



# **Noves estructures LTCC i HTCC per a sensors de pressió capacitius i per a sensors lambda de tipus resistiu**

Josep Maria Fernández Sanjuán

**ADVERTIMENT.** La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del servei TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) i a través del Dipòsit Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual únicament per a usos privats emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei TDX ni al Dipòsit Digital de la UB. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a TDX o al Dipòsit Digital de la UB (framing). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

**ADVERTENCIA.** La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del servicio TDR ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) y a través del Repositorio Digital de la UB ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual únicamente para usos privados enmarcados en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio TDR o al Repositorio Digital de la UB. No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a TDR o al Repositorio Digital de la UB (framing). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

**WARNING.** On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the TDX ([www.tdx.cat](http://www.tdx.cat)) service and by the UB Digital Repository ([diposit.ub.edu](http://diposit.ub.edu)) has been authorized by the titular of the intellectual property rights only for private uses placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized nor its spreading and availability from a site foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository. Introducing its content in a window or frame foreign to the TDX service or to the UB Digital Repository is not authorized (framing). Those rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



FACULTAT DE FÍSICA  
DEPARTAMENT D'ELECTRÒNICA  
PROGRAMA DE NANOCIÈNCIES

# **NOVES ESTRUCTURES LTCC I HTCC PER A SENSORS DE PRESSIÓ CAPACITIUS I PER A SENSORS LAMBDA DE TIPUS RESISTIU**

Josep Maria Fernández Sanjuán

**Director i Tutor:**

Dr. Albert Cirera Hernández



Barcelona, setembre de 2013





FACULTAT DE FÍSICA  
DEPARTAMENT D'ELECTRÒNICA  
PROGRAMA DE NANOCIÈNCIES

# **NOVES ESTRUCTURES LTCC I HTCC PER A SENSORS DE PRESSIÓ CAPACITIUS I PER A SENSORS LAMBDA DE TIPUS RESISTIU**

Memòria de Tesi doctoral presentada per Josep Maria Fernández Sanjuán per  
optar al títol de Doctor per la Universitat de Barcelona.

**Director i Tutor:**

Dr. Albert Cirera Hernández



*Un encontre veritable amb un àngel,  
en cap cas és comparable al fet de veure'l créixer.*



# Agraïments

Aquest treball, des d'un punt de vista personal, no és només la necessitat d'aprofundir en certs coneixements i la recerca de solucions a certs problemes plantejats; és el resultat d'una transformació personal. És en aquesta transformació en la que vull centrar els meus agraïments. Jo era una persona per la qual la geometria no euclidiana era una disciplina on la única característica que la feia certament especial era l'ordre de magnitud en el qual es trobava el nombre d'exàmens d'anys anteriors que havies de saber resoldre per tal de tenir alguna possibilitat de superar-la acadèmicament. Ara en canvi, admiro a aquells científics que feren possible aquelles magnífiques instantànies en els congressos Solvay i que basaren el seu enteniment de l'univers amb la geometria precisament no euclidiana. Aquesta transformació ha estat en gran part gràcies al Dr. Albert Cirera a qui vull agrair sincerament que m'encoratgés per dur a terme aquest treball i que m'ha animat en tot moment. És ell el que m'ha ensenyat a intentar "fer ciència". No sé si aquest document s'apropa al que hom entén per document científic, però si ho és, de ben segur és gràcies a ell.

Aquesta necessitat de *fer ciència* també l'ha sabut traslladar a la indústria. Aquest treball ha estat majoritàriament realitzat a les instal·lacions de l'empresa Francisco Albero, S.A.U., FAE. Si bé el meu desig és que el benefici d'aquest estudi sigui recíproc, el que està ben clar és que els riscos majoritaris corren de part de l'empresa. Vull agrair especialment a la direcció de l'empresa, que en la persona del Sr. Francisco Marro, ha assumit aquests riscos, el risc de confiar amb mi, el risc de destinar recursos a aquest treball i en definitiva els riscos de *fer ciència*. Vull fer extensiu aquest agraïment a tot l'equip directiu que sempre ha apostat per considerar com estratègica la recerca dins de l'empresa.

Quan vaig començar a treballar a FAE érem tres fent ceràmica multicapa, ara ja som dotze. Vull agrair al director del Departament de Materials Avançats, el Sr. Francisco Ramos per haver-me donat la oportunitat de formar part d'un grup tant excel·lent, on crec que el seu mèrit ha estat entendre la necessitat de promocionar les relacions universitat-empresa i crear un grup interdisciplinari on s'ha aconseguit fondre la interfase existent entre la ciència i la tecnologia. Aquí he pogut viure experiències tals com observar a un químic fent plànols tècnics, un físic aplicant el mètode científic per fer un escandall o jo mateix, un enginyer fascinat per la catàlisi heterogènia.

Vull fer extensiu el meu agraïment a tots els companys del departament, Isabel, Núria, Rado, Tomàs, Pau i Beai aquells amb qui he pogut compartir experiències i ara ja no són al departament, Bea, Anna, Alba, Georgina, Jordi, Alain i Omar. A més vull agrair als integrants d'aquest grup, el nostre, sense l'ajuda directa dels quals no hagués estat possible la realització d'aquest



treball. Gràcies Mireia per les pastes de serigrafia, per les barbotines, pel word i pels cafès. Gràcies Carlos per les matemàtiques, per les interpretacions físiques i per les curiositats empresarials. Gràcies Xavi per la serra i per la polidora, gràcies Yesly pels teus consells de *SolidWorks* i gràcies Josep Guillem pels teus programes en *Labview*.

A més vull agrair a tot l'equip de producció de sondes lambda la seva ajuda en tot el que he necessitat, Paula, Assumpció, Amparo, Anna, José Carlos, Luís.... i també a José Rodríguez del Departament de Qualitat pel seu art en realitzar tomografies i Toni Fernández del Departament d'Enginyeria pel seus consells.

Durant aquests anys de realització de la tesi he tingut la oportunitat de treballar en alguns projectes en col·laboració amb el grup de radiofreqüència del departament d'electrònica. És en aquest àmbit que vull agrair al Prof. Josep Maria López i al Dr. Javier Sieiro, tot el que m'han ensenyat i amb els quals m'agradaria poder continuar compartint experiències professionals.

Finalment vull agrair tot el suport rebut per la meva família i pels meus amics de Flix en la realització d'aquest treball. De ben segur no hagués pogut dedicar tantes tardes al laboratori o tantes nits davant de l'ordinador si els meus pares, Benita i Josep Maria i els pares de Gemma, Àngels i Jordi no haguessin fet *hores extres* en els seu paper d'avis.

...i a tu Gemma, gràcies per la comprensió mostrada i els sacrificis no només del temps que havia de ser per nosaltres sinó per perseguir a un angelet que va muntat en una moto de plàstic pels carrers de Barcelona, amb una panxa de vuit mesos mentre jo escric aquestes línies.

Josep Maria Fernández Sanjuán

Barcelona, setembre de 2013

# Resum

La tecnologia *thick film* pot definir-se com el procés on es du a terme la creació de dipòsits de circuits impresos en un substrat de ceràmica rígida mitjançant la tècnica de la serigrafia. Les pastes que s'utilitzen per aquest propòsit es formulen amb l'addició de vidres i diferents òxids que promouen l'adhesió dels dipòsits generats al substrat a temperatures entre 600 i 950°C.

Per altra banda, la tecnologia ceràmica multicapa, permet una disposició densa de circuits impresos incorporant components interns en un únic dispositiu amb estructura multicapa monolítica. Els substrats ceràmics pels sistemes multicapa presenten una baixa constant dielèctrica similar als substrats tradicionals emprats en la tecnologia *thick film* i les pastes per dur a terme les metal·litzacions s'ha de dissenyar per tal de co-sinteritzar amb el substrat ceràmic. La primera mostra d'aquesta tecnologia la trobem en els sistemes HTCC (*High Temperature Co-fired Ceramics*) que es basen tradicionalment en l'ús de materials basats en alúmina. L'elevada temperatura de cocció que requereixen aquests substrats (~1600°C) limita el nombre de materials conductors amb els quals poden co-sinteritzar. Aquests conductors solen ser tals com el W, Mo, Mn i Pt. L'evolució d'aquesta tecnologia la trobem en l'ús de compostos vitro ceràmics que cristal·litzen i reaccionen total o parcialment amb diferents òxids addicionats a la mescla de vidres. L'ús de vidres de baix punt de fusió que envolten els additius ceràmics és una altra aproximació a aquesta evolució de la tecnologia. Es tracta del que s'ha anomenat LTCC (*Low Temperature Co-fired Ceramics*) i que permet unes temperatures de sinterització per sota dels 950°C fent viable l'ús de materials d'elevada conductivitat (Ag, Au, Cu...) que co-sinteritzen amb el substrat.

Tant la tecnologia *thick film* com la tecnologia ceràmica multicapa són el nexa que uneix tots els estudis que s'han realitzat en aquest treball. Els camps sobre els quals ha girat l'aplicació d'aquesta tecnologia són per una banda, els sensors d'oxigen dels gasos d'escapament del vehicle (*exhaust gas oxygen sensors*), concretament els basats en un òxid semiconductor, el diòxid de titani, per ser usat com a sonda lambda i per altra banda, els sensors ceràmics capacitius i la viabilitat de fabricar-los amb materials LTCC.

La primera part del treball és una introducció a les tecnologies emprades, les característiques de les quals en ajudaran a entendre certs detalls en l'evolució d'aquest estudi que es relacionen íntimament amb el tipus de tecnologia utilitzada.

Pel que fa el sensor lambda basat en diòxid de titani, la primera part de l'estudi ha consistit en la preparació d'un material catalític amb una elevada àrea superficial dispersat en el suport porós de TiO<sub>2</sub>. El procediment ha consistit en realitzar mètodes d'impregnació i l'objectiu ha estat establir els principals

paràmetres que afecten al procés d'addició del catalític i determinar la mínima quantitat de material necessària per tal d'obtenir un dispositiu sensor basat en Pt-TiO<sub>2</sub> adequat per ser usat com sensor lambda. En aquesta primera part, el dipòsit del material sensor es realitzà amb tècniques *thick film* sobre un substrat d'alúmina HTCC ja sinteritzat. El següent pas pel que fa el sensor de TiO<sub>2</sub> va ser l'estudi de la millora en el seu procés de fabricació centrant els esforços en aconseguir una millor adhesió entre el material sensor i el substrat d'alúmina. L'objectiu fou eliminar el major nombre de processos *thick film* després del sinteritzat del substrat (*post-firing*) amb diferents propostes per dipositar el material sensor sobre la ceràmica en verd i co-sinteritzar els dos elements. Els treballs van consistir en el disseny de pastes adequades per poder dipositar el material sensor, l'estudi del paper dels compostos de titanat d'alumini que es formen a la temperatura de sinterització de l'alúmina, la caracterització funcional dels dispositius proposats i finalment, com aquests mètodes proposats afecten a l'addició del material catalític.

Els resultats obtinguts han permès establir una quantitat de platí del 1.8% en pes, respecte la quantitat de TiO<sub>2</sub> en el dispositiu. Amb mètodes d'impregnació s'ha obtingut una pols de partida amb la qual s'ha preparat una pasta que aplicada amb tècniques *thick film* ha permès la obtenció de dispositius aptes per treballar com a sensor lambda.

En quant a la co-sinterització del material sensor els millors resultats s'han obtingut controlant el grau de formació de titanat d'alumini i controlant la seva estabilitat tèrmica amb l'ús de l'MgO com additiu en la formulació de la pasta del material sensor. La porositat del material sensor juga un paper crucial en aquest mètode degut al fet que l'addició del material catalític s'ha dut a terme mitjançant processos *post-firing* per tal d'evitar les elevades temperatures de sinteritzat.

Pel que fa els sensors de pressió ceràmics capacitius, el treball es focalitzà en l'estudi de la viabilitat dels materials LTCC per tal de fabricar aquest tipus de dispositius. Es van dur a terme comparacions entre les característiques funcionals de dispositius fabricats en tecnologia *thick film* sobre alúmina i dispositius amb membranes flectores de diferents materials LTCC i es caracteritzà la seva sensibilitat així com la seva estabilitat en la resposta. Finalment es proposà un dispositiu miniaturitzat plenament integrat en tecnologia LTCC en el qual es caracteritzà la seva resposta. Els resultats obtinguts avalen la possibilitat d'utilitzar els materials LTCC per fabricar sensors de pressió ceràmics capacitius. S'han establert els criteris de planitud i distància entre elèctrodes en funció de la mida de l'elèctrode de mesura del dispositiu. La caracterització funcional ha mostrat la dependència del disseny amb el tipus de fluid de pressió, la sensibilitat requerida i el rang de pressió de treball. La capacitat paràsita generada per la interacció entre el fluid incident i el dispositiu i les condicions de segellat són els aspectes principals que afecten a l'estabilitat de la resposta.

# ***Abstract***

The thick film technology can be defined as the process that involves the deposition of metal circuitry on an already fired ceramic substrate using screen-printing technology. Pastes for this purpose are formulated with glass frit and oxides to promote the adhesion to the substrate firing the parts at low temperatures (600-950°C).

By the other hand, the multilayer technology allows a dense circuitry layout incorporating buried components in a single, monolithic, hermetic package. Ceramic substrates for the multilayer systems use low dielectric constant materials similar to traditional ceramic substrates for thick film technology and pastes for metallization that must be designed in order to co-fire with ceramic substrate. First approach of this technology was the high temperature co-fired ceramics (HTCC) traditionally based on alumina material. The relatively high temperature of alumina-based ceramics (~1600°C) limits the number of conductor materials able to co-fire with ceramic substrate. Such conductor materials are typically based on W, Mo, Mn and Pt. Next approach of this technology, involves the use of glass-ceramic based materials that undergo devitrification to a crystalline phase during firing or containing glass frit with low temperature melting point and different crystalline fillers. Development of Low Temperature Co-fired Ceramics (LTCC) allow to decrease the firing temperature down to 950°C and conductor pastes based on high conductivity materials (Ag, Au, Cu...) can be used to co-fire with these substrates.

Thick film and multilayer ceramic technology are both the link of the work carried out. The fields in which both technologies have been deployed are by one side, the heated exhaust gas oxygen sensor (HEGO), specifically semiconductor gas sensor based on TiO<sub>2</sub> suitable to use as lambda probe and by the other side, the ceramic capacitive pressure sensors and its availability to be manufactured using LTCC materials.

First part of the work is an introduction to the technologies and main features that will help us later to understand details on the work development, that are strongly influenced by the kind of technology we are working with.

Regarding lambda sensor based on TiO<sub>2</sub>, first part of the study have consisted of a process for preparing a catalyst which has a high surface area, finely divided and catalytically active on a porous carrier structure based on titania. Process was based on impregnation methods and the aim of this work was to establish main parameters that affect deposition control and to determine minimum amount of catalyst which is needed in order to get suitable Pt-TiO<sub>2</sub> based sensor to be used as lambda probe. In this approach sensor deposit is generated using thick film technologies over an alumina HTCC substrate. Next step regarding titania sensor was to study the improvement of manufacturing

process in order to improve the adhesion between sensor material and alumina based substrate. This approach was focused in to avoid thick film post-firing processes proposing and single sensor material deposition in green state and co-firing both substrate and sensor material. The aim of this work was to design sensor pastes in order to get suitable sensor deposit, to study the role of aluminum titanate compounds generated at firing temperatures, to study the functional features of proposed devices and finally how this method affects the catalytic material addition.

Results lead us to establish a minimum amount of 1.8wt% of Pt/TiO<sub>2</sub>-nominally using impregnation methods to obtain impregnated titania powder which can be applied to the substrate using thick film technology (prior paste preparation). Response of the devices is suitable to be used as lambda sensors.

The sensor material co-firing approach gave us better results by controlling the amount of aluminum titanate formation and controlling its thermal stability by using MgO as additive in sensor material paste formulation. Porosity of the sensor material plays a key role in this approach due to the fact that catalyst addition must be done in post-firing process in order to avoid high sintering temperatures.

Regarding ceramic capacitive pressure sensors, the work was focused in the study of suitability of LTCC as materials for manufacturing such devices. Comparison between functional features of thick film over alumina devices and LTCC membrane devices were carried out and sensibility and response stability was characterized as well. Finally, a miniaturized, fully integrated LTCC device was proposed and the sensor response was characterized. Results showed us the feasibility of LTCC materials to be used in capacitive pressure sensors. Flatness criteria was established regarding measuring electrode size and the functional characterization gave us as result the sensor design dependence on the kind of working fluid, accuracy and pressure range. Parasitic capacitance generated by device interaction with working fluid and sealing conditions was established as main features that can affect the stability in the response.

# Taula de Continguts

AGRAÏMENTS .....	VII
RESUM.....	IX
ABSTRACT.....	XI
TAULA DE CONTINGUTS .....	XIII
<b>CAPÍTOL 1 .....</b>	<b>17</b>
<b>1 OBJECTIUS I ESTRUCTURA DE LA MEMÒRIA.....</b>	<b>17</b>
1.1 INTRODUCCIÓ .....	18
1.2 OBJECTIUS .....	20
1.3 ESTRUCTURA DE LA MEMÒRIA .....	21
REFERÈNCIES.....	23
<b>CAPÍTOL 2 .....</b>	<b>25</b>
<b>2 INTRODUCCIÓ A LA TECNOLOGIA CERÀMICA.....</b>	<b>25</b>
2.1 TECNOLOGIA THICK FILM.....	26
2.1.1 La serigrafia (screen-printing) .....	27
2.1.2 Les pastes per aplicacions thick film .....	28
2.1.2.1 Fonaments de la reologia .....	28
2.1.2.2 Components d'una pasta thick film .....	33
2.1.2.3 Fabricació de les pastes thick film .....	35
2.1.2.4 Relació entre les característiques de la pasta i el procés de serigrafia .....	36
2.2 TECNOLOGIA CERÀMICA MULTICAPA .....	39
2.2.1 Tecnologia HTCC (High Temperature Co-fired Ceramics) .....	39
2.2.1.1 El tape casting.....	40
2.2.1.2 Processat de la ceràmica en verd (green tape) .....	42
2.2.2 Tecnologia LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics) .....	45
REFERÈNCIES.....	49
<b>CAPÍTOL 3 .....</b>	<b>53</b>
<b>3 SENSOR LAMBDA RESISTIU BASAT EN TiO<sub>2</sub>.....</b>	<b>53</b>
3.1 INTRODUCCIÓ .....	55
3.1.1 El catalitzador de tres vies (TWC) i el paràmetre $\lambda$ .....	55
3.1.2 Principis de funcionament.....	56
3.1.3 Catalitzadors metàl·lics suportats.....	57
3.1.4 La fase Titanat d'Alumini (Al <sub>2</sub> TiO <sub>5</sub> ) .....	60
3.2 MOTIVACIÓ I PROPOSTA .....	61
3.3 ESTAT DE L'ART .....	62
3.4 EXPERIMENTAL .....	64
3.4.1 Fabricació d'un sensor d'oxigen basat en diòxid de titani.....	64
3.4.2 Addició del catalític. Procés d'impregnació.....	68

3.4.3	<i>Preparació de les pastes de serigrafia</i>	70
3.4.4	<i>Preparació de substrats ceràmics de titanat d'alumini</i>	70
3.4.5	<i>Fabricació del material sensor</i>	70
3.4.5.1	PROPOSTA 1: Material sensor amb porositat 1:1 sense addició de catalític	71
3.4.5.2	PROPOSTA 2: Material sensor amb porositat 1:2 amb addició de catalític negre de platí	73
3.4.5.3	PROPOSTA 3: Material sensor amb porositat 1:2 amb addició de catalític a partir de precursor clorometàl·lic	73
3.4.5.4	Capa protectora d'alúmina porosa	74
3.5	CARACTERITZACIÓ	75
3.6	RESULTATS I DISCUSSIÓ	76
3.6.1	<i>Processos d'impregnació</i>	76
3.6.2	<i>Substrats ceràmics de titanat d'alumini</i>	85
3.6.3	<i>Microestructura i resposta dels dispositius resultants</i>	90
3.6.3.1	Addició del material catalític en processos <i>post-firing</i>	93
3.6.3.2	Contaminació d'origen extern. PROPOSTA 4	106
3.6.3.3	Degradació del material sensor. PROPOSTA 5	109
3.7	CONCLUSIONS DEL CAPÍTOL I TREBALLS FUTURS	117
	REFERÈNCIES	121

## **CAPÍTOL 4..... 125**

### **4 SENSOR DE PRESSIÓ CERÀMIC CAPACITIU BASAT EN TECNOLOGIA LTCC... 125**

4.1	MOTIVACIÓ I PROPOSTA	127
4.2	ESTAT DE L'ART	129
4.3	PRINCIPIS DE FUNCIONAMENT	132
4.4	EXPERIMENTAL	136
4.4.1	<i>Fabricació de dispositius amb tecnologia thick film</i>	136
4.4.1.1	Selecció de materials	136
4.4.1.2	Membranes flectores LTCC	139
4.4.1.3	Processos de fabricació amb tecnologia <i>thick film</i>	140
4.4.2	<i>Fabricació de dispositius miniaturitzats amb tecnologia LTCC</i>	144
4.4.2.1	Estructura del dispositiu	144
4.4.2.2	Tecnologia <i>zero-shrinkage</i>	146
4.4.2.3	Processos de fabricació amb tecnologia LTCC	148
4.5	CARACTERITZACIÓ	150
4.5.1	<i>Caracterització del processos de fabricació</i>	151
4.5.1.1	Caracterització amb perfilòmetre làser sense contacte	151
4.5.1.2	Caracterització amb microscopi d'escalfament	151
4.5.1.3	Caracterització amb SEM	152
4.5.1.4	Caracterització amb tomografia computada de raigs X	152
4.5.2	<i>Caracterització funcional</i>	152
4.6	RESULTATS I DISCUSSIÓ	154
4.6.1	<i>Aspectes sobre la fabricació</i>	154
4.6.2	<i>Corbes de Capacitat vers Pressió</i>	162

4.6.3 Assajos de repetibilitat.....	167
4.7 CONCLUSIONS DEL CAPÍTOL I TREBALLS FUTURS .....	185
REFERÈNCIES.....	187
<b>CAPÍTOL 5 .....</b>	<b>191</b>
<b>5 CONCLUSIONS, PRINCIPALS TROBALLES I REVISIÓ CRÍTICA.....</b>	<b>191</b>
LLISTA DE FIGURES .....	195
LLISTA DE TAULES .....	203
VITAE .....	205
ARTICLES EN PUBLICACIONS CIENTÍFIQUES.....	209





# Capítol 1

---

## *1 Objectius i estructura de la memòria*

<b>1</b>	<b>OBJECTIUS I ESTRUCTURA DE LA MEMÒRIA.....</b>	<b>17</b>
1.1	INTRODUCCIÓ .....	18
1.2	OBJECTIUS .....	20
1.3	ESTRUCTURA DE LA MEMÒRIA .....	21
	REFERÈNCIES.....	23

## 1.1 Introducció

La història de la tecnologia *thick film* es remunta als anys 50 quan la generació de dipòsits de pastes funcionals sobre un substrat aïllant rígid es difongué com un bon precursor del que s'acabaria anomenant tecnologia de circuits híbrids on es combina la tecnologia *thick film* amb els circuits integrats [Pru 1994]. Ja a finals dels anys 60, amb aquesta tecnologia es podien fabricar geometries amb línies fines de conductors que permetien una elevada densitat de components en un únic substrat. Avui en dia l'essència dels processos *thick film* continua sent la mateixa que fa 40 anys, no obstant l'evolució en les composicions de les diferents pastes han obert nous camps d'aplicació d'aquesta tecnologia que ja gaudeix de certa maduresa.

