

Sensores de gases basados en óxidos de estaño: una aproximación electroquímica

0. Prefacio

Desde la aparición de la especie humana, las características más importantes que nos han permitido sobrevivir como especie han sido la postura bípeda, con la consiguiente liberación de las manos como medio de locomoción, y nuestra insaciable voluntad como especie de adquirir nuevos conocimientos. En los primeros pasos de nuestra evolución, nuestros esfuerzos estaban principalmente dirigidos a hacer más viable la supervivencia, y esto se consiguió principalmente gracias al descubrimiento del sílex y de instrumentos que permitían aprovecharlo como arma de caza para proveernos de la comida necesaria para sobrevivir. Más tarde vino el pulimentado de este material y, como un paso más de la mejora en la eficiencia de nuestras armas de caza, llegó el descubrimiento de los metales. Todos estos avances estuvieron también acompañados de los cambios de las costumbres sociales, ya que con el avance del conocimiento, nuestra especie pasó de ser nómada a ser sedentaria gracias al descubrimiento de la agricultura y la ganadería.

Por lo tanto, desde el principio de nuestra evolución como especie, el descubrimiento de materiales que pudieran mejorar la eficiencia de los que se conocían en cada momento ha sido fundamental. El avance en los conocimientos ha llevado inevitablemente a un cambio de costumbres sociales y, por tanto, a la búsqueda de nuevos materiales que satisficieran las nuevas necesidades creadas. El último paso que estamos viviendo en este sentido consiste en lo que hemos denominado la “sociedad de la información”. La revolución científica y tecnológica sin precedentes que hemos vivido en el siglo XX ha llevado consigo un cambio enorme de hábitos sociales y la creación de necesidades antes desconocidas. Una de estas necesidades, desarrollada principalmente a finales de siglo y con un peso cada vez más importante en nuestra sociedad, hace referencia a la preocupación por el medio ambiente. En efecto, la revolución industrial y tecnológica ha provocado una revolución demográfica, puesto que la mejora de la calidad de vida ha dado lugar a un espectacular “boom” demográfico y un aumento de la esperanza de vida, lo que ha provocado la necesidad de una explotación sin precedentes de los recursos naturales para asegurar la mejor calidad de vida para la mayor parte de la población. Esta situación ha llevado consigo que, cada vez más, la sociedad se plantee hasta dónde se puede llegar en esta explotación sin llegar a una situación irreversible, tanto por lo que al planeta como por lo que a nuestra especie se refiere. Así, la preocupación por la influencia en nuestra salud de los procesos industriales que se llevan a cabo para la sostenibilidad de nuestra sociedad y los residuos que éstos generan es cada vez más acuciante y, dentro de esta preocupación, se incluye el incremento de gases nocivos en la atmósfera.

La búsqueda de nuevos materiales que puedan servir como sensores de gases, que constituye el tema principal del trabajo aquí desarrollado, se enmarca dentro de la investigación dirigida a solucionar la preocupación existente por mantener una atmósfera libre de gases nocivos para nuestra salud. Así, mientras una parte de las investigaciones se dirige a conocer los límites de concentración de los diferentes gases que pueden ser nocivos para nuestra salud, otra parte se dirige a la búsqueda de materiales que puedan detectar y eliminar los diferentes gases nocivos en las bajas concentraciones que son suficientes para perjudicar nuestra salud. En esta última parte se investiga no sólo en encontrar materiales adecuados sino también en tratar de que éstos sean lo más económicos posible para, por ejemplo, poderlos instalar en cualquier hogar.

Con este objetivo, uno de los materiales más investigados actualmente es el dióxido de estaño (SnO_2), ya que es un material barato que posee una gran capacidad de detección de gases reductores. Actualmente, gran parte de la investigación está dirigida a la búsqueda del incremento de la sensibilidad, selectividad y estabilidad de estos materiales y, en este sentido, uno de los puntos cruciales es la presencia de dopantes, que son metales que, añadidos en bajas concentraciones al SnO_2 , son capaces de mejorar estas propiedades. Así, se ha visto que esta mejora de propiedades es especialmente importante cuando estos dopantes se añaden en forma de nanoclústers en la superficie del SnO_2 y, como esta adición depende del método usado, una de las cuestiones cruciales es la búsqueda de métodos económicos, sencillos y eficaces de adición de estos dopantes.

Este último ha sido el principal objetivo del trabajo desarrollado. En él, se presenta un nuevo método de adición de dopantes sobre SnO_2 que es sencillo, económico y eficaz. El trabajo está estructurado en varias partes. Para empezar, en la Introducción, se explican brevemente los conocimientos teóricos actuales sobre los materiales sensores de gases, centrándose especialmente en el SnO_2 , que es el material aquí estudiado. Seguidamente, se introduce el método aquí desarrollado y las características que de él se obtienen en Pd y Pt, que son los metales más habitualmente usados como dopantes. Finalmente, la presencia de un capítulo dedicado a la electroquímica del Sn se justifica por la intención de iniciar un estudio de sensores electroquímicos de SnO_2 , para lo que es imprescindible (si se quiere obtener una información cuantitativa de los procesos) el conocimiento detallado de los mecanismos de oxidación y reducción del estaño y sus óxidos. Las Conclusiones finales resumen brevemente los logros más destacados de este trabajo.

1. Introducción

En este capítulo se resume brevemente la investigación hecha hasta la fecha sobre el SnO_2 como sensor de gas. El capítulo empieza con un breve repaso de las propiedades del SnO_2 que más influyen en su capacidad como material sensor de gases para, a continuación, describir cómo se modifican estas propiedades en presencia de un gas. Finalmente, se explica brevemente la influencia de los dopantes añadidos en el proceso de detección de un gas.

1.1. Propiedades intrínsecas del SnO_2

El SnO_2 es un material semiconductor, transparente y de gran estabilidad química y mecánica [25]. Sólo tiene una fase estable en una disposición tetragonal de los átomos conocida como rutilo o casiterita.

El calor de formación de esta estructura es $\Delta H = 1.9 \cdot 10^3 \text{ J mol}^{-1}$ y la capacidad calorífica del material es $C_p = 52.59 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$. La densidad a 300 K es 6.95 g cm^{-3} y el punto de fusión del material es $1630 \text{ }^\circ\text{C}$. Esta estructura cristalina contiene átomos metálicos en coordinación octahédrica y oxígeno en coordinación planar (ver fig. 1.1.). Los parámetros de red son $a = 4.737 \text{ \AA}$ ($a=b$ en la estructura tetragonal) y $c = 3.186 \text{ \AA}$. Las posiciones atómicas en la celda unitaria a 300 K son $(0,0,0)$ y $(1/2, 1/2, 1/2)$ para el metal y $\pm(u, u, 0)$ y $(1/2+u, 1/2-u, 1/2)$, con $u=0.387$, para el oxígeno. El resto de átomos de la celda unitaria pueden obtenerse aplicando la simetría correspondiente D_{4h}^{14} (grupo puntual C_{2v} , $P4_2/mnm$)[25-27].

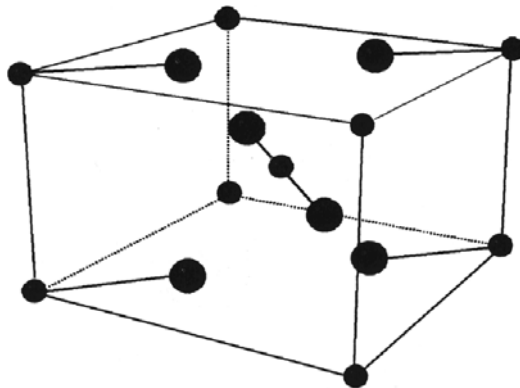


Fig. 1.1. Celda unitaria de la estructura cristalina del SnO_2 .
 Los átomos grandes representan átomos de oxígeno (ver [24]).

El óxido de estaño puro es un semiconductor tipo n debido a la presencia de vacantes de oxígeno, que actúan como donantes de electrones. Por lo que se refiere a su sensibilidad química, ésta puede considerarse debida a dos partes: la función receptora, que reconoce o identifica una sustancia química y la función transductora, que traduce la señal química en una señal de salida. Mientras la primera parte se da en la superficie de cada partícula semiconductor, la microestructura total del elemento sensor influye en la segunda.

Como para el trabajo desarrollado estamos más interesados en los factores que afectan a la estructura electrónica de la superficie de los granos, a continuación nos limitaremos a la descripción de éstos.

1.1.1. Comportamiento en ausencia de gas

Como ya se ha dicho, el óxido de estaño es un semiconductor tipo n debido a la existencia de niveles donadores de energía nativos. Estos niveles tienen energías de 0.03-0.04 eV y 0.14-0.15eV por debajo del límite inferior de la banda de conducción, y se atribuyen generalmente a la mono y doble ionización de las vacantes de oxígeno [33,34]. Como a temperaturas por debajo de $\sim 400^\circ\text{C}$ la concentración de esas vacantes de oxígeno puede considerarse constante (independiente de la temperatura y la presión parcial de oxígeno), la posición del nivel de Fermi es fija y está entre el límite inferior de la banda de conducción y la posición intrínseca del nivel de Fermi (que está muy cercana al centro del 'gap'), porque las superficies geoméricamente ideales del SnO_2 presentan una concentración negligible de estados electrónicos situados en el 'gap'.

Aun así, hay que tener en cuenta que lo anterior no es válido para un material policristalino formado por pequeños cristales, sobretodo debido a dos efectos: la presencia de límites de grano y el pequeño tamaño cristalino. Así, las áreas de conexión entre granos, o sea, las fronteras de grano, están formadas por varias capas de átomos desplazados de sus posiciones originales, permitiendo así el acoplamiento entre las redes cristalinas de ambos cristales, con lo que el desorden natural de las fronteras de grano resulta en la modificación de la estructura de bandas local del material debido a la aparición de niveles de energía interfaciales en el 'gap'. El origen de estos niveles condiciona su comportamiento como niveles aceptores o donadores. Por lo que se refiere a la influencia del tamaño cristalino, se debe fundamentalmente a que, al reducir el tamaño de grano, el número de superficies

ideales (o sea, aquellas con una cantidad negligible de estados situados en el ‘gap’) también se reduce y, en el caso de nanopartículas, estas superficies ideales no existen, aumentando por lo tanto el número de superficies no reconstruidas, enlaces ‘dangling’ y vacantes superficiales, que conllevan niveles aceptores o donadores en la superficie de los granos.

La existencia de trampas superficiales o interfaciales actuando como aceptores o donadores, cada uno de los cuales con una cierta densidad de estados y sus propios parámetros de emisión y captura, hace que, en el equilibrio termodinámico a cada temperatura, la posición del nivel de Fermi esté determinada por esta región. La carga atrapada en las fronteras de grano o las superficies es compensada por regiones de depleción de carga alrededor de ellos.

De todas maneras, una asociación directa entre los estados creados, su actividad, su posición en el ‘gap’ y el tipo de defectos donde son causados no puede predecirse a priori. Aun así, para el caso de un semiconductor tipo n, en el caso de límites de grano, la posición del nivel de Fermi en el límite de grano debe ser menor que la posición correspondiente en el ‘bulk’ del material.

El tratamiento riguroso de esta situación empieza con la ecuación de Poisson monodimensional bajo condiciones de depleción:

$$\frac{d^2\phi(x)}{dx^2} = -\frac{dE}{dx} = -\frac{\rho(x)}{\epsilon} \quad \text{Ec. 1}$$

donde $\phi(x)$ es el potencial electrostático a distancia x del plano superficie/interficie, ρ es la densidad de carga en la misma posición y ϵ es la constante dieléctrica del semiconductor.

Así, si consideramos que los tamaños de grano son lo suficientemente grandes como para tener regiones neutras dentro, las condiciones de contorno son $\phi|_{x=0} = V_s$, y $\left. \frac{d\phi}{dx} \right|_{x=W} = 0$, siendo V_s la altura de barrera y W la amplitud de la región de carga espacial. Entonces, si suponemos que la densidad de carga neta en la región de depleción ($0 < x < W$) es $\rho(x) = eN_D$, siendo N_D la densidad de estados donadores en el ‘bulk’ del semiconductor, y solucionando la ecuación de Poisson, la amplitud de la región de depleción es:

$$W = \sqrt{\frac{2\epsilon V_s}{eN_D}} \quad \text{Ec. 2}$$

y la carga por unidad de área que hay en la región de depleción es:

$$Q_{SCR} = eN_D W = \sqrt{2\epsilon e N_D V_s} \quad \text{Ec. 3}$$

Considerando sólo los estados superficiales (sin considerar los potenciales de contacto entre dos granos) y aplicando la neutralidad de carga,

$$\sqrt{2\epsilon\epsilon_0 N_D V_s} = Q_{ss} = e \int N_{ss}(E) f_{ss}(E, E_F) dE \quad \text{Ec. 4}$$

lo que da una altura de barrera de:

$$eV_s = \frac{Q_{ss}^2}{2\epsilon N_D} = \frac{e^2}{2\epsilon N_D} \left[\int N_{ss}(E) f_{ss}(E, E_F) dE \right]^2 \quad \text{Ec. 5}$$

donde N_{ss} es la densidad superficial neta de estados cargados por unidad de energía y f_{ss} es la probabilidad de ocupación de los niveles de frontera de grano, que viene dada por la estadística de Fermi-Dirac.

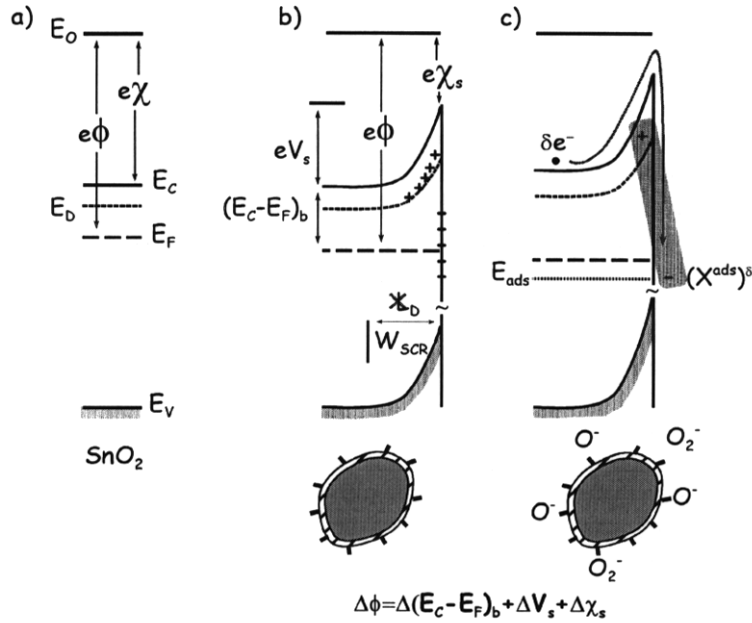


Fig. 1.2. a) Diagrama de energía de un semiconductor tipo n. E_0 es el nivel del vacío, E_C y E_V los bordes de la banda de conducción y valencia, E_F la posición del nivel de Fermi, E_D la posición del nivel donador y ϕ y χ la función trabajo y la afinidad electrónica respectivamente; b) Modificaciones cuando el material es policristalino, que es cuando la existencia de trampas superficiales crea una región de depleción y una barrera de potencial cerca de la superficie; c) Influencia de la quimisorción de oxígeno, por creación de dipolos entre las cargas quimisorbidas y las cargas no compensadas de la región de depleción, que producen niveles situados en el 'gap' (ver [35]).

