4880–4888.
- [16] S.C. Roy, M. Paulose, C.A. Grimes, The effect of TiO₂ nanotubes in the enhancement of blood clotting for the control of hemorrhage, *Biomaterials* 28 (2007) 4667–4672.
- [17] K. Das, et al., TiO₂ Nanotubes on Ti: influence of nanoscale morphology on bone-cell materials interaction, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* 90 (1) (2009) 225–237.
- [18] H.J. Oh, J.H. Lee, Y.J. Kim, S.J. Suh, J.H. Lee, Ch.S. Chi, Surface characteristics of porous anodic TiO₂ layer for biomedical applications, *Materials Chemistry and Physics* 109 (1) (2008) 10–14.
- [19] S. Lin, D. Li, J. Wu, X. Li, S.A. Akbar, A selective room temperature formaldehyde gas sensor using TiO₂ nanotube arrays, *Sensors and Actuators B* 156 (2011) 505–509.
- [20] X. Zhang, J. Zhang, Y. Jia, P. Xiao, J. Tang, TiO₂ nanotube array sensor for detecting the SF₆ decomposition product SO₂, *Sensors* 12 (2012) 3302–3313.
- [21] J.M. Macak, S. Aldabergerova, A. Ghicov, P. Schmuki, Smooth anodic TiO₂ nanotubes: annealing and structure, *Physica Status Solidi (a)* 203 (2006) 67–69, <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssa.v203:10/issuetoc2006>.
- [22] D. Regonini, A. Jaroenworarluck, R. Stevens, C.R. Bowen, Effect of heat treatment on the properties and structure of TiO₂ nanotubes: phase composition and chemical composition, *Surface and Interface Analysis* 42 (2010) 139–144.
- [23] G. Korotcenkov, The role of morphology and crystallographic structure of metal oxides in response of conductometric-type gas sensors, *Materials Science and Engineering Reports* 61 (2008) 1–39.
- [24] J.C. Santamarina, K.A. Klein, Y.H. Wang, E. Prencke, Specific surface: determination and relevance, *Canadian Geotechnical Journal* 39 (1) (2002) 233–241.
- [25] N. Van Hieu, L.T. Bich Thuy, N.D. Chien, Highly sensitive thin film NH₃ gas sensor operating at room temperature based on SnO₂/MWCNTs composite, *Sensors & Actuators, B: Chemical* 2 (129) (2008) 888–895.
- [26] A. Helwig, G. Müller, G. Sberveglieri, M. Eickhoff, On the low-temperature response of semiconductor gas sensors, *Journal of Sensors* (2009) 1–17.
- [27] B. Ostrick, J. Muhlsteff, M. Fleischer, H. Meixner, T. Doll, C.-D. Kohl, Adsorbed water as key to room temperature gas-sensitive reactions in work function type sensors: the carbonate–carbon dioxide system, *Sensors and Actuators B* 57 (1999) 115–119.
- [28] A. Helwig, G. Müller, M. Eickhoff, G. Sberveglieri, Dissociative gas sensing at metal oxide surfaces, *IEEE Sensors Journal* 7 (2007) 1675–1679.
- [29] E. Traversa, Ceramic Sensors for humidity detection: the state-of-the-art and future developments, *Sensors and Actuators B* 23 (1995) 135–156.

Biographies

P.M. Perillo is a researcher in Comisión Nacional de Energía Atómica in Argentina. Her research interests include self-organized nanotubes, gas sensors, metal-oxide semiconductors and their photoelectric properties.

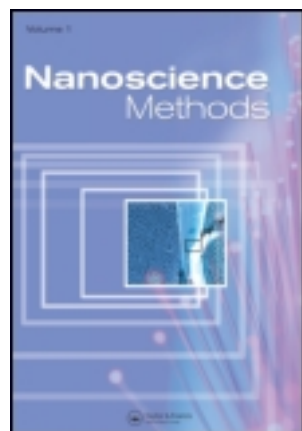
D.F. Rodríguez is a researcher in Comisión Nacional de Energía Atómica in Argentina with primary focus on the R&D of sensors for applications in security environments. His current research interests are in chemical sensors, electronic noses, and IMS.

This article was downloaded by: [186.153.161.212]

On: 12 October 2012, At: 07:12

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Nanoscience Methods

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/tnme20>

Growth control of TiO₂ nanotubes in different physical environments

Patricia M. Perillo^a & Daniel F. Rodriguez^a

^a Comisión Nacional de Energía Atómica, CAC, Grupo MEMS, Av. Gral. Paz 1499 (1650) Bs. As., Argentina

Version of record first published: 05 Oct 2012.

To cite this article: Patricia M. Perillo & Daniel F. Rodriguez (2012): Growth control of TiO₂ nanotubes in different physical environments, Nanoscience Methods, 1:1, 194-200

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/17458080.2012.663507>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

For full terms and conditions of use, see: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

esp. Part II. Intellectual property and access and license types, § 11. (c) Open Access Content

The use of Taylor & Francis Open articles and Taylor & Francis Open Select articles for commercial purposes is strictly prohibited.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.

Growth control of TiO₂ nanotubes in different physical environments

Patricia M. Perillo* and Daniel F. Rodriguez

Comisión Nacional de Energía Atómica, CAC, Grupo MEMS, Av. Gral. Paz 1499 (1650) Bs. As., Argentina

TiO₂ nanotubes were fabricated by anodic oxidation of pure titanium substrate in glycerol containing fluoride. Anodisation of the TiO₂ foils was carried out in three different conditions: stirring the electrolyte, in a stationary state and air bubbling. For the three conditions mentioned above the formation and dimensions of the resulting nanotubes are detailed. Stirring the electrolyte has proved to be advantageous in comparison with other conditions like air bubbling and stationary state.

Keywords: TiO₂; nanotubes; anodic oxidation

1. Introduction

TiO₂ nanotubes have received significant technological interest due to the wide range of applications and the feasibility to produce highly ordered TiO₂ in recent years, for example their use in gas sensors [1–3] and photovoltaic cells [4].

Many approaches have been developed for fabricating TiO₂ nanotubes such as templating synthesis [5], hydrothermal treatment [6], sol–gel methods [7,8] and anodic oxidation [9,10]. Among them, the anodic oxidation is a relatively simple technique that can be easily automated to fabricate high-oriented uniform nanotube arrays [11–14].

The titania nanotubes with a high crystallinity and high surface area are expected to be promising materials with noble photocatalytical [15–19], electrical and optical properties [20,21]. Their wettability and biocompatibility further makes them important for biomedicine applications [22–24].

Recently some articles reported on the formation of self-organised TiO₂ nanotubes arrays with an ultrahigh aspect ratio [25,26] in a viscous organic electrolyte such as ethylene glycol or glycerol by anodisation of Ti in fluorine containing electrolyte [27,28].

2. Experimental techniques

Sheets of commercially pure grade titanium (99.8%) have been used as electrode/substrate for the nanotube growth [9,10]. The samples have dimensions of 15 mm × 10 mm × 0.5 mm thick. Prior to the experiments, the titanium foils were polished using 320, 400 and 600 mesh sandpaper, then the foils were etched some seconds in HF 1:20 diluted solution and cleaned in HCl diluted solution, afterwards rinsed with deionised water and dried in a nitrogen stream. The process was conducted in a Teflon electrochemical cell with a platinum foil (1 cm²) as cathode and titanium foil as anode at a constant potential with a dc power supply. The growth of the nanotube arrays

*Corresponding author. Email: perillo@cnea.gov.ar

has been obtained using a glycerol solution with 0.25% ammonium fluoride [27,28]. An epoxy lacquer was used to mask the samples, leaving an area of 1 cm^2 in contact with the solution. The electrolyte temperature was maintained at room temperature. Potentiostatic anodisation of the TiO_2 foils was carried out in three different conditions: (a) with stirring using a magnetic stirring bar (20 mm long) at 100 rpm (referred as SAT), (b) no stirring in a stationary electrolyte and (c) with synthetic air bubbling into the solution.

Anodising was performed by applying a sweep rate of 13.8 mVs^{-1} from 0 to 50 V and then held at a constant potential for 3 h using a 6032A Hewlett Packard system power supply. A Keithley 2000 multimeter was used to measure the current. The distance between the two electrodes was kept at 2 cm in all the experiments.

After the electrochemical treatment, the samples were rinsed with deionised water and dried with a stream of nitrogen. Then the nanotube films were annealed in air at 550°C for 2 h.

The samples were characterised by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. SEM (FEI model QUANTA 200, 25 HV) was employed for the morphological characterisation of the TiO_2 nanotubes samples.

XRD patterns were obtained with a Philips diffractometer model PW3710 using $\text{Co-K}\alpha$ radiation of 0.1789 nm in wavelength at 40 kV, 30 mA. Raman measurements were carried out in order to examine the crystalline form of TiO_2 nanotube arrays at room temperature using a Horiba Jovin Yvon model Labram HR Raman system. The Raman spectra were recorded in a backscattering configuration using an exciting wavelength of 633 nm from HeNe laser complemented by Ar^+ .

3. Results and discussion

In samples without stirring (stationary state), it is observed that the surface of the film with nanotubes is not uniform. The size of the nanotubes are different: near the surface of the liquid, the nanotubes are larger (in this case the size are similar to those prepared with stirring), but farther from the surface of the liquid, the size of the nanotubes are lower. Figure 1(a) shows the film near the surface of the liquid, where the size of the nanotubes was of 180 nm , Figure 1(b) corresponds to the middle of the sample, the size of the nanotubes was a diameter approximated of 130 nm and in Figure 1(c) far away of the surface of the liquid, the size of the nanotubes was 45 nm . Near the surface of the liquid there is greater amount of oxygen due to the contact with the air, therefore nanotubes are compact. Only porous rather than tubular structures could be observed at the position far from this interface without stirring.

In experiments prepared with stirring, we can see that the nanotubes have the same size in all the surface of the foil exposed. The size of the nanotubes was a diameter of 150 nm and the wall thickness has a dimension of 30 nm (Figure 2). Self ordered arrays of titanium oxide nanotubes were obtained by stirring the solution. Similar results were obtained by other authors [29,30]. It is highly possible that the effect of stirring is to improve the dissolve or transfer the precipitation from the electrodes into electrolyte. This might be consistent with what Figure 6 demonstrates that the resistance is reduced as stirring employed in the anodising process, which is due to the reduction of precipitation amount inside electrodes with stirring [31].

In experiments with air bubbles, the surface is uniform and the size of the nanotubes is similar but are more compact than stirring. The average size of the nanotubes is 120 nm . A sponge-like porous structure is observed in certain parts of the surface (Figure 3). The wall thickness of nanotubes is essentially the same regardless of stirring and bubbling. In the case of nanotubes fabricated with bubbling, it is difficult to estimate the thickness of the wall, because the structure is compact. Stirring of the electrolyte can have a remarkable effect on the anodic oxidation and tubular features compared with those produced from stationary electrolyte.

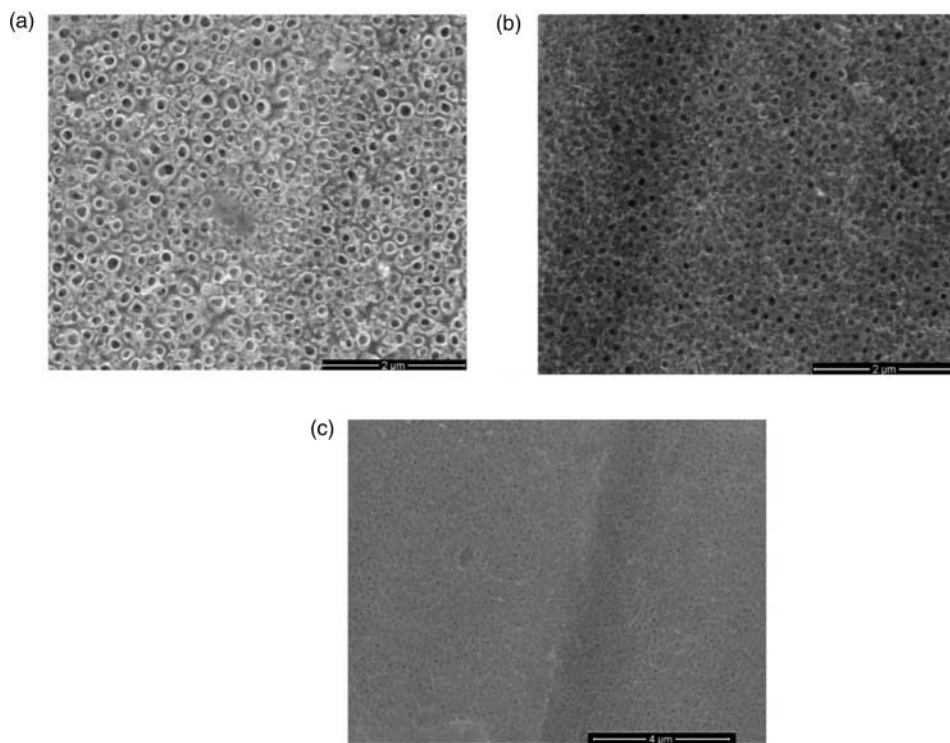


Figure 1. SEM top images of anodised TiO_2 grown in an stationary state (a) near the surface of the liquid, (b) middle of the sample and (c) far away of the surface of the liquid.

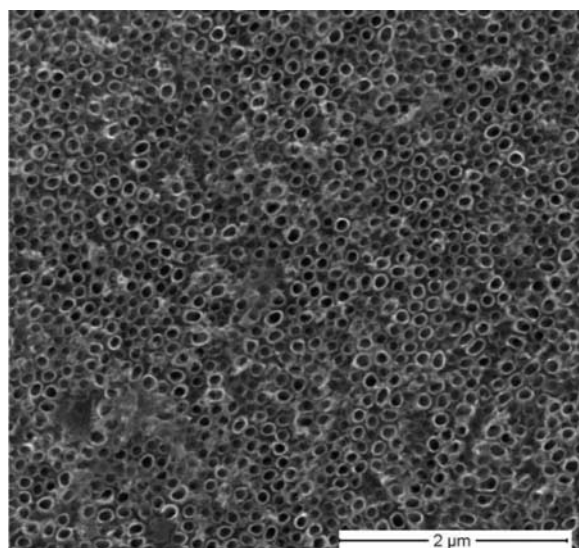


Figure 2. Nanotubes prepared with stirring.