És durant la mateixa època, a finals de la Segona Guerra Mundial quan es produeixen notables avenços en la tecnologia del processat dels materials ceràmics. Un d'aquest avenços és el desenvolupament i la implementació del procés de *tape casting* com a procés de fabricació de fulles fines de materials ceràmics. Glenn Howatt és universalment reconegut com el pare del *tape casting*, posseïdor de les primeres publicacions i patent descrivint el procés [How 1947, How 1952]. Aquesta patent feia referència a la formació de làmines de material ceràmic d'utilitats en aplicacions elèctriques i de radio on encara és avui en dia el camp on té un major nombre d'aplicacions. El principal avantatge d'aquest procés és que és la millor forma d'aconseguir grans superfícies de ceràmica plana i fina [Mis 2000].

És important remarcar les evolucions que ha tingut aquesta tecnologia que l'han transformada fins el procés que avui en dia resta ben establert i és una de les bases de la tecnologia multicapa. És interessant tenir en compte que els primers processos descrits per Howatt és realitzaven sobre una superfície de colada porosa on el procés d'assecat és realitzava per absorció del dissolvent, on aquest podia ser l'aigua. Els processos més moderns han substituït aquesta superfície porosa per una bobina de polímer que suporta el material dipositat i que avança mentre es diposita la barbotina [Ree 1988]. *American Lava Corporation* patentà aquest avenç en la tecnologia [Par 1961]. Això representà un punt d'inflexió en aquesta tecnologia, ja que es convertí en un procés continu on es pot generar una bobina de ceràmica en verd suportada en el film polimèric [Mis 1978]. S'han anat succeint les millores en els equipaments i en els additius per formular les barbotines però l'essència del procés original s'ha conservat pràcticament intacta.

És al respecte d'aquestes dues tecnologies de les que gira tot l'estudi que aquí es presenta. La major part del treball s'ha dut a terme en un entorn industrial d'automoció, en el qual s'ha establert el que més tard definirem com a tecnologia ceràmica multicapa i que té en la tecnologia *thick film* i el

processat dels substrats ceràmics mitjançant la tècnica del *tape casting*, els seus pilars fonamentals.

El camp dels sensors de gasos s'ha valgut d'aquestes tecnologies per avançar en el disseny de dispositius robustos, sensibles i reproduïbles a costos raonables [Mar 1995, Gui 2002]. També els sensors de pressió tant en els que tenen un principi capacitiu com els piezoresistius s'han valgut de la tecnologia *thick film* híbrida per tal de fabricar sensors robustos per ambients severos i que s'han obert pas principalment en el món de l'automoció [Fle 2001]. En tots els processos industrials i productes de manufactura és constant l'augment del nombre de sensors per tal de millorar la seva eficiència i comportament. És també aquest el cas del món de l'automoció [Mül 2001, Fle 2001], on són els sensors químics els encarregats de millorar l'eficiència i reduir les emissions en els motors de combustió interna [Rie 2002, Zos 2001]. Els dispositius que predominen en aquest tipus de mesures són els sensors d'oxigen per gasos d'escapament, *exhaust gas oxygen sensor (EGO)*, el senyal que s'obté del qual s'utilitza per controlar el rati aire-combustible (*air-to-fuel ratio*) per tal de millorar l'eficiència en els vehicles [Tak 1988, Bra 1997, Fer 2003].

Els sensors basats en òxids semiconductors aprofiten els canvis que en les seves propietats elèctriques mostren aquests materials quan s'exposen a diferents atmosferes gasoses. Alguns dels seus mecanismes de detecció tenen l'origen en reaccions a nivell superficials [Xu 2000], mentre que d'altres es basen en els defectes existents en la seva estructura cristal·lina (*bulk defect phenomena*) [Ram 2003].

El diòxid de titani és un dels òxids més utilitzats per aplicacions on es requereix una resposta a un determinat gas. Per tal de millorar el comportament dels dispositius basats en aquest òxid, la seva superfície es decora amb diferents additius que ajuden a millorar la sensibilitat i la selectivitat, així com els seu temps de resposta. El platí seria un dels additius que complirien aquestes funcions [Wu 1993, Kir 1990, Zak 1997, Ata 1998]. El control del mètode d'addició així com de la morfologia i distribució d'aquest additiu esdevé clau alhora, no solament de conèixer la seva acció sinó també alhora d'ajustar la resposta del dispositiu sensor de gas [Rui 2002].

La tecnologia ceràmica multicapa ha jugat un paper molt important en les aplicacions electròniques que requereixen altes prestacions en quan al comportament dielèctric [Wan 1994] i les que requereixen estabilitat en ambients severos. La culminació d'aquesta tecnologia la trobem en els materials basats en la tecnologia LTCC (*Low Temperature Co-fired Ceramics*) que permet la integració interna de components passius i pistes conductores amb metalls nobles d'elevada conductivitat en dispositius monolítics d'estructura multicapa. L'exploració de l'aplicació d'aquests materials en aplicacions on la solució s'ha buscat sempre tradicionalment en la tecnologia *thick film* amb dispositius híbrids representa un repte i una oportunitat d'obtenir

noves estructures amb comportaments millorats, aprofitant les prestacions que ofereix la tecnologia LTCC.

### 1.2 Objectius

L'àmbit en el qual s'ha realitzat aquest treball juga un paper molt important a l'hora d'establir els objectius de tots els estudis que es presenten. El nexa que uneix les diferents parts d'aquesta memòria és la tecnologia emprada i que donaria nom a un objectiu general que no és més que el d'obtenir noves estructures en dispositius basats en la tecnologia ceràmica multicapa.

El plantejament d'aquest objectiu global sorgeix de la necessitat d'ampliar el coneixement en aquesta tecnologia i que s'ha desplegat en la indústria on s'ha realitzat aquest treball seguint una finalitat molt concreta, que és la fabricació de sondes lambda pel sector de l'automoció. Aquest coneixement ha de permetre incorporar-la en nous productes així com millorar els ja existents. Aquesta seria una forma anàloga de descriure l'objectiu citat anteriorment.

La concreció d'aquest objectiu general és per una banda els estudis realitzats sobre el sensor lambda resistiu basat en  $\text{TiO}_2$  i per l'altra l'estudi de la viabilitat d'utilitzar materials LTCC per tal de fabricar dispositius sensors de pressió capacitius. Pel que fa el sensor de  $\text{TiO}_2$ , el primer objectiu és preparar un material sensor que presenti un component amb acció catalítica, finament dividit i amb una elevada superfície específica sobre una estructura porosa de diòxid de titani. Es persegueix controlar el procés d'addició del catalític i optimitzar la quantitat total de metall preciós que s'usa amb aquest propòsit per tal de minimitzar la quantitat de metall preciós necessari per mantenir les propietats sensores del material. El següent pas serà estudiar les possibilitats d'optimitzar el procés de fabricació per tal d'obtenir un producte robust. La proposta va encaminada a millorar l'adhesió del conjunt del material sensor sobre el substrat. Les condicions de tractament del material sensor i la temperatura de treball del dispositiu impossibilita el fet de plantejar una pasta amb les característiques tradicionals que presenten les pròpies per aplicacions en tecnologia *thick film*. No es poden utilitzar vidres que millorin l'adhesió al substrat, es per això que s'estudiarà la viabilitat de processar tant el substrat del sensor, fabricat amb alumina, com el material sensor ( $\text{TiO}_2$ ) amb tecnologia multicapa HTCC (*High Temperature Co-fired Ceramics*) i centrar tot el procés de fabricació en una sola etapa de ceràmica en verd, minimitzant així, les operacions amb tecnologia *thick film* i que es realitzen després del procés de sinteritzat del substrat (*post-firing*). Serà doncs necessari avaluar quines modificacions procedimentals s'han d'implementar per tal d'unificar els dos processos i això quines conseqüències tindrà en tots els àmbits del dispositiu, tant estructurals i morfològics, com de resposta i estabilitat d'aquesta en el temps.

L'altra vessant d'aquest estudi es centra en explorar noves aplicacions de l'anomenada tecnologia LTCC (*Low Temperature Co-fired Ceramics*) i que representa una nova generació de materials vitro ceràmics que permeten el seu processat mitjançant la tecnologia ceràmica multicapa. S'ha escollit un producte on tradicionalment les solucions adoptades han passat per la utilització de la tecnologia *thick film*. Es tracta dels sensors ceràmics capacitius on existeixen ja en el camp de l'automoció dispositius fabricats en tecnologia *thick film* sobre alúmina. S'estudiarà la viabilitat de fabricar dispositius amb parts fabricades amb LTCC així com dispositius miniaturitzats totalment integrats amb tecnologia també LTCC. Aquest estudi es durà a terme tractant diferents vessants com l'avaluació dels dissenys proposats amb els materials LTCC, caracterització del processat dels materials i la seva viabilitat en aspectes claus com la planitud que s'obté després de la seva cocció o el seu comportament en el camp elàstic. Finalment la caracterització funcional serà una de les vessants on s'estudiarà la sensibilitat i la repetibilitat en la resposta per un rang de pressions proposat.

### **1.3 Estructura de la memòria**

Després de fixar els objectius en el qual es centren els capítols que segueixen, l'estructura escollida ha tingut en compte que el nexa comú en tots els dispositius estudiats és la tecnologia. És per això que el Capítol 2 està dedicat a les tecnologies que apareixen en aquest treball fent una breu descripció de cadascuna. Concretament el capítol descriu la tecnologia *thick film* i la tecnologia ceràmica multicapa dividint-la en processos amb tecnologia HTCC (*High Temperature Co-fired Ceramics*) i processos amb tecnologia LTCC (*Low Temperature Co-fired Ceramics*).

El Capítol 3 i el Capítol 4 representen el gruix del treball. Primer s'exposa l'estudi de tots els aspectes referents al sensor lambda resistiu basat en diòxid de titani (Capítol 3). Mentre que en el Capítol 4 es centra en el sensor ceràmic capacitiu i la tecnologia LTCC com a candidata per la fabricació d'aquest tipus de dispositius. Els resultats més rellevants es presenten en aquests dos capítols juntament amb les conclusions que es poden extreure dels mateixos.

Totes aquestes conclusions s'han recollit en el Capítol 5 i que en certa manera representa les conclusions de l'objectiu global plantejat en l'apartat anterior on es busca aprofundir en la tecnologia ceràmica multicapa buscant noves estructures per nous dispositius i optimitzant els ja existents. Es recull també en aquest capítol les propostes per tal de seguir endavant en els treballs que s'han dut a terme en aquest estudi.



## Referències

- [Ata 1998] M.Z. Atashbar, H.T. Sun, B. Gong, W. Wlodarski, R. Lamb, *Thin Solid Films* 326 (1998) 238.
- [Bra 1997] A. D. Brailsford, M. Yussouf, E. M. Logothetis, T. Wang, R. E. Soltis, *ibid.* B 42 (1997) 15.
- [Doc 2002] N. Docquier, S. Candel, Combustion control and sensors: a review, *Prog. Energ. Comb. Sci.* 28 (2002) 107-150.
- [Fer 2003] J. W. Fergus, Doping and defect association in oxides for use in oxygen sensors, *Jour. of Mat. Sci.*, 38 (2003) 4259-4270.
- [Fle 2001] W.J. Fleming. Overview of Automotive Sensors. *IEEE Sensors Journal*, Vol.1. No.4, December 2001.
- [Gui 2002] V. Guidi, M.A. Butturi, M.C. Carotta, B. Cavicchi, M. Ferroni, C. Malagù, G. Martinelli, D. Vincenzi, M. Sacerdoti, M. Zen, Gas sensing through thick film technology, *Sensors and Actuators B* 84 (2002) 72-77.
- [How 1947] G.N. Howatt, R.G. Breckenridge, and J.M. Brownlow., Fabrication of thin ceramic sheets for capacitors. *J. Am. Ceram. Soc.* 30 [8] 237-242 (1947).
- [How 1952] G. N. Howatt, Method of producing high-dielectric high-insulation ceramic plates. *U.S. Patent 2,582,993*, Jan 22, 1952.
- [Kas 2003] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, Automotive catalytic converters: current status and some perspectives, *Catal. Today* 77 (2003) 419-449.
- [Kir 1990] U. Kirner, K. D. Schierbaum, W. Göpel, B. Leibold, N. Nicoloso, W. Weppner, D. Fischer, W. F. Chu, Low and High Temperature TiO<sub>2</sub> Oxygen Sensors, *Sensors and Actuators, B1* (1990) 103-107.
- [Mar 1995] G. Martinelli, M.C. Carotta, Thick film gas sensors, *Sensors and Actuators B* 23 (1995) 157-161.
- [Mis 1978] R.E. Mistler, D. J. Shanefield, and R. B. Runk, *Ceramic, Tape casting of ceramics in processing before firing*. Editat per G. Y. Onoda, Jr. & L. L. Hench, *John Wiley & Sons*, New York 1978.
- [Mis 2000] R. E. Mistler, E. R. Twiname, *Tape Casting, theory and practice*, *The American Ceramic Society*, 2000.
- [Mül 2001] G. Müller, G. Krötz, J. Schalk, *Phys. Stat. Sol. (a)* 185(1), 2001 1.



## Capítol 1

- [Par 1961] J. L. Park, Jr., Manufacture of ceramics, *U.S. Patent 2,966,719*, Jan. 3, 1961.
- [Pru 1994] M. Prudenziati, *Thick-film Sensors*, Elsevier, 1994, 59-71.
- [Ram 2003] R. Ramamoorthy, P. K. Dutta, S. A. Akbar, Oxygen sensors: Materials, methods, designs and applications. *Jour. of Mat. Sci.*38 (2003) 4271-4282.
- [Ree 1988] J. S. Reed, *Introduction to the principles of ceramic processing*, John Wiley & Sons, New York, 1988.
- [Rie 2002] J. Riegel, H. Neumann, H. M. Wiedenmann, *Sol. St. Ionics* 152-153 (2002) 783.
- [Rui 2002] A. Ruiz, J. Arbiol, A. Cirera, A. Cornet, J.R. Morante, Surface activation by Pt-nanoclusters on Titania for gas sensing applications, *Mat. Sci. And Eng. C* 19 (2002) 105-109.
- [Rui 2005] A. M. Ruiz, A. Cornet, K. Shimano, J. R. Morante, N. Yamazoe, Effects of various metal additives on the gas sensing performances of TiO<sub>2</sub> nanocrystals obtained from hydrothermal treatments, *Sensors and Actuators B* 108 (2005) 34-40.
- [Run 1975] R. B. Runk and M. J. Andrejco, A precision tape casting machine for fabricating thin, organically suspended ceramic tapes, *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 54 [2] 199-200, 1975.
- [Tak 1988] T. Takeuchi, *Sensors and Actuators* 14 (1988) 109.
- [Viss 2001] J.H. Visser, Automotive exhaust gas sensing systems, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* 50 No 6, 2001.
- [Wan 1994] S.F. Wang, J.P. Dougherty, W. Huebner, J.G. Peppin, Silver-palladium thick-film conductors, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77 (12), 3051-3072.
- [Wu 1993] M.T. Wu, X. Yao, Z. H. Yuan, H. T. Sun, W. C. Wu, Q. H. Chen, G. Y. Xu, *Sensors and Actuators B* 13-14 (1993) 491.
- [Xu 2000] Y. Xu, X. Zhou, O.T. Sorensen, *Sensors and Actuators B* 65 (2000) 2.
- [Zak 1997] K. Zakrzewska, M. Radecka, M. Rekas, *Thin Solid Films* 310, (1997) 161.
- [Zos 2001] J. Zosel, F. De Blauwe, U. Guth, *Adv. Eng. Mater.* 3(10) (2001) 797.

# Capítol 2

---

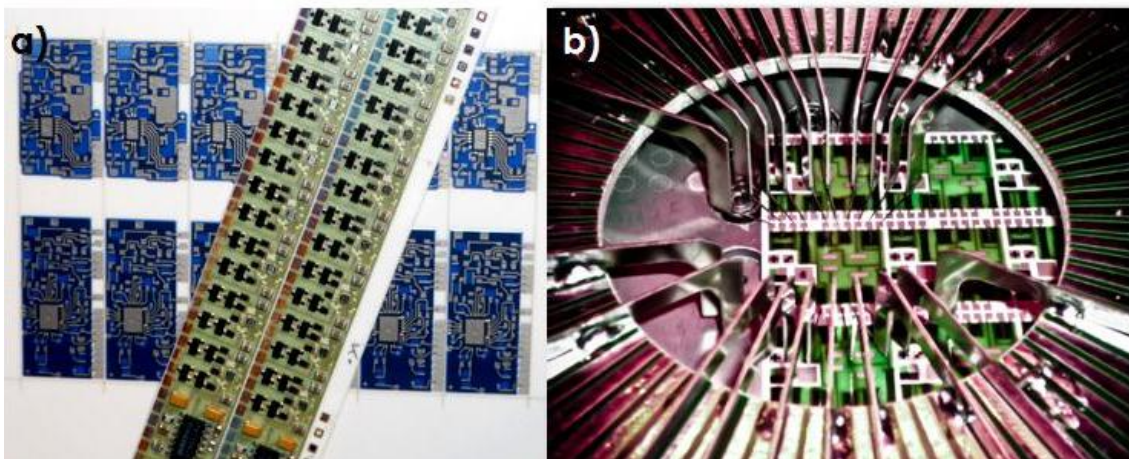
## 2 INTRODUCCIÓ A LA TECNOLOGIA CERÀMICA

<b>CAPÍTOL 2</b> .....	<b>25</b>
INTRODUCCIÓ A LA TECNOLOGIA CERÀMICA .....	25
2.1 TECNOLOGIA THICK FILM .....	26
2.1.1 La serigrafia (screen-printing) .....	27
2.1.2 Les pastes per aplicacions thick film .....	28
2.1.2.1 Fonaments de la reologia .....	28
2.1.2.2 Components d'una pasta thick film .....	33
2.1.2.3 Fabricació de les pastes thick film .....	35
2.1.2.4 Relació entre les característiques de la pasta i el procés de serigrafia .....	36
2.2 TECNOLOGIA CERÀMICA MULTICAPA .....	39
2.2.1 Tecnologia HTCC (High Temperature Co-fired Ceramics) .....	39
2.2.1.1 El tapecasting .....	40
2.2.1.2 Processat de la ceràmica en verd (green tape) .....	42
2.2.2 Tecnologia LTCC (Low Temperature Co-fired Ceramics) .....	45
REFERÈNCIES .....	49

## 2.1 Tecnologia *thick film*

Una forma senzilla de definir la tecnologia *thick film* és definir-la com la tecnologia en la qual es diposita un circuit imprès mitjançant la tècnica de serigrafia (*screen-printing*). Aquestes metal·litzacions estan formulades amb vidres que ajuden a la seva adhesió al substrat a temperatures relativament baixes (600-950°C) [Har 2004].

La possibilitat de construir diferents capes de circuit imprès dipositant capes de material dielèctric aïllant és un dels avantatges que presenta aquesta tecnologia. Les diferents capes s'imprimeixen, després s'assequen i després es tracten a temperatura per tal de construir una estructura multicapa sobre un substrat ceràmic rígid. Els substrats sobre els quals es pot aplicar aquesta tecnologia són molt variats i per aplicacions diverses. Existeixen aplicacions sobre alumina, òxid de beril·li, nitrur d'alumini, carbur de silici... En aquest treball ens centrarem en els dipòsits generats sobre substrats d'alumina. Els circuits impresos amb tecnologia *thick film* són d'àmplia utilització en els encapsulats híbrids (*hybrid packaging*) on es connecten circuits integrats actius amb elements passius tals com resistències, condensadors i inductàncies. Amb aquest objectiu s'han desenvolupat pastes de serigrafia especials per tal d'imprimir aquests elements passius sobre el substrat. La tecnologia *thick film* roman en ús des dels anys 20 i està molt ben establerta en la indústria electrònica.



**Figura 2.1.** a) Exemples de circuits impresos híbrids sobre alumina. b) Circuit híbrid fabricat amb tecnologia *thick film* en una màquina d'ajust de resistències per làser. Font: **LS**, Laser Systems GmbH.

Els materials que s'han d'imprimir es troben en forma de pasta viscosa que es diposita sobre el substrat ceràmic mitjançant la tècnica de la serigrafia.

### 2.1.1 La serigrafia (*screen-printing*)

Aquest procés d'impressió és similar al que s'empra tant en la indústria gràfica com en sectors de la indústria tèxtil. La diferència en les aplicacions electròniques rau en el grau de sofisticació dels equipaments i els materials, tant de les malles com dels marcs de les pantalles de serigrafia [Whi 1996]. Una pantalla de serigrafia consta d'una malla teixida d'acer inoxidable, polièster o niló. Aquesta malla resta muntada en un marc, normalment metàl·lic, amb certa tensió i està recoberta amb una emulsió sensible a la radiació UV que permet la formació del patró que s'ha d'imprimir. Aquest es revela aplicant el positiu del patró, imprès en un plàstic, sobre la emulsió la qual s'exposa als UV. L'emulsió que resta exposada cura, mentre la que queda en la zona del positiu del patró queda oculta als UV i no cura. Aquesta emulsió no curada és soluble a l'aigua i pot ser eliminada fàcilment deixant la malla oberta pel pas de la pasta que adoptarà la forma del patró.

Durant el procés de serigrafia, una escombreta de goma (*squeegee*) exerceix pressió sobre la pasta a mesura que avança la qual es veu forçada a passar per les obertures de la malla de la pantalla i dipositar-se en el substrat. Paràmetres tals com el tipus de teixit de la malla, el gruix de l'emulsió, el diàmetre del fil de la malla, l'angle en el qual s'ha teixit, així com la duresa i la forma de l'escombreta de goma determinen les característiques finals del circuit imprès. Els paràmetres de màquina com poden ser la força que s'exerceix i la velocitat de moviment de l'escombreta també juguen un paper crucial en el resultat final del procés.

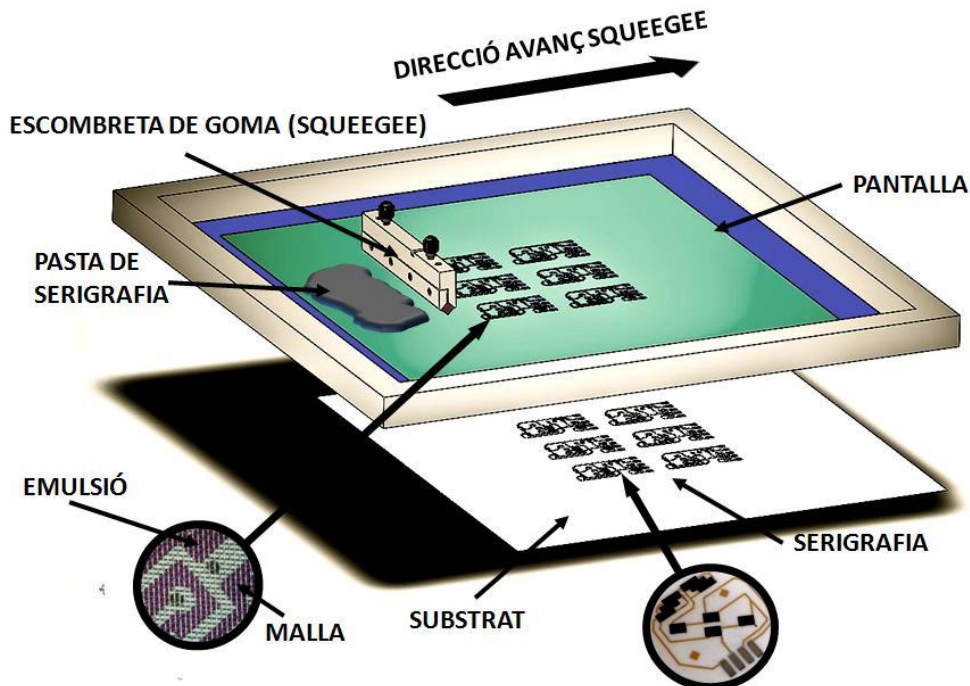


Figura 2.2. Esquema del procés de serigrafia.