Para calcular la expresión de la altura de barrera es necesario introducir algún modelo para la distribución de los estados interfaciales/superficiales, $N_{ss}(E)$. Así, considerando una densidad de estados independiente de la posición energética, $N_{ss}(E) = N_{ss}$, con $f_{ss}(E, E_F) = 0$ para $E > E_F$ y $f_{ss}(E, E_F) = 1$ para $E < E_F$, tenemos:

$$eV_s = \frac{e^2 N_{ss}^2 (E_F - E_V)^2}{2\epsilon N_D} \quad \text{Ec. 6}$$

Si, por el contrario, consideramos una densidad de estados localizada en E, $N_{ss}(E)=N_{ss}\delta(E-E_{ss})$, $f_{ss}(E) = \left[\exp\left(\frac{E-E_F}{kT}\right) + 1 \right]^{-1}$, tenemos:

$$eV_s = \frac{e^2 N_{ss}^2}{2\epsilon N_D} \left[\frac{1}{1 + \exp\left(\frac{E_{ss} - E_F}{kT}\right)} \right]^2 \quad \text{Ec. 7}$$

que, para un estado muy por debajo del nivel de Fermi (se considera que sólo existe un estado efectivo y totalmente lleno), da la conocida ecuación de Schottky para geometría planar:

$$eV_s = \frac{e^2 N_{ss}^2}{2\epsilon N_D} \quad \text{Ec. 8}$$

Este tratamiento teórico puede verse intuitivamente en las figuras 1.2. y 1.3., que enseñan cómo, a partir de la ecuación de Poisson, se deduce que la carga en las regiones de depleción causa curvatura de las bandas de energía, dando lugar a barreras de potencial (doble barrera de Schottky en una interfase), que evita el movimiento de portadores libres mayoritarios de un grano a otro.

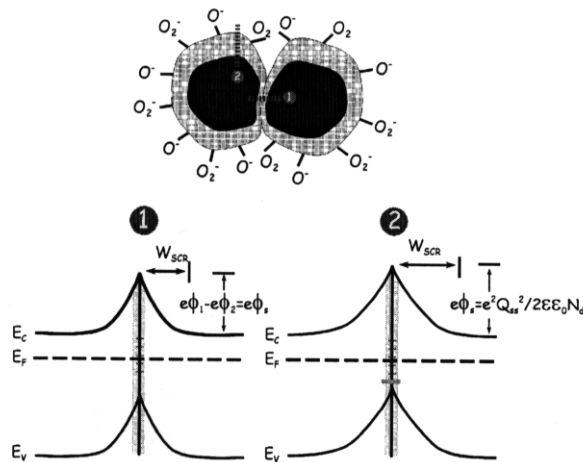


Fig. 1.3. Las trampas superficiales o interfaciales crean una barrera de potencial y una región de depleción. Con adsorción de gas, como las fronteras de grano están menos expuestas, la altura de barrera es diferente en las fronteras de grano que en las superficies, como se muestra en esta figura (ver [35]).

El esquema explicado es el paso inicial del análisis del mecanismo de detección de gases en SnO₂. Aun así, la situación analizada no suele considerarse porque:

- i) hay una gran cantidad de parámetros desconocidos y una gran incertidumbre en ellos,

- ii) esta situación sólo es importante para granos muy pequeños, en los cuales la densidad de trampas superficiales no es negligible debido a la existencia de superficies no perfectas.

Así, excepto en el caso de que el nivel de Fermi esté fijado debido a una gran densidad de estados superficiales, la situación más realista es cuando la superficie de los granos está cubierta de iones oxígeno que dominan la altura de las barreras de potencial y, por tanto, la conducción de electrones de grano a grano.

1.1.2. El SnO₂ en presencia de gas

Cuando el SnO₂ es expuesto a una atmósfera a temperaturas moderadas, pueden ocurrir dos cosas: adsorción de gas debido a la gran reactividad de la superficie del SnO₂ o reacción de interacción de las moléculas de gas con las moléculas quimisorbidas en la superficie del SnO₂.

La adsorción de gas, entendida como una interacción química directa entre las moléculas de gas y la superficie del semiconductor, está acompañada por un intercambio de carga que, desde el punto de vista electrónico, se interpreta como la creación de un nivel en el 'gap' cuya probabilidad de ocupación viene dada por la función de distribución de Fermi-Dirac. Su comportamiento como donador o aceptor dependerá del tipo de molécula adsorbida. Así, gases que capturan electrones del 'bulk' del SnO₂ cuando se adsorben, crean niveles aceptores, mientras que gases que dan electrones al SnO₂ a través de la creación de una vacante de oxígeno introducen niveles donadores. Por otro lado, la reacción de moléculas del gas con las existentes en la superficie del semiconductor se interpreta como la aniquilación de los estados de 'gap' previamente creados.

Aun así, en muchos casos no hay una relación directa entre la presencia de un determinado gas en el ambiente y el tipo de nivel creado o aniquilado, debido a que pueden ocurrir reacciones intermedias [36]. Además, para una única molécula de gas que llegue a una superficie sensora modificada, el hecho de que sea 'detectada' o no depende de si su interacción con el elemento sensor es suficientemente fuerte y de duración significativa, y es a través de un número estadísticamente grande de tales eventos locales, a escala atómica y molecular, cuando se produce una respuesta colectiva (señal macroscópica).

Hay dos tipos de adsorción: fisisorción o quimisorción, dependiendo de la fuerza del enlace. Se considera que es fisisorción cuando la energía del enlace es del orden de 0.01-0.1 eV, mientras que se considera quimisorción cuando las moléculas adsorbidas están enlazadas al semiconductor con energías de enlace de hasta 1 eV. La diferencia entre ambas es debida a las fuerzas de adsorción, ya que la fisisorción es causada por fuerzas de dispersión, fuerzas de naturaleza electrostática y fuerzas imagen eléctricas, mientras que la quimisorción está basada en las fuerzas covalentes, debidas al solapamiento entre las funciones de onda del adsorbato y el adsorbente y que, por tanto, son más fuertes y están conectadas con una transferencia electrónica parcial entre el adsorbente y el adsorbato [37].

Por tanto, es sólo después de una quimisorción cuando tiene lugar una transferencia de carga entre el gas y la superficie del semiconductor y, como se ha explicado, esto da lugar a un curvamiento de bandas en la región superficial (ec. 5), a un cambio de la conductividad superficial y a un cambio en la afinidad electrónica $\Delta\chi$, debido a la creación

de dipolos en la superficie [38], i.e., a un cambio de la función trabajo total dado por (fig. 1.2.):

$$\Delta\Phi = -\Delta(eV_s) + \Delta\chi + \Delta(E_C - E_F)_{bulk} \quad \text{Ec. 9}$$

La quimisorción puede también producir cambios en la movilidad superficial, ya que las moléculas quimisorbidas juegan un papel importante en la conducción electrónica como centros de dispersión de carga en la superficie [39].

Una vez la superficie del semiconductor está ocupada por moléculas adsorbidas, las nuevas moléculas que intenten adsorberse experimentan un nuevo entorno de manera que la cantidad total de iones adsorbidos está limitada a un recubrimiento de $\sim 10^{-2}$ - 10^{-3} monocapas por razones electrostáticas (limitación de Weisz) [40]. Por ejemplo, en el caso de la quimisorción del oxígeno, la carga positiva que aparece en la superficie del semiconductor como consecuencia de la adsorción causa una curvatura de bandas hacia arriba de 1 eV y un grosor de la capa de depleción de alrededor de entre 10^{-6} y 10^{-5} cm [36]. Con una mayor densidad superficial de oxígeno quimisorbido, la curvatura de bandas de la capa de depleción aumenta, desplazando el nivel de aceptores superficiales por encima del nivel de Fermi, limitando de esta manera la adsorción de las nuevas moléculas de oxígeno que lleguen. Esta limitación puede evitarse si niveles aceptores son introducidos por otros gases pero, debido a la existencia de trampas interfaciales, el nivel de Fermi puede entonces fijarse, haciendo el material insensible a la adsorción de ciertos iones.

Así, si el recubrimiento de la superficie del semiconductor por especies quimisorbidas es θ , entonces la altura de barrera está relacionada con el cuadrado de la carga superficial $(N_{ss}\theta)^2$ a través de la relación de Schottky (Ec. 8). En general, el recubrimiento estará determinado por la presión del gas P y habrá cargas adicionales (Q_0) como consecuencia de los estados llenados por las trampas presentes en la superficie/interficie:

$$eV_s = \frac{e^2(Q_0 + N_{ss}\theta(P))^2}{2\epsilon N_D} \quad \text{Ec. 10}$$

La conductividad en la región superficial es entonces:

$$\sigma = \sigma_n + \sigma_p = e\mu_n n_{bulk} e^{-eV_s/kT} + e\mu_p p_{bulk} e^{eV_s/kT} \quad \text{Ec. 11}$$

Aunque los huecos pueden negligirse al calcular la conductividad del 'bulk', su contribución a la conductividad superficial cuando hay adsorbida una alta densidad de iones negativos puede no ser negligible, ya que con el aumento de la altura de la barrera superficial también aumenta la contribución de los huecos, mientras que el término electrónico disminuye [41]. Tales condiciones pueden ocurrir en un ambiente rico en oxígeno u otro gas oxidante o a bajas concentraciones de gases reductores.

De todas maneras, la contribución de los huecos es negligible en la mayoría de ocasiones. Si, además, los granos que forman el SnO₂ policristalino son suficientemente grandes como para considerarlos formados por una región de depleción superficial y una

región interior neutra, la conductancia puede considerarse dependiente sólo de la conductividad superficial de electrones y puede expresarse como [42]:

$$G = G_0 e^{-eV_s/kT} \quad \text{Ec.12}$$

donde G_0 es un factor que incluye la conductancia intragranular de ‘bulk’ y efectos geométricos. Bajo condiciones atmosféricas reales, la altura de barrera depende de la temperatura y la presión parcial de oxígeno y gases reductores, $eV_s = eV_s(T, p_{O_2}, p_R)$ [43], como se indica en la ec. 10. De esta manera, se suelen encontrar en la literatura dependencias de la conductividad respecto a la presión parcial de ciertos gases, sobretodo el oxígeno. Usando el modelo de transferencia de carga, Clifford propuso un modelo teórico [44] que conecta la presión parcial P_x de la fase gaseosa con la concentración de especies fisisorbidas X_{phys} , y aplicando la ley de acción de masas a la reacción superficial catalítica,



lo que lleva a describir desde un único punto de vista las numerosas leyes potenciales de la conductividad observadas experimentalmente:

$$\sigma \propto A e^{-E_A/kT} P_x^{-1/m} \quad \text{Ec. 14}$$

donde E_A es la energía de activación, que representa la sensibilidad de la conductividad eléctrica a los cambios de temperatura y $1/m$ representa la sensibilidad de la conductividad a los cambios en la presión parcial del gas x [45].

1.2.3. Efectos de la temperatura sobre el SnO₂

La temperatura tiene una gran influencia sobre la sensibilidad de los sensores de gases basados en SnO₂, ya que influencia las propiedades físicas de los semiconductores (cambio de la concentración de portadores libres, longitud de Debye, ...), pero también porque cualquier reacción que tenga lugar en la superficie del semiconductor, así como las especies adsorbidas y los ‘sites’ de reacción, dependen de la temperatura. Así, como la temperatura afecta a las propiedades relacionadas con los procesos que ocurren en la superficie del semiconductor, tanto las propiedades dinámicas (tiempo de respuesta y de recuperación, etc) como las estáticas de éste dependen de la temperatura a la cual se trabaja [46], y siempre se observa una temperatura a la cual la sensibilidad es máxima.

Como se ha discutido, la no-estequiometría intrínseca del SnO₂ hace que éste sea un semiconductor tipo n, lo que provoca que las especies que se adsorben más fácilmente son las que tienden a coger electrones del semiconductor. Esto implica que, en las condiciones usuales de trabajo (o sea, en aire sintético (79% N₂ + 21% O₂) junto con una pequeña cantidad de otro gas y una humedad controlada), la superficie del SnO₂ está mayoritariamente cubierta por especies provenientes del oxígeno y del agua, por lo que estas especies son cruciales para entender el comportamiento del material.

Las especies de oxígeno adsorbidas se transforman en la superficie de un óxido según el siguiente esquema general: $O_{2\ ads} \rightarrow (O_{2\ ads})^- \rightarrow (O_{ads})^- \rightarrow (O_{red})^{2-}$, donde se van

haciendo cada vez más ricas en electrones. A temperatura ambiente todas las formas están adsorbidas, estando el recubrimiento de las especies en la superficie restringido por el límite de Weisz [40]. De hecho, a temperatura ambiente, el equilibrio del recubrimiento de $(\text{O}_2\text{ ads})^-$ con el O_2 gaseoso es lento. Al aumentar la temperatura el $(\text{O}_2\text{ ads})^-$ se convierte en $2(\text{O ads})^-$ cogiendo un electrón del 'bulk', causando así (a recubrimiento de oxígeno constante) un aumento de la densidad de carga superficial, con las consiguientes variaciones de la curvatura de bandas y de la conductividad superficial. Según Yamazoe [47], el oxígeno se desorbe con una temperatura máxima de desorción que, para el O_2 fisisorbido es de $80\text{ }^\circ\text{C}$, para el O_2^- de $150\text{ }^\circ\text{C}$ y para O^- o O^{2-} de $520\text{ }^\circ\text{C}$, mientras que a temperaturas de más de $600\text{ }^\circ\text{C}$ tiene lugar la reducción térmica del SnO_2 y se desorbe el oxígeno de la red cristalina. Así, $(\text{O}^-_{\text{ads}})$, que es una especie muy reactiva, es la dominante en el SnO_2 a temperaturas entre 423 y 933 K, mientras que las especies O^{2-} son muy inestables y no juegan un papel importante en la sensibilidad. De hecho, ésta es la forma menos estable del oxígeno en fase gaseosa, y está estabilizada sólo en la red cristalina por el campo eléctrico creado por sus cationes vecinos, i.e., por el potencial de Madelung de la red. El efecto neto de los estados superficiales (ya vengan de la adsorción de moléculas de oxígeno o de defectos de la estructura cristalina) es una fijación del nivel de Fermi en el 'gap'.

Aun así, una especie gaseosa que aparentemente no tiene nada que ver con procesos redox también puede afectar a la resistencia eléctrica, como pasa con la adsorción de vapor de agua.