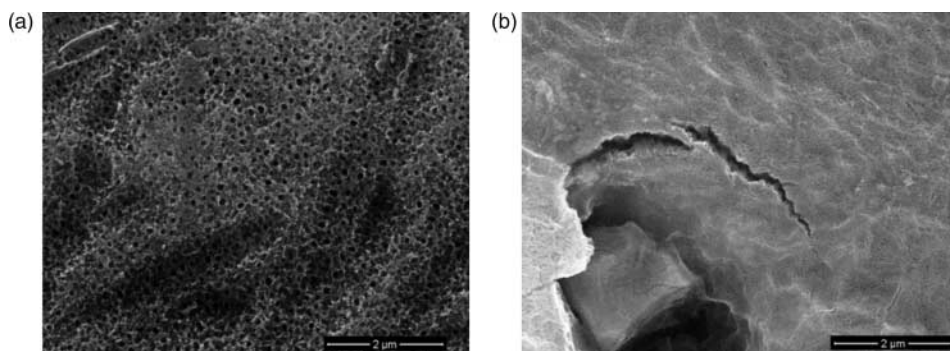


Figure 3. Nanotubes prepared with bubbling (a) compact structure and (b) spongelike porous structure.

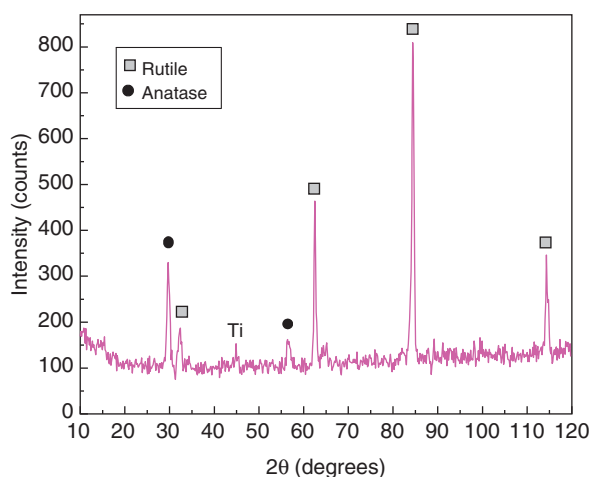


Figure 4. XRD patterns of the TiO_2 anodised.

The corresponding XRD patterns of the Ti anodised after heat treatment are shown in Figure 4. The structure evidently consists of a mixed phase of anatase and rutile. This mixture of phases depends strongly on heat treatment and these results are consistent with the literature [32,33].

Raman spectra of specimens anodised is shown in Figure 5. The Raman peaks exhibited at 143, 196, 197, 393–395, 517–521 and 636–638 cm^{-1} demonstrate the formation of anatase TiO_2 after annealing at 550°C. The rutile phase is not present in the spectrum because it is present in small amounts with respect to the anatase.

Figure 6 shows the current density versus time for the anodising process in three different conditions: (a) stirring, (b) no stirring and (c) bubbling. The current density during anodising varies in the range of 0.03–0.5 mA cm^{-2} . The oscillations of current density during the process is due to passivation and repassivation [34]. The current density is higher with stirring than without it. The current density decreases at the beginning of the plateau (constant voltage), that is the resistance increases due to the growth of nanotubes. This variation is larger in the case of bubbling possibly because the amount of dissolved oxygen is higher in the solution, and this explains why obtained nanotubes are more compact [35].

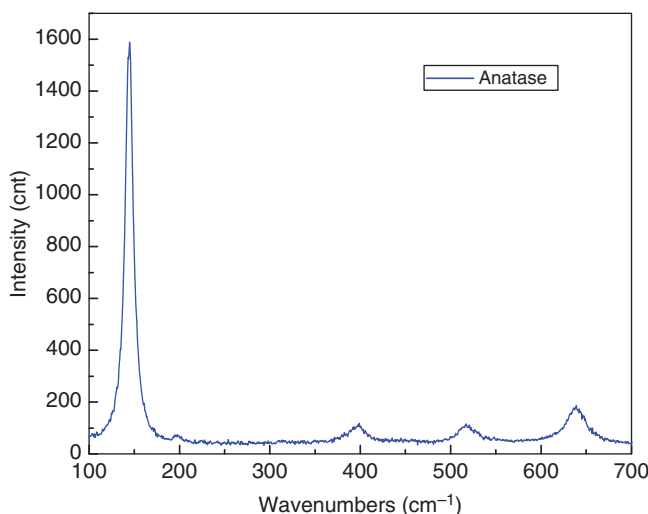


Figure 5. Raman spectra of annealed TiO₂ nanotube arrays.

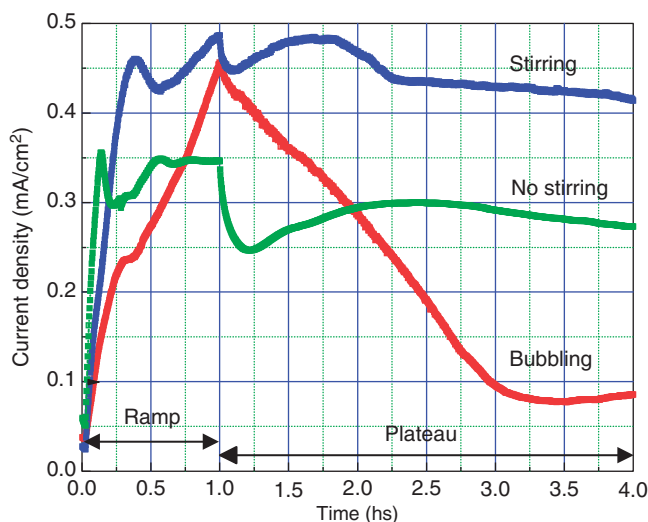


Figure 6. Comparison of the current density in function of the time.

4. Conclusions

It can be concluded that: anodic oxidation should be made with stirring, so that the film of nanotubes are of uniform size. To summarise, stirring of the glycerol-based electrolyte has proved to be advantageous in retaining the tubular structure and providing smooth tubes in comparison with other oxidation conditions like (a) unstirred or (b) bubbling with synthetic air. In this work, agitation of the electrolyte improved the currents and the quality of the tubes.

Acknowledgements

The authors would like to acknowledge Adriana Dominguez and Pablo Reynoso Peitsch for technical help.

References

- [1] M. Paulose, O.K. Varghese, G.K. Mor, C.A. Grimes, and K.G. Ong, *Backside illuminated dye-sensitized solar cells based on titania nanotube array electrode*, Nanotechnology 17 (2006), pp. 398–402.
- [2] S.L. Dongrong Li, J.W. Xiaogan Li, and S.A. Akbar, *A selective room temperature formaldehyde gas sensor using TiO₂ nanotube*, Sensor Actuat B 156 (2011), pp. 505–509.
- [3] E. Sxennik, Z. Colak, N. Kilinc, and Z. Ziya Oüztürk, *Synthesis of highly-ordered TiO₂ nanotubes for a hydrogen sensor*, Int. J. Hydr. Energy 35 (2010), pp. 4420–4427.
- [4] G.K. Mor, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, and C.A. Grimes, *Use of highly-ordered TiO₂ nanotube arrays in dye-sensitized solar cells*, Nano Lett. 6 (2006), pp. 215–218.
- [5] S. Lee, Ch. Jeon, and Y. Park, *Fabrication of TiO₂ tubules by template synthesis and hydrolysis with water vapor*, Chem. Mater. 16(22) (2004), pp. 4292–4295.
- [6] D. Wang, F. Zhou, Y. Liu, and W. Liu, *Synthesis and characterization of anatase TiO₂ nanotubes with uniform diameter from titanium powder*, Mater. Lett. 62 (2008), pp. 1819–1822.
- [7] T. Kasuga, M. Hiramatsu, A. Hoson, T. Sekino, and K. Niihara, *Formation of titanium oxide nanotube*, Langmuir 14 (1998), pp. 3160–3163.
- [8] J.H. Jung, H. Kobayashi, K.J.C. van Bommel, S. Shinkai, and T. Shimizu, *Creation of novel helical ribbon and double-layered nanotube TiO₂ structures using an organogel template*, Chem. Mater. 14 (2002), pp. 1445–1447.
- [9] D. Gong, C.A. Grimes, O.K. Varghese, W. Hu, R.S. Singh, Z. Chen, and E.C. Dickey, *Titanium oxide nanotube arrays prepared by anodic oxidation*, J. Mater. Res. 16 (2001), pp. 3331–3334.
- [10] R. Ge, W. Fu, H. Yang, Y. Zhang, W. Zhao, Z. Liu, C. Wang, H. Zhu, Q. Yu, and G. Zou, *Fabrication and characterization of highly-ordered titania nanotubes via electrochemical anodization*, Mater. Lett. 62 (2008), pp. 2688–2691.
- [11] F. Mura, A. Masci, M. Pasquali, and A. Pozio, *Effect of a galvanostatic treatment on the preparation of highly ordered TiO₂ nanotubes*, Electrochim. Acta 54 (2009), pp. 3794–3798.
- [12] J.M. Macak, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, *High-aspect-ratio TiO₂ nanotubes by anodization of titanium*, Angew. Chem. Int. Ed. 44 (2005), pp. 2100–2102.
- [13] S.K. Mohapatra, K.S. Raja, V.K. Misra, V.K. Mahajan, and M. Ahmadian, *Synthesis of self-organized mixed oxide nanotubes by sonoelectrochemical anodization of Ti–8Mn alloy*, Electrochim. Acta 53 (2007), pp. 590–597.
- [14] H. Park and H.-G. Kim, *Characterizations of highly ordered TiO₂ nanotube arrays obtained by anodic oxidation*, Trans. Electr. Electron. Mater. 11 (3) (2010), pp. 112–115.
- [15] O.K. Varghese, M. Paulose, T.J. LaTempa, and C.A. Grimes, *High-rate solar photocatalytic conversion of CO₂ and water vapor to hydrocarbon fuels*, Nano Lett. 9(2) (2009), pp. 731–737.
- [16] M. Qamar, C.R. Yoon, H.J. Oh, N.H. Lee, K. Park, D.H. Kim, K.S. Lee, W.J. Lee, and S.J. Kim, *Preparation and photocatalytic activity of nanotubes obtained from titanium dioxide*, Catal. Today 131 (2008), pp. 3–14.
- [17] S. Sreekantan, R. Hazan, and Z. Lockman, *Photoactivity of anatase/rutile TiO₂ nanotubes formed by anodization method*, Thin Solid Films 518 (2009), pp. 16–21.
- [18] A. Fujishima, H. Irie, and K. Hashimoto, *TiO₂ photocatalysis: A historical overview and future prospects*, Jpn. J. Appl. Phys. 44 (2005), pp. 8269–8285.
- [19] Y. Zhang, J. Chen, and X. Li, *Preparation and photocatalytic performance of anatase/rutile mixed-phase TiO₂ nanotubes*, Catal. Lett. 139 (2010), pp. 129–133.
- [20] F.M. Hossain, A.V. Evteev, I.V. Belova, J. Nowotny, and G.E. Murch, *Electronic and optical properties of anatase TiO₂ nanotubes*, Comput. Mater. Sci. 48(4) (2010), pp. 854–858.
- [21] F. Mura, A. Masci, M. Pasquali, and A. Pozio, *Stable TiO₂ nanotube arrays with high UV photoconversion efficiency*, Electrochim. Acta 55 (2010), pp. 2246–2251.
- [22] L. Peng, A.D. Mendelsohn, T.J. Latempa, S. Yoriya, C.A. Grimes, and T.A. Desai, *Long-term small molecule and protein elution from TiO₂ nanotubes*, Nano Lett. 6(5) (2009), pp. 1932–1936.
- [23] L. Peng, M.L. Eltgroth, T.J. LaTempa, C.A. Grimes, and T.A. Desai, *The effect of TiO₂ nanotubes on endothelial function and smooth muscle proliferation*, Biomaterials 30 (2009), pp. 1268–1272.
- [24] S. Oh, Ch. Daraio, L.-H. Chen, T.R. Pisanic, R.R. Fiñones, and S. Jin, *Significantly accelerated osteoblast cell growth on aligned TiO₂ nanotubes*, J. Biomed. Mater. Res. Part A 78A (2006), pp. 97–103.
- [25] X.-Y. Fan, Y.-H. Zhang, P. Xiao, F. Hu, and H. Zhang, *Preparation of high-orderly TiO₂ nanotubes in organic solution and characterization of C-doped TiO₂*, Chin. J. Chem. Phys. 20(6) (2007), pp. 753–758.
- [26] X. Wang, S. Zhang, and L. Sun, *A Two-step anodization to grow high-aspect-ratio TiO₂ nanotubes*, Thin Solid Films 519 (2011), pp. 4694–4698.
- [27] A. Valota, D.J. LeClere, T. Hashimoto, P. Skeldon, G.E. Thompson, S. Berger, J. Kunze, and P. Schmuki, *The efficiency of nanotube formation on titanium anodized under voltage and current control in fluoride/glycerol electrolyte*, Nanotechnology 19 (2008), 7pp.
- [28] A. Jaroenworarluck, D. Regonini, C. R. Bowen, and R. Stevens, *A microscopy study of the effect of heat treatment on the structure and properties of anodised TiO₂ nanotubes*, Appl. Surf. Sci. 256 (2010), pp. 2672–2679.
- [29] R. Narayanan, T.-Y. Kwon, and K.-H. Kim, *Anodic TiO₂ from stirred Na₂SO₄/NaF electrolytes: Effect of applied voltage and stirring*, Mater. Lett. 63 (2009), pp. 2003–2006.
- [30] R. Narayanan, J.-Y. Ha, T.-Y. Kwon, and K.-H. Kim, *Structure and properties of self-organized TiO₂ nanotubes from stirred baths*, Metall. Mater. Trans. B 39(3) (2008), pp. 493–499.