## Capítol 2

La figura 2.2 mostra un esquema del procés de serigrafia on s'observa una imatge de l'ampliació de la malla metàl·lica on s'aprecia tant les obertures com l'emulsió que bloqueja el pas de la pasta.

Un dels avantatges de la tecnologia *thick film* és la possibilitat de treballar amb metalls d'elevada conductivitat com són l'or, la plata, el coure i el platí. La tria de cada material depèn principalment dels requeriments de l'aplicació, i del cost assumible. L'or s'empra principalment per les seves propietats de metall noble com són la resistència a l'oxidació, a la migració i a la reactivitat química. A més els circuits fabricats amb or presenten unes excel·lents propietats pels processos de *bonding* i *brazing* habituals en processos d'acoblament en electrònica. El desenvolupament de sistemes basats en plata i coure es fonamenten amb el seu cost més reduït i la seva conductivitat més alta respecte l'or. Entre 1.5 i 3 mΩ/□ i entre 2 i 4 mΩ/□ per la plata i el coure respectivament mentre que l'or presenta una conductivitat entre 3 i 5 mΩ/□ [Har 2004]. No obstant això, la plata presenta problemes d'oxidació durant la cocció i pot sofrir migració en condicions humides. Aliar la plata amb pal·ladi ajuda a reduir la migració. El coure mostra una bona estabilitat i soldabilitat però s'ha de portar a temperatura en atmosfera inert per tal d'evitar la seva oxidació.

### 2.1.2 Les pastes per aplicacions *thick film*

Les pastes per processos *thick film* es caracteritzen per presentar un comportament reològic no-Newtonià adequat per ser aplicades per serigrafia i es componen de dos constituents principals, per una banda la part funcional que proporciona les característiques tant elèctriques com mecàniques al dipòsit generat i per altra banda el vehicle, que proporciona les característiques reològiques a la pasta.

#### 2.1.2.1 Fonaments de la reologia

La reologia enllaça la mecànica de fluids amb l'elasticitat i estableix la correlació entre les variables dinàmiques esforç, deformació i temperatura de la matèria considerada com un medi continu. El comportament reològic dels diferents materials és un indicatiu del nivell de la interacció o d'agregació que existeix entre les partícules i es pot entendre amb equacions que relacionen l'esforç a cisalla, la deformació i el temps [He 2004].

La viscositat és el paràmetre que mesura la resistència que ofereix un fluid al moviment relatiu de les seves partícules. Aquest concepte s'introdueix amb la llei de Newton, que relaciona l'esforç tallant amb la velocitat de deformació (gradient de velocitat).

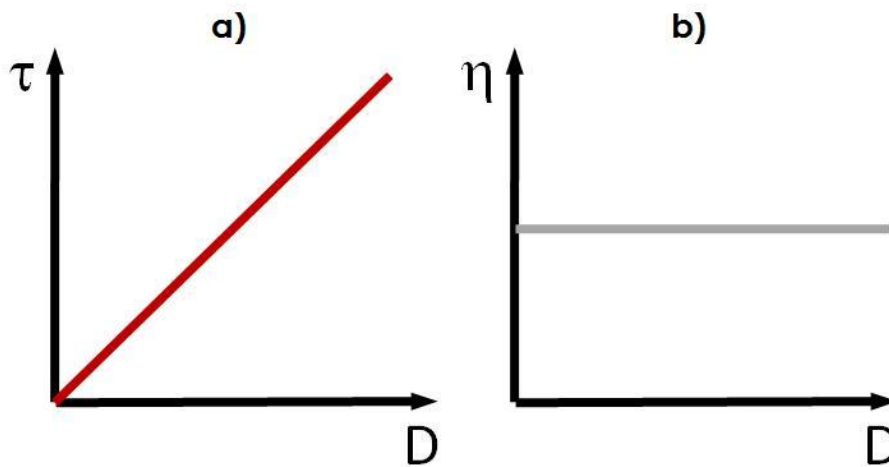
$$\tau = \eta \cdot D$$

(2.1)

On  $\tau$  és l'esforç tallant [mPa],  $\eta$  és la viscositat [Pa·s] i  $D$  és el gradient de velocitat (velocitat de deformació) [s<sup>-1</sup>]. Pel que fa la viscositat, una de les unitats que es segueix utilitzant és el centipoise [cP]. Un mPa·s equival a un cP.

Un fluid el podem definir com una substància que es deforma contínuament sota l'aplicació d'un esforç de cisalla. En funció de la variació de l'esforç i la viscositat amb la velocitat de deformació els fluids es classifiquen en fluids newtonians i fluids no newtonians.

En el cas dels fluids newtonians, la viscositat ( $\eta$ ) és constant i no depèn del gradient de velocitat. La viscositat no depèn del temps d'aplicació de l'esforç però sí pot dependre de la temperatura i de la pressió a la que es trobi sotmès. És pot explicar aquest comportament mitjançant la representació per una banda de l'esforç tallant ( $\tau$ ) vers el gradient de velocitat ( $D$ ), o bé, representant la viscositat ( $\eta$ ) en funció també del gradient de velocitat ( $D$ ). Les corbes que s'obtenen per un fluid newtonià es mostra en la figura 2.3.



**Figura 2.3.** Representació del comportament d'un fluid newtonià. a) Esforç tallant vers el gradient de velocitat. b) Viscositat enfront el gradient de velocitat.

Veiem una relació lineal entre l'esforç i gradient de velocitat que propicia que valor de la viscositat es mantingui constant respecte aquest gradient.

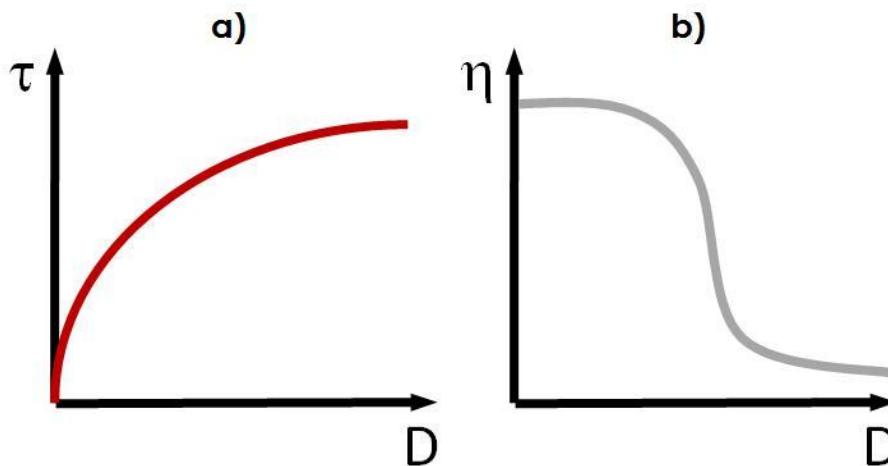
Pel que fa als fluids no newtonians, la relació entre l'esforç tallant i la velocitat de deformació no es manté lineal. La major part dels fluids presenten aquest comportament. Podem distingir entre els fluids on el seu comportament és independent del temps d'aplicació i els que depenen del seu temps d'aplicació.

## Capítol 2

Dins del primer grup, amb independència del temps d'aplicació trobem:

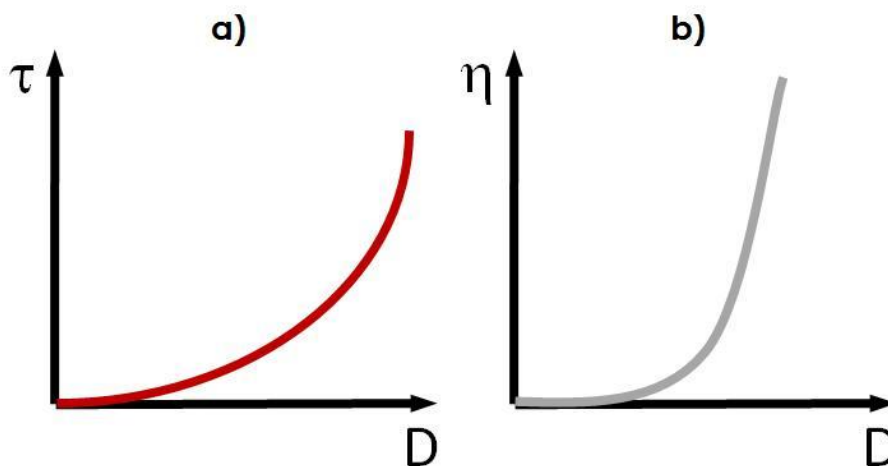
- Els fluids pseudoplàstics (*shear-thinning*)
- Els fluids dilatants (*shear-thickening*)

Els fluids pseudoplàstics es caracteritzen per una disminució de la seva viscositat i del seu esforç tallant amb el gradient de velocitat, tal i com mostra la figura 2.4.



**Figura 2.4.** Representació del comportament d'un fluid pseudoplàstic. a) Esforç tallant vers el gradient de velocitat. b) Viscositat enfront el gradient de velocitat.

Pel que fa als fluids dilatants, la viscositat augmenta amb la velocitat de deformació, és a dir, un augment de l'esforç tallant amb el gradient de velocitat. Aquest comportament es mostra a la figura 2.5.



**Figura 2.5.** Representació del comportament d'un fluid dilatant. a) Esforç tallant vers el gradient de velocitat. b) Viscositat enfront el gradient de velocitat.

En el cas dels fluids dependents del temps d'aplicació els podem classificar en dos tipus: els fluids tixotròpics, on la seva viscositat disminueix en augmentar el temps d'aplicació de l'esforç tallant. Aquests fluids tarden un cert temps en assolir una viscositat d'equilibri i recuperen el seu estat inicial després d'un cert repòs. En canvi en els fluids reopèctics, la seva viscositat augmenta amb el temps d'aplicació de l'esforç.

Pel que fa la serigrafia, és important saber identificar un comportament tixotròpic. En definitiva, aquest comportament es pot sintetitzar dient que la tixotropia és una mesura de la cinètica d'adaptació de l'estructura d'un material als canvis de gradient de velocitat. La seva manifestació més directa es troba en la variació de la viscositat en funció de la història de deformacions prèvies del material. En alguns líquids, aquesta cinètica d'adaptació a les variacions del gradient de velocitat tan ràpida que pràcticament no s'observa i es considera com a fluid no tixotròpic, en d'altres materials la tixotropia es molt evident com en el cas de certs olis, greixos, pintures i de forma general tots els sistemes col·loïdals solen presentar el fenomen de la tixotropia. És aquest el cas de les pastes de serigrafia.

En un fluid tixotròpic, quan s'aplica un gradient de velocitat s'assoleix una viscositat que poc a poc va disminuint, però quan el gradient s'atura, aquest recupera la seva viscositat inicial.

Un fluid tixotròpic presenta les següents característiques:

- L'estructura interna del material s'organitza mentre aquest resta en repòs.
- L'estructura es pot trencar per l'aplicació d'un esforç que genera una deformació o una velocitat de deformació.
- El procés de formació i destrucció de l'estructura és reversible.

Els canvis estructurals del material estan relacionats amb les interaccions entre partícules o molècules col·loïdals que el conformen. Depenent de la intensitat de les forces d'interacció entre les partícules es formen agregats de partícules més o menys estables i amb formes i mides diferents. La velocitat de formació i destrucció dels agregats està governada pel moviment Brownià de les pròpies partícules i pel gradient de velocitat al qual està sotmès el material.

Per tal de quantificar la tixotropia d'un material, s'ha proposat el terme *grau de tixotropia* que respon a un concepte relatiu i que només té sentit quan es comparen mostres diferents.

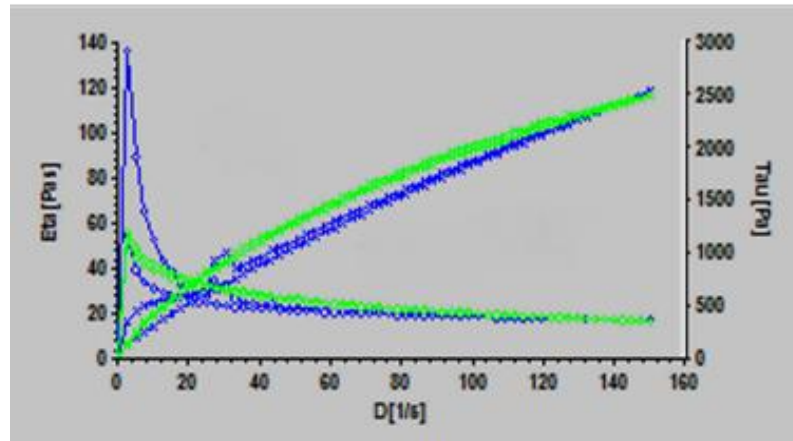
La seva determinació es realitza mitjançant diferents mètodes [Mor 2005]:

- Àrea d'histèresis.

És la compresa entre la corba de pujada i de baixada obtinguda al realitzar un assaig d'increment i descens del gradient de velocitat



linealment amb el temps. Aquesta àrea està relacionada amb l'energia requerida per trencar l'estructura. La figura 2.6 mostra un exemple d'un assaig d'aquest tipus per dos pastes de serigrafia diferents. La gràfica mostra tant l'evolució de l'esforç en funció del gradient de velocitat, com la viscositat.



**Figura 2.6.** Assaig d'increment i descens del gradient de velocitat ( $s^{-1}$ ) per dos pastes de serigrafia diferents. Les gràfiques mostren l'evolució tant de l'esforç, com de la viscositat en funció del gradient de velocitat.

Per poder comparar àrees d'histèresi diferents és necessari que l'assaig sigui el mateix en termes de gradient de velocitat màxim i temps de durada.

- Àrea tixotròpica relativa [Dol 1995].

És pot definir mitjançant la següent expressió:

$$S = \frac{S_T}{S_{m\grave{a}x}} \cdot 100 = \frac{(S_{m\grave{a}x} - S_{ta})}{S_{m\grave{a}x}} \cdot 100 \quad (2.2)$$

On  $S_{m\grave{a}x}$  i  $S_{ta}$  són respectivament l'àrea obtinguda amb la mostra en repòs i l'àrea després de sotmetre la mostra un cert temps a esforços de cisalla  $t_a$ . El valor  $S_T = S_{m\grave{a}x} - S_{ta}$  representa l'àrea tixotròpica corresponent a aquest temps de cisalla.

- Índex de tixotropia ( $\theta$ ).

És defineix com la relació entre l'àrea d'histèresi (H), i l'àrea que engloba la corba de pujada en l'assaig de determinació de l'àrea d'histèresi ( $H_i$ ) [Bla 1993].

$$\theta = \frac{H}{H_i} \quad (2.3)$$

### 2.1.2.2 Components d'una pasta *thick film*

De forma general podem distingir quatre components diferenciats presents en una pasta de serigrafia atenent a la seva funció:

- Element funcional
- Element d'adhesió
- Lligant orgànic
- Dissolvent

L'element funcional és l'element actiu que confereix la propietat elèctrica que desitgem en el dipòsit del nostre circuit. Si es tracta d'un metall obtindrem una pista conductora i amb certs òxids metàl·lics podrem obtenir dipòsits de tipus resistius o aïllants. L'element actiu el trobem habitualment en forma de pols de mida entre 1 i 10  $\mu\text{m}$  i la seva morfologia pot ser variada podent obtenir-los en forma d'esferes, escates o el que s'anomena morfologia amorfa, on es maximitza el factor d'empaquetament de la pols degut a la dispersió de mida i morfologia. En funció de l'aplicació és important escollir un material de partida amb una morfologia adequada per tal que el dipòsit resultant compleixi els requeriments tant elèctrics com mecànics.

Per tal d'adherir el dipòsit al substrat ceràmic utilitzarem un element d'adhesió. Típicament en la preparació de pastes de serigrafia per aplicacions *thick film* s'utilitzen vidres amb un punt de fusió de temperatures relativament baixes (500-600°C) [Car 2004]. Els mecanismes d'adhesió es basen en un principi físic d'adhesió on el vidre a la temperatura de fusió flueix per les irregularitats superficials del substrat formant un ancoratge durant el refredament. Per altra banda, i en certs substrats, es produeixen reaccions químiques entre els vidres de la pasta i els propis pertanyents al substrat. Els vidres presents en la pasta formen una matriu que envolta les partícules de material funcional mantenint-lo en contacte i promocionant la sinterització que afavoreix la presència d'un camí continu al llarg de tota la pista generada. Els principals vidres per aplicacions *thick film* es basen en  $\text{B}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  amb elements com  $\text{PbO}$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Bi}_2\text{O}_3$  i  $\text{CdO}$  per tal de modificar les seves propietats tals com el punt de fusió, viscositat i coeficient d'expansió tèrmica [Car 2004].

En la tecnologia *thick film* per tal d'aconseguir l'adhesió del film al substrat també s'utilitzen metalls com el coure o el cadmi que reaccionen amb l'oxigen present a la superfície del substrat i formen els respectius òxids i que s'adhereixen al material funcional per la pròpia sinterització. Aquest representa un mecanisme d'adhesió millorat respecte els vidres però requereix

## Capítol 2

temperatures de tractament de fins a 1000°C. El terme anglès que identifica aquest sistema d'adhesió és *fritless* o *oxide-bonded materials*. Finalment un tercer sistema d'adhesió intenta incorporar els avantatges dels dos sistemes descrits anteriorment. Es tracta del que en anglès s'anomena *mixed bonded systems* i que incorpora elements com el Zn o el Ca que reaccionen a més baixa temperatura. El seu poder d'adhesió menor es contraresta amb la incorporació de vidres addicionals.

El lligant orgànic té per objectiu mantenir en suspensió els elements funcionals i els vidres, i proporciona les característiques reològiques necessàries per poder aplicar la pasta amb mètodes de serigrafia. El lligant no pot evaporar-se durant la fase d'assecat per poder mantenir l'estructura continua i la plasticitat del dipòsit abans del procés de cocció. Durant la cocció el procés de cremat dels lligants (*binding burn out*) es dona habitualment a les temperatures entre 300 i 450°C. Aquest procés de cremat ha de ser net en el sentit que no poden quedar residus carbonosos que puguin contaminar el dipòsit resultant. Típicament s'utilitza per aquest propòsit la etil cel·lulosa com a lligant per pastes d'aplicació *thick film*.

El dissolvent (*thinner*) s'utilitza per poder dissoldre el lligant i permetre la fluïdesa i les característiques pròpies d'una pasta d'aplicació per la tècnica de serigrafia. Addicionalment la formulació d'una pasta pot incloure diferents components amb funcions variades com per exemple, modificadors de la tixotropia, plastificants i dispersants. Tots aquests elements seran solubles al dissolvent escollit per formular la pasta. El dissolvent evapora ràpidament a temperatures al voltant dels 100°C. Alguns dels dissolvents que s'empren per aquestes aplicacions són el terpineol o el Butil Carbitol (dietilen glicol monobutil èter).

La taula 2.1 mostra les diferents composicions estudiades d'una pasta de serigrafia de zircònia que s'usa per dipositar l'electròlit en un dispositiu SOFC (*Solid Oxide Fuel Cell*).

**Taula 2.1.** Composicions de pastes de serigrafia per electròlits en dispositius SOFC [Pha 2008].

Mostra	ZrO <sub>2</sub> (vol%)	Terpineol (vol%)	Etil Cel·lulosa (vol%)
A	36.57	55.17	-
B	36.57	55.04	0.14
C	36.48	54.94	0.36
D	36.41	54.94	0.5

### **2.1.2.3**      *Fabricació de les pastes thick film*

La fabricació de la pasta comença tal i com s'ha descrit en l'apartat anterior escollint tant el material funcional com el sistema de vidres adequat en quant a morfologia i mida de partícula per tal d'obtenir la funcionalitat i el nivell de processat adequat. Les pols de partida es mesclen amb el vehicle que es compon del lligant i el dissolvent escollits. Addicionalment el vehicle pot estar compost per més elements per tal de fer variar les característiques reològiques de la pasta que restaran dissolts en el dissolvent. Tota la mescla es barreja a l'interior d'un molí de boles per tal de trencar els possibles aglomerats i disminuir la mida de partícula tant dels vidres com dels possibles components ceràmics addicionals. Les boles a l'interior del molí poden tenir forma esfèrica o forma de cilindres i solen ser d'alúmina o zircònia. La rotació del molí propicia que les boles impactin amb la mescla per tal de desfer els aglomerats. El moviment que s'esdevé en el molí proporciona certa homogeneïtzació de la mescla però per tal de millorar-la i maximitzar la dispersió dels constituents de la pasta tot el conjunt es passa per un molí de rodets tricilíndric. L'estreta separació existent entre els rodets, en moviment, afavoreix que només una petita quantitat de la pasta passi a través de la separació, mantenint-se després a la superfície del rodet. La pasta del rodet es recull amb una fulla metàl·lica en contacte amb la superfície, permetent que la resta de material pugui anar dipositant-se a la superfície dels rodets. El paràmetres de molta tant en el molí de boles com en el tricilíndric són de gran importància alhora d'aconseguir una pasta amb les característiques adequades per tal de ser aplicada amb la tècnica de la serigrafia.



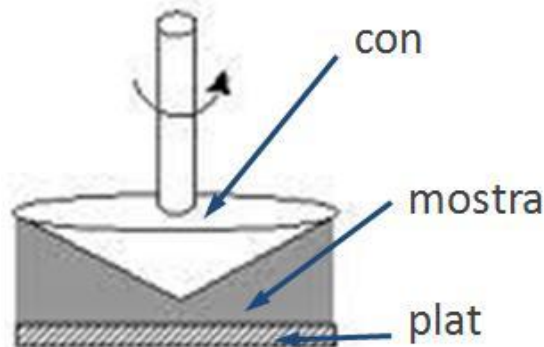
**Figura 2.7.** Molí de rodets tricilíndric.

#### 2.1.2.4 Relació entre les característiques de la pasta i el procés de serigrafia

Una pasta, en quant a les seves característiques reològiques, per tal que sigui adequada per ser emprada en processos de serigrafia ha de presentar principalment les següents característiques:

- Ha de presentar un comportament fixotròpic que permeti fluir la pasta a través de la malla mitjançant l'aplicació de l'esforç a través de l'escombreta i la conseqüent disminució de la seva viscositat, recuperant la viscositat inicial quan es deixa d'aplicar l'esforç i la pasta resta ja al substrat
- Ha de presentar un valor lliardar a partir del qual la pasta comença a fluir. Això permet mantenir la pasta al damunt de la pantalla abans d'aplicar el procés i la pasta no flueix quan s'ha dipositat damunt del substrat.