El agua puede ser adsorbida en dos estados: agua molecular, H_2O (fisisorción) y grupos hidroxilo, OH^- (quimisorción). La adsorción de vapor de agua siempre produce un gran aumento de la conductividad electrónica del SnO_2 debido a que los grupos hidroxilo quimisorbidos están enlazados a átomos de estaño y los iones hidrógeno restantes reducen a los átomos de oxígeno, creando así donadores en el óxido de estaño. Así, en atmósfera húmeda [48-50], los procesos responsables de las alteraciones de conductividad respecto a la temperatura observadas son la transición $\text{O}_2 \rightarrow \text{O}^-$ ($T > 150\text{ }^\circ\text{C}$), la desorción de O_2^- ($T > 150\text{ }^\circ\text{C}$), la pérdida de agua ($T = 280\text{-}440\text{ }^\circ\text{C}$) y la desorción de O^- ($T > 520\text{ }^\circ\text{C}$) del SnO_2 . Las características específicas del comportamiento de esta conductividad frente a la temperatura pueden explicarse teniendo en cuenta la desorción de agua en forma molecular a $T = 20\text{-}100\text{ }^\circ\text{C}$ (con el máximo a $110\text{ }^\circ\text{C}$ y sin desorción completa hasta $150\text{ }^\circ\text{C}$), la quimisorción disociativa de H_2O a $T > 160\text{ }^\circ\text{C}$ y la desorción de los grupos OH^- , que empieza a $250\text{ }^\circ\text{C}$ pero no acaba del todo hasta $500\text{ }^\circ\text{C}$ [47], con el máximo a $400\text{ }^\circ\text{C}$. Aun así, el mecanismo de actuación del agua se sigue investigando.

Hay diferentes pasos elementales de reconocimiento molecular con sensores de gas semiconductores que dependen de la temperatura y que se han de optimizar para la detección específica de una cierta molécula. Estos pasos incluyen en primer lugar las reacciones superficiales a baja temperatura, como las reacciones de adsorción y catalíticas en 'sites' activos (que pueden ser defectos puntuales intrínsecos (como las vacantes de oxígeno) y/o defectos puntuales extrínsecos, e.g., átomos metálicos segregados) y reacciones similares en las fronteras de grano o en límites entre tres fases (e.g., en contactos metálicos o en clústers metálicos superficiales). En todas estas reacciones actúan especies de oxígeno cargadas negativamente que están adsorbidas, bien sean especies moleculares (O_2^-) o atómicas (O^-), así como grupos hidroxilo (OH^-) en diferentes 'sites' superficiales. Estos pasos incluyen en segundo lugar las reacciones de 'bulk' de alta temperatura entre defectos puntuales del cristal de SnO_2 y oxígeno en fase gaseosa (O_2). La

clave para un trabajo controlado de estos sensores es el ajuste cuidadoso de la temperatura de trabajo, ya que los cambios de la conductividad que se producen frente a distintos gases tienen normalmente diferentes máximos en función de la temperatura. La reversibilidad necesaria para la respuesta del sensor bajo condiciones estacionarias o de flujo constante requiere que todas las reacciones implicadas en el proceso estén controladas termodinámica o cinéticamente. Para ello, en sensores que trabajen a bajas temperaturas, las concentraciones superficiales de las especies deben depender únicamente de la temperatura y las presiones parciales en fase gaseosa. Para altas temperaturas de trabajo, se requiere que los equilibrios de defectos en 'bulk' ajusten la concentración de vacantes de oxígeno doblemente cargadas en la subcapa de oxígeno del óxido de estaño, y la distribución de segregación de dopantes en la superficie e interfases. Muchas de estas reacciones conllevan un cambio de la concentración electrónica y, por tanto, un cambio de las conductancias electrónicas parciales en la superficie, en el 'bulk', en los contactos o en las fronteras de grano. Por tanto, cuando se introduce un gas, su reactividad dependerá de las especies adsorbidas y el estado de la superficie es evidentemente dependiente del gas. En general, la mayoría de gases son detectados gracias a su influencia sobre la estequiometría del oxígeno de la superficie. Así, por ejemplo, el CO puede reducir la superficie del SnO₂ cogiendo oxígeno quimisorbido y dando así electrones al 'bulk' del semiconductor, haciendo por tanto decrecer la altura de barrera y aumentando la conductancia superficial. En este caso el CO₂, que es el producto de la reacción, abandona la superficie y vuelve a la fase gaseosa, y la quimisorción de CO es el paso determinante de la velocidad. Por otro lado, las reacciones entre los iones oxígeno superficiales e hidrocarburos o hidrógeno producen generalmente vapor de agua, cambiando así completamente la superficie del semiconductor y tomando parte activa en los procesos de quimisorción [51].

Es evidente que la detección de gases no puede explicarse totalmente teniendo en cuenta tan solo la transferencia de carga en la superficie del semiconductor, ya que ésta sólo explica la situación en equilibrio. Así, se ha demostrado que en sensores porosos la difusividad de los gases y, más precisamente, la diferencia de difusividad entre un gas y el oxígeno, es un factor importante en la sensibilidad [52].

1.2.4. Influencia de los dopantes

Para modificar o controlar las propiedades superficiales del SnO₂ se suelen introducir aditivos, usualmente metales nobles. Los efectos más importantes de esta adición son el aumento de sensibilidad, así como la disminución de la temperatura a la que se presenta el máximo de sensibilidad [32, 69-71]. Todos estos efectos surgen del aumento de actividad catalítica que se produce al añadir metales nobles. Se han estudiado muchos metales (ver tabla 1.1 para algunos ejemplos), pero el Pd y Pt son los más usados.

En general, cuando se añaden metales nobles, se espera que éstos formen clústers en la superficie del SnO₂, como los observados en el caso del Pt [72,73] y del Pd [74,75]. Según cuál sea el metal añadido, su concentración y el gas interaccionante, estos clústers estarán en forma metálica u oxidada. En cualquier caso, el contacto del aditivo con el óxido semiconductor crea una barrera que está completamente caracterizada por la afinidad electrónica del semiconductor, la función trabajo del metal y la densidad de estados superficiales del semiconductor que se encuentran en el 'gap' (fig. 1.4.). Las tres contribuciones crean una barrera Schottky a través de la formación de una región de depleción en la superficie del semiconductor en contacto con el clúster. Eventualmente, los

estados superficiales creados por la presencia del aditivo pueden fijar el nivel de Fermi del semiconductor al del aditivo.

Aditivos	Gases
CaO	Olor [53]
CeO ₂	Metano [54]
La ₂ O ₃	CO ₂ [55]
Pd	CO, CH ₄ [56,57]
Pt	CO [57,58]
ThO ₂	CO, trimetilamina [59]
Metales del grupo III (Ga, Al, In)	Óxidos de nitrógeno [60]
Bi ₂ O ₃	CO [61]
Os	CH ₄ [62]
Cd	EtOH, H ₂ [63]
Rh	Acetaldehído [64]
Au	CO [65]
Ag	H ₂ , H ₂ S, propano [66-68]

Tabla 1.1. Resumen de algunos aditivos usados en el óxido de estaño y los gases para los que presentan una buena sensibilidad.

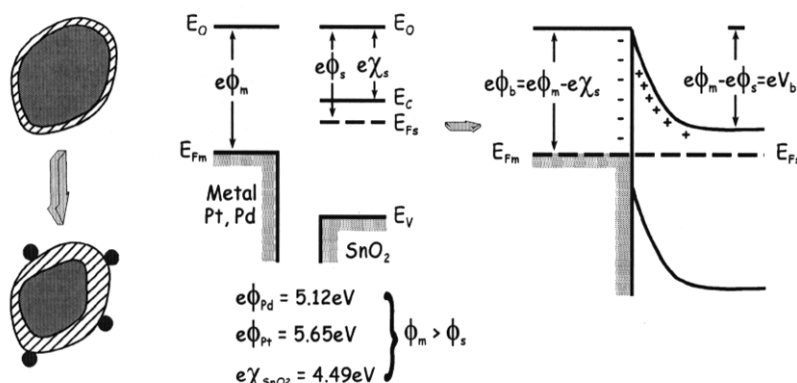


Fig. 1.4. Efectos de la introducción de metales nobles. Se observa que, debido al contacto entre el semiconductor y el metal, aparece una barrera Schottky debido a las diferentes funciones trabajo de ambos (ver [35]).

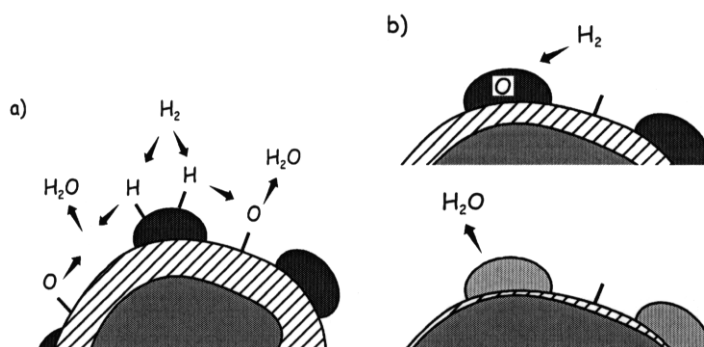


Fig. 1.5. Esquema de: (a) mecanismo spill-over; (b) mecanismo de sensitización electrónica (ver [35]).

Se han propuesto dos mecanismos para explicar los resultados observados de la influencia de los aditivos en el óxido de estaño [32,76] (Fig. 1.5.):

- i) Sensitización química: Según este mecanismo, la acción del aditivo es doble [77]: a) el clúster metálico presenta un coeficiente de adhesión de los gases más alto que el semiconductor y b) en el clúster, casi todas las moléculas de gas están disociadas, y los productos de disociación se difunden hacia el soporte semiconductor. Por tanto, el mecanismo consiste en la adsorción en el aditivo seguida por difusión de éste hacia el soporte. Como la energía de activación para la desorción es mucho mayor que para la difusión, el soporte puede actuar como suministrador de reactivo, aunque el caso opuesto o ambos también pueden ocurrir.

Es evidente por qué se aumenta la selectividad y se baja la temperatura de trabajo si nos basamos en este mecanismo. En el caso de, por ejemplo, H_2 , los óxidos no son muy activos para la activación de hidrógeno, pero el gas es activado por el metal depositado y los fragmentos activados (H) migran a la superficie del semiconductor, reaccionando allí con el oxígeno adsorbido, por lo que las reacciones superficiales que necesitan hidrógeno pueden tener lugar a temperaturas más bajas y son favorecidas frente a reacciones que no consumen hidrógeno. Este mecanismo ocurre, por ejemplo, en óxido de estaño con Pt, ya que el Pt es metálico en la mayoría de condiciones de trabajo.

- ii) Sensitización electrónica: En este mecanismo hay una interacción electrónica entre las partículas añadidas y el semiconductor a través de la región de carga espacial creada en el semiconductor por la presencia de los clústers superficiales. Los aditivos de la superficie del semiconductor actúan como receptores mientras que el semiconductor actúa como un transductor de los cambios que tienen lugar en la superficie al adsorberse un gas. Este mecanismo se ha observado en SnO_2 impregnado con Ag, Pd y Cu, que forman óxidos metálicos estables al ser expuestos al aire. Las interacciones electrónicas aparecen entre los óxidos metálicos y el SnO_2 y desaparecen cuando los óxidos se convierten en el metal (Ag and Pd) o un sulfuro (CuS). Así, el estado de oxidación de las partículas cambia en contacto con un gas, induciendo el cambio correspondiente en el estado electrónico del semiconductor.

La evolución del estado químico del aditivo dependerá, en cualquier caso, de los gases presentes. Por ejemplo, mientras el metano se adsorbe disociativamente en Pd metálico [78], en cambio no se adsorbe en paladio oxidado [79].

Aunque los mecanismos descritos son los más aceptados actualmente para explicar la mayor parte de resultados experimentales, algunos autores proponen otros mecanismos. Así, por ejemplo, bajo ciertas condiciones de distribución y tamaño de los clústers metálicos, se produce 'tunneling' entre islas discretas [81], por lo que domina el transporte de cargas por emisión termoiónica. Otros autores consideran que, en algunos casos, el efecto que la región de depleción creada por la presencia de aditivos en la superficie del semiconductor tiene en la disminución del tamaño de grano efectivo es más importante [82]. Finalmente, también se ha dicho que la mejor respuesta a los gases con aditivos puede deberse a la interacción de las moléculas de gas con los estados electrónicos introducidos cerca del límite de la banda de valencia por el aditivo, i.e., mediante el control de la población de tales estados y el consiguiente cambio en la curvatura de bandas [83].

Probablemente, todos los mecanismos anteriores están presentes a la vez y varios factores determinan su actividad, estableciendo así el mecanismo dominante en cada caso. Así, en general, para un cierto aditivo, su distribución en el soporte y su concentración tendrán efectos importantes en la respuesta del dispositivo, además de la respuesta propia de la naturaleza del propio material catalítico [83,84]. De hecho, se ha observado que la máxima sensibilidad depende, para un cierto aditivo, del método de adición [86] y la respuesta está influida no sólo por el estado químico del aditivo sino también por su estructura cristalina [86,87].

2. Adición electroless

Como se ha discutido en la Introducción de este trabajo, el estudio de SnO₂ como material sensor de gases viene dado porque presenta unas propiedades químico-físicas adecuadas, pero también es debido a que tiene un bajo coste comparado con los materiales que se usan actualmente con este fin. Hoy en día, la investigación de estos materiales está tratando de aumentar su sensibilidad, selectividad y estabilidad, y uno de los factores más importantes por lo que a esas propiedades se refiere es la presencia de metales a bajas concentraciones, ya que la presencia de uno u otro metal en la superficie del SnO₂ mejora las propiedades sensoras del material respecto a algunos gases, que son distintos según cuál sea el metal añadido. Pero además, el estado químico del metal añadido así como su dispersión en la superficie del SnO₂ son factores que inciden mucho en la respuesta sensora de estos materiales.

En esta parte del trabajo se discute la caracterización de las muestras obtenidas con el nuevo método de adición que se ha desarrollado. Cabe comentar que, al comienzo de la investigación, el principal objetivo de la misma era desarrollar un método de adición de metales que cumpliera el máximo número posible de los requerimientos que se le piden a un método de este tipo, que son principalmente que el método ha de dar lugar a una dispersión de metales en la superficie de SnO₂ lo más fina posible, evitando cualquier posible contaminación por otros elementos que se puedan usar en el proceso de adición, y todo ello usando un método que debe ser lo más económico, reproducible y sencillo posible.

Cuando uno se encuentra al principio de una tesis que sus directores le piden algo así, lo primero que piensa es en dónde se ha metido. Entonces, lo primero que hay que hacer es tranquilizarse y pensar que lo que realmente tienes que hacer es tratar por todos los medios de conseguir lo mejor que se te ocurra. Por supuesto, cuando se intenta desarrollar un nuevo método, al principio hay que pensar en qué posibilidades tienes y hay que probar las que consideres más prometedoras, eso teniendo en cuenta que, al estar trabajando en algo nuevo, nunca se puede estar totalmente seguro de qué va a acabar saliendo. En esta fase de un trabajo son muy importantes las sinergias que uno pueda haber tenido con investigadores de distintos campos ya que, a veces, algo muy conocido en un campo de investigación no se ha aplicado nunca en otro campo por falta de estas sinergias. En este caso, después de esa primera fase de exploración (tanto teórica como experimental) de posibilidades, se escogió estudiar la adición electroless usando Sn(II) como reductor porque el proceso reunía varias de las condiciones descritas anteriormente. Así, por ejemplo, el método resultaba económico, ya que todos los reactivos químicos que se necesitaban lo eran (excepto, por supuesto, las sales de los metales nobles usados como aditivos, pero estos reactivos son comunes a cualquier método de adición) y también son métodos reproducibles y bastante simples y conocidos, ya que se han estudiado mucho

desde su descubrimiento por parte de Brenner y Riddell en 1946 [125], y el método consiste simplemente en la deposición metálica sobre una superficie por reducción de los iones metálicos presentes en una disolución acuosa mediante la adición de un agente reductor. Además, los distintos reactivos químicos usados no contaminan el material final siempre que se haga un tratamiento térmico adecuado de las muestras, ya que tanto los cloruros como los sulfatos o los cationes amonio se eliminan con recocidos a temperaturas suficientemente altas y, además, las especies químicas de Sn(II) y Sn(IV) que vienen del reductor usado y que están presentes en las muestras se transforman en SnO₂ cuando se recuecen en aire a suficiente temperatura, en un proceso facilitado por las nanopartículas de SnO₂ en el material de partida, ya que éstas actúan a modo de semillas para el posterior crecimiento de SnO₂ por parte de las especies provenientes del reductor.