- [31] G. Paternarakis and K. Moussoutzanis, *Mathematical models for the anodization conditions and structural features of porous anodic Al_2O_3 films on aluminum*, J. Electrochem. Soc. 142 (1995), pp. 737–743.
- [32] J.M. Macak, S. Aldabergerova, A. Ghicov, and P. Schmuki, *Smooth anodic TiO_2 nanotubes: Annealing and structure*, Phys. Status Solidi (a) 203 (2006), pp. 67–77.
- [33] D. Regonini, A. Jaroenworaluck, R. Stevens, and C.R. Bowen, *Effect of heat treatment on the properties and structure of TiO_2 nanotubes: Phase composition and chemical composition*, Surf. Interf. Anal. 42 (2010), pp. 139–144.
- [34] Y.-X. Tang, J. Tao, Y.-Y. Zhang, T. Wu, H.-J. Tao, and Y.-R. Zhu, *Preparation of TiO_2 nanotube on glass by anodization of Ti films at room temperature*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 19 (2009), pp. 192–198.
- [35] H.E. Prakasam, K. Shankar, M. Paulose, O.K. Varghese, and C.A. Grimes, *A new benchmark for TiO_2 nanotube array growth by anodization*, J. Phys. Chem. C111 (2007), pp. 7235–7241.

Synthesis of SnO₂ tubular nanostructures on top of a silicon nitride surface using polymeric templates and their characterization as gas sensor

A. G. Leyva · M. Granada · D. F. Rodriguez ·
H. E. Troiani

Received: 7 September 2010 / Accepted: 2 July 2011 / Published online: 19 July 2011
© Springer Science+Business Media B.V. 2011

Abstract Uniform polycrystalline SnO₂ microtubes formed by sintered nanoparticles (fixed to a surface or in free standing form) were obtained with the infiltration technique using SnCl₄ as precursor and a porous polycarbonate (PC) film as template. The advantage of this synthesis method was based on its simplicity, reproducibility, low cost, and the possible applicability to other complex oxides. The morphology and crystal structure of SnO₂ tubes were characterized by scanning electron microscopy (SEM), transmission electron microscopy (TEM), and X-ray diffraction (XRD). The crystalline sizes of the nanoparticles assembled in the tube walls obtained at 600 °C were in the range of 5–7 nm, calculated from both the XRD and the TEM data. The length of the microtubes fixed to a silicon nitride surface ranged between 2 and 7 μm. Sensors

fabricated with this material showed unusual sensitivity to ethanol at room temperature and fast reversible response, as compared to those obtained by the deposition of metallic tin film and further oxidation (Rheotaxial Growth and Thermal Oxidation method).

Keywords Tin oxide · SnO₂ microtubes · Gas sensor · Polycarbonate membrane · Template

Introduction

Tin oxide (SnO₂) is a wide-band semiconductor (E_g = 3.6 eV at 300 K). It represents an important inorganic material because of its stability and useful electrical and chemical properties. It is widely used in applications, such as a gas sensor, electrode material, catalysts, solar fuels, transparent conductive material for electronics, and it is also a subject of research as a promising alternative anode for improved lithium batteries.

Sensors based on SnO₂ are widely used for detecting very low concentration of different gases. There are several techniques that are employed to obtain sensitive SnO₂ film, such as physical vapor deposition (Oldham et al. 2002), spray pyrolysis (Gordillo et al. 1994), pulsed-laser deposition (Starke et al. 2003), and chemical vapor deposition (Sundqvist et al. 2004).

A. G. Leyva (✉) · D. F. Rodriguez
G.I.yA.N.N., Centro Atómico Constituyentes, CNEA, Av.
Gral Paz 1499 (1650), Pcia. Buenos Aires, Argentina
e-mail: leyva@cnea.gov.ar

A. G. Leyva
Escuela de Ciencia y Tecnología—UNSAM,
San Martín, Argentina

M. Granada · H. E. Troiani
Centro Atómico Bariloche, CNEA, Av. Bustillo 9500
(8400), Río Negro, Argentina

M. Granada · H. E. Troiani
CONICET and Instituto Balseiro, Río Negro, Argentina

In recent years, a new generation of SnO₂ nanostructures has been produced, such as nanowires, nanobelts, nanorods, nanotubes, and nanowhiskers. These nanostructures display an enhanced and unexpected reactivity as compared to those in the micron scale and bulk phase (Cao 2004). For example, a single square shaped SnO₂ nanotube gas sensor for ethanol has been reported (Li et al. 2009 and Liu, Liu 2005), SnO₂ microtube gas sensor for isopropyl alcohol at room temperature (Rodríguez et al. 2009). SnO₂ nanobelts have been explored for their sensitivity to CO and NO₂ (environmental pollutants) (Comini et al. 2002). Nanoribbons were used for detecting NO₂ in low concentrations at room temperature (Law et al. 2002), while polycrystalline nanowires were used for detecting ethanol, CO, and H₂ (Wang et al. 2003). A sensor based on single-crystalline SnO₂ nanorods prepared by a simple molten-salt method was also reported (Wang et al. 2006a).

Tubular nanostructures have been obtained through template methods. A SnO₂ nanotube sheet sensor has been reported and characterized (Huang et al. 2005). The nanotubular material was prepared using cellulose fibers (filter paper) as templates and a sol–gel coating. Also SnO₂ nanotubes were obtained by a sol–gel template synthetic technique (porous anodic alumina membrane) for ethanol gas detection (Wang et al. 2008), through infiltration casting of SnO₂ nanoparticles suspensions (Wang et al. 2005), or using SnCl₄·5H₂O dissolved in ethanol and urea (Zhu et al. 2006).

Recently, a polycarbonate membrane assisted method was used for growing pyramidal SnO₂ particles (Prakash et al. 2009). Several articles were published about the synthesis of SnO₂ nanostructures on top of different substrates: donut-like structures composed of nanocrystals on silicon substrate (Umar 2009), nanowires synthesized on 6H-SiC surface (Li et al. 2009) and a very large-scale synthesis of nanowires on Si and Al₂O₃ surfaces (Van Hieu 2009).

This article presents two different techniques used for preparation of thin film of SnO₂:

- Rheotaxial Growth and Thermal Oxidation (RGTO) (Sberviglieri et al. 1990): This is a technique composed of two steps: (a) deposition of a Sn thin film on the substrate maintained at the temperature slightly above the Sn melting point

(231.8 °C), (b) oxidation at a temperature up to 600 °C. The final result is a granular film with quasi-spherical grain shape. The microstructure was characterized by X-ray diffraction analysis and scanning electron microscopy (SEM).

- Polymeric template is a simple method for obtaining SnO₂ tubular microstructures fixed on the top of a silicon nitride surface, or alternatively, as free standing material. SnO₂ microtubes have been synthesized using a polycarbonate template method (Levy et al. 2003; Leyva et al. 2004a; 2004b). The SnO₂ nanostructures onto a silicon nitride surface were obtained by attaching the filled template to the surface and afterward performing a thermal treatment. The microtubes were characterized by X-ray diffraction analysis, scanning (SEM) and transmission (TEM) electron microscopy.

Experimental

The SnO₂ thin films were fabricated using the RGTO technique and the polymeric template on a substrate heater element on micro-machined silicon and having a 200-nm Si₃N₄ membrane as a physical support of the entire sensor stack (microhot plates) (Briand et al. 2000). The microhot plates for this study were provided by the CNR–IMM Bologna, Italy.

In the first step of the RGTO technique tin was deposited by vacuum thermal evaporation on the central part of the membrane by means of a shadow mask. During the deposition, substrates were heated at 310 °C in high vacuum. Thickness of the deposited tin was 100 nm, controlled by a quartz balance placed near the substrate. The second step, involving the thermal oxidation of Sn thin layer, was performed in two sub-steps: 2 h at 250 °C and 30 h at 600 °C in wet air.

The crystalline structure of the obtained material by RGTO was determined by the X-ray powder diffraction (XRD) technique (Philips PW 3710), and its morphology observed by SEM.

For the polymeric template method, we used porous polycarbonate (PC) films (IsoporeTM membranes Millipore) as template. To obtain the SnO₂ microtubes, templates with passing-through holes of nominal 0.8 microns diameter were filled, using a

syringe filtration device, with the suitable liquid precursor, SnCl_4 (Merck). The filled PC membranes were left in a wet atmosphere to promote the hydrolysis reaction, and afterward, were kept in a furnace at 36 °C. The storage time can be as long as months without any change in the final product. Later, a soft thermal treatment at 600 °C was performed to obtain the SnO_2 microtubes formed by the sintering of nanograins deposited on the PC pore walls, as well as to burn the PC. Nanostructures attached to a substrate surface could be obtained when the PC was fixed to a silicon nitride surface, using chloroform, before performing the thermal treatment.

The crystalline structure of the material obtained by this route was also determined by XRD, and the size of resulting SnO_2 crystallites was evaluated from the diffraction peaks' width using Scherrer's equation.

A small sample of microtubes and a piece of the coated silicon nitride were attached to a sample holder, using double-sided graphite adhesive tape to be observed by SEM (FEI Quanta 200). Specimens for observation in a TEM were prepared by dispersing the microtubes in isopropyl alcohol. Afterward, a drop of the suspension was deposited on an ultrathin carbon-coated copper TEM grid. The samples were observed in a Philips CM200 TEM equipped with ultra-twin lenses, and with acceleration voltage of 200 kV.

The flow-through technique was used for testing the gas-sensing properties of the thin films (Dieguez et al. 1999) at room temperature. Synthetic air was used as the carrier gas. All the measurements were carried out under controlled humidity (relative humidity, RH 60%). We determined the response magnitude S , defined as $S = R/R_0$, where R is the sensor resistance in the gas, and R_0 is the sensor resistance in synthetic air.

Results and discussion

SnO_2 thin films made by RGTO were uniform, as observed by SEM in Fig. 1. We obtained a microstructure formed by grains whose diameters are in the order of hundreds of nm.

Tubular microstructures were obtained from the polymeric template. They were aligned, and the circular cross section for each microtube was

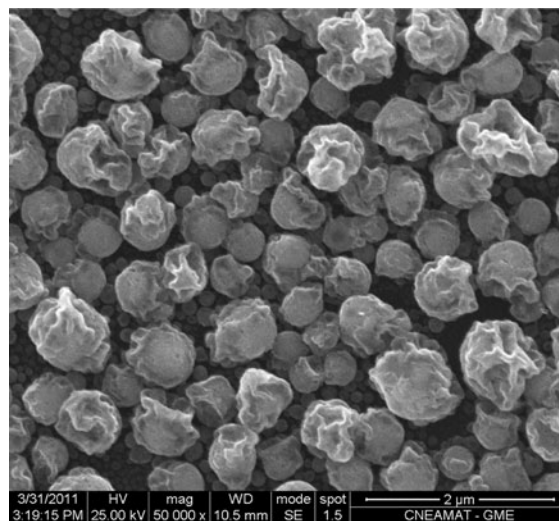


Fig. 1 SEM image of SnO_2 thin films made by the RGTO

uniform, as observed by SEM in Fig. 2, with almost all the microtubes showing open ends. These microtubes had diameters ranging around 500–700 nm, with a wall thickness of 30 nm and some microns of length.

For the case of the microtubes fixed to the surface, the microstructures showed the main axis parallel to the silicon nitride surface and, in some areas, they were aligned (Fig. 3). The length of the tubes ranged between 2 and 7 microns.

X-ray diffraction data from both free standing tubes and attached to the silicon nitride surface

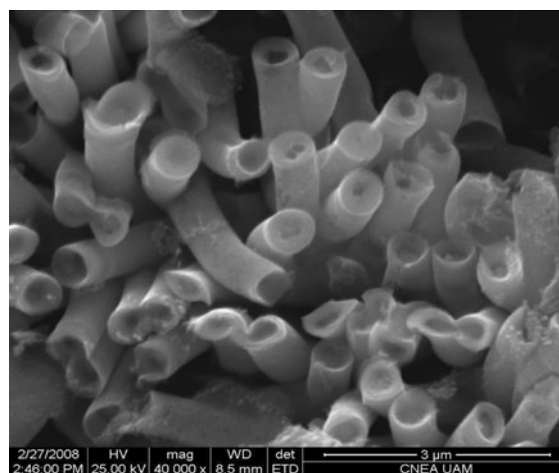


Fig. 2 SEM image of SnO_2 thin films made by the polymeric template, free standing microtubes

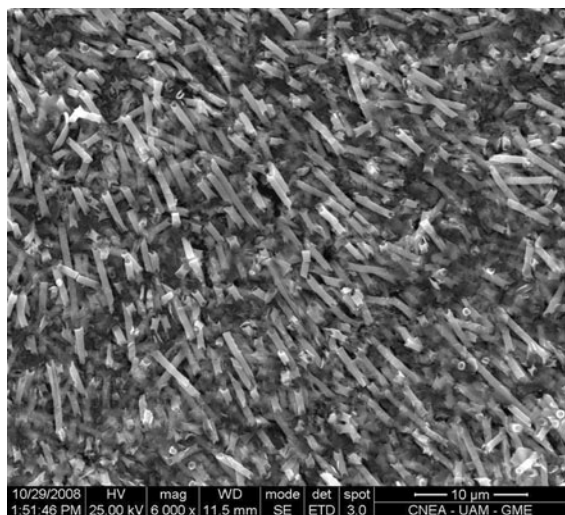


Fig. 3 SEM image of SnO₂ thin films made by the polymeric template, onto silicon nitride surface

showed cassiterite crystalline structure. For microtubes treated at 650 °C (to increase the crystals size), XRD shows that all the diffraction peaks can be indexed to the rutile-like SnO₂ tetragonal lattice (JCPDS 41-1445), (see Fig. 4a). The average crystal size of the material treated at 600 °C (on top of a Si sample holder) was around 5 nm, as calculated through Scherrer's formula using the main peaks (Fig. 4b). The products treated at 650 °C show enlarged ceramic grains, crystalline size around 30 nm, and disappearance of the tubular nanostructure.