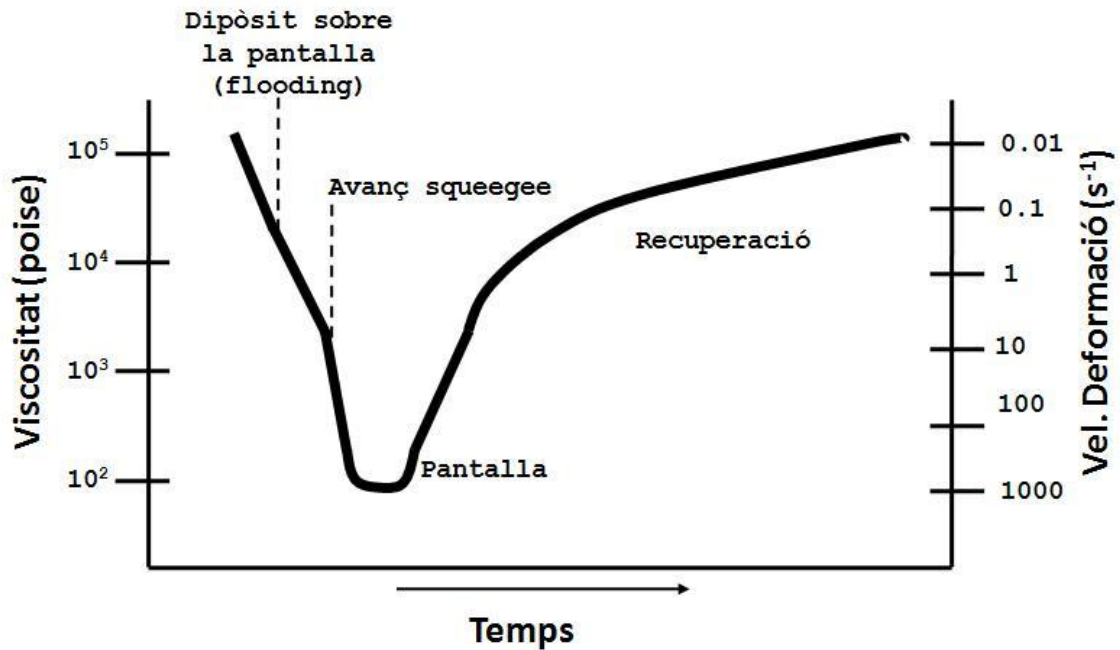
Les característiques reològiques de les pastes de serigrafia es poden analitzar mitjançant un reòmetre amb un dispositiu con-plat (figura 2.8). La mostra es diposita entre una superfície plana (plat) i un cilindre rotatori en forma cònica on la punta acaba a la superfície plana. La mostra resta en contacte amb la superfície del plat i de les parets del con oferint certa resistència al moviment rotatori d'aquest. El parell que es genera és el paràmetre que es converteix en viscositat.



**Figura 2.8.** Sistema con-plat per realitzar mesures reològiques.

A pesar de conèixer les característiques principals que ha de complir una pasta per tal de ser aplicada per serigrafia resulta complicat avaluar el comportament real en màquina amb les anàlisis realitzades únicament al laboratori, requerint un esforç addicional en assajos d'impressió que consumeixen temps i recursos. És en aquesta línia que Neidert *et al.* presenten un estudi per tal de minimitzar el temps destinat a optimitzar els processos de serigrafia en pastes de plata per aplicacions en cel·les solars fotovoltaïques, desenvolupant un sistema de simulació del procés de serigrafia utilitzant un reòmetre [Nei 2008]. Segons aquest estudi les variacions reològiques de la

pasta durant el procés d'impressió són funció tant de la velocitat de deformació com del temps. La figura 2.9 mostra una representació de la viscositat i de la velocitat de deformació d'una pasta d'aplicacions *thick film* abans, durant i després de l'aplicació amb la pantalla. El valor màxim en quant a la velocitat de deformació, entorn els  $1000 \text{ s}^{-1}$  s'esdevé quan la pasta es forçada a passar a través de la pantalla. Aquest valor pot arribar fins a  $6000 \text{ s}^{-1}$  depenent dels paràmetres de procés i la pantalla.



**Figura 2.9.** Representació del comportament reològic de la pasta durant el procés d'impressió amb serigrafia [Nei 2008].

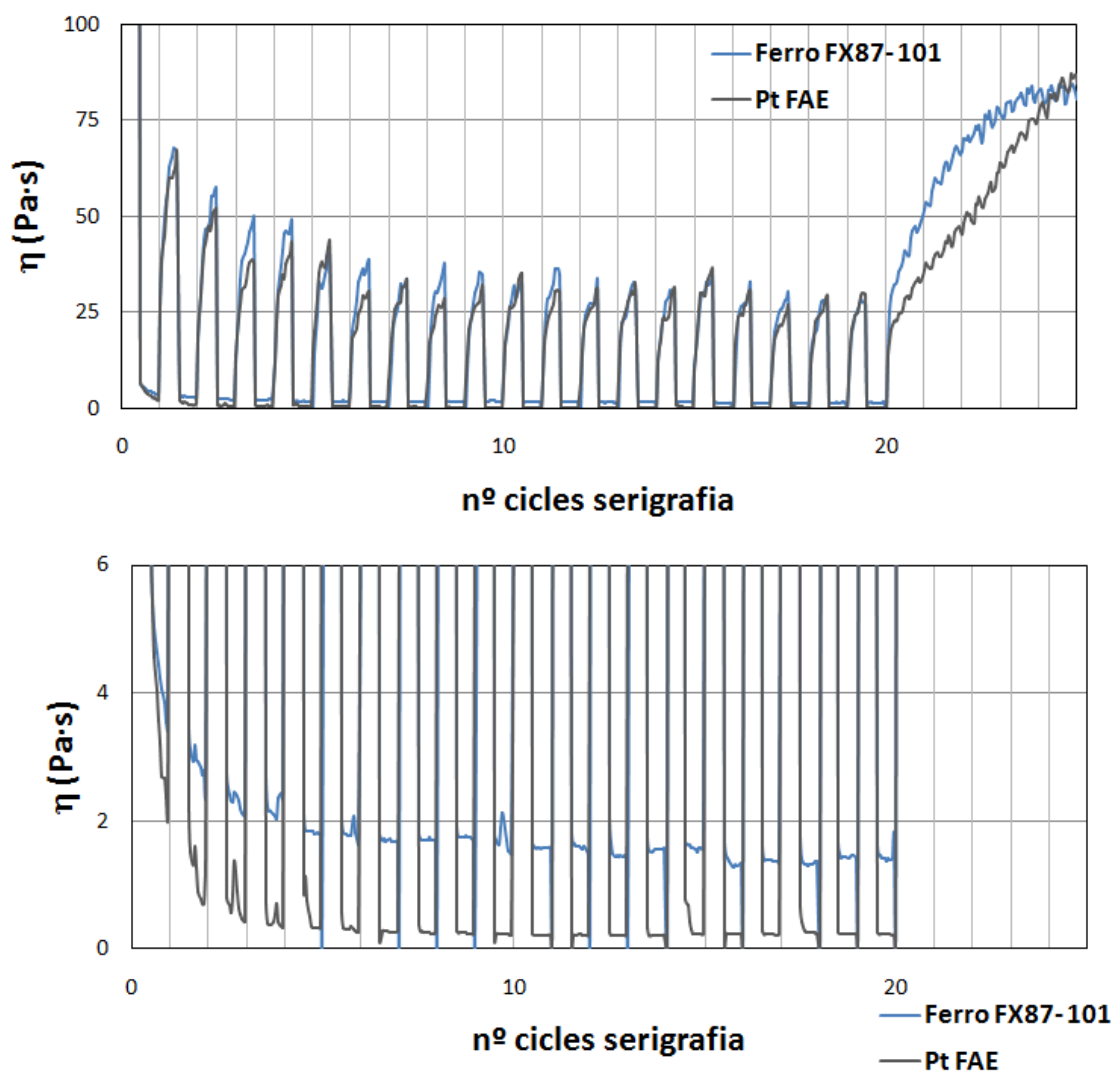
Per tal d'estudiar el temps de recuperació de la pasta, Neidert proposa tres etapes diferenciades per tal de simular el comportament de la pasta durant el procés d'impressió. La primera etapa representa just abans del procés quan la pasta resta ja damunt de la pantalla, s'ha barrejat manualment amb espàtula abans de dipositar-la i el procés de *flooding* (estesa de la pasta per tota la superfície de la pantalla) ja s'ha realitzat amb una espàtula mecànicament. Es proposa per aquesta etapa un valor de velocitat de deformació baix ( $2 \text{ s}^{-1}$ ). La següent etapa és la d'impressió pròpiament, quan la pasta es forçada a través de la pantalla a valors entorn dels  $1000 \text{ s}^{-1}$  on la pasta assoleix el seu mínim valor de viscositat. La tercera etapa és la de recuperació on tornem al valor de  $2 \text{ s}^{-1}$  durant un període de temps més elevat i la pasta recupera la seva estructura inicial.

Aquestes tres etapes es poden simular en un reòmetre amb dispositiu con-plat obtenint valors comparatius entre diferents pastes o pastes optimitzades. El que es pot observar és la recuperació de la viscositat inicial de la pasta després de sotmetre-la a valors elevats de velocitats de deformació que simulen les condicions que s'esdevenen a la pasta en ser forçada a través de la pantalla.

## Capítol 2

Aquest assaig es pot completar simulant un procés productiu de serigrafia complet repetint les tres etapes tants cicles com es requereixi en el reòmetre. Obtindrem així una aproximació de quantes serigrafies s'han de dur a terme abans d'assolir un valor de viscositat estable de la pasta.

Seguint la metodologia plantejada per Neidert, la figura 2.10 mostra una emulació del procés de serigrafia duta a terme amb un reòmetre Brookfield R/S-CPS Plus. Es realitzaren 20 cicles amb períodes tant de *flooding* ( $2s^{-1}$ ) com de serigrafia ( $1000 s^{-1}$ ) de 10 segons cadascun. Les pastes assajades foren una pasta resistiva Ferro i una pasta de platí FAE.



**Figura 2.10.** Mesures d'emulació del procés de serigrafia amb reòmetre. La figura inferior mostra una ampliació de la regió de viscositats més baixes que correspon al moment que emula el procés del pas de la pasta per la malla ( $1000 s^{-1}$ ).

La figura superior mostra com es recupera el valor de la viscositat en cada cicle disminuint la capacitat de recuperació en ambdues pastes al voltant dels 6 primers cicles fins assolir un valor de recuperació constant. La figura inferior mostra una ampliació de la regió de baixa viscositat on es pot apreciar

clarament l'evolució d'aquesta en els períodes on el reòmetre gira a  $1000 \text{ s}^{-1}$ . S'observa com, independentment del valor de la viscositat de cada pasta, no s'assoleix un valor estable fins passats uns 10 cicles, mostrant-se lleugerament més estable la pasta resistiva Ferro.

Això només és un exemple pràctic de com les característiques de la pasta juguen un comportament determinant en els processos de serigrafia per aplicacions *thick film* i el coneixement d'aquests així com un coneixement empíric de la pròpia tècnica són les claus per aconseguir els resultats desitjats.

## **2.2 Tecnologia ceràmica multicapa**

La tecnologia ceràmica multicapa permet allotjar en un mateix dispositiu múltiples capes de circuits impresos que queden continguts en una estructura monolítica hermètica. El fet de permetre la presència de components enterrats augmenta la flexibilitat en el disseny i redueix la presència de components en una mateixa capa que requereixin subseqüents processos de connexió i acoblament. Els sistemes multicapa utilitzen materials de baixa constant dielèctrica i presenten metal·litzacions internes que s'han de dissenyar per tal de co-sinteritzar juntament amb la ceràmica que fa alhora la funció de substrat i de dielèctric. Això requereix ajustar les contraccions tant dels sistemes de pastes per les metal·litzacions com del propi substrat ceràmic. Degut al fet que els coeficients d'expansió tèrmica dels metalls són considerablement més elevats que els dels substrats ceràmics, les pastes per dur a terme les metal·litzacions s'han de modificar amb additius per tal d'apropar el coeficient d'expansió tèrmica al del substrat ceràmic. Aquests additius solen ser en forma de vidres i òxids metàl·lics.

### **2.2.1 Tecnologia HTCC (*High Temperature Co-fired Ceramics*)**

Tradicionalment aquest tipus de tecnologia ceràmica multicapa es basa en l'ús de l'alúmina com a material base on s'hi poden addicionar alguns elements que ajuden a la sinterització com poden ser el  $\text{SiO}_2$ , l' $\text{MgO}$  o el  $\text{CaO}$ . La tecnologia HTCC va ser desenvolupada en primera instància per IBM a principis dels 80 per tal d'incloure dispositius multicapa metal·litzats amb Molibdè com a base per diferents sistemes integrats per aplicacions informàtiques [Car 2004]. L'elevada temperatura de sinterització de l'alúmina ( $\sim 1600^\circ\text{C}$ ) limita el nombre de metalls que es poden emprar en aquest tipus de tecnologia. Les pèrdues elèctriques d'aquests dispositius solen ser superiors que en d'altres tecnologies degut a que els metalls que s'empren (Mo, W, Mn, Pt) presenten una resistivitat més elevada que la de l'or i la plata.



### 2.2.1.1 *El tape casting*

El procés de fabricació d'un substrat HTCC s'inicia amb el conformat dels materials ceràmics mitjançant la tècnica de colat en cinta (*tape casting*) que permet obtenir substrats primers i flexibles (*green tape*) que es poden apilar i laminar amb pressió isostàtica per obtenir estructures multicapa.

El primer pas és la dispersió de la pols ceràmica per obtenir una suspensió a la qual anomenarem barbotina (*slurry*). Aquest procés determinarà de forma molt significativa la homogeneïtat del producte final. La correcta desagregació i dispersió de les partícules dins el medi comportarà una distribució homogènia i una compactació màxima en el posterior procés d'assecat. La dispersió consta de dos etapes diferenciades:

- En una primera etapa, si la dispersió és en medi aquós, tot el material base es dispersa en aquest medi optimitzant la fórmula amb diferents additius orgànics per tal d'aconseguir elevats continguts en sòlids i viscositats òptimes pel posterior processat. El desenvolupament de les formulacions sol estar basat en l'estudi de la interacció entre el material ceràmic i els diferents additius orgànics utilitzats. Es poden realitzar mesures de potencial z i estudis reològics per tal d'escollir els additius més adequats i el percentatge d'aquests en les suspensions.
- En la segona etapa, s'afegeix una emulsió polimèrica amb l'objectiu de recobrir individualment cada partícula dispersa i formar una xarxa flexible en el procés d'assecat. És important en aquesta segona etapa controlar la quantitat d'aire present en la suspensió per assegurar la mínima porositat en el producte resultant i determinar la quantitat mínima de polímer necessària per tenir la mínima pèrdua de pes durant el procés de cremat dels orgànics i així poder obtenir les majors densitats possibles.

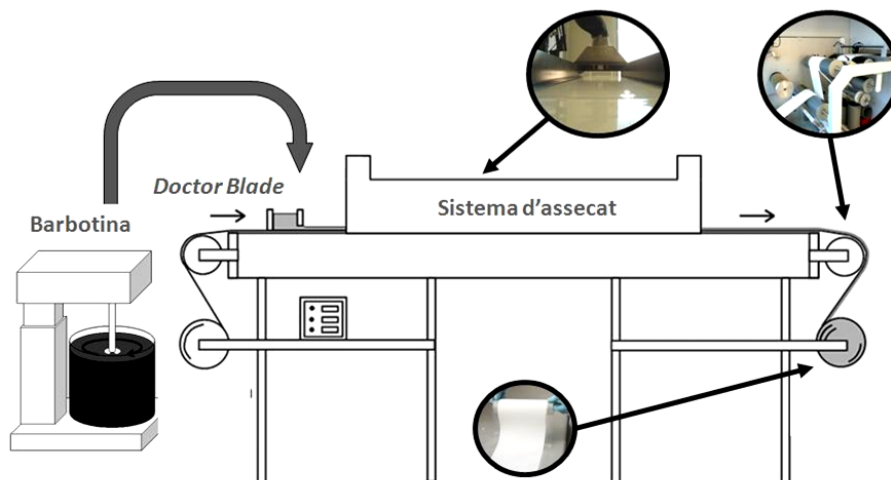
Tot el procés de dispersió es realitza habitualment en un molí de boles giratori, encara que es poden utilitzar sistemes de mòlta addicionals com per exemple els molins vibratoris.

La taula 2.2 mostra un exemple de formulació d'una barbotina d'alúmina on els lligants són solubles en aigua.

**Taula 2.2.** Composició d'una barbotina formulada en medi aquós [Mis 2000].

Component	Composició (wt%)	Funció
<b>Etapa 1</b>		
Òxid d'alumini	41.4	
Propilenglicol grau P-1200	0.45	Plastificant
Glicerina	1.35	Plastificant
Amoni polielectròlit grau C	0.1	Dispersant
Aigua destil·lada	15.75	Dissolvent
<b>Etapa 2</b>		
Metil cel·lulosa grau 20-214	1.8	Lligant
Aigua destil·lada	39.15	Dissolvent

Durant el procés de *tape casting* la suspensió es dosifica de forma controlada a sobre una làmina fina de plàstic que actua com a suport que es desplaça lentament a velocitat constant a través del sistema d'assecat. La dosificació controlada es realitza mitjançant el que anomenem *Doctor Blade* que presenta unes comportes regulables que permeten ajustar finament la quantitat de barbotina que es dosifica sobre el suport de plàstic. Durant el transport s'esdevé el procés d'assecat on s'elimina part del solvent, o de l'aigua si es tracta d'una barbotina processada en medi aquós. El resultat és una bobina d'una banda fina flexible que es podrà processar en fulles individuals posteriorment.



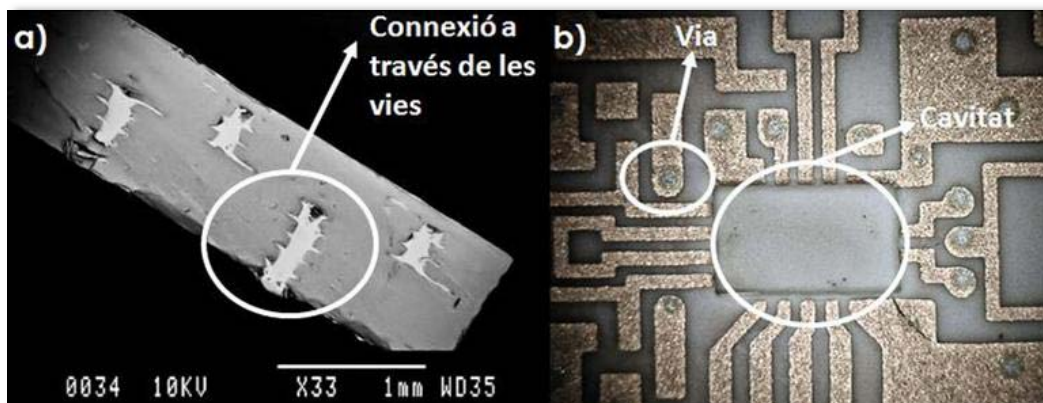
**Figura 2.11.** Esquema d'un sistema de *tape casting*.

La figura 2.11 mostra un esquema del procés de *tape casting* on es pot observar en una de les imatges inserides el producte resultant en forma de bobina suportada en un film de plàstic. Aquest film de suport sol ser del tipus PET amb una de les cares siliconades per poder retirar el producte alhora de processar-lo. Hi ha una àmplia literatura respecte el procés de *tape casting*, com per exemple la referència següent que revisa multitud de treballs [Mis 2000].

### 2.2.1.2 Processat de la ceràmica en verd (*green tape*)

Un cop dut a terme el procés de *tape casting* la bobina de material ceràmic amb característiques flexibles es talla habitualment en fulles individuals per tal d'obtenir les estructures 2D que serviran per conformar l'estructura monolítica 3D resultant del procés que es descriu en aquest apartat. Habitualment les mides per treballar amb aquesta tecnologia solen anar des de les 2 in<sup>2</sup> fins a les 8 in<sup>2</sup>.

El pas següent consisteix en conformar les cavitats necessàries en cada fulla individualment mitjançant un punxonat mecànic amb una màquina de control numèric (el més habitual) o amb l'ajuda d'un làser de tall. L'ajuda del làser és efectiva alhora de realitzar cavitats de geometria complicada per l'elevat cost de les matrius i els punxons que representa. La funció de les cavitats pot ser diversa en funció del dispositiu però el més habitual és la generació de vies circulars que connectaran elèctricament les diferents capes del dispositiu multicapa. Aquestes vies s'han d'omplir de material conductor. Aquest material s'ha de dissenyar per ajustar les contraccions i assegurar el contacte del material conductor amb les parets de les vies. Aquestes vies s'omplen amb la tècnica de serigrafia amb la utilització de clixés metàl·lics (*stencil*) amb obertures per on es força el pas de la pasta amb una escombreta també metàl·lica. El procés es realitza posicionant la fulla punxonada sobre un substrat porós que exerceix certa succió per tal de facilitar el pas de la pasta a través de les vies.



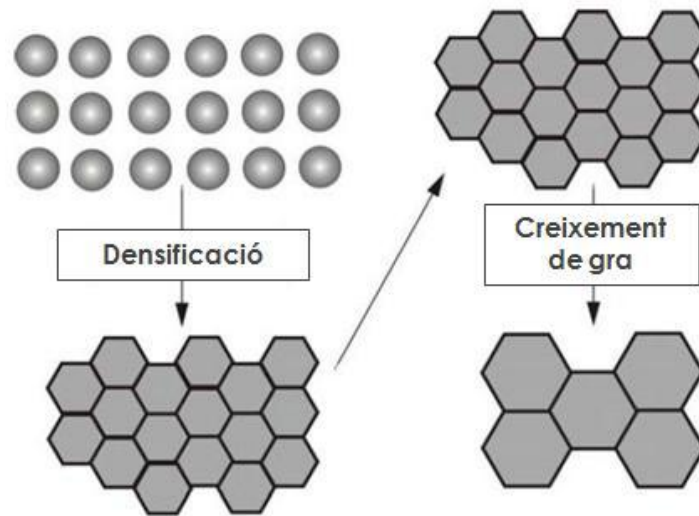
**Figura 2.12.** a) Secció d'un dispositiu multicapa d'alúmina HTCC, sensor d'oxigen basat en TiO<sub>2</sub>. b) Superfície d'un dispositiu ceràmic multicapa LTCC.

Una vegada les fulles de ceràmica en verd (*green tape*) estan punxonades i amb les vies plenes es procedeix a la impressió de totes les metal·litzacions amb la tècnica de serigrafia (detallada en l'apartat 1.1.1). Les diferents fulles que formaran les capes del dispositiu s'apilen seguidament per tal de formar una estructura 3D. La qualitat tant de la serigrafia com de l'apilament va estretament lligada a l'equipament utilitzat ja que per aconseguir un alineament òptim tant de les metal·litzacions respecte les vies punxonades i de les diferents fulles que conformen l'estructura són necessaris sistemes complexos de visió artificial que encareixen els equips.

El substrat ja apilat i amb una estructura tridimensional es lamina habitualment amb pressió isostàtica (~3000-6000 psi) i a temperatura (~70-90°C) on les resines presents en la barbotina s'entrecreuen i formen un continu entre les diferents capes definint ja una única estructura monolítica.

Habitualment un mateix substrat conté més d'un dispositiu; és ara quan es poden pre-tallar per tal de poder procedir al procés de sinterització a alta temperatura. Aquest pre-tall permetrà després de la cocció, quan el material esdevé dur i fràgil, separar-los fàcilment en dispositius individuals.