De todas maneras, de lo que no había ninguna certeza al principio era respecto a la dispersión final del metal en la superficie de las nanopartículas de SnO₂. La única noción de algo parecido provenía de la deposición electroless de Pd usando Sn(II) que se encuentra en la bibliografía [163-167], pero los procesos estudiados solo usan esta deposición como un paso preliminar para la deposición de otros metales. Además, el SnO₂ no se había usado antes como substrato en este tipo de procesos, por lo que sólo se tenían datos respecto a otros métodos de adición y/o otros substratos, y ambos factores pueden hacer cambiar la dispersión final del metal. Aun así, el hecho (comprobado al principio de este estudio) de que la reacción electroless con Sn(II) se da sobre todo en disolución y que, por lo tanto, no debía estar muy condicionada por el substrato usado, junto con la ‘intuición química’ del autor fueron motivos suficientes para empezar el estudio de este método como una posible alternativa a los que existían hasta el momento.

Una vez descrito el bagaje científico y personal que llevó a la elección del método de adición que aquí se presenta, podemos empezar la caracterización de las muestras que se han obtenido.

2.1. Experimental

2.1.1. Paladio

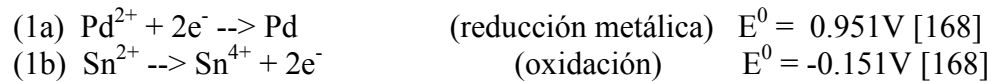
La preparación de las muestras dopadas con Pd se ha hecho añadiendo 2 gr de SnO₂ en polvo a 100 cm³ de una disolución acuosa de PdCl₂ con la concentración deseada de paladio y HCl 5·10⁻³ M (como el HCl facilita la disolución de la sal de paladio, escogimos una concentración de ácido lo suficientemente grande como para estar siempre en exceso respecto a las diferentes concentraciones de paladio estudiadas).

Se agita la disolución para obtener una suspensión sólida del SnO₂ y se mantienen la temperatura (30 °C) y la velocidad de agitación durante 15 minutos para alcanzar el equilibrio térmico. A continuación, se añaden 10 cm³ de una disolución recién preparada de SnCl₂ en 5·10⁻³ M HCl y se continúa agitando todo a la misma temperatura y velocidad durante 50 minutos.

El proceso ‘electroless’ básico es el siguiente:



que puede descomponerse en los siguientes procesos de semicelda:



En el presente trabajo se han usado tres relaciones nominales Pd/Sn diferentes: 0.1 %, 1% y 5%, en concentraciones atómicas. Estas relaciones se escogieron para estudiar todo el rango de concentraciones de Pd en SnO₂ que se suelen usar al estudiar sensores de gases [74]. Para cada relación Pd/Sn, se usaron dos concentraciones diferentes de SnCl₂ en la disolución final: bien la relación Pd²⁺/Sn²⁺ estequiométrica o 10 veces esta relación. A continuación, se filtra el sólido usando filtros Albet modelo 420, limpiando después el sólido con HCl y agua, para después secar el sólido a 80 °C.

Finalmente, se aplica el tratamiento térmico deseado. En nuestro caso, consistió en el calentamiento de la muestra con una rampa de 20 °C min⁻¹ y posterior recocido en aire durante 8 horas a la temperatura deseada (bien fuera 200, 450 o 800 °C)

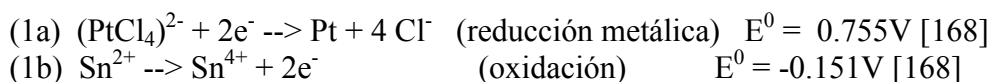
2.1.2. Platino

La preparación de la muestra con platino es similar a la descrita en el caso del paladio. En este caso, se usa una disolución acuosa de (NH₄)₂PtCl₄ con la concentración deseada de platino, añadiendo posteriormente una disolución acuosa recién preparada de SnSO₄ en 2.5 x 10⁻² M H₂SO₄. Aquí, el ácido añadido facilita la disolución de la sal de Sn(II) y se escogió la concentración de ácido de manera que la disolución final tuviera un pH similar al de la disolución usada para la adición de paladio.

El proceso ‘electroless’ básico es un intercambio electrónico:



que, en la práctica, puede descomponerse en los siguientes procesos de semicelda, ligados entre sí por conducción a través del sólido:



Se han usado tres relaciones distintas Pt/Sn: 0.2%, 2%, y 10%, en concentraciones atómicas. Estas relaciones se escogieron de nuevo para estudiar todo el rango de concentraciones usual de Pt en SnO₂ usado para sensores de gas [171]. Para cada relación Pt/Sn, se usaron dos concentraciones diferentes de SnSO₄: bien la relación Pt²⁺/Sn²⁺ estequiométrica o 10 veces esta relación. A continuación, se filtraron las muestras, lavándolas en este caso con H₂SO₄ y agua y el proceso de secado y de recocido se efectuaron como en el caso del Pd.

2.1.4. Reactivos químicos usados

Todas las disoluciones se prepararon con reactivos con un grado de pureza clasificado como ‘para análisis’ juntamente con agua Milli-Q triplemente destilada. Los reactivos usados han sido: PdCl₂(99.9%), SnCl₂(99%), (NH₄)₂PtCl₄(99.9%), y SnO₂(99.9%)(de Alfa), HCl(37% fumante), y H₂SO₄(95-97%, Selectipur) de Merck, y SnSO₄(95%) de Aldrich.

2.2. Caracterización

2.2.1. Paladio

En la figura 2.1. se muestra el difractograma de Rayos X de la muestra con más cantidad de paladio. En él, además del difractograma propio del SnO₂ usado como material base, se aprecian picos adicionales correspondientes a distintas fases del metal añadido. Concretamente, en la muestra preparada sin tratamiento térmico se detectan los picos correspondientes a paladio metálico (fig. 2.1a) [187], mientras que en la recocida a 800 °C sólo se aprecian los correspondientes a PdO (fig. 2.1b) [181]. Cabe añadir que en las muestras preparadas con menos concentración de metal no se detectan picos de DRX de éste debido a que la abundancia de estas fases está por debajo del límite de detección de la técnica pero, como se discute posteriormente, todas las muestras presentan el mismo comportamiento.

El espectro Raman de las muestras (fig.2.2) detecta las bandas A_{1g} (630 cm⁻¹), B_{2g} (774 cm⁻¹) y E_{1g} (472 cm⁻¹) [175] del SnO₂. En las muestras preparadas sin tratamiento térmico posterior, no se detectan bandas Raman adicionales, lo que significa que la mayoría del paladio presente está en forma metálica, ya que los metales no se detectan en Raman debido a su alta reflectividad respecto a la radiación láser usada en estas medidas, mientras que la presencia de otros compuestos de paladio (como PdCl₂) en una concentración suficientemente alta habría dado bandas Raman adicionales. Lo que sí se observa es una banda Raman adicional a 650 cm⁻¹ cuando se recuecen las muestras a 450 o 800 °C, que se puede asociar a la banda Raman del PdO [177]. La relación de áreas de esta banda respecto a la A_{1g} del SnO₂ aumenta con la concentración de metal añadida (fig. 2.2b), disminuyendo también las áreas de las otras dos bandas Raman observadas en el SnO₂ puro hasta desaparecer totalmente (fig. 2.2a). Además, tanto la banda Raman del PdO como la A_{1g} del SnO₂ se desplazan a posiciones de número de onda menor al aumentar la concentración de catalítico (fig. 2.2c), habiendo tomado como referencia en todos los casos la posición de la banda Raman del Si a 520 cm⁻¹. Este comportamiento se puede atribuir a la posible incorporación del paladio en la estructura del SnO₂, lo que volverá a discutirse más adelante.

Para conocer con más precisión el estado de oxidación y la distribución del catalítico añadido en el SnO₂ también se han hecho medidas de XPS de las muestras. En las figuras 2.3a y 2.3b se muestran los espectros XPS de la muestra con más cantidad de catalítico sin tratamiento térmico y con un recocido a 800 °C respectivamente. Los resultados verifican la presencia tanto de paladio metálico (pico 3d_{5/2} a 335.1 eV) [188] como de Pd(II) sea cual sea el tratamiento térmico aplicado. El Pd(II) está presente principalmente como cloruro (pico 3d_{5/2} a 337.2 eV) [164] a bajas temperaturas de recocido y como PdO (pico 3d_{5/2} a 336.1 eV) [165] después de recocido a 450 o 800 °C. A esta última temperatura ya no se detectan cloruros y se detecta la presencia de PdO₂ (pico 3d_{5/2} a 337.6 eV) [166], que no se ha detectado en el bulk de la muestra.

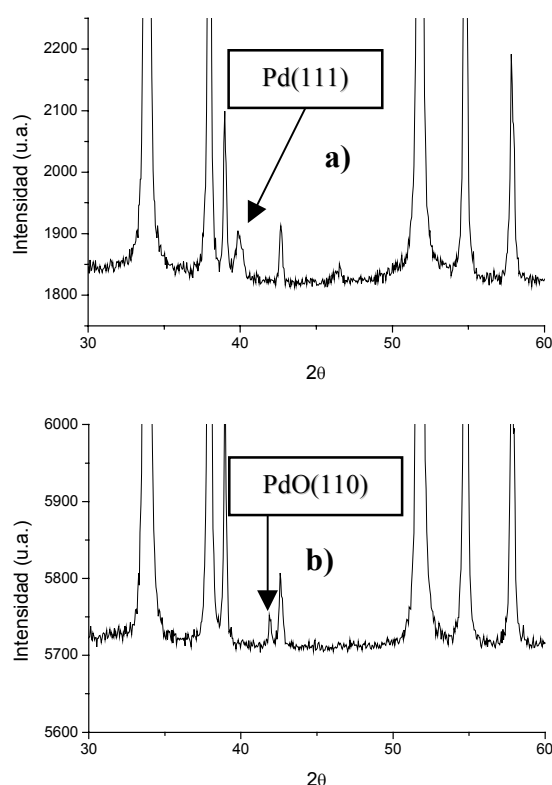


Figura 2.1. Difractogramas de DRX de dos muestras obtenidas de disoluciones con Pd nominal 5% atómico y una concentración de SnCl₂ 10 veces mayor que la relación estequiométrica: a) sin recocido; b) recocida a 800 °C.

La figura 2.4. muestra el resultado del análisis por HRTEM de la muestra con mayor cantidad de catalítico recocida a 800 °C. Se observa una mezcla de nanoclústers de paladio metálico y PdO en la superficie del SnO₂. Así, por ejemplo, en la figura 2.4.a) se ve un nanoclúster de PdO situado en la superficie de una nanopartícula de SnO₂. Para identificarlo, se calculó el espacio de red del nanoclúster en la Transformada de Fourier (FFT) de la imagen obtenida por HRTEM. En este caso, se obtuvo un espaciado de 2.15 Å, correspondiente a los planos (110) del PdO. Por otra parte, la figura 2.4.b) muestra un nanoclúster de paladio metálico. Para obtener esta imagen, se aplicaron varios filtros de frecuencia en la imagen de FFT para separar los planos correspondientes al Pd de los planos de SnO₂. El espacio de red se calculó de nuevo en el FFT y, en este caso, se obtuvo un valor de 3.35 Å en el caso del SnO₂, correspondiente a los planos (110) y de 2.25 Å en el caso del Pd, correspondiente a los planos (111) del paladio metálico.

La densidad de nanoclústers de Pd en la superficie del SnO₂ medida a partir de las imágenes de HRTEM es de $(2.2 \pm 0.2) \cdot 10^{12} \text{ cm}^{-2}$, siendo homogénea la distribución de los nanoclústers. Después de analizar unos 100 nanoclústers se encontró que aproximadamente el 90% de ellos estaban oxidados (o sea, en forma de PdO), mientras sólo el 10% eran metálicos. El diámetro medio de nanoclústers es de $24 \pm 2 \text{ Å}$ (fig. 2.4.c)

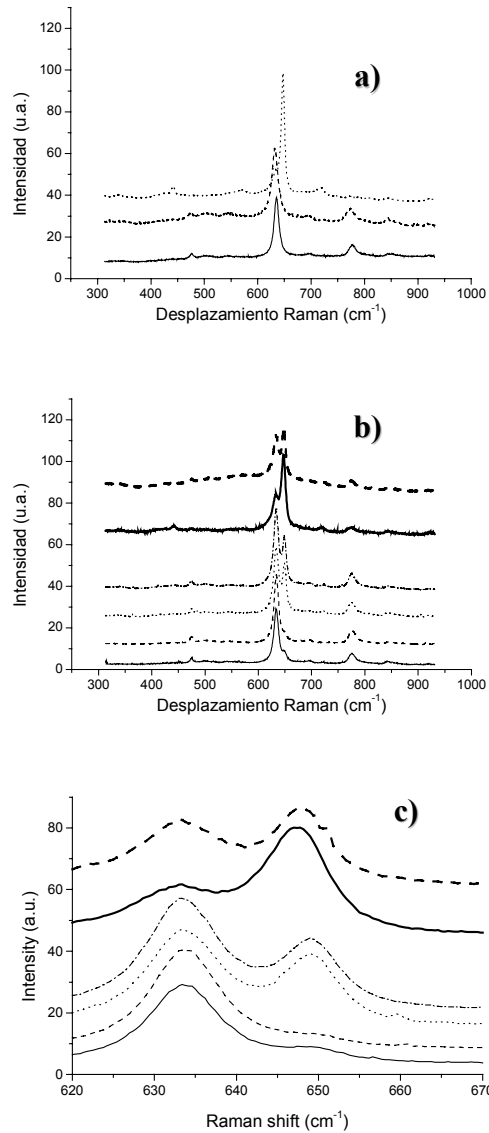


Figura 2.2. Espectros Raman de: a) Muestras obtenidas de disoluciones con Pd nominal 5% atómico y concentración de SnCl_2 10 veces mayor que la estequiométrica: — sin recocer; ---, recocida a 200°C ; , recocida a 800°C ; b) Muestras recocidas a 450°C : — Pd nominal 0.1% atómico, SnCl_2 estequiométrico; - - - - , Pd nominal 0.1% atómico, concentración de SnCl_2 10 veces mayor que la estequiométrica; , Pd nominal 1% atómico, SnCl_2 estequiométrico; - - - - , Pd nominal 1% atómico, concentración de SnCl_2 10 veces mayor que la estequiométrica; — — , Pd nominal 5% atómico, SnCl_2 estequiométrico; — — — — , Pd nominal 5% atómico, concentración de SnCl_2 10 veces mayor que la estequiométrica; c) Es un zoom de b).