The microtube wall structure is observed in more detail with the TEM technique. Figure 5 shows a set of images of a typical microtube: Fig. 5a shows a general image; Fig. 5b shows a detail, where the granular structure is insinuated; Fig. 5c shows a dark field image where the grains are clearly discerned; Fig. 5d shows a high-resolution TEM image confirming the presence of a crystalline material. As reported in these images, the microtube walls are indeed polycrystalline, composed of numerous nanocrystallites with an average size of about 7 nm, this value being fairly in agreement with that obtained by the XRD analysis (Fig. 4a). The nanocrystals did not show a preferred crystalline orientation.

Owing to the complete burning of the PC, no residual material was observed. Therefore, the advantage of using the PC template is that this material burns completely during the thermal treatment to sinterize the SnO₂ nanograins. Only tubular-shape

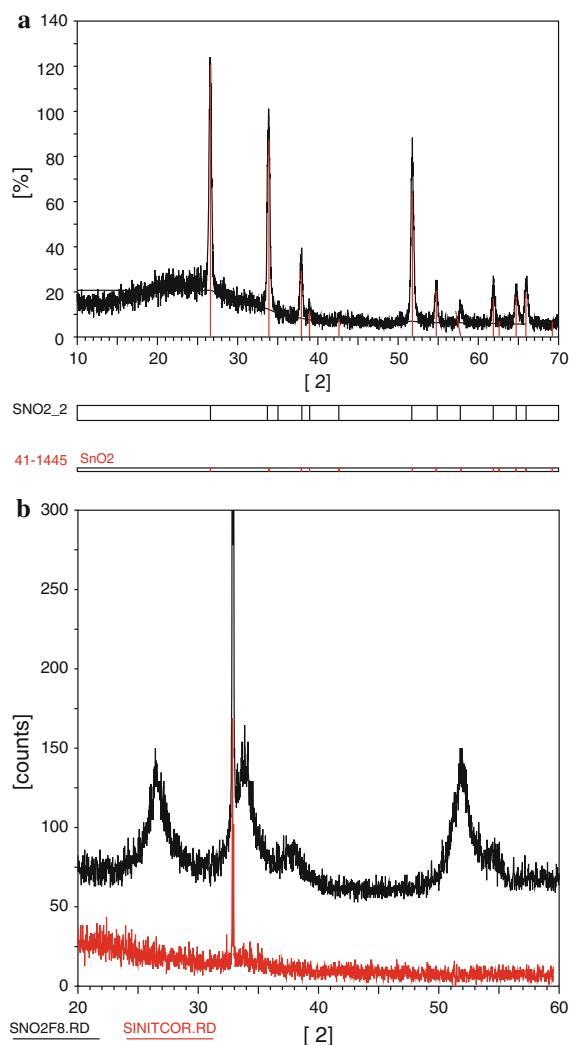


Fig. 4 **a** XRD pattern of SnO₂ powder synthesized at 650 °C compared with the cassiterite SnO₂ phase (JCPDS 41-1445). **b** *Top* XRD pattern of SnO₂ microtubes obtained at 600 °C onto silicon sample holder. The sharp peak at 32.7° corresponds to Si (JCPDS 39-0973). *Bottom* XRD pattern of silicon substrate

material was obtained, showing that the reactant did not escape the pores, because of the non polarity of the polycarbonate surface. The reactant is only adsorbed on the inner walls of the pores because of their polar character.

We compare sensors obtained by the RGTO and by the polymeric template techniques. The response to 1000 ppm ethanol, for both sensors, is depicted in Fig. 6. The sensor SnO₂ using the polymeric template showed unusual sensitivity at room temperature, and

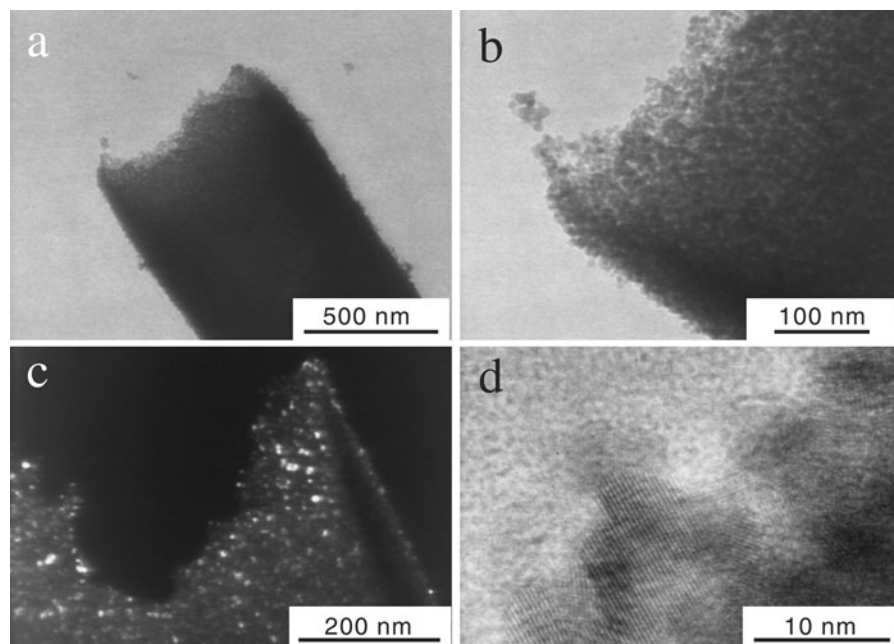


Fig. 5 **a** TEM image of a typical microtube, **b** TEM image where the granular structure is insinuated, **c** TEM dark field image where the grains are clearly discerned, and **d** high resolution TEM image confirming the crystalline structure

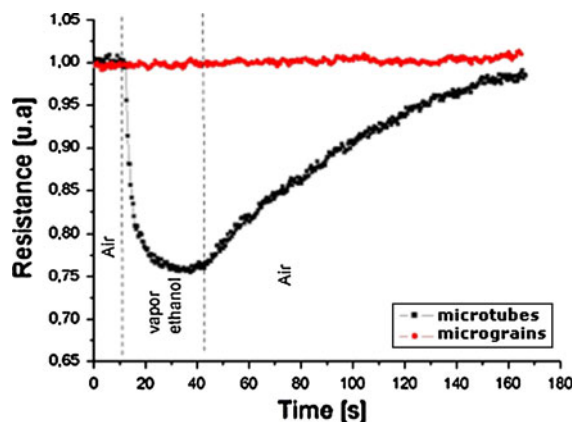


Fig. 6 Response to 1000 ppm ethanol at room temperature for the two sensor films, microtubes, and micrograins

quick response and recovery times of the order of 5 and 100 s, respectively.

These results are comparable to those of Wang et al. (2006b), and Alizadeh et al. (2009). In the former study, they made film SnO_2 gas sensors obtained by hydrolysis and in the latter, they made gas sensors by functionalized multiwall carbon nanotubes (MWNTs) coated with SnO_2 .

The above results indicate that the microstructure strongly affects the sensitivity. Perhaps, not only the grain size has an important influence on the sensitivity, but we must also consider the contact between the microstructures (microtubes or micrograins in our case). In future developments, a possible strategy to isolate these effects will be to compare the responses of sensors manufactured with different-sized microtubes.

Conclusion

Uniform polycrystalline SnO_2 microtubes (fixed to a surface or in free standing form) can be obtained with the infiltration technique using SnCl_4 as precursor, and a porous polycarbonate film as template.

We have shown the feasibility of assembling nanograins for the formation of hollow nanostructures composed of SnO_2 , and to attach them to a silicon nitride surface. The crystalline size calculated from the diffraction or TEM data are in the range of 5–7 nm for the product obtained at 600 °C.

These products guarantee high specific area, so that the catalytic properties of the material are enhanced. The significance of this synthesis method

is based on its simplicity, reproducibility, low cost, and the possible applicability to other complex oxides systems.

Besides its easiness, this method of synthesis is advantageous because of its low-time-consuming property and ability to obtain, in a process of only two steps, the sensing film ready to use.

The film of SnO₂ microtubes showed an unusually high sensitivity to ethanol at room temperature. The technique used in this synthesis is compatible with the sensor microfabrication process.

Acknowledgments A. G. Leyva thanks the financial support of the Universidad Nacional de San Martín Project A-083. The authors wish to acknowledge support provided by the IMM-CNR Bologna.

References

- Briand D, Krauss A, Van der Schoot B, Weimar U, Barsan N, Gopel W, de Rooij NF (2000) Design and fabrication of high-temperature hotplates for drop-coated gas sensors. *Sens Actuators B* 68:223–233
- Cao G (2004) Nanostructures & nanomaterials: synthesis, properties & applications ISBN 1–86094–480–9. Imperial College Press, London
- Comini E, Faglia G, Sberveglieri G, Panand Z, Wang Z (2002) Stable and highly sensitive gas sensors based on semiconducting oxide nanobelts. *Appl Phys Lett* 81(10):1869–1871
- Dieguez A, Romano-Rodriguez A, Morante JR, Nelli P, Sangaletti L, Sberveglieri G (1999) Analysis of thermal oxidation of tin droplets and its implication on gas sensor stability. *J Electrochem Soc* 146(9):3527–3535
- Gordillo G, Moreno LC, Cruz WDL, Teheran P (1994) Preparation and characterization of SnO₂ thin films deposited by spray pyrolysis from SnCl₂ and SnCl₄ precursors (ISSN 0040–6090). *Thin Solid Films* 252(1):61–66
- Huang J, Matsunaga N, Shimanoe K, Yamazoe N, Kunitake T (2005) Nanotubular SnO₂ templated by cellulose fibers: synthesis and gas sensing. *Chem Mater* 17:3513–3518
- Law M, Kind H, Messer B, Kim F, Yang P (2002) Photochemical sensing of NO₂ with SnO₂ nanoribbon nanosensors at room temperature. *Angew Chem Int Ed* 41:2405–2408
- Levy P, Leyva AG, Troiani H, Sanchez RD (2003) Nanotubes of rare-earth manganese oxide. *Appl Phys Lett* 83:5247–5249
- Leyva AG, Stoliar P, Rosenbusch M, Levy P, Curiale J, Troiani H, Sanchez RD (2004a) Synthesis route for obtaining manganese oxide based nanostructures. *Phys B* 354(1–4):158–160
- Leyva AG, Stoliar P, Rosenbusch M, Lorenzo V, Levy P, Albonetti C (2004b) Microwave assisted synthesis of manganese mixed oxide nanostructures using plastic templates. *J Solid State Chem* 177:3949–3953
- Li PJ, Lei M, Wang X, Tang WH (2009) Large-scale SnO₂ nanowires synthesized by direct sublimation method and their enhanced dielectric responses. *Mater Lett* 63:357–359
- Liu Y, Liu ML (2005) Growth of aligned square-shaped SnO₂ tube arrays. *Adv Funct Mater* 15:57–62
- Oldham NC, Hill CJ, Garland CM, McGill TC (2002) Deposition of Ga₂O_{3-x} ultrathin films on GaAs by e-beam evaporation. *J Vac Sci Technol A* 20(3):809–881
- Prakash A, Majumdar S, Devi PS, Sen A (2009) Polycarbonate membrane assisted growth of pyramidal SnO₂ particles. *J Membr Sci* 326:388–391
- Rodríguez DF, Lerner B, Perez MS, Ibañez FA, Leyva AG, Bonaparte JA, Rinaldi CA, Boselli A, Lamagna A (2009) Comparison of the gas sensing properties of thin film SnO₂ produced by RGTO and pore wetting technique. *Am Inst Phys* 1137:377–380
- Sahraei AO, Khodadadi A, Mortazavi Y, Naseh VM, Mosa-degh S (2009) Low Temperature Ethanol Gas Sensor based on SnO₂/MWNTs Nanocomposite. *World Acad Sci Eng Technol* 49:185
- Sberveglieri G et al (1990) A new technique for growing large surface area SnO₂ thin film. *Semicond Sci Technol* 5:1231–1233
- Starke TKH, Coles GSV (2003) Laser ablated nanocrystalline SnO₂ material for low-level CO detection. *Sens Actuators B Chem* 88(3):227–233
- Sundqvist J, Ottosson M, Hårsta A (2004) CVD of epitaxial SnO₂ films by the SnI₄/O₂ precursor combination. *Chem Vap Depos* 10(2):77–82
- Umar A (2009) Synthesis of donut-like SnO₂ structures composed of small nanocrystals on silicon substrate: growth mechanism, structural and optical properties. *J Alloys Compd* 485:759–763
- Van Hieu N (2009) Highly reproducible synthesis of very large-scale tin oxide nanowires used for screen-printed gas sensor. *Sens Actuators B Chem* 144(2):425–431
- Wang Y, Jiang X, Xia Y (2003) A solution-phase, precursor route to polycrystalline SnO₂ nanowires that can be used for gas sensing under ambient conditions. *J Am Chem Soc* 125(52):16176–16177
- Wang Y, Lee JY, Zeng HC (2005) Polycrystalline SnO₂ nanotubes prepared via infiltration casting of nanocrystallites and their electrochemical application. *Chem Mater* 17:3899–3903
- Wang D, Chu X, Gong M (2006a) Gas-sensing properties of sensors based on single-crystalline SnO₂ nanorods prepared by a simple molten-salt method. *Sens Actuators B* 117:183–187
- Wang HC, Li Y, Yang MJ (2006b) Fast response thin film SnO₂ gas sensors operating at room temperature. *Sens Actuators B Chem* 119(2,7):380–383
- Wang GX, Park JS, Park MS, Gou XL (2008) Synthesis and high gas sensitivity of tin oxide nanotubes. *Sens Actuators B Chem* 131(1):313–317
- Zhu W, Wang W, Xu H, Shi J (2006) Fabrication of ordered SnO₂ nanotube arrays via a template route. *Mater Chem Phys* 99:127–130

TiO₂ nanostructures for room temperature gas sensing

D. F. Rodriguez, P. M. Perillo, C. A. Rinaldi, and A. Lamagna

Citation: *AIP Conf. Proc.* **1362**, 199 (2011); doi: 10.1063/1.3626358

View online: <http://dx.doi.org/10.1063/1.3626358>

View Table of Contents: <http://proceedings.aip.org/dbt/dbt.jsp?KEY=APCPCS&Volume=1362&Issue=1>

Published by the [American Institute of Physics](#).