La sinterització en estat sòlid és la unió i la densificació de les partícules quan s'aplica un tractament tèrmic a una temperatura inferior al seu punt de fusió. En la sinterització es produeix una reducció de l'energia total del sistema, la qual cosa condiona termodinàmicament l'evolució d'aquest [Suá 2009]. En la sinterització les interfases sòlid-vapor es transformen en interfases sòlid-sòlid. La figura 2.13 mostra un dels possibles camins pels quals un conjunt de partícules pot disminuir la seva energia, a través d'una densificació seguida d'un creixement de gra. Quan la densificació s'esdevé, les partícules varien la seva morfologia, els seus centres s'apropen i el volum de la mostra decreix. L'àrea superficial tendeix a convertir-se en àrea del límit de gra. La energia d'un límit de gra és menor que l'energia de les dos superfícies lliures que s'eliminen quan es forma el límit de gra i és per això que l'energia total del sistema disminueix.

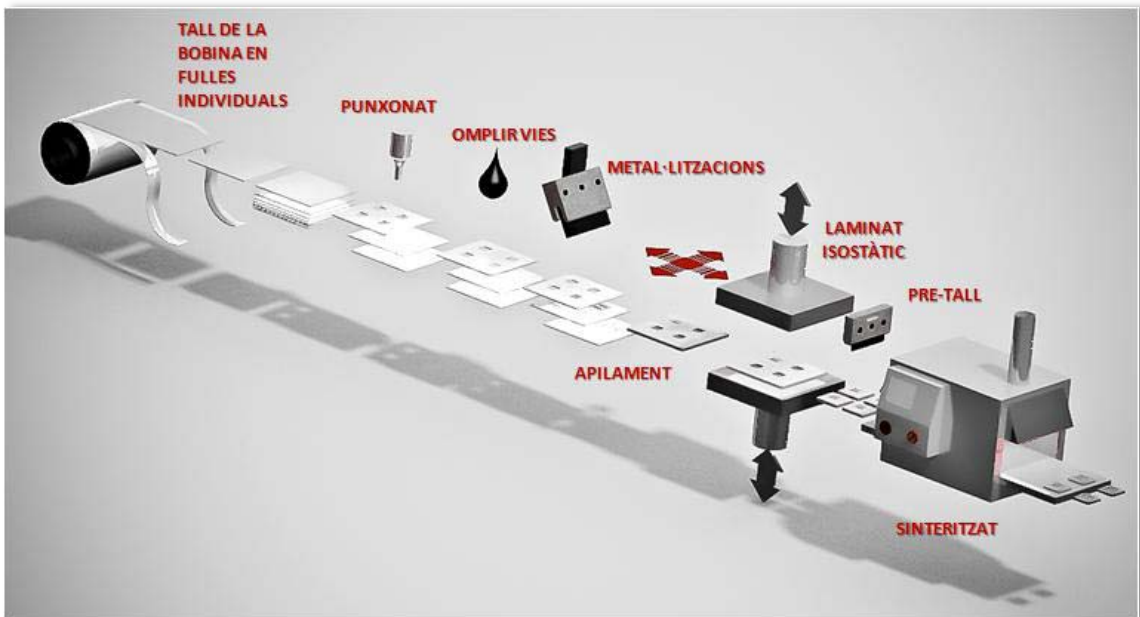


**Figura 2.13.** Esquema de la densificació i el creixement de gra en un procés de sinterització [Suá 2009].

El procés de sinterització requereix d'una etapa de cremat dels orgànics presents a la barbotina (*binding burn out*) que es realitza a velocitats d'escalfament lentes, entre 0.5 i 2°C/min. La temperatura d'aquesta etapa, tal i com s'ha apuntat a l'apartat 1.1.2.2 sol estar entre els 300 i els 450°C on es requereix un cremat net d'aquests orgànics per tal d'evitar la presència de residus carbonosos. La temperatura i el temps de sinterització depèn molt de la ceràmica utilitzada així com de les característiques de la pols de partida (puresa, mida de gra, superfície específica...) així com de la morfologia. En el cas de les alúmines 99% estàndards per aplicacions electròniques amb mida de gra en el rang de les micres, els temps de sinterització no solen ser inferiors a les tres hores i a una temperatura entorn dels 1600°C.

Els metalls que s'empren en la tecnologia HTCC no són adequats per realitzar els processos més habituals de connexió de components en electrònica, soldadura i *wire-bonding*. És per això que es requereixen post-processats per dipositar capes primes de metalls adequats per aquests propòsits. És habitual dur a terme processos de recobriments electrolítics de capes primes de níquel seguides d'una capa prima d'or.

La figura 2.14 mostra un esquema de tot el processat de la ceràmica en verd a partir de que s'obté la bobina de material flexible en verd processada per *tape casting*.



**Figura 2.14.** Esquema dels processos en la tecnologia ceràmica multicapa a partir d'una bobina de ceràmica en verd obtinguda per *tape casting* [LopT 2012].

### 2.2.2 Tecnologia LTCC (*Low Temperature Co-fired Ceramics*)

La segona expressió en quant a la tecnologia ceràmica multicapa la trobem amb la tecnologia LTCC, que representa una evolució respecte la descrita anteriorment. Per tractar-se d'una tecnologia on els processos de fabricació són essencialment els mateixos que els que s'han descrit en l'apartat anterior podem afirmar que un dispositiu fabricat amb LTCC presenta els mateixos avantatges que un HTCC respecte les demés tecnologies existents actualment. Això és, la possibilitat d'allotjar en un mateix dispositiu múltiples capes de circuits impresos que queden continguts en una estructura monolítica hermètica. Tal i com s'ha esmentat ja en el capítol anterior, la possibilitat d'implementar metal·litzacions enterrades augmenta la flexibilitat en el disseny i redueix la presència de components que requereixin subseqüents processos de connexió i acoblament.

Per tal d'identificar els aspectes claus d'aquesta tecnologia en primer lloc ens hem de fixar en la pròpia definició del terme: co-sinterització d'elements ceràmics a baixa temperatura. En aquesta tecnologia la sinterització s'esdevé a temperatures entre els 800 i els 900°C enlloc dels 1600°C que definíem pels substrats HTCC. Per tal d'aconseguir dispositius electrònics d'elevades prestacions, els conductors que hem d'emprar han de complir diverses característiques importants: una elevada conductivitat elèctrica, resistència a la migració i compatibilitat amb la resta de materials del sistema, això implica bona soldabilitat i capacitat per realitzar processos de *wire bonding*. A més, es requereix bona adhesió al substrat [Wan 1994]. Aquestes característiques les trobem en els metalls preciosos. L'or, la plata i també el coure són candidats

## Capítol 2

ideals per dur a terme la funció de conductors en dispositius d'altres prestacions, inclús per aplicacions en el rang dels GHz. També certs aliatges d'aquests metalls són d'interès per aquestes aplicacions, com per exemple l'Ag/Pd. Un dels aspectes que presenten en comú aquests metalls és la seva temperatura de fusió: 961°C per la plata, 1063 per l'or i 1083 pel coure [Wan 1994]. És per això que la temperatura de sinterització dels substrats que han d'allotjar aquests conductors per dispositius d'alt rendiment, ha d'estar per sota del seu punt de fusió. És aquí on entra en joc el terme *low* que es refereix a temperatures, generalitzant, per sota dels 950°C.

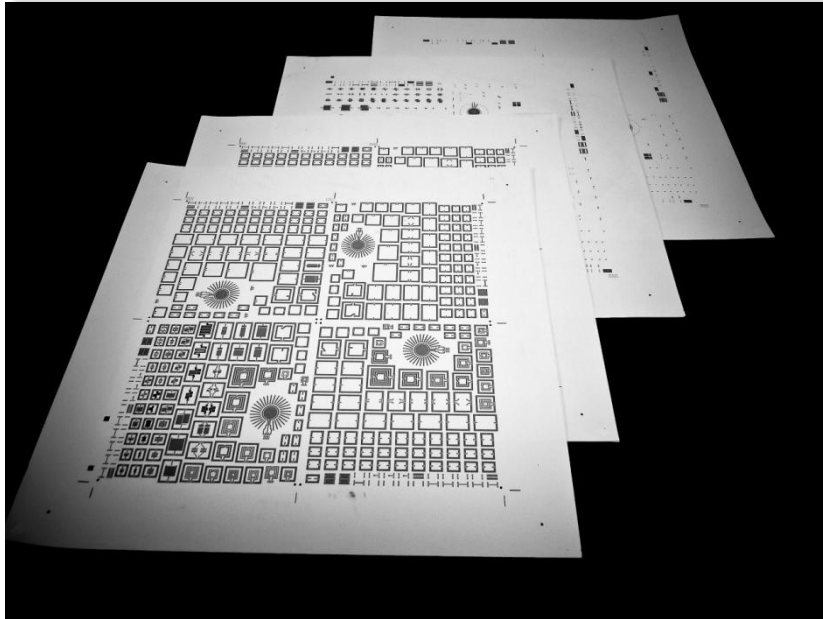
Els esforços per tal de desenvolupar substrats amb temperatures de sinterització per sota dels 950°C portà a la introducció en el món de la tecnologia ceràmica multicapa dels compostos de vidre i ceràmica (*glass-ceramics*). Es tracta de sòlids policristal·lins que contenen una fase vítria residual [Lew 1989, Str 1986]. La clau en la preparació d'aquests materials rau en la distribució homogènia dels punts de cristallització (*crystal nuclei*) en tota la matriu vítria i un adequat tractament tèrmic que aconseguixi entre un 50 i un 100% de fase cristal·lina al final del procés [Str 1986].

Els substrats per aplicacions microelectròniques han de complir diverses característiques: unes excel·lents propietats dielèctriques a altes freqüències, coeficient d'expansió tèrmica que s'ajusti al dels components impresos, estabilitat a temperatures elevades de treball (per sobre de 500°C), bones propietats mecàniques i estabilitat química [Pru 1994]. Sembla ser doncs que els substrats fabricats amb tecnologia LTCC són un bons candidats per jugar aquest paper.

Des d'un punt de vista general els substrats LTCC són fulles obtingudes per *tape casting* a partir d'una barbotina de compostos vitro ceràmics. El seu gruix pot oscil·lar entre les 30 i les 350  $\mu\text{m}$  [Jac 2003]. El vidre és l'actor principal en el paper de les baixes temperatures de sinterització i pot estar present en la mescla en forma de vidre amorf de baix punt de fusió o bé com a part cristal·lina que s'esdevindrà en el procés de cocció.

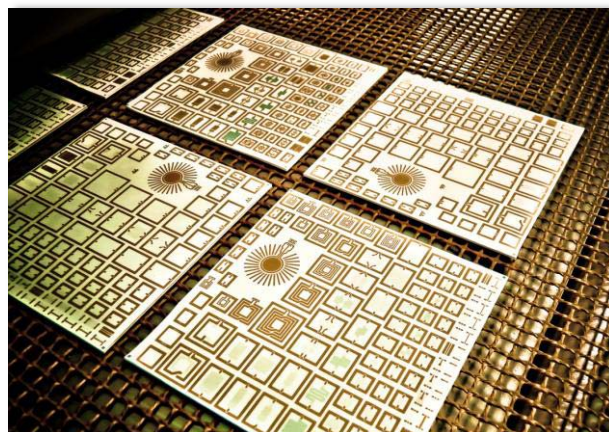
En una primera aproximació els vidres de baix punt de fusió (*glass frit*) ajuden a la sinterització a baixa temperatura a través de la sinterització en fase líquida (LPS) envoltant la resta de partícules ceràmiques o *fillers* [Moh 2005]. L'altra aproximació suggereix la utilització de vidres cristal·lins que ha resultat ser més avantatjosa pel que fa les propietats dielèctriques resultants [Jan 2000]. El concepte de *filler* que acabem d'introduir és l'altre component inorgànic de la mescla vitroceràmica que pot reaccionar parcial o totalment amb els vidres presents i formar noves fases. Algunes d'aquestes ceràmiques utilitzades com a *fillers* són:  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ , entre molts d'altres. A més existeixen certs òxids utilitzats com a additius per tal de modificar certes característiques com el grau de densificació i la fluïdesa durant el sinteritzat.  $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{MgO}$  i  $\text{SrO}$  són alguns d'aquests additius.

A partir de l'obtenció del compost vitro ceràmic que sinteritzarà a baixa temperatura la resta del processament manté les similituds amb el processament descrit pels substrats HTCC. Es requereix la preparació de la barbotina amb un sistema d'orgànics adequat per tal de ser processada per *tape casting*. La bobina de material flexible que s'obté ja es pot processar en fulles individuals per tal de seguidament, dur a terme totes les operacions descrites en l'apartat 1.2.1.2. La figura 2.15 mostra fulles de material LTCC en verd impreses amb motius per aplicacions de radio freqüència.



**Figura 2.15.** Fulles LTCC en verd amb motius per aplicacions RF.

Pel que fa a les pastes conductores que s'utilitzen en els sistemes LTCC, segueixen en essència els mateixos paràmetres descrits en l'apartat 1.1.2.2 per les pastes d'aplicació en tecnologia *thick film*, sent necessària però, la compatibilitat durant la sinterització entre els vidres que s'utilitzen al substrat LTCC amb els vidres que s'utilitzen en la formulació de la pasta.



**Figura 2.16.** Substrats multicapa LTCC sinteritzats per aplicacions RF.





## **Referències**

- [Ber 2002] M. G. Berni, C. J. Lawrence, D. Machín, A review of the rheology of the lamellar phase in surfactant systems, *Adv. Colloid Interf. Sci.* 98, (2002) 217-243.
- [Bla 1993] A. Blayo, N. Noel, J.F. Le Nest, A. Gandini, A comparative rheological study of waterless and conventional offset inks, *Surf. Coat. Int.* 4, 164–171 (1993).
- [Car 2004] M. Carano, J. Fjelstad, *Electronic materials and processes handbook, McGraw-Hill HANDBOOKS*, 2004.
- [Cor 1999] S. F. Corbin, X. Zhao-jie, H. Henein, P. S. Apte, Functionally graded metal/ceramic composites by tape casting, lamination and infiltration, *Mat. Sci. and Eng. A* 262 (1999) 199-203.
- [Cra 1998] A. W. J. Cranny, J. K. Atkinson, Thick film silver chloride reference electrodes, *Meas. Sci. Technol.* 9 (1998) 1557-1565.
- [Dol 1995] M. Dolz, M. J. Hernández, J. Pellicer, J. Delegido, Shear stress synergism index and relative thixotropic area, *J. of Pharm. Sci.* 84 (1995), 728-732.
- [Fak 2006] E.S. Fakunle, Z.P. Aguilar, J. L. Shultz, A. D. Toland, I. Fritsch, Evaluation of screen-printed gold on low temperature co-fired ceramic as a substrate for immobilization of electrochemical immunoassays, *Langmuir* 22 (2006) 10844-10853.
- [Gon 1999] M. R. Góngora-Rubio, L. Solá-Laguna, P. J. Moffett, J. J. Santiago-Avilés, The utilization of low temperature co-fired ceramics (LTCC-ML) technology for meso-scale EMS, a simple thermistor based flow sensor, *Sensors and Actuators A: Phys.* 73 (1999) 215-221.
- [Gon 2001] M. R. Góngora-Rubio, P. Espinoza-Vallejos, L. Solá-Laguna, J. J. Santiago-Avilés, Overview of low temperature co-fired ceramics tape technology for meso-system technology (MsST), *Sensors and Actuators A: Phys.* 89 (2001) 222-241.
- [Har 2004] C.A. Harper, *Electronic materials and processes handbook, McGraw-Hill HANDBOOKS*, 2004.
- [He 2004] M. He, Y. Wang, E. Forssberg, Slurry rheology in wet ultrafine grinding of industrial minerals: a review. *Powder Technology*, 147, 94-112 (2004).

## Capítol 2

- [Jac 2003] M. Jackson, M. Pecht, S.B. Lee, P. Sandborn, Integral, embedded and buried passive technologies, *Calce Electronics and Products Center*, 2003.
- [Jan 2000] H. Jantunen, R. Rautioaho, A. Uusimäki and S. Leppävuori, Compositions of MgTiO<sub>3</sub>-CaTiO<sub>3</sub> ceramic with two borosilicate glasses for LTCC technology, *J. Am. Ceram. Soc.*, 2000, 83 (11), 2855-2857.
- [Jos 2002] S. C. Joshi, Y. C. Lam, F. Y. C. Boey, A. I. Y. Tok, Power law fluids and Bingham plastics flow models for ceramic tape casting. *Jour. of Mat. Proc. Tech.* 120 (2202) 215-225.
- [Kal 1997] A. Kalleder, M. Mennig, H. Schmidt, Nanometer sized particles for viscosity controlled binders for silk screen printing, *Jour. Non-Cryst. Solids* 218, (1997) 399-402.
- [Kam 1992] K. Cammann, Continuous pollution control by chemical sensors, *Sensors and Actuators B* 6 (1992) 19-24.
- [Lew 1989] M.H. Lewis, Glasses and Glass-Ceramics, *Chapman and Hall*, 1989, 226-271.
- [Li 2002] J. Li, G. K. Ananthasuresh, Three-dimensional low temperature co-fired ceramic shells for miniature systems applications, *J. Micromech. Microeng.* 12 (2002) 198-203.
- [Li 2003] Y. Li, C. T. Kwak, Rheology and binding studies in aqueous systems of hydrophobically modified acrylamide and acrylic acid copolymers and surfactants. *Colloids Surf.* 225 (2003) 169-180.
- [Lin 2007] H.W. Lin, C.P. Chang, W.H. Hwu, M.D. Ger, The rheological behaviors of screen-printing pastes, *Jour. of Mat. Proc. Tech.* (2007). doi: 10.1016 / j.jmatprotec. 2007. 06. 067.
- [Llo 2007] X. Llopis, N. Ibáñez-García, S. Alegret, J. Alonso, Pesticide determination by enzymatic inhibition and amperometric detection in a low temperature co-fired ceramics microsystem, *Anal. Chem.* 79 (2007) 3662-3666.
- [LopT 2012] C.López-Gándara. Comprehensive study of YSZ-based electrochemical gas sensors for automotive applications, Tesi Doctoral, *Universitat de Barcelona*, 2012.
- [Mis 2000] R. E. Mistler, E. R. Twiname, Tape Casting, theory and practice, *The American Ceramic Society*, 2000.

- [Moh 2005] A. Mohanram, Co-sintering of integrated ceramics: fundamentals, observations and design guidelines, Tesi Doctoral, *The Pennsylvania University, Pennsylvania*, 2005, 8-12.
- [Mor 2005] R. Moreno, Reología de suspensiones cerámicas, CSIC, *Biblioteca de Ciencias*, 2005.
- [Nei 2008] M. Neidert, W. Zhang, D. Zhang, A. Kipka, Screen-printing simulation study on solar cell front side Ag paste, *Photovoltaic Specialist Conference*, 2008. PVSC'08 33rd IEEE.
- [Pha 2008] J. W. Phair, Rheological analysis of concentrated zirconia pastes with ethyl cellulose for screen printing SOFC electrolyte films, *J. Am. Ceram. Soc.*, 91[7] 2130-2137 (2008).
- [Piw 1999] M. A. Piwonski, A. Roosen, Low pressure lamination of ceramic green tapes by gluing at room temperature, *Jour. of Eur. Cer. Soc.* 19 (1999) 263-270 .
- [Prov 1983] J. D. Provance, K. Allison, Particle size effects on viscosity of silver pastes – A manufacturer's view. *Int. Jour. for Hybrid Microelectronics*, 6 (1983) 60.
- [Pru 1994] M. Prudenziati, Thick-film Sensors, *Elsevier*, 1994, 59-71.
- [Roo 2001] A. Roosen, New lamination technique to join ceramic green tapes for the manufacturing of multilayer devices, *Jour. of Eur. Cer. Soc.* 21 (2001) 1993-1996.
- [San 2006] A. Sanson, D. Gardini, G. Montanari, C. Galassi, E. Roncari, Key role of milling in the optimization of TiO<sub>2</sub> nanoinks, *J. Mater. Res.*, Vol. 21, No. 6, 2006.
- [Str 1986] Z. Strnad, Glass-Ceramic Materials, *Elsevier*, 1986, 9-10, 114-127.
- [Suá 2009] M. Suárez Menéndez, Materiales cerámicos policristalinos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y YAG con funcionalidad óptica, Tesi Doctoral, *Universidad de Oviedo*, 2009.
- [Wan 1994] S.F. Wang, J.P. Dougherty, W. Huebner, J.G. Peppin, Silver-palladium thick-film conductors, *J. Am. Ceram. Soc.*, 1994, 77 (12), 3051-3072.
- [Whi 1996] N. M. White, J. D. Turner, Thick film sensors: past, present and future, *Meas. Sci. Technol.* 8 (1997) 1-20.
- [Zur 2005] S. Zurcher, T. Graule, Influence of dispersant structure on the rheological properties of highly-concentrated zirconia dispersions, *J. Eur. Ceram. Soc.* 25, 863-873.



# Capítol 3

## 3 SENSOR LAMBDA RESISTIU BASAT EN $TiO_2$

<b>3</b>	<b>SENSOR LAMBDA RESISTIU BASAT EN <math>TiO_2</math></b>	<b>53</b>
3.1	INTRODUCCIÓ	55
3.1.1	El catalitzador de tres vies (TWC) i el paràmetre $\lambda$	55
3.1.2	Principis de funcionament	56
3.1.3	Catalitzadors metàl·lics suportats	57
3.1.4	La fase Titanat d'Alumini ( $Al_2TiO_5$ )	60
3.2	MOTIVACIÓ I PROPOSTA	61
3.3	ESTAT DE L'ART	62
3.4	EXPERIMENTAL	64
3.4.1	Fabricació d'un sensor d'oxigen basat en diòxid de titani	64
3.4.2	Addició del catalític. Procés d'impregnació	68
3.4.3	Preparació de les pastes de serigrafia	70
3.4.4	Preparació de substrats ceràmics de titanat d'alumini	70
3.4.5	Fabricació del material sensor	70
3.4.5.1	PROPOSTA 1: Material sensor amb porositat 1:1 sense addició de catalític	71
3.4.5.2	PROPOSTA 2: Material sensor amb porositat 1:2 amb addició de catalític negre de platí	73

## Capítol 3

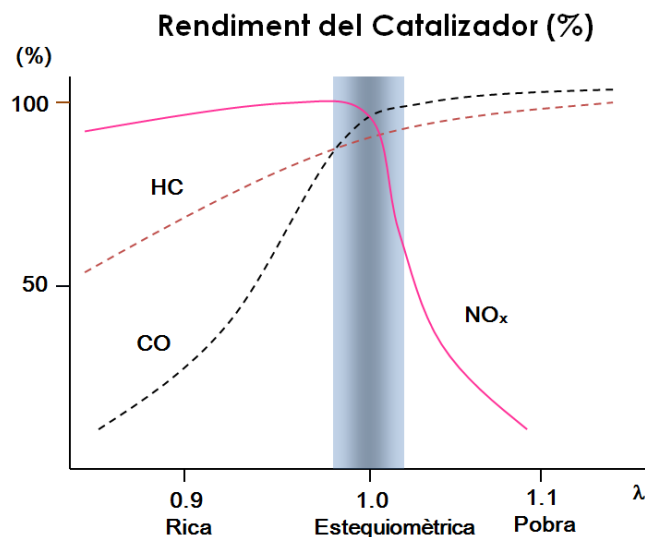
3.4.5.3	PROPOSTA 3: Material sensor amb porositat 1:2 amb addició de catalític a partir de precursor clorometàl·lic .....	73
3.4.5.4	Capa protectora d'alúmina porosa .....	74
3.5	CARACTERITZACIÓ .....	75
3.6	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	76
3.6.1	<i>Processos d'impregnació</i> .....	76
3.6.2	<i>Substrats ceràmics de titanat d'alumini</i> .....	85
3.6.3	<i>Microestructura i resposta dels dispositius resultants</i> .....	90
3.6.3.1	Addició del material catalític en processos post-firing .....	93
3.6.3.2	Contaminació d'origen extern. PROPOSTA 4.....	106
3.6.3.3	Degradació del material sensor. PROPOSTA 5.....	109
3.7	CONCLUSIONS DEL CAPÍTOL I TREBALLS FUTURS .....	117
	REFERÈNCIES.....	121

## 3.1 Introducció

### 3.1.1 El catalitzador de tres vies (TWC) i el paràmetre $\lambda$

El catalitzador de tres vies és actualment el principal sistema de control d'emissions dels gasos d'escapament en els vehicles i el que s'utilitza per tal de complir amb les directives governamentals pel que fa el control sobre les emissions a la atmosfera. Pel funcionament òptim d'aquests sistemes, la composició dels gasos d'escapament s'ha de mantenir el més propera possible al punt estequiomètric per tal de que el catalitzador assoleixi la seva màxima eficiència. Un control de cicletancat amb retroalimentació mitjançant la utilització d'un sensor d'oxigen localitzat al tub col·lector dels gasos d'escapament és el que s'utilitza per dur a terme aquest propòsit. El senyal del sensor d'oxigen l'utilitza l'electrònica del vehicle per tal de regular el flux de combustible i aconseguir que els fums d'escapament del vehicle es mantinguin propers al punt estequiomètric.