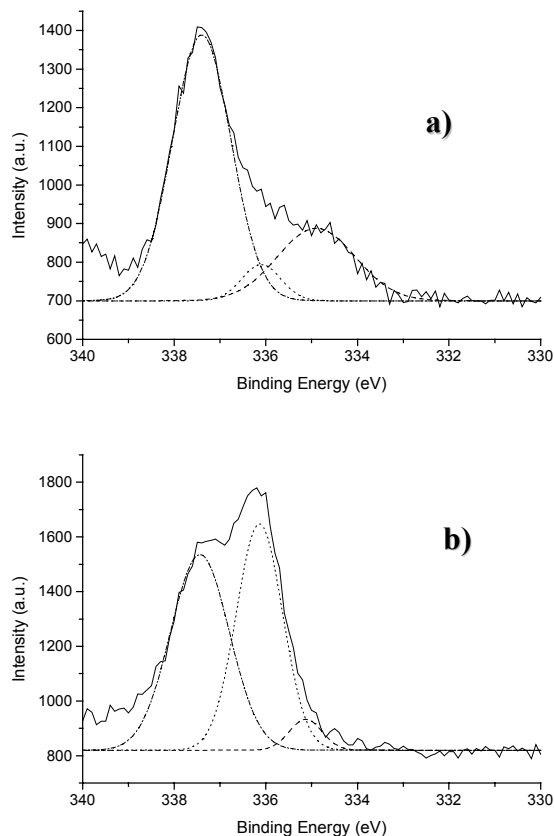


Figura 2.3. Espectro XPS de las muestras obtenidas de disoluciones con Pd nominal 5% atómico y concentración de SnCl_2 10 veces mayor que la estequiométrica: a) Sin recocer: — Espectro experimental, ---, paladio metálico, , PdO, ---- , PdCl₂; b) recocida a 800 °C: — Espectro experimental, ---, paladio metálico, , PdO, ---- , PdO₂.

Las bandas de valencia medidas por XPS de las muestras recocidas a 800 °C se pueden observar en la figura 2.5. Se aprecian estados superficiales en la parte superior de la banda de valencia y por debajo del nivel de Fermi que se pueden asociar a la presencia del catalítico [35]. La densidad de estos estados superficiales aumenta con la concentración de catalítico.

Por último, en la tabla 2.1 se resumen los resultados del análisis ICP de las muestras. Con respecto al análisis ICP cabe reseñar que, para analizar las muestras, éstas deben estar en disolución y el proceso de disolución se ha hecho en tres pasos químicos consecutivos: **1)** Se introduce la muestra en agua regia para disolver todas las especies del catalítico presentes en la superficie del SnO_2 . Además, también se disuelven compuestos de estaño distintos del óxido; **2)** A la muestra no disuelta en el proceso **1** se le aplica un proceso de fusión alcalina con Na_2O_2 y Na_2CO_3 que solubiliza los óxidos de estaño, y **3)** Si después del paso **2** todavía queda algún sólido, se disuelve de nuevo en agua regia.

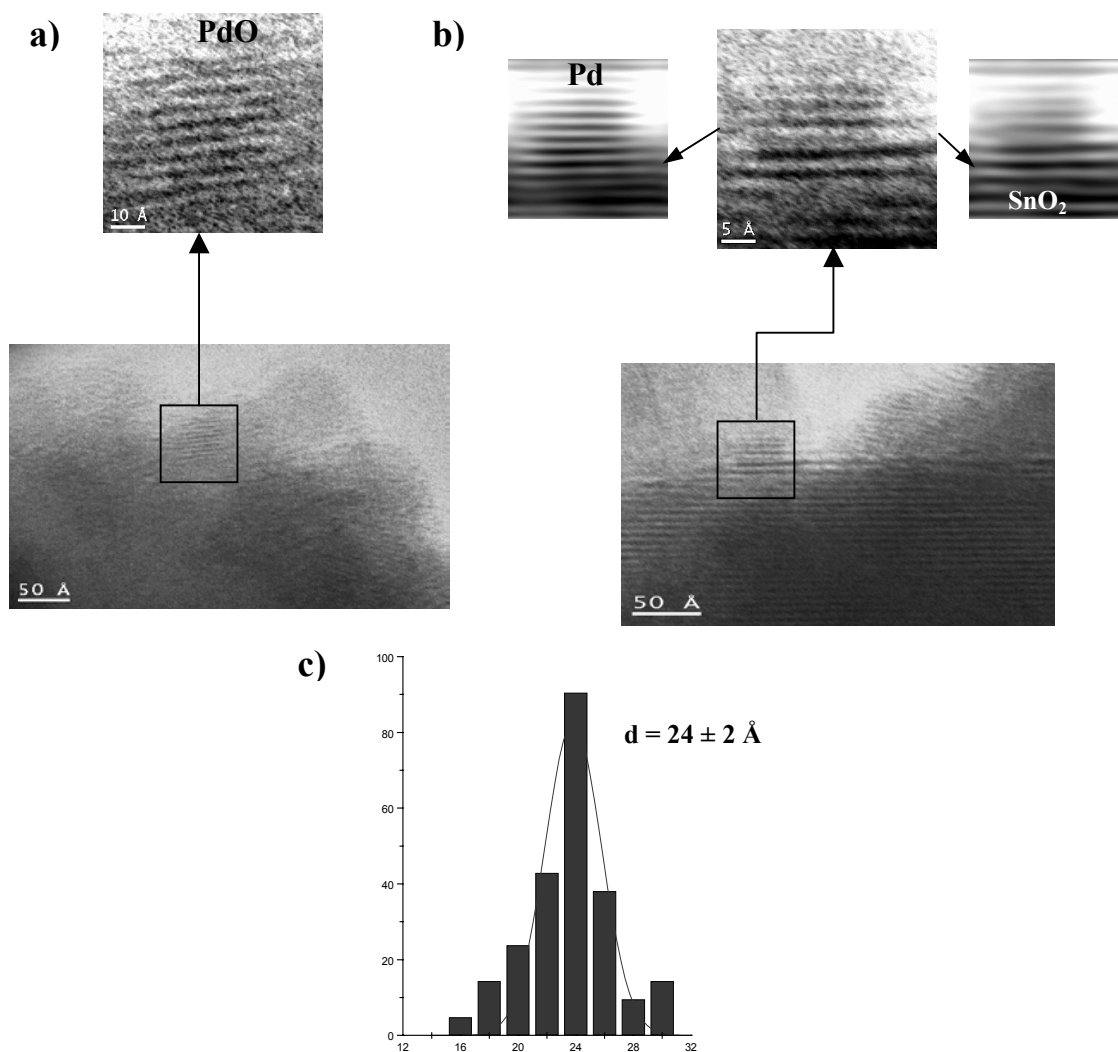


Figura 2.4. Imágenes HRTEM que muestran las fases de Pd y PdO en la muestra con Pd nominal 5% atómico y una concentración de SnCl₂ 10 veces mayor que la estequiométrica, recocida a 800 °C. **a)** Nanoclúster de PdO en la superficie de una nanopartícula de SnO₂. **b)** Un nanoclúster de Pd metálico en la superficie del SnO₂. También se enseñan las imágenes filtradas separando los planos del Pd y el SnO₂. **c)** Histograma del diámetro promedio de los nanoclústers de paladio.

En nuestro caso, los resultados muestran que la eficiencia del método electroless desarrollado para la adición de metales en SnO₂ es muy alta, especialmente cuando se usa una concentración de reductor diez veces mayor que la estequiométrica, ya que llegamos a encontrar casi el 90% del paladio nominal, aunque en exceso de reductor también hay un porcentaje mayor de especies provenientes del reductor en la superficie del SnO₂ si no se aplica un tratamiento térmico adecuado.

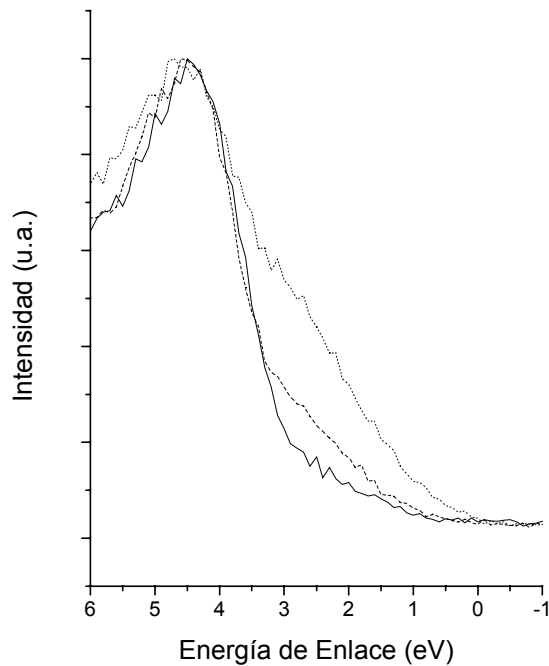


Figura 2.5. Espectro de VB para muestras con una concentración de SnCl_2 10 veces mayor que la estequiométrica y recocidas a 800°C : —, Pd nominal 0.1% atómico, ---, Pd nominal 1% atómico, y , Pd nominal 5% atómico.

Como el proceso químico de disolución aquí aplicado no permite distinguir entre distintos compuestos o estados de oxidación del Pd, al cuantificarlo nos referimos a paladio total, o sea, la cantidad total de paladio proveniente bien del paladio metálico, del PdCl_2 , del PdO o de cualquier otro compuesto del paladio. El hecho de que la cantidad de catalítico (relativa al Sn presente) detectada disminuya después del tratamiento térmico se debe a la pérdida de metal durante el calentamiento, pero también a la conversión de las especies provenientes del reductor a SnO_2 . Además, en los resultados se observa que, en las muestras tratadas a 800°C , la mayor parte del paladio se disuelve en el tercer paso del proceso químico de disolución. Esto podría deberse a la formación de algún compuesto de Pd no soluble en agua regia pero, como no hay evidencias de que en estas muestras se produzcan compuestos distintos a los anteriormente mencionados, y todos ellos (i.e., Pd metálico, PdO , PdCl_2 y PdO_2) son solubles en agua regia, la interpretación más plausible de estos resultados es que sino todo, por lo menos la gran mayoría del Pd disuelto en el tercer paso químico está dentro del SnO_2 . Esta interpretación también explicaría las modificaciones del espectro Raman anteriormente discutidas.

Tabla 2.1. Resultados ICP de las muestras con mayor porcentaje de catalítico.

Pd/Sn nominal (% atómico)	$\text{SnCl}_2/\text{PdCl}_2$ nominal	T recocido ($^\circ\text{C}$)	Pd real/ Pd nominal (%)	SnCl_2 (% atómico)	Pd insertado/ Pd total (%)
5	1	-	45	0.013	0
5	1	800	34.4	$7\text{e-}4$	72
5	10	-	87	0.069	0
5	10	800	48	0.003	80

2.2.2. Platino

Cuando se intenta extender el método usado para la adición del paladio a otros metales, como es el platino en este caso, se encuentra que la diferente reactividad química del metal que se quiere añadir obliga a cambiar algunas cosas. Así, por ejemplo, no se puede usar el PtCl_2 porque sólo es soluble en HCl concentrado, de ahí que se tuviera que usar $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$, que permite una fácil disolución del Pt(II), evitando también la contaminación procedente del catión, ya que el catión amonio se elimina fácilmente con un tratamiento térmico adecuado. En el caso del platino, además, hay dos estados de oxidación que forman cloruros estables, i.e., Pt(II) y Pt(IV), y es preferible usar sales de Pt(II) porque en este caso el proceso electroless es más fácil y rápido [129]. Por último, si intentamos añadir Pt usando HCl y SnCl_2 con $(\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_4$, aparece un proceso competitivo consistente en una precipitación, que podría deberse a la precipitación del PtCl_2 o a la formación de algún complejo Pt-Sn, como se ha visto al mezclar cloruro de estaño (II) y cloruro de platino (II) [169,170]. De ahí que el anión usado fuera el anión sulfato, ya que en este caso ese proceso competitivo no tiene lugar y, además, el anión sulfato se elimina fácilmente con un tratamiento térmico adecuado, como pasa con los cloruros,

La figura 2.6. muestra los difractogramas de Rayos X de la muestra con mayor porcentaje de catalítico. Se observa, sea cual sea el tratamiento térmico aplicado, la presencia de los picos correspondientes al platino metálico [186]. Ahora bien, mientras que a bajas temperaturas de recocido estos picos son anchos, indicando que el tamaño promedio de los clústers de Pt formados es pequeño, en las muestras tratadas a $800\text{ }^\circ\text{C}$, la anchura de estos picos disminuye drásticamente, indicando la formación de grandes clústeres de Pt. Aun así, a pesar de la gran concentración de aditivo usada (10% atómico nominal, lo que es más de lo que usualmente se añade para aplicaciones de sensores de gases), el tamaño promedio es pequeño hasta una temperatura de, por lo menos, $450\text{ }^\circ\text{C}$, que es mayor que las usadas en mediciones de sensores de gases, lo que indica que el método es suficientemente bueno como para poder ser usado en aplicaciones para sensores de gases.

Los espectros Raman muestran tan sólo el espectro Raman característico del SnO_2 , sin que se aprecien diferencias al cambiar la temperatura del tratamiento térmico o la concentración del metal añadida. Esto confirma que el estado metálico es el estado de oxidación principal a todas las temperaturas, porque si hubiera algún otro compuesto en concentración suficiente se observarían bandas Raman adicionales. Además, en el caso del Pt, contrariamente a lo que pasa en el Pd, no se observa un desplazamiento de las bandas Raman, lo que vendría a indicar que la incorporación del Pt en el SnO_2 , de haberla, es pobre.

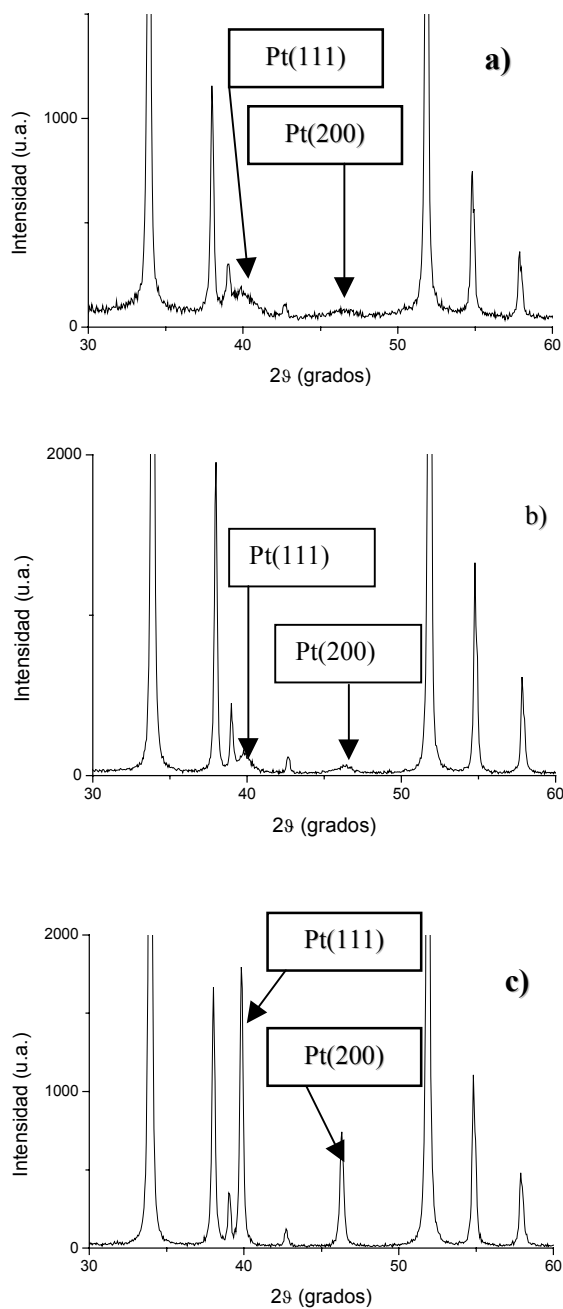


Figura 2.6. Difractogramas de DRX de las muestras de SnO_2 obtenidas añadiendo Pt a partir de disoluciones con Pt nominal del 10% atómico y una concentración de SnSO_4 10 veces mayor que la estequiométrica: a) sin recocer; b) recocida a 450 °C; c) recocida a 800 °C.