Related Articles

First principles analysis of the initial oxidation of Si(001) and Si(111) surfaces terminated with H and CH₃
J. Chem. Phys. **136**, 064507 (2012)

Ge redistribution in SiO₂/SiGe structures under thermal oxidation: Dynamics and predictions
J. Appl. Phys. **111**, 024308 (2012)

Effect of the capping on the local Mn oxidation state in buried (001) and (110) SrTiO₃/La_{2/3}Ca_{1/3}MnO₃ interfaces
J. Appl. Phys. **110**, 103903 (2011)

Stress release phenomena in chromia scales formed on NiCr-30 alloys: Influence of metallurgical parameters
J. Appl. Phys. **110**, 093516 (2011)

Electrical properties of thermally oxidized AlInN/AlN/GaN-based metal oxide semiconductor hetero field effect transistors

J. Appl. Phys. **110**, 084501 (2011)

Additional information on AIP Conf. Proc.

Journal Homepage: <http://proceedings.aip.org/>

Journal Information: http://proceedings.aip.org/about/about_the_proceedings

Top downloads: http://proceedings.aip.org/dbt/most_downloaded.jsp?KEY=APCPCS

Information for Authors: http://proceedings.aip.org/authors/information_for_authors

ADVERTISEMENT



Submit Now

Explore AIP's new open-access journal

- Article-level metrics now available
- Join the conversation! Rate & comment on articles

TiO₂ nanostructures for room temperature gas sensing

D.F. Rodriguez^{a, b}, P.M. Perillo^a, C. A. Rinaldi^{a, b} and A. Lamagna^a

^a Comisión Nacional de Energía Atómica, Grupo MEMS, San Martín, Buenos Aires, Argentina

^b Universidad de Buenos Aires, Facultad de Ingeniería, Buenos Aires, Argentina

Abstract. Gas sensors TiO₂ based were prepared by anodic oxidation method. Morphology of the TiO₂ nanostructures were characterized by scanning electron microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. At room temperature, the sensors exhibited highly sensitive and fast response-recovery (less than 2 min) to NH₃ gas of concentrations ranging from 50 to 200 ppm.

Keywords: TiO₂ nanostructures, gas sensor, anodic oxidation.

PACS: 07.07.df

INTRODUCTION

A new generation of SnO₂ and TiO₂ nanostructures have been produced recently, such as nanowires, nanobelts, nanorods, nanotubes and nanowhiskers [1,2,3]. One of the main features of these nanostructures is the relationship surface/volume that makes them attractive for use as sensitive films gas sensors.

EXPERIMENTAL DETAILS AND RESULTS

The gas sensors were fabricated on a (100) p-type Si wafer with 300 nm layer of SiO₂. A Titanium layer of 600 nm thickness was deposited by RF magnetron sputtering. Anodization was performed by applying sweep rate of 50 mV/s and held constant up 3 hs in glycerol-based electrolyte using two-electrode configuration with a platinum counter electrode at 20 °C. Glycerol electrolyte having 0.5 wt% NH₄F was used. The anodized TiO₂ electrode was annealed to develop the anatase TiO₂ nanostructure at 550 °C for 120 min in air. Scanning electron microscope (Quanta Fei) was employed for the morphological characterization of the TiO₂ nanostructured samples (Fig. 1); what we see there can be nanotubes with a diameter less than 50 nm.

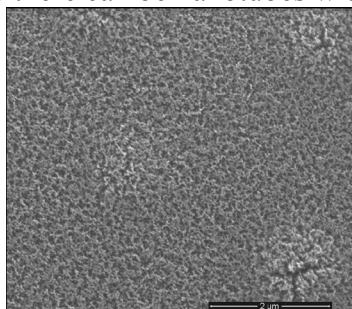


FIGURE 1. SEM images of TiO₂ thin film

Olfaction and Electronic Nose Proceedings of Materials Science and Engineering
AIP Conf. Proc. 1362, 199-200 (2011); doi: 10.1063/1.3626358
© 2011 American Institute of Physics 978-0-7354-0920-0/\$30.00

The gas response is defined as $(R_{\text{gas}} - R_{\text{air}})/R_{\text{air}}$, where R_{air} is the resistance of sensor in air and R_{gas} is the resistance in the presence of tested gas. The response of the sensor to 100 ppm NH_3 at room temperature is showed in Fig. 2.

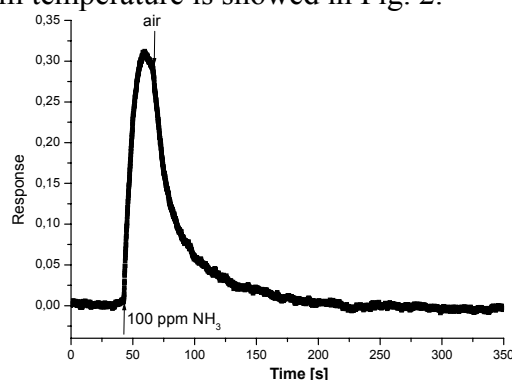


FIGURE 2. response of TiO_2 thin film to 100 ppm NH_3 at room temperature.

The impedance measurement was performed using an impedance analyzer (Solartron 1260) in the frequency range 0.1 Hz –10MHz. The Nyquist response of the sample, as well as under dry air (Fig. 3) as well as under 100 ppm of NH_3 , can be fitted by an equivalent circuit consisting of Resistance–Constant Phase Element (CPE) in parallel.

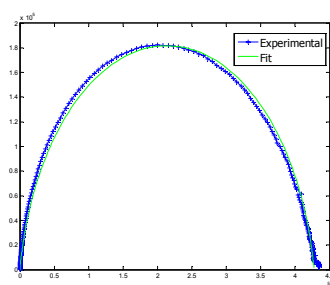


FIGURE 3. Nyquist plot of TiO_2 thin film, response under dry air.

CONCLUSION

We develop gas sensors based on the TiO_2 nanostructures prepared by anodic oxidation method. The results obtained are important for the development of room temperature gas sensors with small power consumption and low cost.

REFERENCES

1. J. M. Macak, H. Tsuchiya, and P. Schmuki, *Angew. Chem. Int. Ed.* 44, pp. 2100. (2005)
2. Z.W. Pan, Z.R. Dai and Z.L. Wang, *Science* 291, pp. 1947–1949 (2001)
3. Dai Z. R.; Gole J. L.; Stout J. D.; Wang Z. L.; Tin oxide nanowires, nanoribbons, and nanotubes. *The Journal of Physical Chemistry. B.* vol. 106, no6, pp. 1274-1279. (2002).

Ultra Fast Response To Light Radiation In SnO₂ Microrods

P. M. Perillo^a, D. F. Rodríguez^a, C. Rinaldi^a and A. Lamagna^{a,b}

^a Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Gral. Paz 1499, Bs. As. 1650, Argentina

^b Escuela de Ciencia y Tecnología-UNSAM, M. Irigoyen 3100, Bs.As. 1650, Argentina

Abstract: SnO₂ microrods exhibited an ultra-fast photo-response when light led 402-940 nm was switched on and off. SnO₂ microrods films were prepared with SnCl₄ as the starting material. We found that increasing light radiation flux decreases the resistance. The effect of radiation on the film will be discussed as function of chemiadsorbed oxygen.

Introduction

Tin dioxide (SnO₂) have been widely used for gas sensor (1-3), transparent conductor (4) and ultraviolet photodetector (5).

Nowadays, ultraviolet photodetector have been fabricated with ZnO (6) and SnO₂ (7). There are a lot of techniques to obtain SnO₂ film such as physical vapor deposition, magnetron sputtering (8), thermal evaporation (9), spray pyrolysis (10), laser pulses deposition (11) and chemical vapor deposition (12).

A new generation of SnO₂ nanostructures have been produced recently, such as nanowires, nanobelts, nanorods, nanotubes and nanowhiskers (13-15). One of the main features of these nanostructures is the relationship surface/volume that makes them attractive to use them as photodetector. The challenge now is to achieve a manufacturing process of nanostructures compatible with micromachining processes.

Commercial semiconductor gas sensors operate at high temperatures (>300° C), because at room temperature the interaction of gas with the sensor surface is negligible.

Some authors demonstrated that illuminating metal oxide gas sensors with ultra-violet light is a viable alternative to activate chemical reactions at their surface without the necessity of heating them (16).

Experimental Procedure

Films growth: SnO₂ microrods were prepared with SnCl₄ and urea as the starting materials (17). Tin tetrachloride (SnCl₄) was chosen as the precursor because they produce a high-purity sol (18). The as-prepared precursor solution was spinner onto a silicon substrate where an interdigital array of gold electrodes had been previously evaporated. The as-coated sensor was then heated at 250° C in air for 2 hs to obtain the film. The surface morphology of the films were examined with X-Ray Diffraction and Scanning Electron Microscope.

The oxides of microstructures materials such as SnO_2 , possess a large surface-to-volume ratios . They can cause molecules to be absorbed or desorbed on the surfaces of the materials, causing the microrods space-charge layer and band to be modulated by the UV- light.

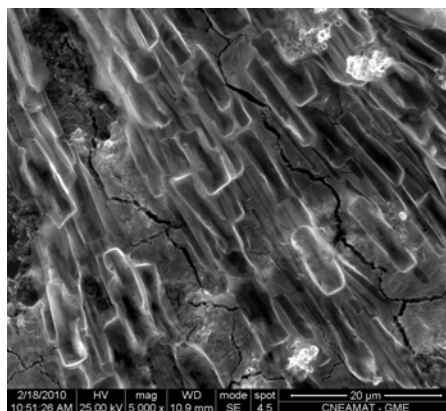


Figure 1. Typical SEM micrograph of the film

Figure 1 shows a typical morphology of the film where a microstructure formed by microrods can be observed. The film shows a high specific surface area, which is a prerequisite for gas sensor and a viable alternative to activate chemical reactions at their surface with UV-light. Fig 2 shows the XRD patterns of the film. The principal phase is cassiterite.

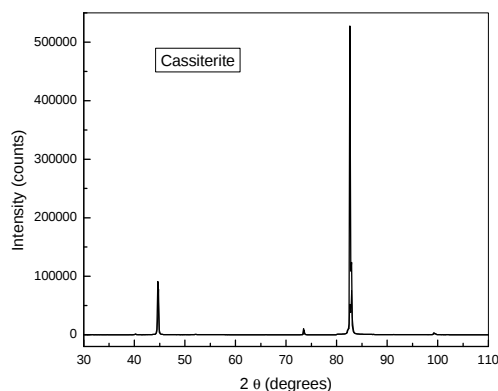
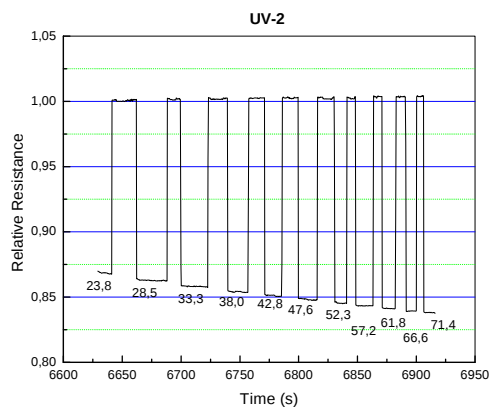


Figure 2. XRD pattern of the SnO_2

Results and Discussion

Electrical measurements were performed to determine the behavior of the film. We used different leds (402 nm, 462 nm, 631 nm, 940 nm. The films were located in a chamber where a led was switched on and off. Changes in resistance film were measured by electrometer Keithley 6514 and oscilloscope Textronix TDS 1012B.

Figs 3 and 4 show the relative resistance vs time with IR and UV illumination. We used LEDs from different powers of 23.8 mW to 71.4 mW in the case of UV and 0.92 mW to 3.22 mW for IR. SnO₂ exhibited significant and reversible responses with characteristic response and recovery time constants of only a few milliseconds under constant illumination.



time

Figure 3. Time dependence of the relative resistance under UV irradiation

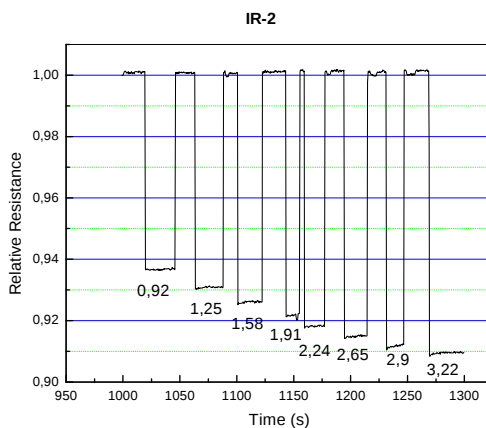


Figure 4. Time dependence of the relative resistance under IR irradiation

The kinetic response: We show a typical photo response as function of time when led was in on and off state (Figure 5). The resistance relative δR is defined as the relative changes in the resistance ($\delta R = R/R_0$). R_0 is the value of the resistance response without light exposure.

The kinetic response of film is ultra fast in the order of milliseconds. In previous work the response UV radiation is very slow in the order of hundred seconds (19).