El punt estequiomètric el definim com la relació aire/combustible amb la qual hi ha suficient oxigen per tal de convertir tot el combustible en  $CO_2$  i  $H_2O$  [Tie 1975]. En una atmosfera oxidant, el catalitzador pot afavorir l'oxidació dels hidrocarburs i el  $CO$ , i convertir-los en  $CO_2$  i aigua, mentre que en una atmosfera reductora afavoreix la reducció dels  $NO_x$  en nitrogen. Tal i com es mostra a la figura 3.1, és en una estreta banda al voltant del punt estequiomètric on trobem un compromís entre les màximes eficiències tant pel que fa l'oxidació d'hidrocarburs i  $CO$  com pel que fa la reducció dels  $NO_x$ .



**Figura 3.1.** Efecte del rati Aire/Combustible en la eficiència del catalitzador de tres vies [Kas 2003].



### Capítol 3

El paràmetre  $\lambda$  identifica el caràcter ric o pobre de la combustió tal i com mostra l'equació 3.1:

$$\lambda = \frac{\text{aire}/\text{combustible (real)}}{\text{aire}/\text{combustible (estequiomètric)}} \quad (3.1)$$

Les reaccions de combustió on el rati aire/combustible no és l'estequiomètric poden ser riques o pobres. En general, tenim que:

$\lambda = 1$ : Punt estequiomètric

$\lambda < 1$ : Mescla rica (excés de combustible)

$\lambda > 1$ : Mescla pobre (excés d'aire)

#### 3.1.2 Principis de funcionament

Els principals requeriments que un material ha de complir per tal de ser vàlid com de sensor d'oxigen de tipus resistiu són que presenti una conductivitat electrònica que sigui dependent de la pressió parcial d'oxigen ( $p_{O_2}$ ), una elevada mobilitat de les vacants d'oxigen intersticials, una elevada porositat que permeti la penetració del gas i una elevada activitat catalítica [Tak 1985]. El diòxid de titani sembla ser doncs un bon candidat per aquest propòsit.

El rútil és la fase cristal·lina que s'usa de forma comuna en els sensors d'oxigen degut a la seva gran estabilitat (fins al seu punt de fusió, 1855°C).

El mecanisme sensor del diòxid de titani es basa en l'equilibri químic entre les vacants d'oxigen existents en la seva microestructura i l'oxigen present en l'atmosfera que l'envolta. Si l'atmosfera propera es pobre en oxigen, tal i com podria ser en una *mescla rica* injectada en un motor de combustió o en un ambient de buit, les grans diferències entre la concentració d'oxigen al diòxid de titani i a l'atmosfera que l'envolta facilita la transferència d'ions d'oxigen des del diòxid de titani cap a l'atmosfera. La pèrdua d'ions d'oxigen per part del diòxid de titani genera vacants en la seva xarxa cristal·lina i la conseqüent presència d'electrons lliures que provoquen una disminució de la seva resistència. Per altra banda, en condicions de *mescla pobre* en un vehicle, es produeix la reacció en sentit invers i per tant la resistència del sensor augmenta. La relació entre la resistència del sensor ( $R_s$ ) i la pressió parcial d'oxigen ( $p_{O_2}$ ) es mostra en l'equació 3.2

$$R_{sensor} = A \exp\left(\frac{E_A}{K_B T}\right) (pO_2)^m \quad (3.2)$$

On  $A$  és una constant,  $E_a$  és l'energia d'activació,  $k_b$  és la constant de Boltzman i  $m$  és un paràmetre dependent de la natura dels defectes. En un règim de *mescla pobre*, un excés d'oxigen determina la pressió parcial d'oxigen dels gasos d'escapament. Al voltant del punt estequiomètric, la resistència elèctrica varia uns quants ordres de magnitud. En un règim de *mescla rica*, la pressió parcial d'oxigen ve determinada per les reaccions químiques.

L'equació anterior mostra que la resistència depèn de la concentració d'oxigen en els gasos d'escapament, però també ens diu que la temperatura afecta considerablement la resistència, és per això que el sensor requerirà d'algun tipus de dispositiu que estabilitzi aquesta temperatura.

Per tal d'obtenir una detecció precisa és necessària la presència d'algun element catalític que afavoreixi les reaccions de combustió per tal d'evitar la presència d'oxigen sense cremar a la regió sensible. S'ha determinat que la presència d'aquest oxigen, en estat de no-equilibri, pot provocar una mesura defectuosa del valor  $\lambda$  [Tak 1988]. És usual l'addició d'algun tipus de metall precís en el material sensor per tal que actuï amb aquest propòsit.

### 3.1.3 Catalitzadors metàl·lics suportats

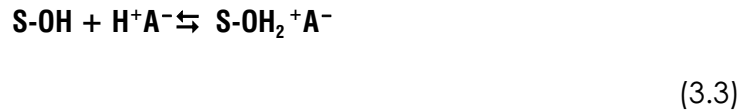
L'absorció de complexos metàl·lics en els òxids per la preparació de catalitzadors metàl·lics suportats es basa en principis tals com la polarització superficial en funció del pH i l'adsorció de contra-anions per atracció electrostàtica. Els tres paràmetres més importants per tal de regular aquests fenòmens d'adsorció són: El punt isoelèctric de l'òxid, el pH de la solució aquosa i la naturalesa del complex metàl·lic [Bru 1978].

La reducció dels ions metàl·lics adsorbats a la superfície de l'òxid ens hauria de portar inicialment a pensar en la creació d'un dipòsit a nivell atòmic de l'element metàl·lic. El principal problema rau en la preservació de la dispersió de l'element metàl·lic i en evitar la formació de clústers de creixement del metall durant el procés. Per altra banda, si la impregnació s'efectua en condicions on els precursors metàl·lics no es fixen al suport, els dipòsits es crearan seguint processos de cristallització, precipitació o descomposició en processos posteriors d'assecat o tractament tèrmic [Bru 1978]. La mida dels

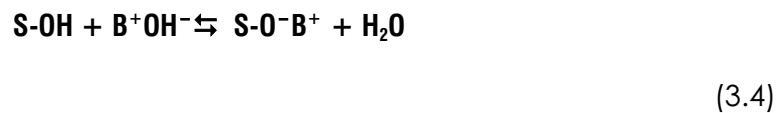
### Capítol 3

clústers metàl·lics depèn d'un gran nombre de factors tals com la textura del suport, la solubilitat del precursor, la velocitat d'assecat...

Una partícula d'un òxid metàl·lic en suspensió en una solució aquosa tendeix a polaritzar-se i restar elèctricament carregada. Molts òxids presenten un caràcter amfòter, així doncs la naturalesa d'aquesta càrrega és funció del pH de la solució que envolta la partícula. En un medi àcid, esquemàticament, l'equació de polarització superficial es podria escriure de la següent forma:

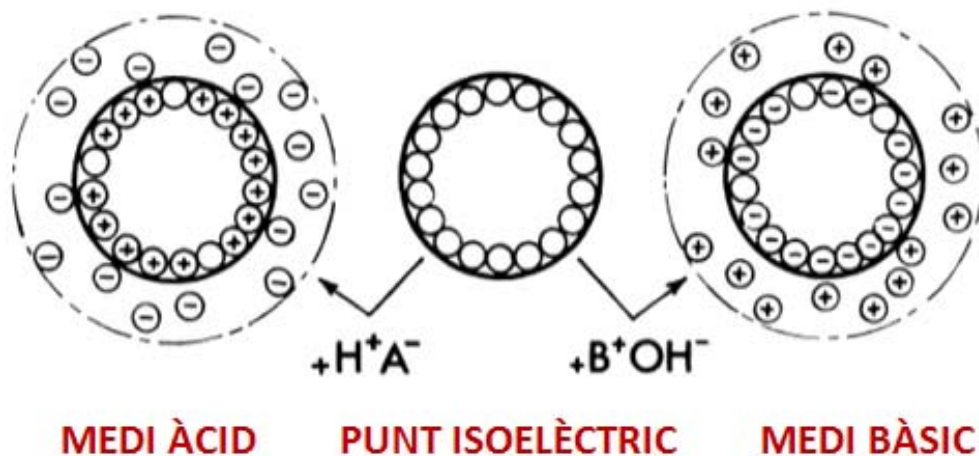


On **S-OH** representa un lloc d'adsorció superficial mentre que **H<sup>+</sup>A<sup>-</sup>** representa un àcid mineral. En un medi bàsic la situació inversa es compleix. La partícula es carrega negativament i és envoltada per cations. L'equació de polarització superficial es pot escriure tal i com segueix:



On **S-OH** representa una base.

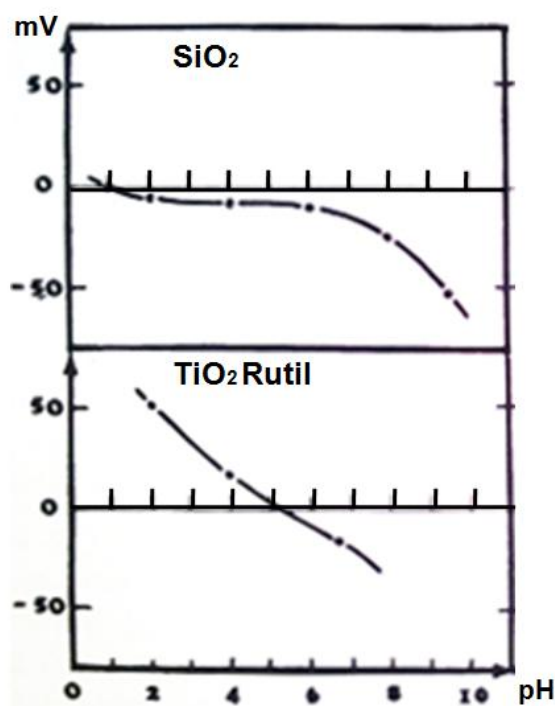
La figura 3.3 mostra una representació de les dos situacions descrites anteriorment.



**Figura 3.2.** Representació de la polarització superficial de la partícula d'un òxid en funció del pH de la solució [Bru 1978].

Per tant, existeix un valor de pH en el qual la partícula presenta en conjunt una càrrega neutra. Aquest valor, que és característic de cada òxid correspon al seu punt de càrrega zero o punt isoelèctric (IEPS).

L'òxid de titani presenta característiques amfòteres com a resultat de les quals s'observa una inversió de la seva polarització quan passem d'un medi àcid a un medi bàsic. L'IEPS de l'òxid de titani està al voltant de 6 [Bru 1978]. És per tant possible adsorbir cations o anions si el pH de la solució està per sobre o per sota del seu punt isoelèctric. La figura 3.4 mostra les corbes de potencial zeta vers el pH obtingudes per electroforesi per al  $TiO_2$  en fase rútil i per la sílica on s'observa que el seu punt isoelèctric és molt baix, al voltant de pH 1, fet que revela el caràcter àcid d'aquest òxid i un comportament no amfòter. Una polarització negativa de la seva superfície es dona a valors de pH superiors a 1 però només es mostra significat per valors de pH superiors a 7 [Bru 1978].



**Figura 3.3.** Corbes de potencial zeta per la Sílica i pel  $TiO_2$  en fase rútil [Bru 1978].

El paràmetres crucials seran llavors: El punt isoelèctric de l'òxid, el pH de la solució d'impregnació i la càrrega de l'ió que s'ha d'adsorbir.

L'objectiu és preparar un catalitzador metàl·lic suportat per adsorció. El complex escollit per tal propòsit pertany a la coneguda família de complexos amb metalls pertanyents als grups 7a i 8: la família de complexos clorometàl·lics  $(MCl_n)^x-$ , específicament el complex hexacloroplatinat  $(PtCl_6)^{2-}$ . En aquest cas el metall està en forma d'un complex aniònic on l'esfera de coordinació es constituïda per sis àtoms de clor. En la pràctica, la preparació de catalitzadors metàl·lics per adsorció de complexos pot resultar complicada per la intervenció de molts factor i fenòmens secundaris, per exemple, l'estabilitat dels complexos metàl·lics. En medis aquosos, alguns anions clorometàl·lics poden estar subjectes a processos d'hidròlisi o reaccions de reducció. La cinètica d'aquestes reaccions depèn de molts paràmetres tals com el pH, la concentració de clor o la temperatura [Bru 1978, Tau 1978].

### 3.1.4 La fase Titanat d'Alumini ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ )

En el sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , el titanat d'alumini ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) és l'únic component termodinàmicament estable per sobre dels  $1280^\circ\text{C}$  i fins al seu punt de fusió. La seva característica microestructura és la responsable de la generació de tensions tèrmiques internes en la seva estructura degut a una expansió tèrmica totalment anisotròpica en la seva formació. Això afavoreix en conseqüència la generació de micro-esquerdes durant el refredament. Són aquests efectes deguts a la seva microestructura els que li confereixen un baix coeficient d'expansió tèrmica ( $\sim 1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ), una elevada resistència al xoc tèrmic però unes limitades prestacions a nivell de resistència mecànica. A més a més, el titanat d'alumini és termodinàmicament inestable i és descompon en les fases  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  i  $\text{TiO}_2$  rútil en el rang de temperatures de  $900\text{-}1280^\circ\text{C}$  [Low 2005].

Existeix literatura publicada sobre l'origen d'aquesta inestabilitat així com dels efectes resultants, les condicions favorables perquè s'esdevingui i dels additius apropiats per estabilitzar el compost en el rang de temperatures esmentat anteriorment [Bar 2000], [Sat 2002], [Erk 1998]. Serà per tant, d'interès i necessari un estudi acurat de la presència del compost titanat d'alumini en el cas d'intentar processar a alta temperatura un dispositiu que incorpora alumina i diòxid de titani, i que tindrà un règim de funcionament on localment es poden assolir temperatures de  $900^\circ\text{C}$ . S'han relatat evidències experimentals les quals suggereixen que la descomposició del titanat d'alumini ve promoguda per la presència de nuclis d'alumina residual que no ha reaccionat i que actuen com a centres de nucleació i creixement preferencials [Low 2005]. La inestabilitat tèrmica també ha estat atribuïda a les tensions internes residuals degudes a l'expansió tèrmica anisotròpica i la presència de defectes a l'estructura cristal·lina.

Existeixen també factors que afecten a l'estabilitat tèrmica del titanat d'alumini com són els perfils de temperatura del tractament de sinteritzat, el grau de puresa de les matèries primeres, la mida de gra i l'atmosfera del tractament. S'han realitzat estudis on es defensa el fet que una suficient presència de  $\text{MgO}$  o mullita actuen com un efectiu additiu per estabilitzar la fase titanat d'alumini [Low 2005].

Pel que fa el nostre cas és important destacar el fet que hi ha publicacions [Fon 2003] que també han incidit en el fet que un excés de diòxid de titani en la mescla minimitza la presència d'alumina sense reaccionar i això, tal i com hem comentat anteriorment, sembla ser beneficiós per a l'estabilització de la fase titanat. Hem de tenir en compte l'interès de mantenir la presència de diòxid de titani sense reaccionar i que actuarà com a material sensor en els sensors proposats en aquesta tesi.

Els esforços inicials s'han centrat en la preparació de substrats ceràmics per l'obtenció de materials de titanat d'alumini per tal d'estudiar l'efecte de la

formació d'aquest compost en la co-sinterització de les espècies alúmina i diòxid de titani en el propi dispositiu.

## **3.2 Motivació i proposta**

L'objectiu d'aquesta primera part del treball és preparar un material sensor que presenti un component amb acció catalítica finament dividit i amb una elevada area superficial sobre una estructura porosa (diòxid de titani). Això es fa per tal d'optimitzar la quantitat total de metall preciós que s'usa com a catalític i disminuir la quantitat actual en els sensors de referència comercials i que està al voltant del 10 wt% de Pt respecte la quantitat de TiO<sub>2</sub>.

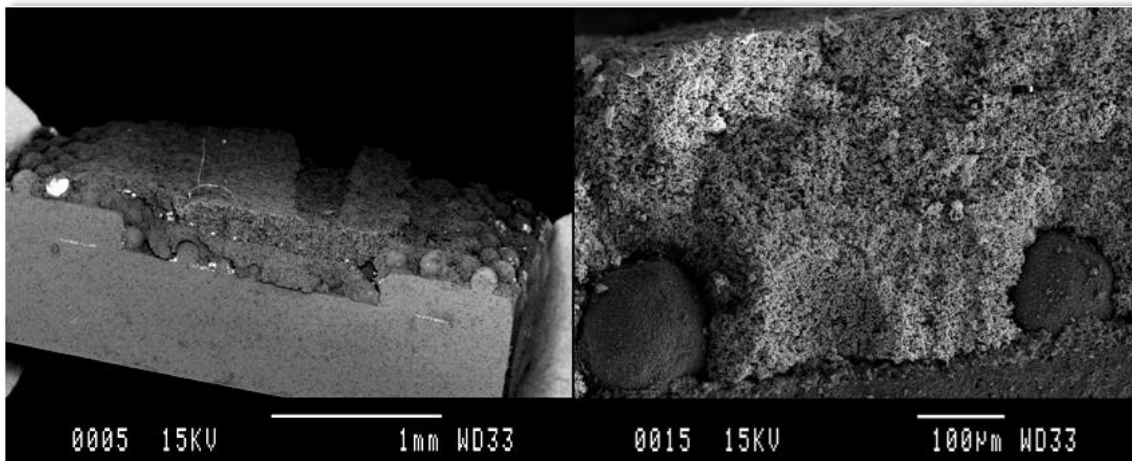
Es descriuran els principis per tal de realitzar un procés per obtenir un material amb acció catalítica el qual presenti una elevada àrea específica i unes partícules finament dividides i dipositades sobre una estructura, en aquest cas, el diòxid de titani porós. La pols del material suport serà impregnada amb una solució del precursor del component amb acció catalítica. Amb una apropiada combinació de la pols del suport amb el precursor i un control del procés d'impregnació, s'espera obtenir una elevada dispersió dels components amb acció catalítica i assegurar una mida de partícula fina amb una elevada àrea superficial.

Després de l'estudi sobre l'addició del catalític sobre el material sensor, el pas següent plantejat en el camí de la millora del dispositiu sensor lambda basat en diòxid de titani és l'optimització del procés de fabricació per tal d'obtenir un producte robust i que respongui a les exigències de durabilitat que es requereixen. És en aquest entorn en el qual gira la proposta que es detalla i que va encaminada a millorar l'adhesió del conjunt del material sensor (suport porós de diòxid de titani amb el platí catalíticament actiu) amb el substrat d'alúmina que incorpora l'escalfador, els elèctrodes i els pads de contacte fabricats en tecnologia HTCC. El que s'estudiarà és la preparació i aplicació d'un material funcional porós que permeti la penetració dels gasos fins als elèctrodes de mesura i que presenti una excel·lent adhesió al substrat (que està fabricat d'un material substancialment diferent). L'objectiu en el qual se centra aquesta part del treball és la viabilitat d'aconseguir un dispositiu sensible, on tant el substrat (basat amb alúmina) com el propi material sensor (TiO<sub>2</sub>) es processin a la mateixa temperatura que la de sinterització de l'alúmina (~1550°C). Això tindrà repercussions en el sentit de l'afectació que tindrà la interacció alúmina-diòxid de titani durant el tractament a alta temperatura.

És en aquest aspecte, el de la co-sinterització, on se centraran gran part dels esforços d'aquest treball donat que és un dels camps clau alhora d'aconseguir dispositius funcionals compactes, ben cohesionats i que garanteixin una durabilitat en els ambients pels quals han estat pensats.

### Capítol 3

L'aposta per l'estudi de la viabilitat d'aquesta proposta recau en part en buscar una solució enginyosa al fet de no haver de plantejar inversions per tal d'optimitzar els processos de dipòsit del material sensor, que per haver de tractar-se a temperatures inferiors que el de sinterització de l'alúmina, s'ha de realitzar sobre el substrat ja sinteritzat. Les instal·lacions de l'empresa FAE estan optimitzades per treballar en substrats flexibles en verd d'una mida estàndard de 8x8 polzades. El fet d'haver de crear dipòsits a l'interior de la cavitat ja sinteritzada (processos *thick film*) fa que aquest es converteixi en un procés crític. La figura 3.4 mostra com empreses que fabriquen productes similars empren les seves pròpies solucions per tal d'aconseguir una unió íntima entre el substrat d'alúmina i la matriu porosa de TiO<sub>2</sub>. En aquest cas el substrat d'alúmina presenta unes boles també d'alúmina d'unes 100 micres de diàmetre disposades ordenadament sobre el substrat que ajuden a mantenir l'adhesió del material sensor en la base d'aquestes esferes d'alúmina [Tak 1988]. La incorporació d'aquestes boles en el substrat en verd implica una possible i enginyosa adaptació de la tecnologia BGA (*Ball Grid Array*) per aquest propòsit i disposar d'instal·lacions per realitzar processos de *thick film* de tecnologia híbrida.



**Figura 3.4.** Imatges SEM de l'element sensor d'una sonda lambda de diòxid de titani d'NGK Spark Plug on s'aprecien les microboles d'alúmina en el substrat també d'alúmina que allotja el material sensor.

### 3.3 Estat de l'art

Els anomenats sensors de gas semiconductors són un dels sensors d'estat sòlid amb gran presència en el mercat. El seu principi de funcionament basat en la variació de la seva resistència durant la seva exposició a un determinat gas ha estat àmpliament estudiat des de fa més de 50 anys. Dos dels materials que s'han usat extensivament han estat l'òxid d'estany i l'òxid de titani [Cir 2000]. Brattain i Bardeen mostraren als anys 50 que l'adsorció de gas a la superfície del Germani portava a una variació de la seva conductivitat [Bra 1953]. Des d'aquesta publicació, la primera estructura fabricada d'un sensor de gas ha

estat atribuïda a Seiyama *et al.* [Sei 1962] en desenvolupar un dispositiu sensor de gas basat en ZnO. Posteriorment, Taguchi patentà el primer sensor de gas semiconductor [Tag 62]. La primera aplicació del diòxid de titani en un motor de combustió interna va ser publicada per Ford Motor Company el 1975 [Gib 1975].