Los espectros XPS de la muestra con mayor porcentaje de catalítico, tanto sin tratamiento térmico como con un recocido a 800 °C, se pueden observar en las partes a y b de la figura 2.7. respectivamente. Los espectros se ajustaron como en el caso del Pd y los

resultados verifican la presencia tanto de Pt metálico (pico $4f_{7/2}$ a 71.2 eV) [192] como de Pt(II) a todas las temperaturas. El Pt(II) está principalmente presente como sulfato a bajas temperaturas y como PtO (pico $4f_{7/2}$ a 72.7 eV) [193] al recocer a 450 o 800 °C. En estos últimos casos, se observa la presencia adicional de PtO₂ (pico $4f_{7/2}$ a 75.0 eV) [194], aunque el azufre sólo se elimina totalmente a 800 °C. En cuanto a estos resultados, el hecho de que las áreas ajustadas correspondientes al PtSO₄ y al platino metálico sean similares es debido a que el XPS es una técnica de análisis superficial, lo que indicaría que en la superficie hay un mayor porcentaje de sulfato que en el ‘bulk’, ya que el Pt metálico es el mayoritario a cualquier temperatura. Así, el PtO vendría del PtSO₄ presente inicialmente, mientras que el PtO₂ sería el resultado de la reacción de desproporción del Pt(II).

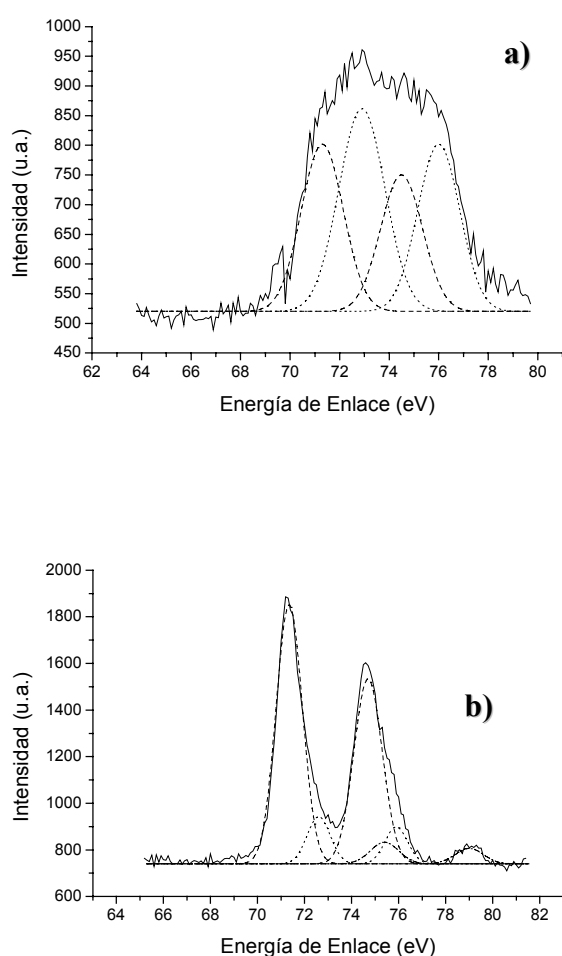


Figura 2.7. Espectro XPS de las muestras con Pt nominal 10% atómico y una concentración de SnSO₄ 10 veces mayor que la estequiométrica: a) Sin recocer: — , Espectro experimental; --- , Pt metálico; ····· , PtSO₄; b) Recocida a 800 °C: — , Espectro experimental; --- , Pt metálico; ····· , PtO; -·-·- , PtO₂. Los espectros muestran los dobletes 4f de las distintas especies de Pt, i.e., para cada pico $4f_{7/2}$ está también el $4f_{5/2}$ desplazado unos 3-3.5 eV a energías de enlace superiores.

El análisis de TEM de la muestra con mayor concentración de catalítico tratada a 450 °C muestra que hay nanoclústers de Pt distribuidos homogéneamente sobre las nanopartículas de SnO₂ (Fig. 2.8a). El diámetro medio de estos nanoclústers calculado a partir de las imágenes de TEM es de 4.2 ± 0.8 nm (fig. 2.8b). El análisis por medio de HRTEM de estos nanoclústers ha permitido identificarlos como platino metálico, lo que concuerda con los resultados de las otras técnicas de caracterización. Además, se ha comprobado que la misma muestra tratada a 800 °C también tiene nanoclústers de Pt metálico de medidas semejantes a los encontrados a 450 °C, pero la distribución de estos nanoclústers a 800 °C no es homogénea y, además, hay mucha menos cantidad de nanoclústers que a 450 °C, confirmando así lo observado en DRX.

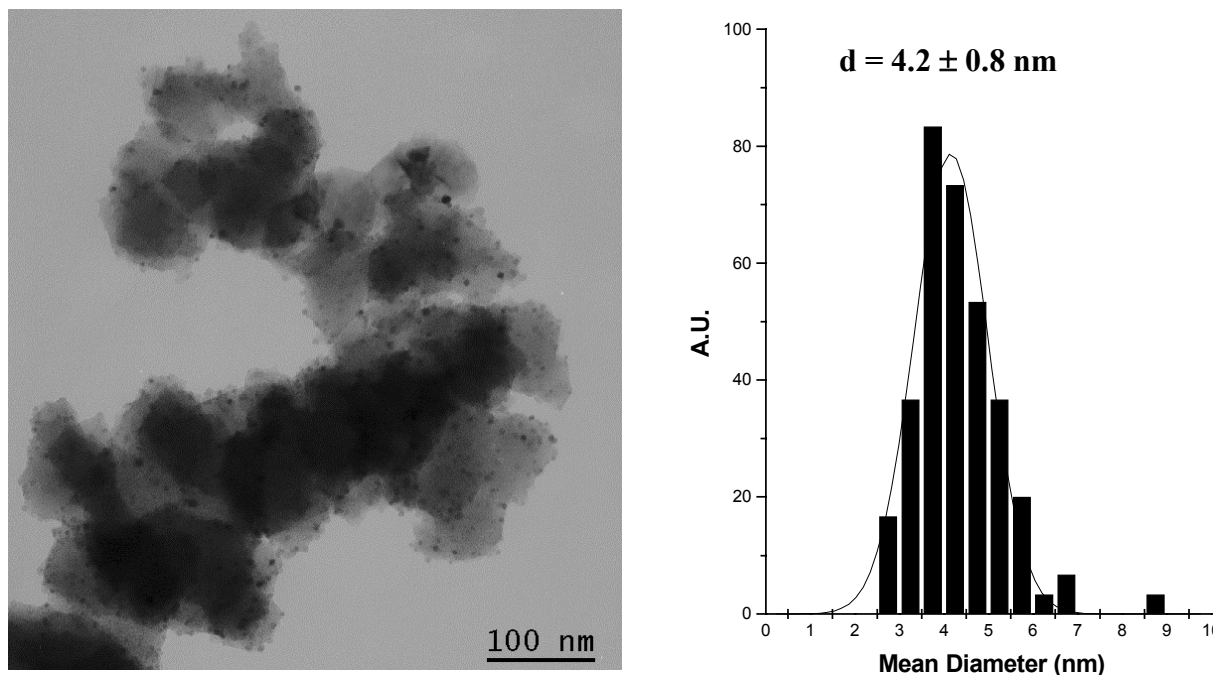


Figura 2.8. a) Imagen TEM de la muestra con Pt nominal 10% atómico y una concentración de SnSO₄ 10 veces mayor que la estequiométrica tratada a 450 °C. Los nanoclústers de Pt aparecen en contraste oscuro sobre el SnO₂; b) Histograma del tamaño de los nanoclústers de Pt de la muestra enseñada en 2.8.a.

Las bandas de valencia de las muestras con distintas concentraciones de metal y tratadas a 800 y 450 °C se pueden ver en las partes a y b de la figura 2.9. respectivamente. Como en el caso del Pd, de nuevo se verifica la presencia de estados superficiales asociados con el catalítico entre la banda de valencia y el nivel de Fermi, cuya densidad es mayor a mayor concentración de metal añadida. Aun así, es destacable el hecho de que la forma de la banda de valencia observada en este caso es distinta de la observada cuando se añade Pt por impregnación [35,57] ya que, en este caso, la densidad de población de estados superficiales a 800 o 450 °C es similar en todo el rango de energías en que estos estados están presentes, indicando que el aditivo añadido en estas muestras tiene un carácter más metálico, lo que coincide con lo discutido anteriormente. Aun así, esto no quiere decir que no exista interacción entre el Pt y el SnO₂ ya que si se comparan las bandas de valencia aquí observadas con las del Pt metálico [199], se ve que en nuestro caso hay estados superficiales adicionales.

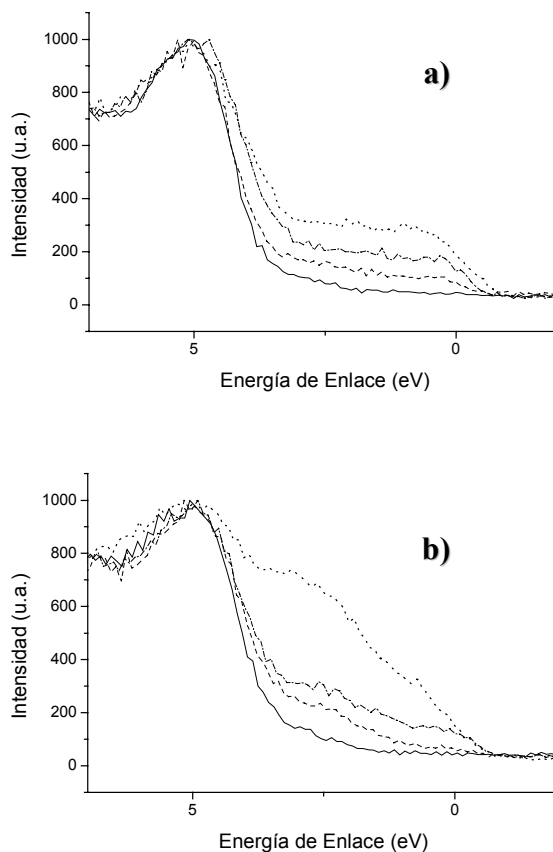


Figura 2.9. Espectros de banda de valencia para: a) muestras tratadas a 800 °C: - con una concentración de SnSO₄ 10 veces mayor que la estequiométrica: —, Pt nominal 0.2% atómico, ----, Pt nominal 2% atómico, , Pt nominal 10% atómico; - con una concentración estequiométrica de SnSO₄: -.-.-, Pt nominal 10% atómico; b) muestras recocidas a 450 °C: - con una concentración de SnSO₄ 10 veces mayor que la estequiométrica: —, Pt nominal 0.2% atómico, ----, Pt nominal 2% atómico, , Pt nominal 10% atómico; - con una concentración estequiométrica de SnSO₄: -.-.-, Pt nominal 10% atómico.

El hecho de que la banda de valencia de la muestra con más catalítico recocida a 450 °C (fig. 2.9.b) tenga una alta densidad de estados superficiales alrededor de 3 eV es debido a la presencia de una mayor cantidad de compuestos de Sn(II) procedentes del exceso de reductor. Así, por ejemplo, se ha comprobado que la banda de valencia del SnO tiene una densidad máxima alrededor de 3 eV [176]. Además, el comportamiento observado en la muestra más dopada se diferencia claramente del observado en el resto de muestras y, a temperaturas de recocido menores, se observa el mismo tipo de comportamiento. El análisis de HRTEM de la muestra de la fig. 2.8.a. ha revelado la presencia de SnO. Por último, reseñar que, al comparar las muestras tratadas a 450 y a 800 °C, es en las primeras donde la interacción entre el Pt y el SnO₂ debe ser mayor ya que en ellas hay más nanoclústers de Pt en contacto con la superficie del SnO₂ pero, aun así, el hecho de que a 800 °C siga habiendo algunos nanoclústers de Pt en la superficie del SnO₂, junto con los datos preliminares obtenidos usando estas muestras como sensores de gas (que muestran que la respuesta de las muestras es mejor que la del material no dopado sea cual sea la temperatura del tratamiento térmico aplicado) demuestran que, en todos los casos, existe una interacción entre el Pt y el SnO₂.

Por último, los resultados de ICP de estas muestras se encuentran en la tabla 2.2. En ellos, se vuelve a apreciar que el método de adición electroless es muy eficiente, especialmente al usar mayores concentraciones de reductor ya que, en este caso, se ha llegado a obtener casi el 90% del Pt nominal. De nuevo, se observa la pérdida de rendimiento al aplicar un tratamiento térmico y la conversión de las especies de reductor a SnO₂ pero, en el caso del Pt, la cantidad de metal disuelta en el tercer paso químico es mucho menor que en el caso del Pd y, en el caso del Pt, los datos obtenidos no permiten saber si el Pt detectado en el tercer paso químico de disolución corresponde a Pt insertado en el SnO₂, como pasa en el caso del Pd, o si este platino pudiera provenir de otros compuestos presentes en pequeñas cantidades, como podría ser el caso de aleaciones Pt-Sn [200,201].

Tabla 2.2. Resultados ICP de las muestras con mayor porcentaje de catalítico. La última columna corresponde al porcentaje de Pt disuelto en el tercer paso químico del proceso.

Pt/Sn nominal (% atómico)	SnSO ₄ /(NH ₄) ₂ PtCl ₄ nominal	T recocido (°C)	Pt real/ Pt nominal (%)	SnSO ₄ (% atómico)	Pt insertado/ Pt total (%)
10	1	-	36.6	0.039	0
10	1	800	25.4	4e-4	3.6
10	10	-	90.5	0.139	0
10	10	800	60.7	8e-4	8.5

3. Electroquímica del estaño

Tal como se ha descrito en la introducción, la detección de un gas se hace por transferencia electrónica entre el gas y el material sensor, y es precisamente la electroquímica el medio más adecuado para este tipo de estudios, especialmente cuando, como en el caso de capas de óxido crecidas electroquímicamente, se han estudiado y se han comprendido previamente los mecanismos de oxidación y reducción de los mismos ya que eso permite, en una fase avanzada, un estudio cuantitativo del fenómeno.

Así, en este capítulo del trabajo se explican los resultados del estudio electroquímico de la oxidación del estaño metal. El principal objetivo de este estudio es servir como primer paso para un estudio sistemático de los sensores electroquímicos de gases basados en capas de SnO₂ crecidas electroquímicamente. El capítulo empieza con una breve introducción que explica someramente las diferencias más importantes entre la electroquímica de materiales semiconductores y la de materiales metálicos, para seguir con el estudio electroquímico sistemático de los procesos redox del estaño policristal y acabar con el estudio preliminar del monocristal de Sn (100).