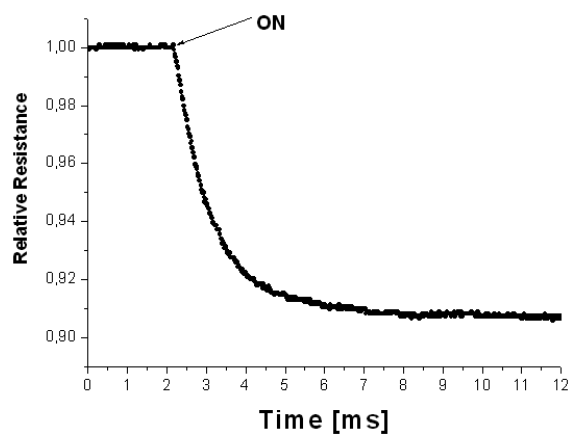


Figure 5. Time dependence of the relative resistance under light irradiation

Light intensity dependence: Figure 6 and 7 show relative resistance under irradiation with different light intensity in air.

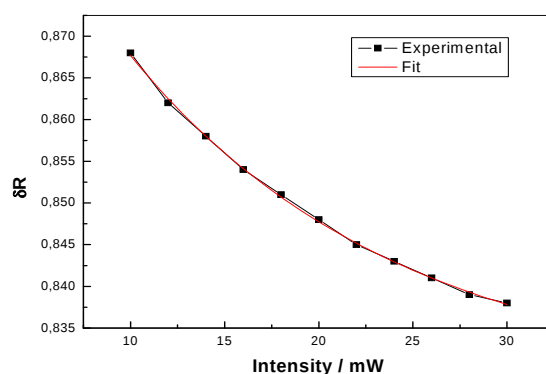


Figure 6. The relative resistance as a function of the UV light intensity. LED 402 nm.

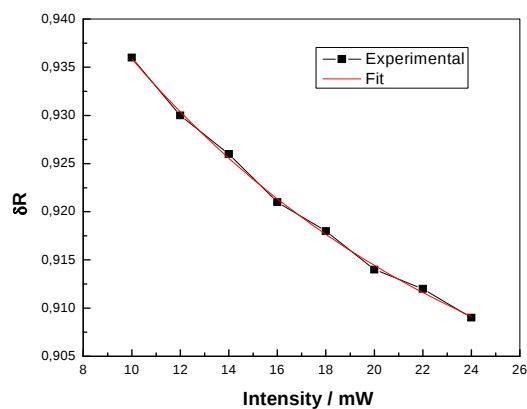


Figure 7. The relative resistance as a function of the IR light intensity. LED 940 nm.

The δR decay follows an exponential behavior. The δR decay of the film increases as the light intensity increases.

When the LED was switched to the on the state and the intensity was increased, the oxygen species (O_2^- and O^- to depending on the temperature) were removed from the surface. Finally, when the LED was switched to the off state, the oxygen species were re-absorbed on the surface.

Conclusion

The results obtained show that SnO_2 thin film have an ultra-fast photo-response for light wave of 402 nm-940 nm.

These results indicate that the photoinduced effect has strong dependency of nano-structures.

Acknowledgements

This work has been supported by the PAE 2004

References

1. I. Simon, N. Barsan, M. Bauer and U. Weimar. *Sensors and Actuators B* **73** 1-26. (2001).
2. Lamagna et al. *Sensors and Actuators B* **131/1** 121-124 (2008).
3. A. Lamagna, S. Reich, D. Rodríguez , A. Boselli. *Sensor Letter* **4** 253–256. (2006).
4. T.Arai, *J.Phys. Soc.Japan* **15** 916 (1960).
5. G. Brambilla, V.Pruneri, L.Reeki, *Appl. Phys. Letter* **76** 807 (2000).
6. C.X.Xu, X.W.Sun, Z.L.Dong, M.B.Yu et al. *Nanotechnology* **15** 839 (2004).
7. J-Ming Wu, C-H. Kuo. *Thin solid films* **517** 3870-3873 (2009).
8. T. Minami, T. Kakumu, K. Shimokawa, S. Takata. *Thin Solid Films* **317** 318–321. (1998).
9. E.Comini, A.Cristalli, G. Faglia, G Sberveglieri. *Sensors and actuators B* **65** 260-263 (2000).
10. G.Gordillo, L.C. Moreno, W de la Cruz, P.Teheran. *Thin Solid Films*, **252**, N° 1, 61-66 (1994).
11. T.Starke, G.Coles. *Sensors and actuators B* **88** 227-233 (2003).
12. J. Sundqvist, M. Ottosson, A. Hårsta J. Sundqvist, M. Ottosson, A. Hårsta, *Chem. Vap. Depos.* **10**, Issue 2 77. (2004)
13. Z.R.Dai, J.L.Gole, J.D.Stout, Z.L. Wang, *J.Phys.Chem B* **106**. 1274-1279. (2002)
14. D.F.Rodríguez, B. Lerner, M.S.Perez, F.A.Ibañez, A.G.B.Leyva, J.A.Bonaparte, C.A.Rinaldi, A. Boselli, and A.Lamagna *AIP* **1137** 377-380 (2009).
15. S.H.Luo, Q.Wan, W.I.Liu. M. Zhang, Z. F. Di, S.Y. Wang, Z.T. Song, C. I. Lin, J. Y. Dai, *Nanotechnology*. **15** 1424 (2004).
16. J.D. Prades, R. Jimenez-Diaz, F. Hernandez-Ramirez, S. Barth, A. Cirera, A. Romano-Rodriguez, S. Mathur, J.R. Morante, *Sensors and Actuators B* **140** 337–341 (2009).
17. H.C. Wang, Y. Li , M.J. Yang, *Sensors and Actuators B* **119** 380–383 (2006).
18. M.S. Mazdiasni, *Ceram. Int.* **8** 42 (1982).

19. N. Takubo, Y. Muraoka, Z. Hiroi. *Journal of Physics: Conference Series* **148** 012025 (2009).

The use of an electronic nose to characterize emissions from a highly polluted river

Alberto Lamagna^{a,b}, Silvia Reich^{b,c,*}, Daniel Rodríguez^a,
Alfredo Boselli^a, Daniel Cicerone^{d,e}

^a UAF, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina

^b Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad de San Martín, Calle Alem 3901, (1653) Buenos Aires, Argentina

^c CBC, Universidad de Buenos Aires, Argentina

^d UAQ, Comisión Nacional de Energía Atómica, Buenos Aires, Argentina

^e Escuela de Posgrado, Universidad de San Martín, Buenos Aires, Argentina

Available online 23 December 2007

Abstract

The Riachuelo–Matanza basin area (2.240 km²) is located in Buenos Aires province, Argentina. This area is affected by intensive and extensive agricultural activities, and bears almost 3,000,000 inhabitants and more than 10,000 industries, that release their effluents to the main collector of the basin, the Riachuelo River. It is a highly polluted area and the quality of water, soil and air is severely impaired causing chronic health problems. As part of an interdisciplinary study undertaken by local institutions to reach an environmental quality diagnosis and analysis of the pollutants dynamics in the basin system we have measured, with an electronic nose, the air immediately above the water in several points at the Riachuelo River mouth where the painteresque La Boca district is located. Water quality parameters simultaneously collected at the same sites were analyzed and correlated with the electronic nose response. This study is only exploratory and focuses on the viability of using an electronic nose to locate conflictive emissions throughout a given zone.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: River pollution; Electronic nose; Organic volatile compounds; Correlation analysis

1. Introduction

One possible application of e-noses is to monitor odorous emission at their source. It has been extensively used for monitoring wastewater [1,2] and sewage treatment water emissions [3,4]. Recently [5] its ability to trace water pollution from transient and stagnant waters has been explored but it is simulating actual conditions at a laboratory scale.

In the above-mentioned references, water samples are kept in vials or other convenient containers and the electronic nose is used to sense the airspace just above them. In this work we have collected air samples above the water at some selected points while at the same time water samples were taken and analyzed.

The analysis of the highly polluted Riachuelo River has deserved in Argentina a lot of interest because of the frequent population complaints. In spite of this fact many few systematic monitoring campaigns have been undertaken, among which we report in this work the up to now results of the University of San Martín monitoring program [6].

One of the first factors of annoyance of polluted waters is the existence of odoriferous air arising from the water that can be transported by the wind and affect the nearby population. It has been reported [7] the strong correlation between the existence of these odours and the air concentrations of sulfur compounds. We have explored this correlation in our work and we found that the odour measured by the electronic nose is not clearly correlated with the presence of sulfur oxides and hydrogen sulfur in the sensed air.

We have analyzed the corresponding water chemical parameters [6] together with the nose response. Chemometric methods applied to water parameters can give underlying correlations with the contributing sources and quantify the intrinsic variability of them as pointed out by Felipe-Sotelo et al. [8], and in

* Corresponding author at: Escuela de Ciencia y Tecnología, Universidad de San Martín, Calle Alem 3901, (1653) Buenos Aires, Argentina.

E-mail address: silreich@ceea.gov.ar (S. Reich).

this work we have done, for the first time to the best of our knowledge, the combined statistical analysis of water and air parameters as given by an electronic nose.

The desirable target of this work is to relate the bulk characteristics of the air immediately above the river's water, as it is the nose response, with some relevant chemical properties of it. We also explore the possibility of using an electronic nose to detect, within a rather extended region, zones of conflictive emissions defined by their departure from average ambient air in the considered area.

This work is part of an ongoing project undertaken by local scientific institutions of surveillance and monitoring of the Riachuelo River characteristics.

2. Experimental

The area under surveillance is part of the Riachuelo–Matanza basin and it comprises a water extension of about 6 km². We report here data measured during a monitoring campaign including air sampling implemented in the fall of the southern hemisphere (May). Fig. 1 displays a scheme of the zone together with the location of the monitoring sites. The area was sailed using a boat and air samples were taken at four points or stations aside from a reference sample. These points were chosen because they are probably directly affected by distinct nearby sources. Air, taken at a distance of about 1 m above the river level, was pumped into 10 l Tedlar bags. The pumping was done at a low rate (0.5 l min⁻¹) to ensure that the inside air represents average conditions. Winds slow down near the surface and thus the air samples can be attributed to direct emissions from the water beneath. The path through the river was covered twice and although, up to now, only one excursion was implemented, other measuring campaigns are scheduled for a near future.

In the laboratory, air from each Tedlar bag was analyzed using a Cyrano320 nose. It is commercial equipment with 32 polymer sensors. We also measured the concentrations of sulfur

Table 1

Average values of the chemical parameters measured at the four referenced monitoring sites

Parameter	Site 2	Site 3	Site 5	Site 6
pH	7.3	7.8	7.3	7.5
Conductivity (S/cm)	693	589	727	868
Temperature (°C)	20.4	20.2	20.1	20.7
DO (mg/l)	1.7	2.5	3.3	0.5
Turbidity (NTU)	28.5	28.7	38.5	24.8
Nitrate (mg/l)	1.0	1.3	0.7	0.5
Chromium (mg/l)	0.01	0	0.01	0
Copper (mg/l)	0.02	0	0.13	0.05
Nitrite (mg/l)	0.017	0.020	0.027	0.008
Sulfate (mg/l)	10	20	90	490
Phosphate (mg/l)	1.9	2.3	7.8	4.0
Ammonium (mg/l)	3.3	2.5	2.1	4.0
Sulfur (mg/l)	21	25	59	62
Chlorine (mg/l)	0	0.11	0.01	0.03
Alkalinity (mg/l CaCO ₃)	325	100	210	135
Hardness (mg/l CaCO ₃)	84	68	79	94

gaseous compounds, namely SO₂ and H₂S in the sampled air. An HORIBA monitor, model APSA-360A, based on the ultraviolet absorption method was employed for that purpose.

Emission of sulfur gaseous compounds together with a variety of organic volatile compounds (VOCs) is characteristic of highly polluted water where low dissolved oxygen levels favors decomposition of organic matter by anaerobic microorganisms.

It is worth mentioning that sulfur gaseous compounds have very low concentration levels in Buenos Aires City almost everywhere [9].

For the water quality chemical parameters, we refer to ref. [6] for a complete description of the sampling strategy, the equipment used and the QA procedures taken for the collection and further analysis. For the sites where air samples were simultaneously acquired, a number of between 5 and 6 water samples were analyzed for each site. We report in Table 1 the average values for all the measured parameters corresponding to these monitoring sites.

3. Results and discussion

We first analyze the correlation between the e-nose response and the sulfur content of the samples as SO₂ or H₂S. Sulfur compound were low in all the monitoring sites except one, the so-called S₇ that is nearby the coast where the water almost stagnates. Their levels were for SO₂ 32 ± 8 ppbv and for H₂S 29 ± 7 ppbv. The measurements for the other sites were all below 8 ppbv. The reference or clean air corresponds to samples collected during the same day, not above the river, but in a nearby street where traffic is not allowed. (Caminito St.).

Fig. 2 shows a PCA analysis of the data. The maximum relative signal for each sensor response was processed. This analysis does not attempt to define classes but rather departures from a reference ambient air due to the fact that the composition of the air immediately above the water is modified by its emissions.

It can be seen from the score plane displayed in Fig. 2 that emissions from the Riachuelo waters in sites apart from the

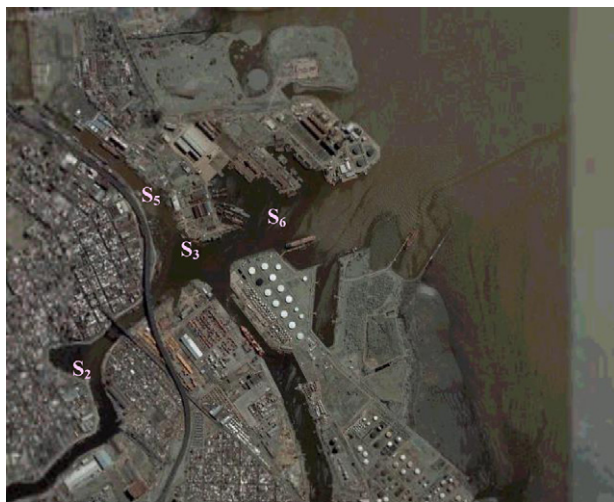


Fig. 1. Aerial view of the Riachuelo River mouth where monitoring sites are shown.