L'any 1984 J.L. Pfeifer publicà la fabricació d'un sensor de gas de diòxid de titani auto escalfat amb un escalfador serigrafiat sobre el substrat ceràmic. La tecnologia *thick film* permet assolir els requeriments de producció que demanda la indústria de l'automòbil [Pfe 1984].

Nissan Motor Company va ser el primer fabricant de vehicles en introduir un sensor de diòxid de titani sense calefactar en 1982 seguit pel dispositiu auto escalfat el 1983. Tots dos fabricats per NTK/NGK Spark Plug Co. [Tak 1985].

A principis de la dècada dels 90 trobem el treball de U. Kirneret *al.* ones comencen a plantejar els principis de detecció dels sensors d'oxigen basats en TiO<sub>2</sub> a baixa temperatura i la seva implementació en tecnologia de capa prima (*thin film*). Els dispositius Pt/TiO<sub>2</sub> basats en el mecanisme de detecció de barrera Schottky es mostren especialment eficients en la detecció de traces de d'oxigen a baixes temperatures [Kir 1990]. Sobre la premissa de focalitzar-se en els sensors de TiO<sub>2</sub> basats en tecnologia *thin film* per detectar gasos a baixa temperatura enfront dels àmpliament estudiats sensors *thick film* amb mecanisme *bulkdefect*, Hayakawa *et al.* presenten els seus estudis sobre la detecció gasos com el CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, NH<sub>3</sub> i trimetilamina (TMA) a baixa temperatura de capes primes de Pt/TiO<sub>2</sub> [Hay 2000].

Durant les dos últimes dècades és produí una proliferació d'estudis sobre dispositius basats en TiO<sub>2</sub> en tecnologia de *thin film* per la sensibilitat de diferents gasos aprofitant el potencial de les noves tècniques de síntesi de nanomaterials. Inclús s'efectuaren estudis on es comparava la resposta de dispositius de Pt/TiO<sub>2</sub> fabricats amb tecnologies *thin film* amb sondes lambda convencionals de zircònia en condicions reals en un motor de combustió interna [Fra 2007].

No obstant això, els treballs sobre els sensors de TiO<sub>2</sub> amb mecanisme de vacants en la seva microestructura (*bulk defect sensors*) han continuat proliferant i predominantment la tecnologia per tal d'obtenir les estructures desitjades ha estat la tecnologia *thick film*. La raó, segons diferents autors, la trobem en el menor cost d'aquesta tecnologia en aplicacions industrials per series petites o mitjanes [Sha 1999]. Això la fa atractiva, unit al fet de la flexibilitat que ofereix en quant a la modificació dels seus aspectes característics referents als elements catalítics necessaris presents en les estructures sensores [Gui 2002, Iva 2006].

En aquesta línia, Sharma *et al.* estudiaren els efectes del dopatge de les estructures de TiO<sub>2</sub> per tal de millorar la seva sensibilitat en dispositius preparats



amb tecnologia *thick film* [Sha 1999]. Sotter *et al.* estudiaren l'efecte del Niobi com a dopant en sensors *thick film* de diòxid de titani per tal d'augmentar la sensibilitat dels dispositius i baixar la temperatura de treball dels mateixos per sota dels 500°C [Sot 2007].

## 3.4 Experimental

### 3.4.1 Fabricació d'un sensor d'oxigen basat en diòxid de titani

El primer pas per tal d'assolir el dispositiu és la fabricació del substrat que suportarà el material sensor. Tradicionalment, aquest tipus de dispositius han estat suportats sobre substrats d'alúmina degut a la seves magnífiques propietats mecàniques, l'elevat grau d'aïllament elèctric que presenta i la seva resistència en ambients agressius.

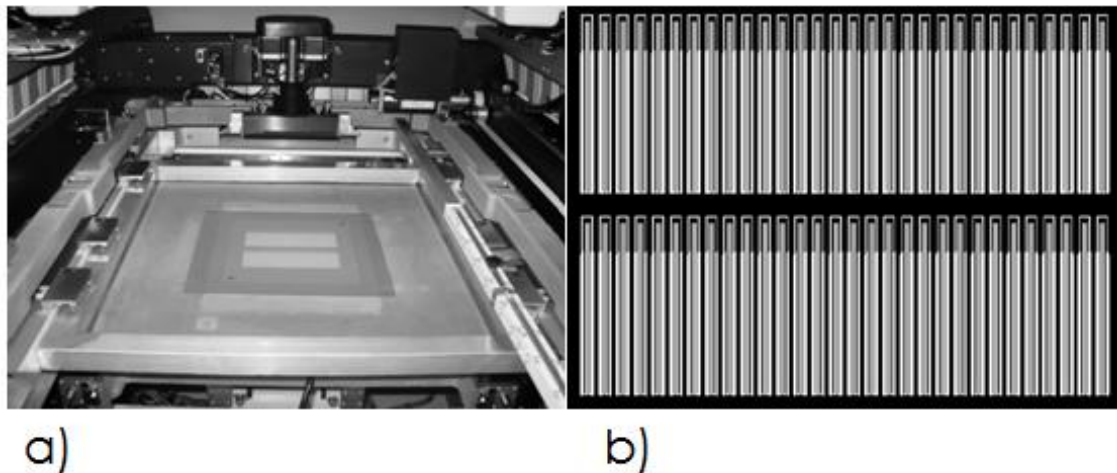
Partint de la matèria prima en forma de pols, aquesta es barreja amb les proporcions adequades amb els diferents compostos orgànics tal com plastificants i lligants fent servir l'aigua com a dissolvent tal i com s'ha descrit en l'apartat 1.2.1.1 per tal d'obtenir una barbotina amb unes característiques adequades per tal de ser processada mitjançant la tècnica del *tape casting* (descrita en l'apartat 1.2.1.1). El que s'obté processant la barbotina mitjançant aquesta tecnologia és una bobina d'una banda flexible d'unues 200 micres d'alçada suportada sobre un film de polièster siliconat del que a partir d'ara anomenarem alúmina en verd o genèricament, ceràmica en verd. Aquesta banda flexible es talla en forma de fulles quadrades de 8x8 polzades, obtenint així un nombre considerable d'aquestes fulles que ens serviran per conformar els diferents substrats.

La característica flexible d'aquestes fulles de material en verd és el que ens permetrà punxonar-les mecànicament per tal d'obtenir unes petites cavitats passants i que posteriorment seran reomplertes amb material conductor i que ens serviran per connectar els diferents circuits presents en les diferents capes (hem de recordar que estem parlant de la fabricació d'un dispositiu multicapa).

La tècnica de la serigrafia (descrita en l'apartat 1.1.1) és la que s'utilitza per una banda per tal d'omplir les vies amb una pasta de platí preparada específicament amb unes característiques reològiques adequades per aquest propòsit i per altra banda per tal de dipositar el material conductor, en aquest cas també platí, en forma de pista que actuarà com a element escalfador i un parell d'elèctrodes que actuaran com a contactes del material sensor.

Per últim, s'imprimeixen uns pads també de platí i que serviran per fer de contactes d'unues grapes metàl·liques que abraçaran l'element sensor i de les quals sortiran els cables de connexió del sensor. La figura 3.5 mostra per una

banda una de les pantalles de serigrafia muntada en una màquina de serigrafia i que s'utilitza per la fabricació d'aquests dispositius. Per altra banda es mostra un exemple de disseny d'escalfador i elèctrodes.



**Figura 3.5.** a) Pantalla de serigrafia amb malla d'acer inoxidable muntada en una màquina de serigrafia b) Disseny de resistència d'escalfament i elèctrodes per a sensor d'oxigen basat en TiO<sub>2</sub>.

Les fulles que formaran la part superior del sensor són punxonades per tal de generar una cavitat rectangular on es disposarà més tard el diòxid de titani en forma de pasta de tal forma que en la base d'aquesta cavitat hi sortiran la punta dels elèctrodes de platí i faran contacte amb el material sensor.

Els substrats en verd ja punxonats, amb les vies plenes i amb totes les pistes elèctriques de platí impreses s'apilen l'una damunt de l'altra per tal de donar forma ja al dispositiu multicapa i es sotmeten subseqüentment a pressió hidrostàtica (4500 psi) i sota temperatura (70°C) per tal de cohesionar les diferents fulles i formar una estructura monolítica gràcies a la presència a la barbotina de certs additius orgànics tal com els plastificants que ajuden en aquest propòsit.

El producte resultant es pre-talla posteriorment definint ja cadascun dels dispositius presents en un mateix substrat i es porta a sinteritzar en un forn elèctric a una temperatura màxima de 1550°C durant 4 hores. El pre-tall realitzat anteriorment és el que ens permetrà, una vegada el substrat hagi sinteritzat i esdevingui dur i fràgil, separar-lo en dispositius individuals. El tractament tèrmic de sinteritzat presenta una rampa de temperatura a velocitat lenta i un manteniment fins al voltant dels 450°C per tal de cremar els orgànics presents tant a la ceràmica en verd com a les pastes de serigrafia dipositades en el substrat. Això s'ha de fer de forma lenta i controlada per tal d'evitar que els vapors que es generen escapin bruscament i destrueixin el substrat.

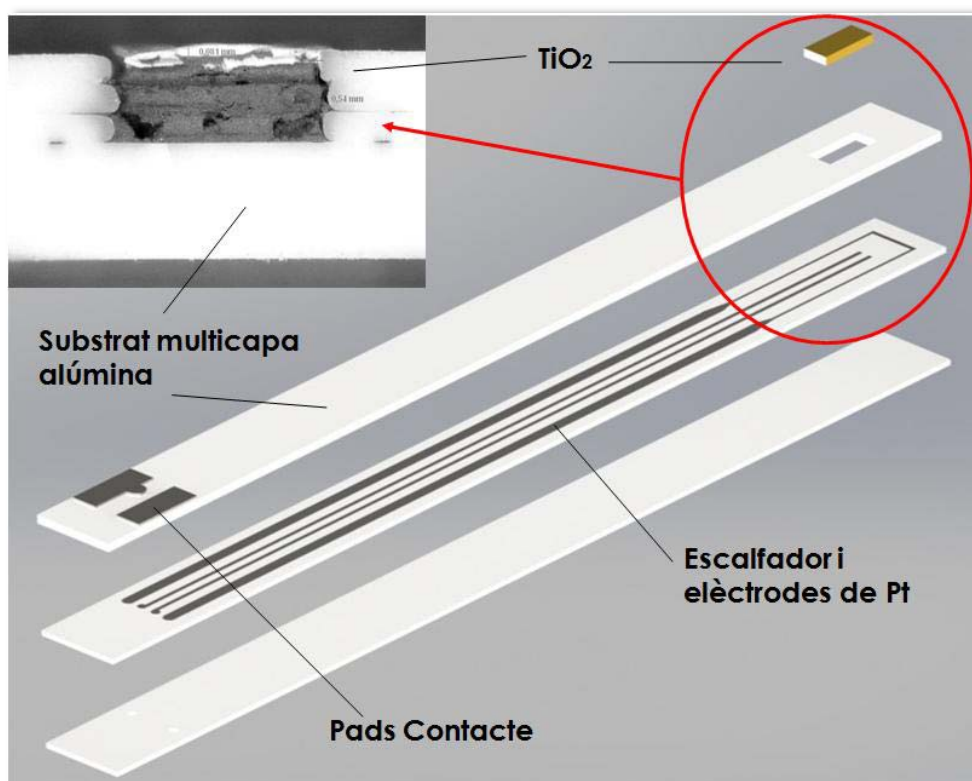
Quan ja tenim el substrat, el pas següent per la fabricació d'un sensor d'oxigen convencional, és la preparació del material sensor que serà aplicat en forma

### Capítol 3

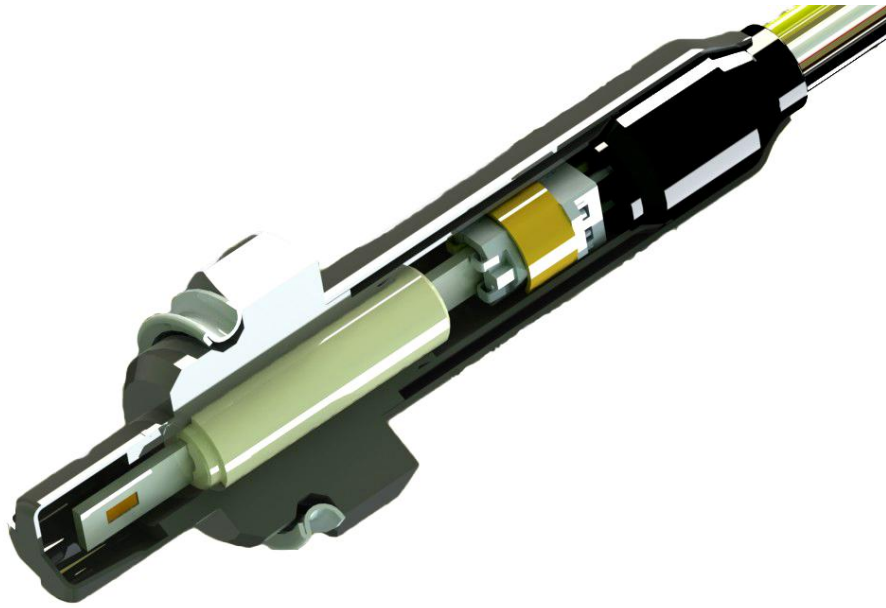
de pasta dins la cavitat generada al substrat d'alúmina mitjançant la tècnica de serigrafia. La pols de diòxid de titani es calcina prèviament a 1100°C durant 1 hora per tal establir-lo i posteriorment es mescla amb diferents additius orgànics fent servir un alcohol com a dissolvent. La fabricació d'aquesta pasta de serigrafia i l'ajust de la seva reologia es realitza seguint les pautes descrites en l'apartat 3.4.3. L'addició de platí com a catalitzador en el material sensor es tractarà en l'apartat 3.4.2.

La pasta de diòxid de titani es diposita dins la cavitat del substrat d'alúmina i es seca a 60°C durant 24 hores. Posteriorment es dipositarà una capa d'una pasta d'alúmina la funció de la qual serà protegir el material sensor durant el seu funcionament dels agents contaminants presents en els gasos d'escapament del vehicle.

El conjunt del material sensor dipositat amb la seva capa protectora es tracta tèrmicament fins a una temperatura màxima de 1100°C durant 4 hores per tal d'obtenir una porositat tant del material sensor com de l'alúmina protectora adequada per al seu funcionament. La figura 3.6 mostra un esquema del substrat d'alúmina multicapa i una secció del dipòsit de l'element sensor.



**Figura 3.6.** Esquema d'un substrat d'alúmina multicapa per a un sensor d'oxigen basat en  $\text{TiO}_2$ . Imatge inserida: secció del dipòsit del material sensor.



**Figura 3.7.** Sonda Lambda basada en diòxid de titani comercialitzada per l'empresa FAE.

Finalment, a l'element sensor amb estructura planar multicapa se li incorpora un cilindre ceràmic que s'adhereix a l'element sensor amb un adhesiu també ceràmic i que serveix com a suport per tal d'encapsular tot el conjunt en un cos metàl·lic amb un disseny tal que permet acoblar el dispositiu al tub d'escapament del vehicle i que presenta unes finestres que permeten la penetració dels gasos d'escapament al material sensor ceràmic porós. La figura 3.7 mostra una imatge del disseny d'una sonda lambda basada en diòxid de titani fabricada i comercialitzada per l'empresa FAE.

Tots els treballs de fabricació descrits en aquest apartat s'han realitzat a les instal·lacions de l'empresa FAE.



**Figura 3.8.** Àrea de fabricació de sensors a les instal·lacions de sala blanca a FAE.

### 3.4.2 Addició del catalític. Procés d'impregnació

Diferents bateries d'experiments s'han preparat per tal de dur a terme el procés d'impregnació. Les dos primeres bateries d'experiments (E1 i E2) la quantitat de platí com a catalitzador es va determinar en un 3wt% respecte la quantitat de  $\text{TiO}_2$ . En l'experiment E1, 5g de pols  $\text{TiO}_2$  (Alfa Aesar) en fase rútil es van calcinar durant una hora en un gresol d'alúmina en un forn de mufla, seguidament es van molturar manualment i s'hi va afegir 10 ml d'aigua destil·lada per tal de posar-los en una màquina d'ultrasons durant 10 minuts. Es va preparar la solució aquosa del precursor afegint 0.39g de  $\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (Alfa Aesar) en 15 ml d'aigua destil·lada. La solució de l'àcid cloroplatínic s'afegí a la suspensió diòxid de titani i es va mantenir agitant-se. La mesura del pH en aquell moment va ser al voltant de 2.

Es van preparar 50 ml d'una solució 0.2M de NaOH (Aldrich) que es va anar afegint gota a gota a la suspensió de  $\text{TiO}_2$  per tal de portar la suspensió a valors de pH més propers als del punt isoelèctric de l'òxid. El valor de pH mesurat després de l'addició de NaOH va ser 3.45. La suspensió es va estar agitant durant 1 hora a una temperatura de  $100^\circ\text{C}$  per tal d'evaporar l'excés d'aigua tal i com es mostra a la figura 3.9.



**Figura 3.9.** Suspensió de  $TiO_2$  amb  $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ .

El fang resultant es va assecat durant 24 hores a  $100^\circ C$  i després es va moldre manualment. El producte es calcinà en una atmosfera reductora en un forn tubular fent servir Varigon (Argó amb 5% d' $H_2$ ) a  $600^\circ C$  durant 2 hores.

Per tal de dur a terme E2, es seguí quasi el mateix procés experimental que en E1, només es va canviar la quantitat total d'aigua destil·lada, 10ml. Això es va fer per tal d'afavorir el procés d'evaporació. En aquest cas no es va usar una solució de NaOH ja que els valors obtinguts encara es trobaven lluny del punt isoelèctric. El valor de pH durant la impregnació es situà al voltant dels valors 1.7-2. El producte resultant es tractà també a  $600^\circ C$ .

La pols obtinguda tant a E1 i E2 tractada a  $600^\circ C$  s'utilitzà per preparar la pasta de  $TiO_2$  per ser utilitzada en processos de serigrafia. El procés de fabricació d'aquesta pasta es detalla en l'apartat següent.

En la tercera bateria d'experiments (E3) es van dur a terme impregnacions múltiples sobre el mateix suport. En cada impregnació s'addicionaren 0.3wt% de platí aplicant els mateixos procediments que per E2. Partint de 10.4g de diòxid de titani calcinat, la quantitat de precursor de platí ( $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ ) va ser de 0.08g en solució aquosa. La quantitat total d'aigua continuà sent 10ml. Després de la primera impregnació es tractà el producte resultant a  $600^\circ C$  en atmosfera reductora. Es van utilitzar 1.75g de la pols obtinguda després del tractament per preparar una pasta de serigrafia i la resta del producte es va fer servir per dur a terme els següents passos de la impregnació múltiple.

Cinc passos més es van realitzar afegint 0.3wt% de platí com a element catalític cada cop, obtenint així mostres amb 0.6wt%, 0.9wt%, 1.2wt%, 1.5wt% i 1.8 wt% de Pt respecte la quantitat de  $TiO_2$ , totes elles tractades

subseqüentment a 600°C. Es van preparar pastes de serigrafia amb totes les mostres obtingudes.

### 3.4.3 Preparació de les pastes de serigrafia

Les pastes de serigrafia es prepararen a partir de la pols de TiO<sub>2</sub> impregnada la qual es molturà manualment. El vehicle (entès com el sistema d'orgànics que conferiran a la pols un aspecte de pasta) es prepara barrejant etil cel·lulosa com a lligant, Butil Carbitol (dietilen glicol monobutil èter) com a dissolvent i un fosfat èster alifàtic comagent dispersant. Les quantitats s'ajusten per tal d'obtenir un comportament reològic adequat. El vehicle i la pols de TiO<sub>2</sub>-Pt es barregen en un molí de boles planetari durant 1 hora fent servir boles de Zircònia (ZrO<sub>2</sub>) i finalment s'homogeneïtza el conjunt fent servir un molí de rodets tricilíndric. Els anàlisis reològics es realitzen amb un reòmetre Brookfield R/S-CPS Plus.

### 3.4.4 Preparació de substrats ceràmics de titanat d'alumini

Per tal de fabricar substrats amb la presència de titanat d'alumini s'ha optimitzat la formulació de barbotines amb alúmina i diòxid de titani com a material base per tal de ser processades mitjançant la tècnica de *tape casting*. S'han preparat dos composicions, les dos riques en diòxid de titani. Una composició propera al punt estequiomètric, concretament un 56 mol% de TiO<sub>2</sub> i un 44 mol% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (que correspon a una relació del 50% en pes de cada espècie) i l'altra rica en diòxid de titanion la relació molar en aquest cas va ser d'un 70mol% de TiO<sub>2</sub> enfront d'un 30mol% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (65wt% de TiO<sub>2</sub> i 35wt% d'Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Els materials en verd obtinguts s'han processat en forma de fulles de 8 in<sup>2</sup> i de 200 µm de gruix (dimensions estàndards en aquest tipus de tecnologia) i s'han sinteritzat apilaments de 6 d'aquestes fulles laminats isostàticament a 4500 psi. La temperatura de sinteritzat ha estat 1550°C durant 4 hores, la mateixa que la que es preveu pels dispositius.

### 3.4.5 Fabricació del material sensor

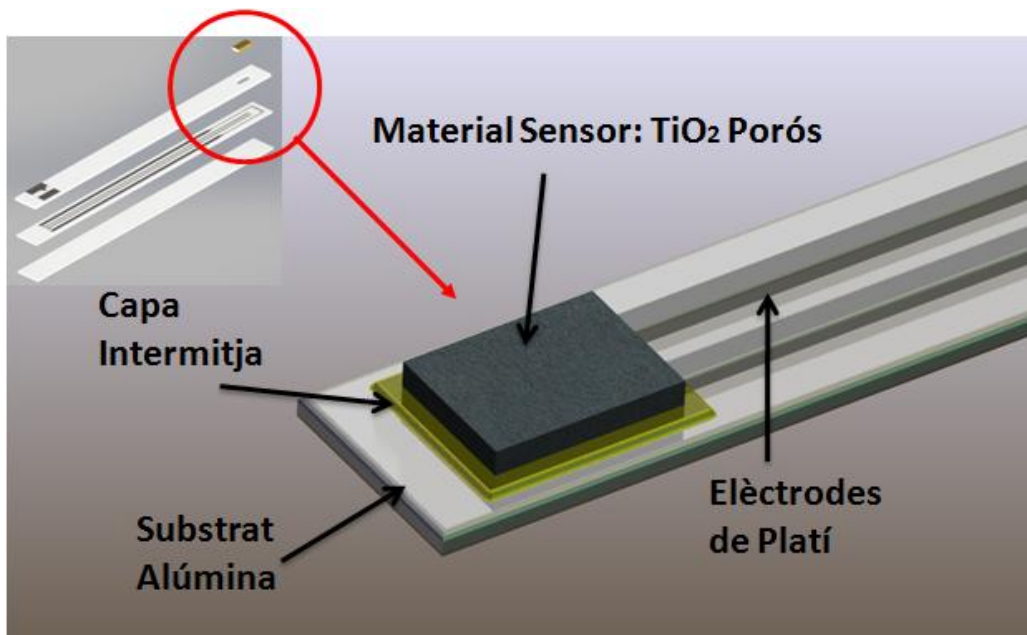
La fabricació de la pasta del material sensor vindrà condicionada pels factors que s'enumeren a continuació:

- S'ha d'aplicar en verd dins la cavitat on acaben els contactes (elèctrodes) de platí i ha de tenir unes característiques reològiques tal que eviti la deformació de la cavitat durant el procés de laminat.
- La composició ha d'incloure un material generador de porus que es cremi en el tractament a temperatura per tal que el sensor presenti una

estructura suficientment porosa que permeti la penetració dels gasos exhausts fins la zona dels elèctrodes.