3.1. Introducción

El estudio de electrodos semiconductores empezó con los trabajos de W.H. Brattan y C.G.B. Garrett a mediados de los años 50 y el interés por este tipo de sistemas se sigue manteniendo actualmente debido a las múltiples aplicaciones posibles. La principal diferencia entre la electroquímica de semiconductores y la clásica (o sea, la de electrodos

metálicos) viene dada por el hecho de que en los semiconductores las reacciones electroquímicas no sólo dependen del potencial aplicado sino también de la disponibilidad de cargas eléctricas libres. Así, por ejemplo, a oscuras no se aprecia evolución de hidrógeno en un electrodo semiconductor tipo p mientras que en uno tipo n no hay oxidación por la ausencia de cargas eléctricas libres en ambos casos.

3.1.1. Descripción del comportamiento electrónico en semiconductores

En general, cuando los orbitales electrónicos de varios átomos se solapan para formar un sólido, sus estados de energía discretos forman bandas de energía que, en el caso de metales, forman un continuo de estados pero, en el caso de un semiconductor intrínseco, se forman dos bandas de energía: la de conducción y la de valencia (fig. 3.1.). Ambos grupos de bandas están separados por un intervalo de energías prohibidas llamado ‘band gap’, donde no hay estados electrónicos disponibles.

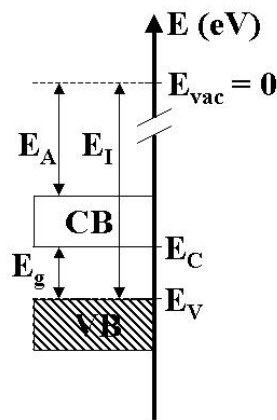


Fig. 3.1. Estados de energía electrónicos en un semiconductor.

Así, a $T = 0$ K, la VB está completamente llena y la CB vacía, por lo que el material es aislante, pero a $T > 0$ K, algunos electrones se excitan térmicamente a la CB, dando al material una cierta conductividad eléctrica.

En general, la probabilidad de que un electrón llene un estado de energía E viene dada por la estadística de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{k_B T}}}$$

donde $k_B = 8.6 \cdot 10^{-5}$ eV/K es la constante de Boltzmann y E_F es la energía de Fermi.

En muchos casos, la concentración de cargas libres es pequeña, por lo que la energía de Fermi está en el ‘gap’ de energías y a una distancia de, por lo menos algunas veces $k_B T$, con lo que:

$$f(E) = e^{-\frac{E-E_F}{k_B T}}$$

(i.e., se puede aproximar a una distribución de Maxwell-Boltzmann). Considerando semiconductores tipo n (como el SnO₂), la concentración de electrones en la CB es entonces:

$$n = N(E_C) \cdot f(E_C) = N_C \cdot e^{-\frac{E_C - E_F}{k_B T}}$$

donde N_C es la densidad de estados efectiva en el fondo de la CB. Como en semiconductores sólidos tipo n la conducción ocurre por movimiento de electrones en la CB, la conductividad eléctrica depende así de la concentración de electrones.

La conductividad puede aumentarse añadiendo impurezas al semiconductor, lo que se llama semiconductor extrínseco o dopado. Por ejemplo, las vacantes de oxígeno del SnO₂ generan estados de energía electrónica adicionales a una energía E_D cercana a la CB. Estos estados están llenos a bajas temperaturas pero, como $E_C - E_D$ es pequeña, se ionizan fácilmente al aumentar la temperatura y “dan” electrones a la CB. En este caso, la concentración de electrones libres es aproximadamente igual a la de impurezas N_D ($n \approx N_D$) y la energía de Fermi es:

$$E_F = E_C - k_B T \cdot \ln \frac{N_C}{N_D}$$

y está cerca de la CB. La diferencia de energía entre el nivel de Fermi y la CB es:

$$\mu_C \equiv E_C - E_F^n = k_B T \cdot \ln \frac{N_C}{N_D}$$

3.1.2. Comportamiento del semiconductor en presencia de un electrolito

Cuando el semiconductor se sumerge en un electrolito, las energías de Fermi de ambos se igualan debido al flujo de electrones desde la fase de mayor E_F a la de menor. Este proceso produce la separación de cargas de signo opuesto, dando lugar a capas cargadas en ambos lados de la interfase.

Centrándonos en el semiconductor, si su energía de Fermi está en el ‘gap’, el proceso anterior produce la transferencia de portadores mayoritarios de carga hacia el electrolito por lo que, en equilibrio, la superficie del semiconductor está falta de éstos (lo que se llama ‘depleted’) y la capa de carga que en él se forma (llamada región de carga espacial, SCR) es debida a dopantes ionizados fijos en la red cristalina. Esta ‘capa de depleción’ se puede observar en la figura 3.2.b para un semiconductor tipo n. En este caso, los electrones perdidos en el proceso hacen decrecer el nivel de Fermi (el potencial del electrodo se desplaza a valores más positivos), lo que curva hacia arriba las bandas en la región contigua a la interfase. Este curvamiento de bandas resulta del campo eléctrico interno en la SCR: cuando el semiconductor n se vacía de electrones, éstos se extraen primero de la superficie, lo que rompe la neutralidad en esta región y da lugar a una carga neta positiva debida a los dadores ionizados. La carga fija da lugar a un campo eléctrico local en la región contigua a la superficie que atrae electrones hacia la superficie. El trabajo eléctrico realizado resulta en un aumento de la energía electrónica cerca de la superficie en relación con el ‘bulk’ del semiconductor. Así, la curvatura de bandas hacia arriba da lugar a una barrera energética para los electrones. Hay que notar que, durante la formación de la

capa de depleción, toda la estructura de bandas del ‘bulk’ del semiconductor se ‘desplaza’ hacia abajo, y las bandas se curvan de manera que la energía del borde de la banda se mantiene constante.

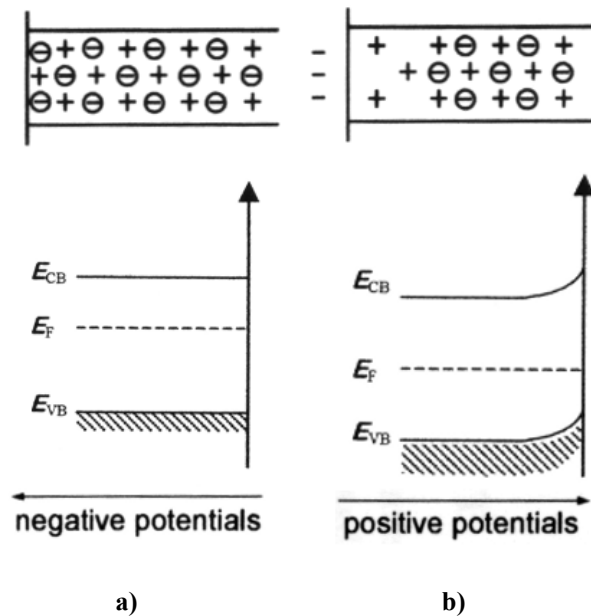


Fig. 3.2. *Perfiles de las bandas de energía y distribución de carga cerca de la superficie de semiconductores tipo n: a) Bandas planas y b) Depleción.*

El potencial de bandas planas, U_{FB} , corresponde a la situación en la que las bandas son planas (fig. 3.2. a), o sea, que no hay ninguna barrera superficial y la carga debida a iones fijos está equilibrada por la carga libre de la superficie. Si la carga almacenada en estados superficiales y la debida a adsorción iónica puede despreciarse, en el potencial de bandas planas la carga total de la interfase es cero: $Q_{SC} = Q_{el} = 0$ en $U = U_{FB}$.

En condiciones de depleción, se puede extraer la llamada relación de Mott-Schottky:

$$C_{SC} = \sqrt{\frac{\epsilon\epsilon_0 e N_{SC}}{2}} \cdot \frac{1}{\sqrt{|U_s| - \frac{k_B T}{e}}}$$

De esta relación puede deducirse que la capacidad de almacenaje de carga en el semiconductor depende del material (ϵ) y de la densidad de dopaje (N_{SC}), así como de la curvatura de bandas U_s . La capacitancia decrece al aumentar la curvatura de bandas debido a la densidad limitada de iones dopantes que suministran carga al semiconductor en condiciones de depleción.

Así, en general, en el equilibrio, la carga total dentro del semiconductor y en el electrolito son iguales y de signo opuesto y la caída de potencial presente en la interfase está dividida entre ambos según sus respectivas capacitancias. Cuando el semiconductor está en depleción, $C_{el} \gg C_{SC}$ y $C_{total} \approx C_{SC}$, lo que significa que la doble capa del electrolito es mucho más delgada que la SCR porque su densidad de carga es mayor que en el semiconductor. En este caso, la mayor parte del potencial aplicado a la interfase se gasta en el curvamiento de las bandas del semiconductor.

Cabe reseñar que la descripción del semiconductor en términos de bandas de energía es estrictamente válida en el ‘bulk’, ya que la aparición de una superficie conlleva generalmente la aparición de nuevos estados electrónicos, llamados estados superficiales. Estos estados pueden almacenar una carga igual e incluso mayor que la del SCR. Aun así, en contacto con un electrolito la interacción con él y las especies químicas en disolución suele prevalecer, conllevando la variación de la carga de los estados superficiales. En depleción y en ausencia de carga atrapada en la superficie ($\Delta\phi_{el} = 0$), la relación de MS puede escribirse como:

$$\frac{1}{C_{SC}^2} = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_{SC}} \cdot \left(\Delta\phi_{SC} - \frac{k_B T}{e} \right) = \frac{2}{\epsilon\epsilon_0 e N_{SC}} \cdot \left(U - U_{FB} - \frac{k_B T}{e} \right)$$

La capacitancia C_{SC} puede medirse experimentalmente a diferentes potenciales y el gráfico de $1/C^2$ vs U que se obtiene es lineal y se conoce como ‘gráfico de Mott-Schottky’. De su pendiente se obtiene la concentración de dopante en el semiconductor N_{SC} y la intersección con $1/C^2 = 0$ permite determinar U_{FB} . Como la capacitancia medida experimentalmente es la total, las medidas deben hacerse en condiciones tales que la única contribución a la capacitancia total sea la debida a SCR, o sea: la capacitancia del electrolito debe ser alta, la frecuencia suficientemente alta de manera que los estados superficiales estén ‘congelados’ y con circuitos que tengan contactos de baja impedancia.

3.2. Experimental

3.2.1. Preparación del estaño policristalino

Las muestras de estaño policristalino compradas a Goodfellow tenían una pureza del 99.999% y estaban cortadas en círculos de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor. Antes de las medidas electroquímicas, las muestras fueron pulidas mecánicamente con un papel de pulido de alúmina con un tamaño de grano de $3 \mu\text{m}$ para obtener una superficie de rugosidad adecuada. La fig.3.3. muestra una superficie típica después del proceso de pulido mecánico.

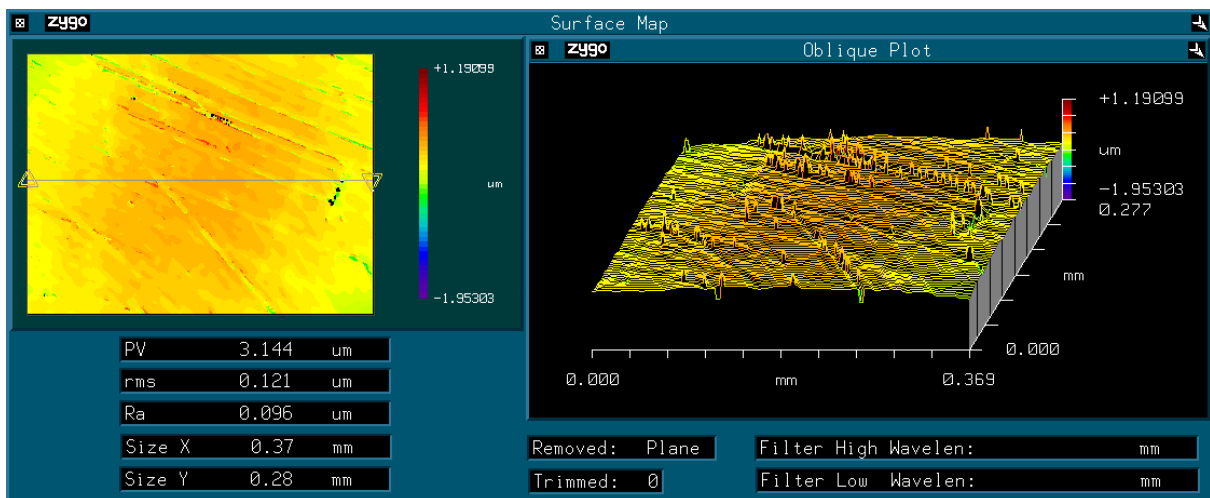


Fig. 3.3. Superficie de estaño policristalino después del pulido mecánico.

3.2.2. Disolución buffer de borato

Todos los experimentos electroquímicos presentados en este trabajo se hicieron, excepto cuando explícitamente se diga otra cosa, en una disolución buffer bórico/borato a pH=7.5. Esta disolución se preparaba mezclando H_3BO_3 0.35 M y $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 0.0375 M. Antes de los experimentos electroquímicos, se pasó un flujo de gas Argón por la disolución para eliminar el oxígeno presente.

3.2.3. Reactivos químicos

Todas las disoluciones se prepararon con reactivos con un grado de pureza clasificado, por lo menos, como ‘para análisis’, juntamente con agua Milli-Q triplemente destilada. Los reactivos usados han sido: $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$ y H_3BO_3 de Merck.

3.3. Resultados

3.3.1. Procesos redox del estaño policristal

Cuando el policristal de estaño se introduce en la disolución buffer de borato a pH=7.5 que se ha usado en este trabajo para los experimentos electroquímicos, el voltamograma típico obtenido es el que se puede observar en la figura 3.4.

El voltamograma de la fig.3.4. empieza a -1.6 V (todos los potenciales están medidos respecto a un electrodo de referencia tipo Ag/AgCl), potencial en el que es claramente visible la evolución de hidrógeno. El potencial anódico aplicado más alto es de $+2.1 \text{ V}$, al cual la evolución de oxígeno puede observarse. En este voltamograma, se ven cinco picos de oxidación y tres de reducción, numerados del I al VIII.

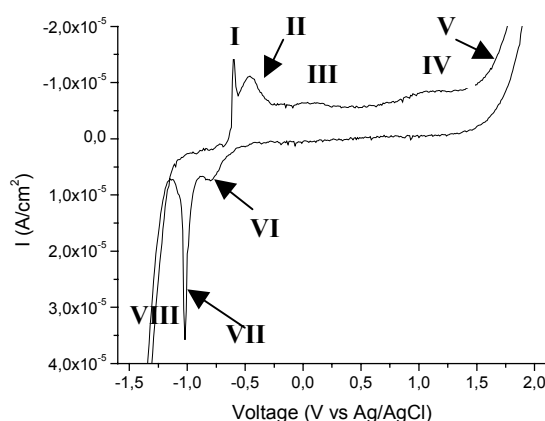


Fig. 3.4. Segundo ciclo de una voltametría cíclica del estaño policristal en disolución buffer de borato a pH=7.5. Velocidad de scan: 5mV/s.