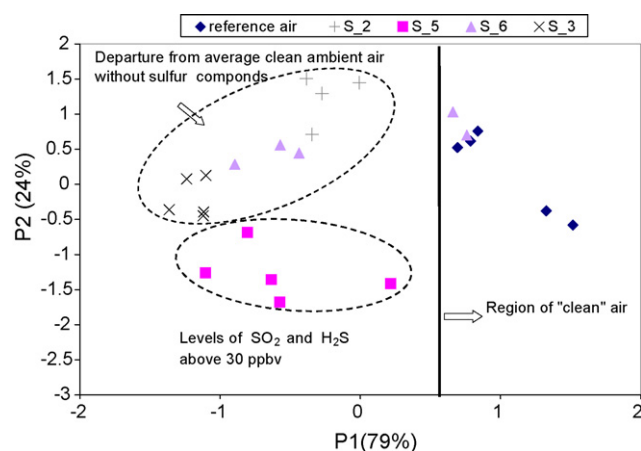


Fig. 2. PCA analysis of the relative signal of the electronic nose vector response for the air samples.

coast are significant. They are not correlated for all sites with the presence of sulfur compounds but of course, aside from these compounds, the presence of many kinds of VOCs is to be expected due to the high number of industries that discharge their wastewater in the river with little or non-controlled previous treatment.

Fig. 3 shows the PCA analysis of the water parameters. We would only point that the first two principal components, that take into account the 75% of the total variance variability, are grouped according the monitoring site. This is not surprising at all because these monitoring sites correspond to river locations with different characteristics due to the near presence of different pollutant sources and the grouping reflects this fact. It has to be mentioned that PC₁ and PC₂ are a combination of many of the water parameters and no single chemical characteristic is predominant in any of them so that it can be identified to label a given site.

The two simultaneous sets of water (16 variables) and air (the 32 maximum relative signal of the Cyrano electronic nose) are analyzed. The canonical correlation analysis (CCA) is an adequate tool to seek correlations [10] between these two different

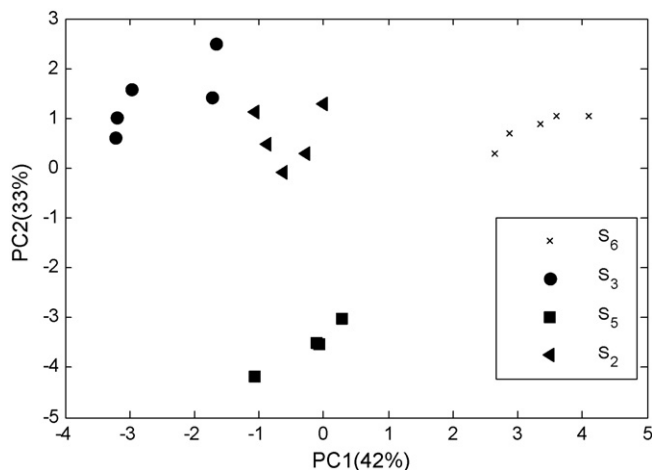


Fig. 3. PCA analysis of the water chemical parameters measured at the different sites. See Table 1 for the average values.

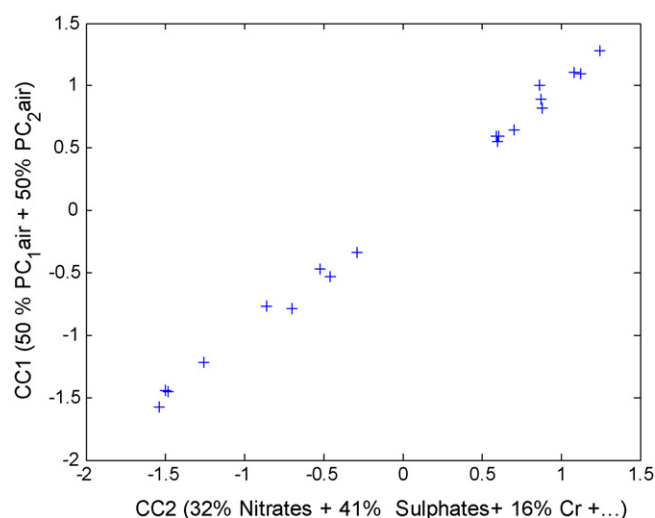


Fig. 4. Score plane for the canonical correlation analysis of air and water variables. The structures of the first canonical components are displayed in the figure.

data sets. It focuses on the correlation between a linear combination of variables in one set and a linear correlation of the variables in the other set. The idea of the CCA is to determine the pair of linear combinations having the largest correlations.

For the air data set we have employed the first three principal components of the nose vector response and for the water parameters we have taken all the measured data.

The CAA was performed using the Statistical Toolbox of MatLab7 and the results for the score plane are shown in Fig. 4. The sought correlation between both sets can be observed. The structure of the linear combinations that correlate are:

$$CC_1 (\text{air set}) = 0.58PC_1 + 0.42PC_2$$

$$CC_2 (\text{water set}) = 0.32 \text{ nitrates} + 0.41 \text{ sulfates} + 0.16 \text{ chromium} + \dots \quad ()$$

These results shows that the significant linear combination of air variables, as measured with the electronic nose, consist of the first two principal components with similar weights.

The linear combination of water parameters include sulfates as a major component but also includes nitrates (this is expected from the decomposition of organic matter) and chromium. This element is of course not present in any relevant gaseous component related with water emissions, but it is a sign of uncontrolled discharges from some industries, presumably tanneries, that load the river with a burden of organic matter which may be in the process of decomposing at the measuring time.

4. Conclusions

The use of an electronic nose can help to detect regions where emissions from a polluted river are significant. As all the rivers of this plane area, it has a slow flow regime and before discharging into the Río de la Plata River, the emitted pollutants diffuse as from a quasi-steady source and affect the nearby inhabitants.

We have shown the possibilities of simultaneously analyze air and water parameters and found the interesting result that the

nose response may be correlated with the presence of metals and thus it can give, adequately calibrated, a measure of unauthorized discharge of water effluents.

It has to be stressed that this is only a first analysis of the data to show the possibilities of the electronic nose for water quality surveillance and of course further analysis relating the nose response with measured water parameters needed to be carried on if this method is used for environmental monitoring.

References

- [1] R.A. Fenner, R.M. Stuetz, The applications of electronic nose technology to water and waste water treatment activities, *Water Environ. Res.* 71 (1999) 282–289.
- [2] R.M. Stuetz, R.A. Fenner, S.J. Hall, Monitoring of wastewater odors using an electronic nose, *Water Sci. Technol.* 41 (2000) 41–47.
- [3] R.M. Stuetz, R.A. Fenner, G. Engin, Assessment of odors from sewage treatment by an electronic nose H_2S analysis and olfactometry, *Water Environ. Res.* 33 (1999) 453–461.
- [4] R.E. Baby, M. Cabezas, E.N.W. de, Reca, Electronic nose: a useful tool for monitoring environmental contamination, *Sens. Actuators B Chem.* 69 (2000) 214–218.
- [5] J. Goschnick, I. Koronczi, M. Frietsch, I. Kiselev, Water pollution recognition with the electronic nose KAMINA, *Sens. Actuators B Chem.* 106 (2005) 182–186.
- [6] B. Fraire, Aplicación de los Índices de Calidad de Agua para la Gestión de la Contaminación de la Franja Costera Sur. Caso de estudio: Desembocadura de la Cuenca Matanza Riachuelo en el Río de la Plata, Thesis, Universidad de San Martín, 2005 (in Spanish).
- [7] A. Muezzinoglu, A study of volatile organic sulfur emissions causing urban odors, *Chemosphere* 51 (2003) 245–252.
- [8] M. Felipe-Sotelo, J.M. Andrade, A. Carlosena, R. Tauler, Temporal characterization of river waters in urban and semi-urban areas using physical–chemical parameters and chemometric methods, *Anal. Chim. Acta* 583 (2007) 128–137.
- [9] H. Bogo, R. Negri, E. San Román, Continuous measurement of gaseous pollutants in Buenos Aires City, *Atmos. Environ.* 33 (1999) 2587–2598.
- [10] R.A. Johnson, D.W. Wichern, *Aolied Multivariate Statistical Analysis*, Prentice Hall, New Jersey, 1998, pp. 587–627 (Chapter 10).

Biographies

A. Lamagna received his degree in physics from the University of Buenos Aires, Argentina (1985) and his PhD in physics from the University of Bologna, Italy (1991). He is the director of the Non Nuclear Applications Department of the CNEA and also a researcher in the MEMS Group. He is an associate professor at the School of Science and Technology of the Universidad de San Martín since 1995. His fields of interest are MEMS sensors and electronic noses.

S. Reich received her PhD in physics in 1976 from the University of Buenos Aires, Argentina. From 1975 to 1995 she joined the Comisión Nacional de Energía Atómica of Argentina, working in nuclear physics, complex systems and afterwards in air pollution. Since 1995 she is an associate professor at the University of San Martín, Argentina. Her current fields of interest are air pollution, signal analysis and electronic noses.

D. Rodríguez obtained his degree in physics in 2001 from the University of Buenos Aires, Argentina. He is currently doing his PhD thesis on gas sensors and electronic noses. He is also an assistant professor at the University of Buenos Aires, Argentina.

A. Boselli received his degree in physics from the University of Buenos Aires, Argentina (1974) and his PhD in physics from the University of Grenoble, France (1978). He is a researcher in the physics department (CNEA) and cofounder of the MEMS Group. He has worked in different fields of semiconductor technology and electronic ceramics. His present fields of interest are MEMS sensors for spatial applications and electronic noses.

D. Cicerone received his degree in oceanography from the National South University of Bahía Blanca, Argentina (1987) and his PhD in chemistry from this University (1995). He is a researcher at the chemistry department of the CNEA. He is an associate professor at the Postgraduate School of the University of San Martín and Academic Director of this institution. His fields of interest are water pollution and mitigation technologies.

The CO gas sensing properties of TiO₂ nanotubes

P.M. Perillo¹, D.F. Rodriguez¹, S. Woloj¹, A. Lamagna^{1,2}, C. Rinaldi^{1,3}

¹ *Comisión Nacional de Energía Atómica. Av. General Paz 1499, San Martín (1650), Buenos Aires, Argentina.*

Corresponding author: perillo@cnea.gov.ar

² *Universidad Nacional de San Martín, Escuela de Ciencia y Tecnología. Martín de Irigoyen 3100, San Martín (1650), Buenos Aires, Argentina.*

³ *Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas, Av. Rivadavia 1917 (1033), Buenos Aires, Argentina.*

Abstract

Gas sensors TiO₂ based were prepared by anodic oxidation method. The morphology of the TiO₂ nanostructures were characterized by scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD) and Raman spectroscopy. The gas sensing properties of TiO₂ nanotubes exposed CO have been tested in a wide range of operating temperatures. The sensor using the fabricated nanotube arrays as the sensing elements demonstrated a good response to different concentrations of carbon monoxide from 480 to 850 ppm at 350 °C.

Keywords: TiO₂, nanotube, gas sensor.

Introduction

The need for a sensor to monitor gases of environmental interest has been studied for many years. The material used as the sensing element are SnO₂, TiO₂, etc. The SnO₂ is the most studied of them, after having submitted its response to various gases of interest CO, CO₂, NO_x, H₂S.

In recent years there have been studies on the response of TiO₂ some gases, such as propanol, ethanol and methanol [1], CH₄, CO₂, O₂ and NO_x [2-3], however CO sensors show response of the order of minutes. In this paper we study the response of TiO₂ to CO [4].

Experimental

Titanium film of 600 nm thickness was deposited by RF magnetron sputtering on a (100) p-type Si wafer. The argon gas pressure during deposition was 3.0×10⁻³ Torr. The distance between the target and the substrate and the sputtering power were 14 cm and 150 W, respectively.

Anodization was performed in a two-electrode system with a platinum counter electrode at 20 °C by constant voltage mode. Glycerol electrolyte having 0.6 wt% NH₄F was used [5]. After anodization, the specimens were rinsed with deionized water and dried with a nitrogen stream. The anodized TiO₂ electrode was annealed to develop the anatase TiO₂ nanostructure at 550 °C for 120 min in air. The

gas-sensing measurements were carried out as follows.

The sensors were located in a chamber where gases flow at a total and constant rate of 400 sccm. The desired CO gas concentrations were obtained by mixing CO with air using a mass flow control system (Fig.1).

Changes in sensor electrical resistance were measured by a voltmeter (Keithley 2612). Electrical measurements were performed at different temperatures at a relative humidity of 30±2%.

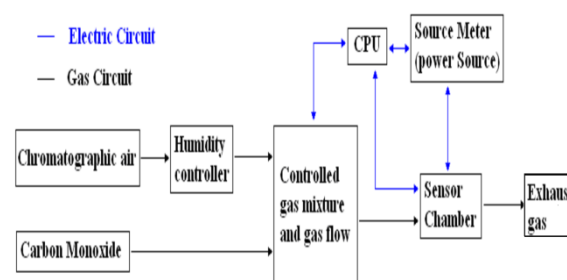


Fig. 1. Esquematic of the experimental setup.

Results and Discussion

The morphology of the samples was investigated by means of scanning electron microscope (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The nanotubes have a diameter less than 50 nm. (Fig. 2).

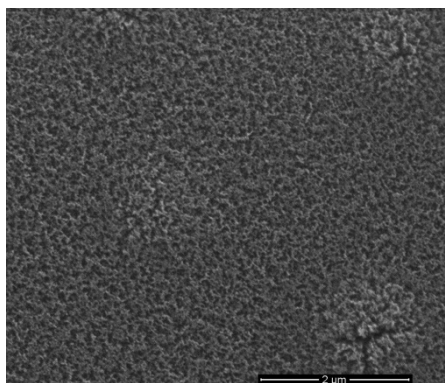


Fig. 2. SEM images of TiO_2 nanostructures thin film.