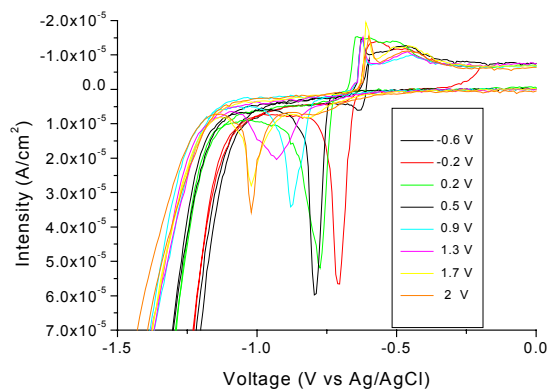


Fig. 3.5. Segundo ciclo de distintos voltamogramas cíclicos, cambiando el potencial anódico máximo. Velocidad de scan = 5mV/s.

Cuando se hace un estudio sistemático del sistema, puede verse (fig.3.5.) que, cuando se cambia el potencial del vértice anódico del voltamograma, no hay un cambio significativo de los picos de oxidación pero sí que hay un cambio apreciable tanto de la corriente de evolución de hidrógeno como de la posición del pico VII. Así, al escanear hasta potenciales anódicos mayores, la corriente de evolución de hidrógeno disminuye y la posición del pico VII se desplaza a potenciales más negativos. Además, el pico VI sólo se observa cuando el potencial del vértice anódico es suficientemente alto (de, por lo menos, 1.3 V).

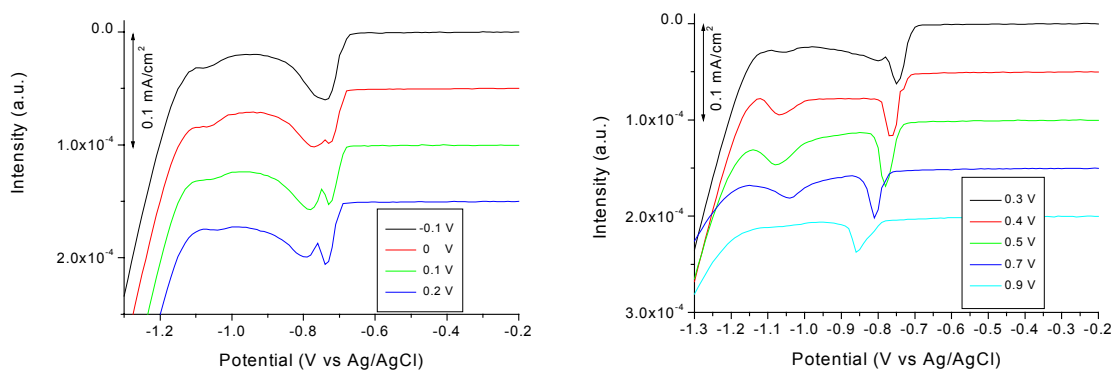


Fig.3.6. Voltametrías lineales a 5mV/s de Sn oxidado durante 10 min a diferentes potenciales.

Teniendo en cuenta lo observado en la fig.3.5., se realizó un estudio sistemático de los picos de reducción para intentar discernir las causas que provocan los cambios observados. Así, se estableció el siguiente procedimiento experimental: se empieza reduciendo las muestras durante 15 min a -1.6 V, aplicando a continuación el potencial anódico deseado durante 10 min (tiempo establecido previamente como suficiente como para evitar cambios debidos a una oxidación incompleta). Después se efectuaba la voltametría lineal a 5 mV/s, empezando al potencial anódico aplicado y acabando a -1.6 V.

Este estudio se llevó a cabo para todos los potenciales anódicos comprendidos entre -0.7 y 2.1 V, con intervalos de 0.1 V, y el comportamiento general observado es el mismo que en las voltametrías cíclicas. De todas maneras, se observa una región de potenciales (entre 0 y 0.7 V, fig. 3.6.) donde aparece un pico que no está presente en la voltametría cíclica. En principio, se pensó que este pico podía ser debido a procesos de difusión y, como el objetivo de este trabajo no era estudiar este tipo de procesos, se decidió investigar velocidades de scan más rápidas y tiempos de oxidación más cortos.

Puede observarse que, a velocidades de scan hasta 15 mV/s, el voltamograma es similar al mostrado a 5 mV/s, pero a 20 mV/s aparece un pico adicional de reducción (pico IX) en el voltamograma (fig. 3.7.) cuya área decrece al ir escaneando sucesivamente. Es interesante hacer notar que este pico adicional sólo se observa al trabajar con muestras de estaño frescas ya que, cuando este pico desaparece, no vuelve a ser observado ni aun después de 15 min de reducción a -1.6 V

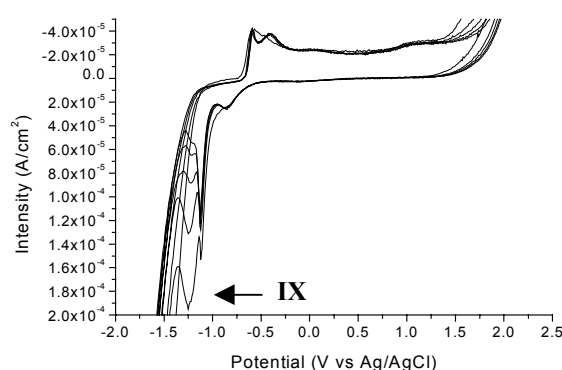


Fig. 3.7. Voltametría cíclica a 20 mV/s.

Por lo tanto, se hizo una serie sistemática de voltametrías a 15 mV/s y el comportamiento fue similar al observado a 5 mV/s, por lo que se volvió a hacer un procedimiento experimental de voltametrías lineales igual que el hecho a 5 mV/s, pero estudiando dos tiempos de oxidación más cortos (1 min y 10 s) para minimizar procesos de difusión. Aun así, continúa apareciendo un pico adicional similar al observado a 5 mV/s, por lo que se decidió hacer un ajuste Gaussiano del pico VII y la medida de la corriente de evolución de hidrógeno a -1.59 V en todos los experimentos efectuados. Los resultados obtenidos se representan en la figura 3.8.

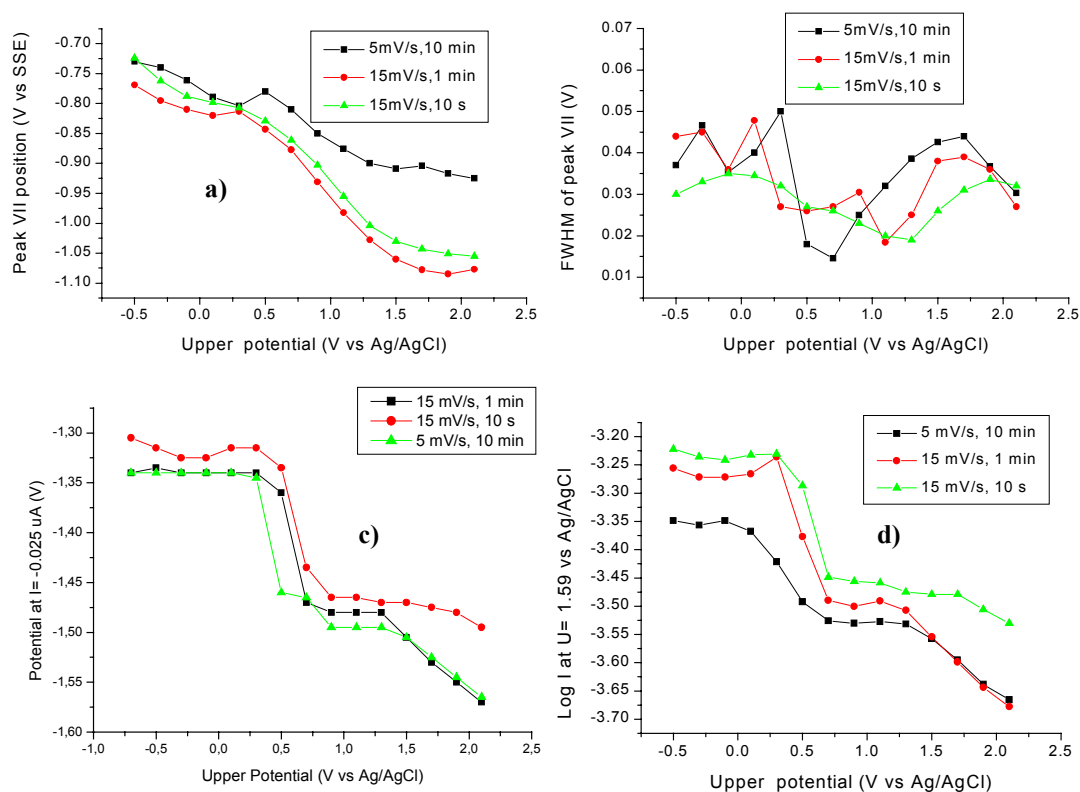


Fig. 3.8. Análisis de los resultados de las voltametrías lineares hechas a distintos tiempos de oxidación y velocidades de barrido: a) Potencial al que aparece el pico VII; b) Anchura a media altura (FWHM) del pico VII; c) Valores de potencial tomados a $I = -0.025 \mu\text{A}$; d) Logaritmo de la intensidad de reducción medido a -1.59 V . Todos los datos están representados en función del potencial máximo de oxidación aplicado.

3.3.2. Estudio preliminar del monocristal de Sn (100)

Como se ha dicho, el estudio hecho con el policristal de estaño tenía como objetivo el establecer el comportamiento redox del estaño y sus óxidos, lo que es básico de cara a la comprensión de los mecanismos que permiten a estos materiales actuar como sensores de gases.

De todas maneras, para estudios mecanísticos cuantitativos, que sería el objetivo final del trabajo aquí empezado, es muy importante disponer de monocristales. Por lo que se refiere a monocristales de estaño, no se encontró bibliografía referente a estudios electroquímicos, por lo que el primer objetivo era la preparación de la superficie. Este proceso es extremadamente importante, ya que para estudios electroquímicos se necesita tener una superficie inicial reproducible con una baja rugosidad y, en el caso de monocristales, manteniendo una orientación cristalina preferente.

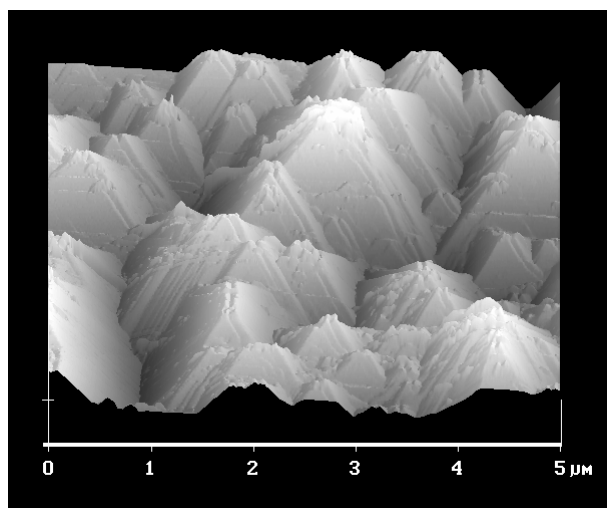


Figura 3.9. Imagen AFM de las facetas atómicas que muestra la superficie del Sn(100) después del tratamiento químico.

Durante este trabajo, se ha desarrollado un método químico de preparación de esta superficie que da superficies como la que se puede observar en la figura 3.9. habiéndose llegado a controlar la respuesta electroquímica, incluso a nivel atómico, del sistema, como se muestra en el voltamograma de la fig. 3.10, donde se han insertado imágenes de EC-STM in-situ que muestran que el proceso de oxidación-reducción de los picos I, II y VII forma óxidos amorfos, probablemente hidróxidos de Sn(II), cuya reducción es atómicamente reversible por lo menos llegando hasta un potencial anódico de $-0.2V$ vs Ag/AgCl.

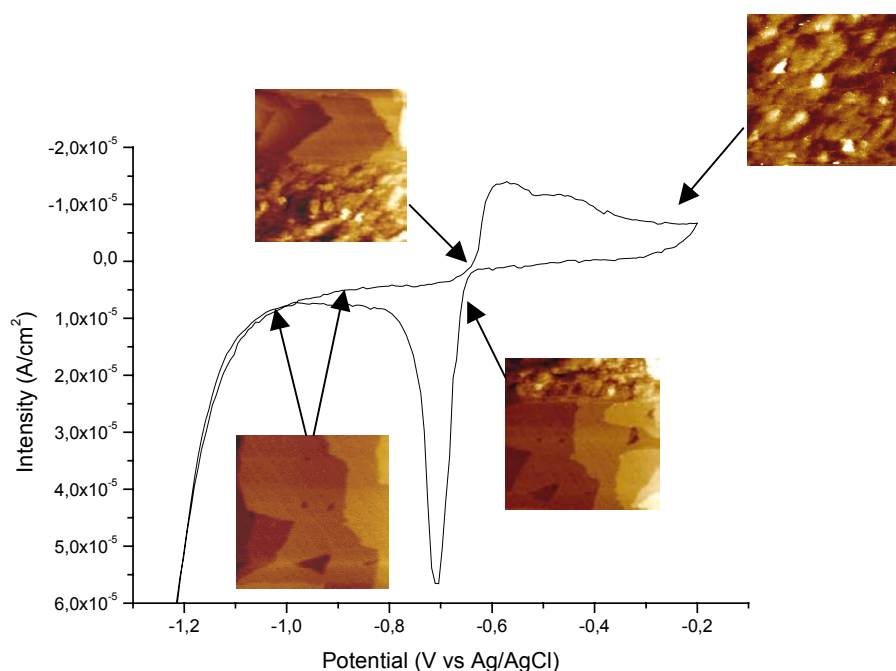


Fig. 3.10 Voltamograma cíclico completo a 5 mV/s de Sn(100) en disolución de tampón borato a $\text{pH}=7.5$ junto con las imágenes in-situ EC-STM observadas hasta $-0.2V$.

4. Conclusiones

Las principales conclusiones que pueden extraerse del trabajo realizado son:

- Se ha desarrollado un nuevo método de adición de metales sobre SnO₂. El método se basa en una reacción electroquímica y con él se obtiene una dispersión fina y homogénea del metal sin contaminación del sustrato. El método se ha probado con Pd y Pt, que son los aditivos más usados para sensores de gases, demostrando así su aplicabilidad como un método general de adición para obtención de materiales sensores de gases.
- La caracterización de los diferentes metales usados junto con el estudio de otros métodos de adición y de distintos tratamientos térmicos ha permitido profundizar en la comprensión de los diferentes factores que afectan la dispersión, comportamiento y estado químico de los aditivos presentes en el SnO₂.
- El estudio sistemático de la electroquímica del policristal de Sn en disoluciones tampón de borato que se ha desarrollado como primer paso hacia el estudio de sensores de gas electroquímicos basados en SnO₂ ha permitido profundizar en el conocimiento del comportamiento redox de dicho sistema.
- Se ha desarrollado un procedimiento de ‘etching’ químico para la preparación de superficies tanto de policristal de Sn como del monocristal de Sn (100) que consiste simplemente en la inmersión del metal en una disolución en condiciones ambientales. El procedimiento permite obtener superficies no contaminadas y viables para el estudio de la electroquímica o de SPM del sistema.