Figure 3 shows the XRD patterns of the sample calcined at 550°C obtained for 50 V anodizing voltage. It can be seen that the phases present are rutile, anatase and titanium [6].

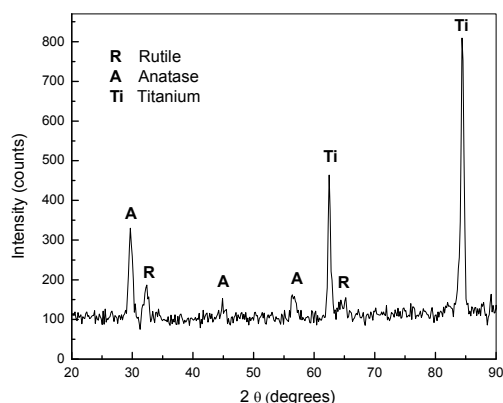


Fig. 3. X-ray diffractogram of the TiO_2 obtained with a 50 V anodizing voltage.

The film sensor was allowed to stabilize for several hours before starting the measurements. The gas sensor was initially tested with a concentration of 850 ppm CO at a range of temperatures from 20°C to 440°C in order to determine the operating temperature.

Figure 4 shows the response of the sensor to different concentrations of carbon monoxide with 30 % HR at 350°C .

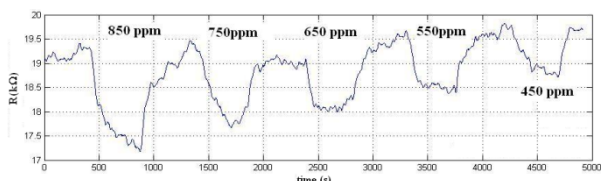


Fig. 4. Electrical response of TiO_2 film to CO at different concentrations, HR = 30%, $T_{\text{film}} = 350^\circ\text{C}$.

Conclusions

In summary, a high temperature CO gas sensor using the TiO_2 nanotube array is reported in this work. The sensor using TiO_2 nanotube array shows a good response to the samples investigated to different concentrations of CO from 450 to 850 ppm in air at high temperature.

Acknowledgments

The authors acknowledge A. Dominguez and P. Reynoso Peitsch for use SEM and C.di Grillo for use XRD.

References

- [1] A. M. Taurino, S. Capone, A. Boschetti, T. Toccoli, R. Verucchi, A. Pallaoro, P. Siciliano, S. Iannotta, *Sensors and Actuators B* 100 (2004) 177–184. doi:10.1016/j.snb.2003.12.048
- [2] L. Francioso, D.S. Presicce, M. Epifani, P. Siciliano, A. Ficarella, *Sensors and Actuators B* 107 (2005) 563–571. doi:10.1016/j.snb.2004.11.017
- [3] Hao Feng Lu, Feng Li, Gang Liu, Zhi-Gang Chen, Da-Wei Wang, Hai-Tao Fang, Gao Qing Lu, Zhou Hua Jiang and Hui-Ming Cheng, *Nanotechnology* 19 (2008) 405504 (7pp) doi:10.1088/0957-4484/19/40/405504
- [4] O. Landau, A. Rothschild, and E. Zussman. *Chem. Mater.* (2009) 21, 9–11. DOI: 10.1021/cm802498c
- [5] Xiao-yan Fan, Yun-huai Zhang, Peng Xiao, Fu Hu, Huai Zhang. *Chin. J. of Chem. Phys.* 20, N° 6 (2007) 753. 20, doi:10.1088/1674-0068/20/06/753-758
- [6] J.M. Macak, S. Aldabergerova, A. Ghicov, P. Schmuki, *Physica status solidi (a)* 203 (http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pssa.v203:10/issuetoc2006), 67-69 doi: 10.1002/pssa.200622214

Medición de conductividad utilizando la técnica de Van der Pauw

La técnica de Van der Pauw permite medir la conductividad de materiales y es muy utilizada para caracterizar eléctricamente semiconductores.

Se utiliza una muestra plana con cuatro contactos en los bordes en distintas configuraciones y alguna de ellas son más convenientes que otras. La técnica consiste básicamente en inyectar corriente por dos contactos y medir la tensión entre los otros dos (ver figura A.1).

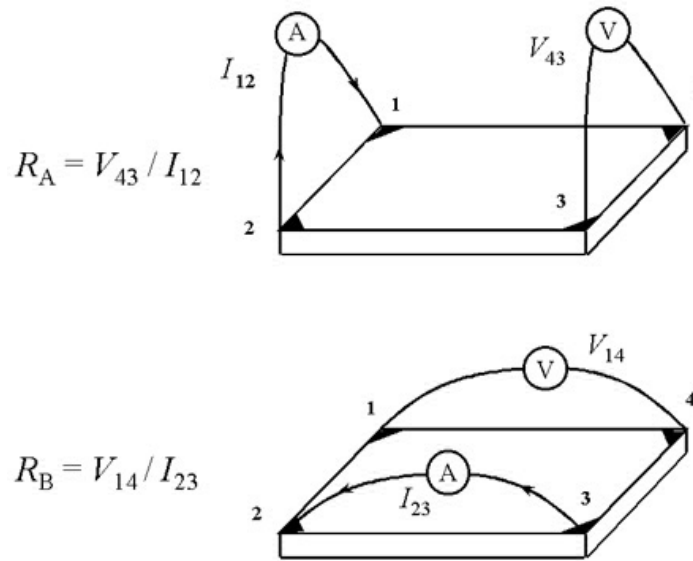


Figura A.1: Esquema de medición con la técnica de Van der Pauw.

A continuación se detalla la de Van der Pauw:

Se tienen que realizar dos grupos de mediciones.

Primero:

- Inyectar una corriente entre los terminales 1 y 2 (I_{12}) y medir la tensión entre

los terminales 4 y 3 (V_{43}). Calcular el cociente $R_{12,43} = R_A = \frac{V_{43}}{I_{12}}$

Posteriormente:

- Inyectar una corriente entre los terminales 2 y 3 (I_{23}) y medir la tensión entre

los terminales 1 y 4 (V_{14}). Calcular el cociente $R_{23,14} = R_B = \frac{V_{14}}{I_{23}}$

Para obtener el valor de resistencia superficial (R_s) se utiliza la siguiente ecuación:

$$e^{\frac{-\pi R_A}{R_s}} + e^{\frac{-\pi R_B}{R_s}} = 1 \quad [1]$$

La resistividad eléctrica en volumen se calcula del siguiente modo:

$$\rho = R_s d \quad [2]$$

donde d es el espesor de la muestra.

Es posible tener mayor precisión en la determinación de la resistividad realizando mediciones adicionales que consisten en invertir la corriente en las mediciones. De esta manera disminuimos el error por la tensión de contacto. Es decir que:

- Primero inyectamos una corriente entre los terminales 2 y 1 (I_{21}) y medir la tensión entre los terminales 3 y 4 (V_{34}). Calcular el cociente $R_{21,34} = \frac{V_{34}}{I_{21}}$

Posteriormente:

- Inyectar una corriente entre los terminales 3 y 2 (I_{32}) y medimos la tensión entre los terminales 4 y 1 (V_{41}). Calculamos el cociente $R_{32,41} = \frac{V_{41}}{I_{32}}$

Una manera de verificar la repetitividad, calidad de los contactos y uniformidad de la muestra es realizar mediciones redundantes. Que consisten en repetir todo lo anterior pero cambiando las mediciones de los contactos 1 y 2 por el 4 y 3 y viceversa; es decir realizar las siguientes mediciones:

$$R_{43,12} = \frac{V_{12}}{I_{43}}; \quad [3]$$

$$R_{34,21} = \frac{V_{21}}{I_{34}}; \quad [4]$$

$$R_{14,23} = \frac{V_{14}}{I_{23}}; \quad [5]$$

$$R_{41,32} = \frac{V_{41}}{I_{32}}; \quad [6]$$

Para calcular la resistencia superficial debemos utilizar la ecuación 1, donde R_A y R_B se determinan de la siguiente manera:

$$R_A = \frac{R_{21,34} + R_{12,43} + R_{43,12} + R_{34,21}}{4}; \quad [7]$$

$$R_B = \frac{R_{32,41} + R_{23,14} + R_{14,23} + R_{41,32}}{4}; \quad [8]$$

Medición del número y movilidad de portadores utilizando efecto Hall

Si sobre un material conductor o semiconductor que circula corriente se sitúa en un campo magnético transversal, aparece un campo eléctrico transversal a este último y una diferencia de potencial (V_H) (figura A.2). A este fenómeno se lo conoce como efecto Hall.

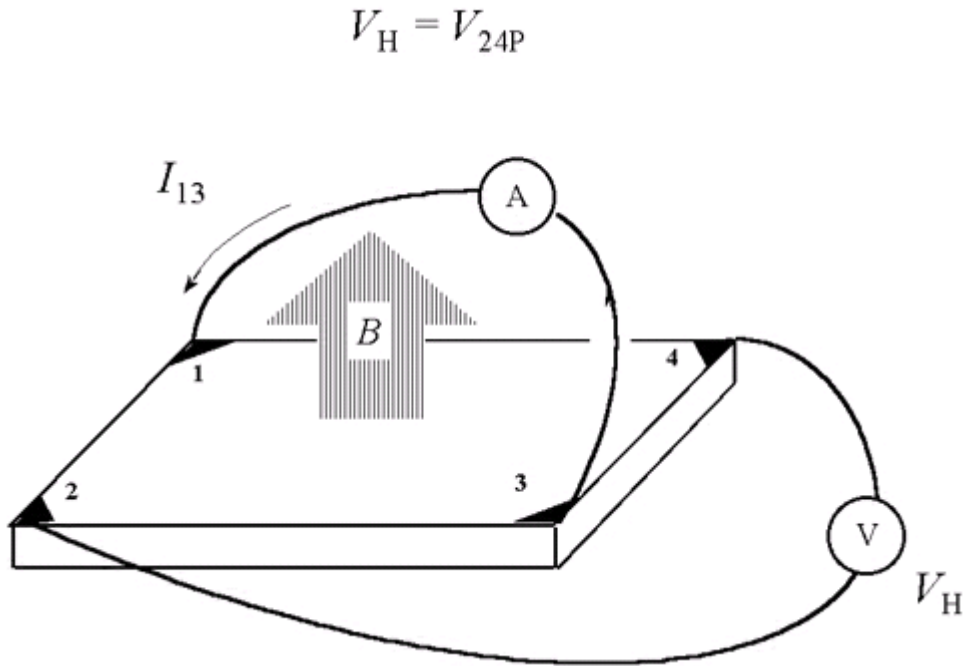


Figura A.2: Esquema del efecto Hall

El coeficiente Hall se define como:

$$R_H = \frac{V_H e}{I |B|} \quad [9]$$

donde I es la corriente que circula por la muestra, B es el campo magnético aplicado.

El coeficiente Hall puede ser positivo o negativo. El signo dependerá de los portadores de carga sean negativos (electrones) o positivos (huecos).

Es posible determinar el número de portadores del siguiente modo:

$$n = \frac{1}{q R_H} \quad [10]$$

y la movilidad:

$$\mu = \frac{|V_H|}{R_s I B} \quad [11]$$

donde R_s es la resistencia superficial.

Por lo tanto mediante mediciones Hall es posible determinar el tipo, concentración y movilidad de portadores del material.

Para lograr una medición precisa es conveniente realizar el siguiente procedimiento [Nist09]:

- Aplicar un campo magnético en la dirección z
- Inyectar una corriente entre los terminales 1 y 3 (I_{13}) y medir la tensión entre los terminales 2 y 4 (V_{24P})
- Inyectar una corriente entre los terminales 3 y 1 (I_{31}) y medir la tensión entre los terminales 4 y 2 (V_{42P})
- Inyectar una corriente entre los terminales 4 y 2 (I_{42}) y medir la tensión entre los terminales 1 y 3 (V_{31P})
- Inyectar una corriente entre los terminales 2 y 4 (I_{24}) y medir la tensión entre los terminales 3 y 1 (V_{13P})
- Invertir la aplicación del campo magnético y repetir las mediciones anteriores es decir que obtenemos V_{24N} , V_{42N} , V_{31N} y V_{13N}

Si la muestra es cuadrada y no hay tensiones de contacto los ocho valores obtenidos de tensión V_{24P} , V_{42P} , V_{31P} , V_{13P} , V_{24N} , V_{42N} , V_{31N} , V_{13N} son iguales en valor absoluto.

Pero en general la muestra no es cuadrada y por lo tanto es necesario calcular la tensión Hall (V_H) del siguiente modo:

$$V_H = \frac{V_{24P} - V_{24N} + V_{42P} - V_{42N} + V_{13P} - V_{13N} + V_{31P} - V_{31N}}{8} \quad [12]$$

AGRADECIMIENTOS

A Alberto y Alfredo por la confianza y el apoyo que me dieron todos estos años, permitiéndome desarrollarme profesionalmente.

A los compañeros de trabajo que me ayudaron: Silvia por sus consejos; Juan B. por siempre estar dispuesto a dar una mano en lo que haga falta; Federico por su buena disposición a colaborar en la realización de mediciones eléctricas; Patricia por la disposición a trabajar en temas en común y darme el apoyo para terminar de escribir la tesis después del problema de salud que padecí a fines del 2011.

A las personas de otros grupos con quienes trabajamos en colaboración: G. Leyva, C. Arrieta, C. Gillari, S. Zampolli, I. Elmi .

A las personas de la institución que siempre están dispuestas a prestar un equipo, dar un consejo desinteresadamente: J. Magallanes, J. Collet, P. Levy, H. Graman. Seguro que me olvido de alguien.

A mis padres que realizaron un gran esfuerzo para que tenga la posibilidad de llegar hasta acá. A Valeria por bancarme durante todos estos años.