- El material es sinteritzarà a la mateixa temperatura que el propi substrat basat en alúmina.

L'estructura proposada en primera instància és la que és mostra en la figura 3.10 on es prepararà una capa intermitja rica en alúmina però amb presència de diòxid de titani en la composició a sobre de la qual s'hi aplicaran els elèctrodes de platí i posteriorment el material sensor basat en diòxid de titani amb una petita presència d'alúmina. Aquesta gradació en les composicions d'alúmina i diòxid de titani van encaminades a garantir tant el contacte del  $TiO_2$  amb la pista de platí com a evitar una deformació excessiva del dispositiu en aquella zona degut a les tensions produïdes degut als diferents coeficients d'expansió tèrmica dels dos materials. A més, pel fet de ser una composició (la de la capa intermitja) propera al punt estequiomètric, és d'esperar la formació de titanat d'alumini en tota la base de la cavitat a la zona d'elèctrodes i així poder-ne avaluar la seva influència en el dispositiu.



**Figura 3.10.** Esquema general de la proposta en la zona del material sensor.

#### 3.4.5.1 PROPOSTA 1: Material sensor amb porositat 1:1 sense addició de catalític.

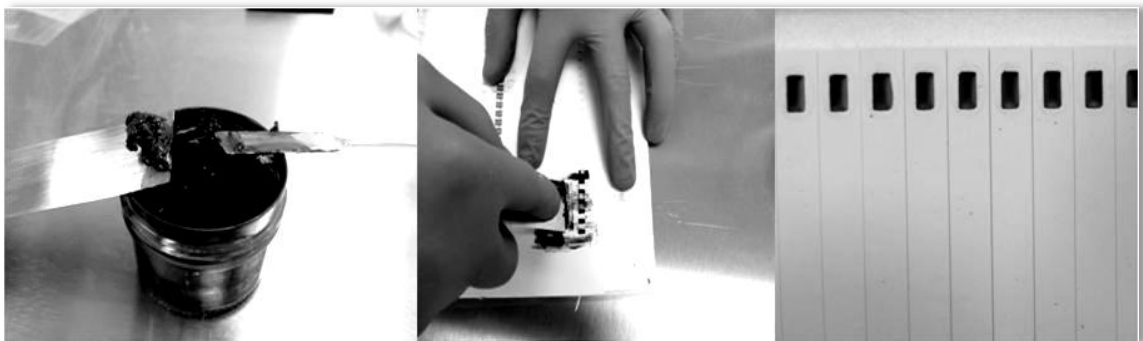
En la fabricació de la pasta intermitja es pretén la presència d'un 56.1% molar d'alúmina 99% i un 43.9% molar de diòxid de titanien fase rútil. La suma d'aquestes dues espècies ha de sumar el 98% en pes dels sòlids ja que s'hi inclourà un 2% d'un material comercial que ajudi a la co-sinterització. En concret es tracta d'un compost de fase vítria de la família Si-Mg-Al



### Capítol 3

comercialitzat per aquest propòsit del fabricant Ferro. El vehicle utilitzat per la fabricació d'aquesta pasta és el format per l'etil cel·lulosa com a lligant, Butil Carbitol (dietilen glicol monobutil èter) com a dissolvent i un fosfat èster alifàtic com agent dispersant. Les quantitats s'ajusten per tal d'obtenir un comportament reològic adequat per l'aplicació mitjançant la tècnica de serigrafia, tal i com s'ha descrit en l'apartat 3.4.3.

Pel que la pasta del material sensor basada en diòxid de titani la relació *material funcional-material generador de porus* serà 1:1. El material generador de porus utilitzat és grafit amb mida de partícula inferior a 20  $\mu\text{m}$ . Mentre que el material funcional constarà en un 97% en pes de diòxid de titani i un 3% en pes d'alúmina. Els estudis termogravimètrics realitzats al grafit utilitzat en aquest treball mostren una desaparició completa a temperatures al voltant dels 900°C. El vehicle utilitzat per la fabricació d'aquesta pasta és el format per l'etil cel·lulosa com a lligant, Butil Carbitol (dietilen glicol monobutil èter) com a dissolvent i un fosfat èster alifàtic com agent dispersant. Les quantitats s'ajusten per tal d'obtenir un comportament reològic adequat per l'aplicació mitjançant espàtula plana omplint la cavitat on s'ha d'allotjar el material sensor i que facilita el contacte amb les terminacions del elèctrodes de platí. La figura 3.11 mostra el mètode d'aplicació de la pasta del material sensor sobre l'apilament en verd utilitzant com a clixé una fulla de PET siliconat amb les obertures punxonades mecànicament. Són precisament aquestes fulles de PET les que s'utilitzen en forma de bobina en el procés de *tape casting* per obtenir la bobina en verd d'alúmina amb la qual es fabrica el substrat del dispositiu.



**Figura 3.11.** Aplicació de la pasta del material sensor sobre el substrat apilat en verd. L'aspecte fosc de la pasta és degut al grafit que actuarà com a material generador de porus.

### 3.4.5.2 PROPOSTA 2: Material sensor amb porositat 1:2 amb addició de catalític negre de platí

Per la proposta 2 es manté la formulació de la capa intermitja mentre que pel que fa la pasta del material sensor s'escull una porositat amb una relació *material funcional-material generador de porus* 1:2. S'utilitza també el grafit amb mida de partícula inferior 20 µm com a generador de porus. Mentre que el material funcional constarà diòxid de titani, alumina i negre de platí com a material catalític. És determina que la quantitat de material catalític per aquesta proposta serà del 10% en pes respecte la quantitat de TiO<sub>2</sub>, una quantitat molt similar a la que incorporen els sensors de referència per aquest estudi. Per tal de preparar una pasta aplicable amb espàtula a l'interior de la cavitat es determina que ha de presentar un 80% en pes en sòlids, un 53.33% d'aquests sòlids correspondran al grafit. El 26.66% restant estarà compostat per TiO<sub>2</sub> (88.18%), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3%) i negre de platí (8.81%). Aquestes quatre espècies formaran la totalitat dels sòlids de la pasta. El 20% restant serà el vehicle format per l'etil cel·lulosa com a lligant, Butil Carbitol (dietilen glicol monobutil èter) com a dissolvent i un fosfat èster alifàtic com agent dispersant les quantitats dels quals s'ajustaran convenientment.

### 3.4.5.3 PROPOSTA 3: Material sensor amb porositat 1:2 amb addició de catalític a partir de precursor clorometàlic

Per la proposta 3 és manté la formulació de la capa intermitja i també la formulació de la pasta del material sensor. Tindrem per tant una relació *material funcional-material generador de porus* 1:2 on es mantindrà un 3% en pes d'alumina respecte el TiO<sub>2</sub>.

Malgrat que s'ha evidenciat una resposta satisfactòria del dispositiu amb una quantitat d'un 1.8% en pes respecte la quantitat de TiO<sub>2</sub>, es decideix preparar la proposta 3 amb una quantitat superior de Platí, el 5wt%, per la incertesa del resultat de tractar la pols impregnada a la temperatura de sinterització de l'alumina (~1550°C).

Si volem preparar una pasta a partir de 5g de TiO<sub>2</sub> la quantitat del precursor, en aquest cas àcid cloroplatínic serà:

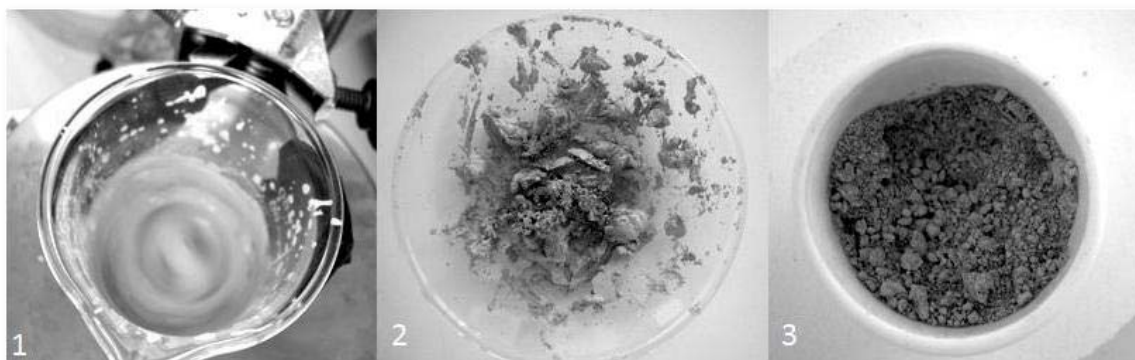
$$5 \text{ gr TiO}_2 \cdot \frac{5 \text{ gr Pt}}{100 \text{ gr TiO}_2} \cdot \frac{517.8 \text{ gr H}_2\text{PtCl}_6 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}}{195.08 \text{ gr Pt}} = 0.6635 \text{ gr H}_2\text{PtCl}_6 \quad (3.5)$$

El procediment experimental d'impregnació està en concordança amb el descrit a l'apartat 3.6.2 i es pot sintetitzar en les següents etapes:

### Capítol 3

- Dissolució del  $\text{TiO}_2$  en aigua destil·lada i portar la solució a agitar en ultrasons per tal de desfer aglomerats.
- Dissolució de l'àcid cloroplàtic en aigua destil·lada i addició en la solució aquosa de diòxid de titani sense aglomerats gota a gota i amb agitació magnètica.
- Evaporació del solut en bany d'aigua i agitació magnètica a  $100^\circ\text{C}$  i posterior assecat del fang obtingut en una estufa a  $75^\circ\text{C}$  fins obtenir un valor constant en el control del pes.
- Mòlta manual del fang.
- La pols impregnada obtinguda es sotmet a un tractament en atmosfera reductora (Varigon: 95%Ar, 5%H<sub>2</sub>) a  $600^\circ\text{C}$  durant 2 hores. La rampa de pujada és realitza a  $5^\circ\text{C}/\text{min}$ .

La pols de  $\text{TiO}_2\text{-Pt}$  és la que s'utilitzarà per fabricar la pasta utilitzant les proporcions de vehicle idèntiques a la de la proposta 2. La figura 3.12 mostra amb imatges el procés d'impregnació descrit anteriorment.



**Figura 3.12.** 1.  $\text{TiO}_2$  dissolt en aigua en agitació on s'hi afegirà el precursor. 2. Fang obtingut després d'evaporar la solució. 3. Pols obtinguda després d'assecar el fang i moldre'l.

#### 3.4.5.4 Capa protectora d'alúmina porosa

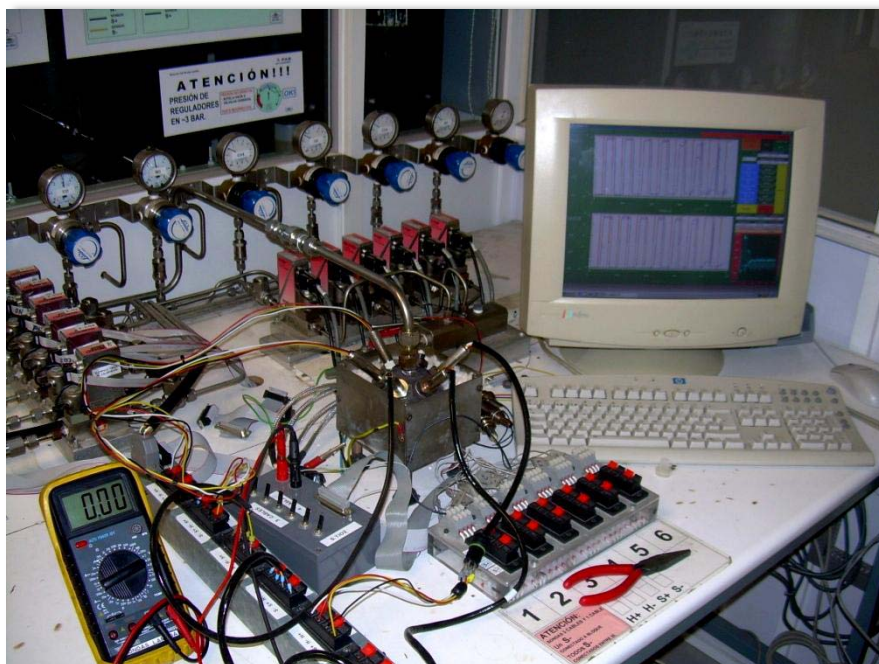
El material sensor que està exposat directament als gasos exhausts s'ha de protegir enfront els possibles impactes de micropartícules presents en els gasos que poden penetrar per les finestres de l'encapsulat metàl·lic així com dels possibles elements contaminants que poden desactivar l'element catalític. És per això que per aquest estudi es proposa la presència en els dispositius d'una capa protectora d'alúmina porosa que també s'aplicarà en verd després del procés de laminat isostàtic i que co-sinteritzarà amb tot el conjunt. La capa s'ajustarà a una proporció d'alúmina-material generador de porus 1:2 on

s'utilitzarà també el carbó grafit amb mida de partícula <20 µm. La proporció de sòlids i el sistema de vehicle utilitzat per fabricar aquesta pasta serà el mateix que per les propostes anteriors ja que es tracta d'una pasta que s'aplicarà amb el mateix procediment encara que sobre el propi material sensor ja laminat a l'interior de la cavitat del substrat en verd.

### **3.5 Caracterització**

Tant les mostres de pols com la morfologia de la secció dels elements sensors fabricats s'han caracteritzat amb microscòpia electrònica de rastreig (SEM) fent servir un QUANTA 200 de FEI Company i el model TM3000 d'Hitachi. Es va dur a terme també espectroscòpia de fotons de raigs X (XPS) amb un espectròmetre Physical Electronics 5500 sota una pressió de  $6 \times 10^{-9}$  Torr. Els raigs X Al-K<sub>α</sub> es van generar amb una font Physical Electronics la qual produeix fotons amb una energia de 1486.6 eV amb un amplada de línia natural de 0.9 eV. Tots els espectres s'ajustaren per tal d'obtenir la posició correcta del Carboni (284.5 eV) [Shi 1972, Mou 1992]. Els espectres s'ajustaren amb funcions Gaussians-Lorentzianes (80-20%) respectivament i considerant una línia base Shirley [Xps, Shi 1972]. La caracterització en XPS es realitzà per tal d'estudiar la concentració de platí superficial en el TiO<sub>2</sub>. La correcció dels espectres per tal d'evitar els efectes de càrrega [Ata 1998] i el tractament de totes les dades es va fer amb el software Multipak V6.0A.

Per tal d'estudiar la resposta i avaluar les corbes de resistència vers el paràmetre lambda dels sensors fabricats s'utilitzà un banc de test de gasos sintètics (Figura 3.13). En aquest banc els sensors s'introdueixen en la cambra de test on hi entra una mescla de diferents gasos. Aquesta mescla s'ajusta amb uns controladors de flux màssic que regulen la pressió parcial de cada component primari de la mescla desitjada. Els components primaris disponibles per tal de realitzar les mescles que simulen els gasos de combustió d'un vehicle són NO<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>, N<sub>2</sub> i O<sub>2</sub>. Per tal de programar els controladors de flux màssic per obtenir la mescla desitjada en cada test i enregistrar les dades s'utilitzà el software HP-VEE. Els escalfadors dels sensors s'alimentaren amb una font de tensió a 12V, emulant la tensió de bateria d'un automòbil. Les dades obtingudes en el banc de test de gasos sintètics ens permeten estudiar la variació de resistència del diòxid de titani en funció del valor lambda i representar el comportament dinàmic del sensor durant el test de funcionament.



**Figura 3.13.** Banc de test de gasos sintètics a les instal·lacions de FAE.

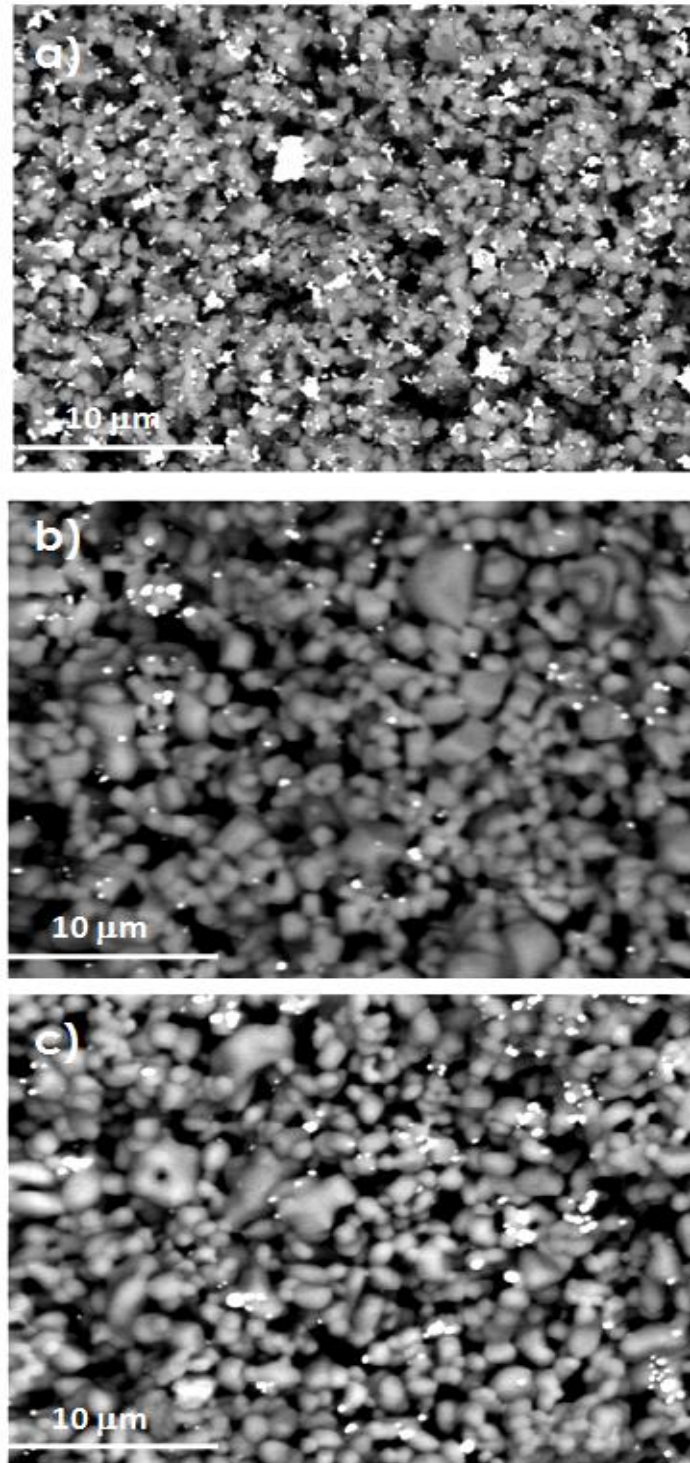
Els assajos de control de qualitat i validació de producte s'han realitzat també en un banc de test de gasos sintètics programat especialment per dur a terme les tasques de control de qualitat de forma rutinària. Les característiques especials de fabricació dels dos bancs així com les seves diferències més remarcables han estat ja reportades per López-Gándara *et al.* [Lop 2012], [LopT2012].

## 3.6 Resultats i discussió

### 3.6.1 Processos d'impregnació

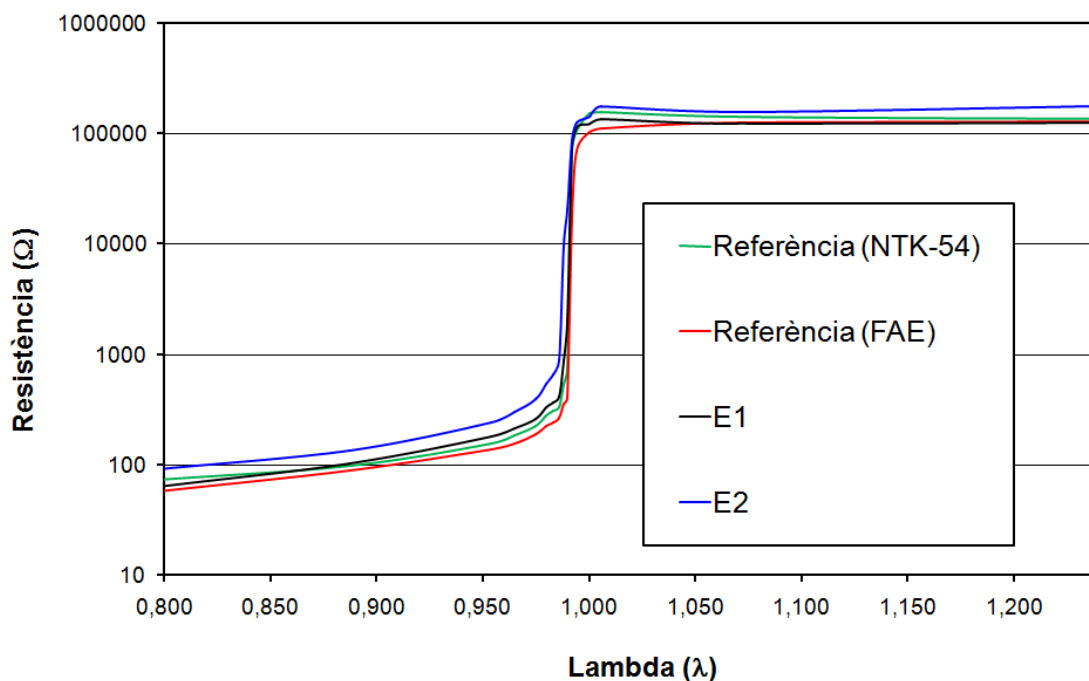
En les dos primeres bateries d'experiments, E1 i E2 la quantitat nominal de Pt era del 3wt%. La caracterització morfològica de la pols que es va dur a terme mitjançant SEM mostra una clara diferència qualitativa entre la quantitat, la mida de partícula i la distribució del catalític entre la pols de la mostra comercial FAE i la pols E1 i E2 (Figura 3.14).

Les mostres preparades per impregnació mostren una mida de partícula més petita malgrat que la mida d'aquestes partícules no és uniforme i presenta certa dispersió en els valors. S'ha de tenir en compte però, que aquesta pols dipositada en forma de pasta en l'element sensor, s'haurà de tractar a 1100°C per tal d'evitar possibles transformacions no desitjades durant el funcionament on la temperatura que es considera que es pot assolir és de fins a 900°C.



**Figura 3.14.** Imatges obtingudes amb SEM (BS). Les partícules de Pt corresponen als punts més brillants. a) Pols corresponent a un sensor de referència tractat a  $1100^\circ\text{C}$ . b) Pols E1 tractada a  $1100^\circ\text{C}$ . c) Pols E2 tractada a  $1100^\circ\text{C}$ . Barra de referència  $10\ \mu\text{m}$ .

Els sensors fabricats amb la pols E1 i E2 mostraren una resposta en el banc de test de gasos sintètics apropiada per ser usats com a sonda lambda. La figura 3.15 mostra la variació de la resistència elèctrica enfront del valor del paràmetre  $\lambda$  on s'aprecia clarament la variació abrupta del valor de resistència al voltant del valor del punt estequiomètric ( $\lambda = 1$ ).

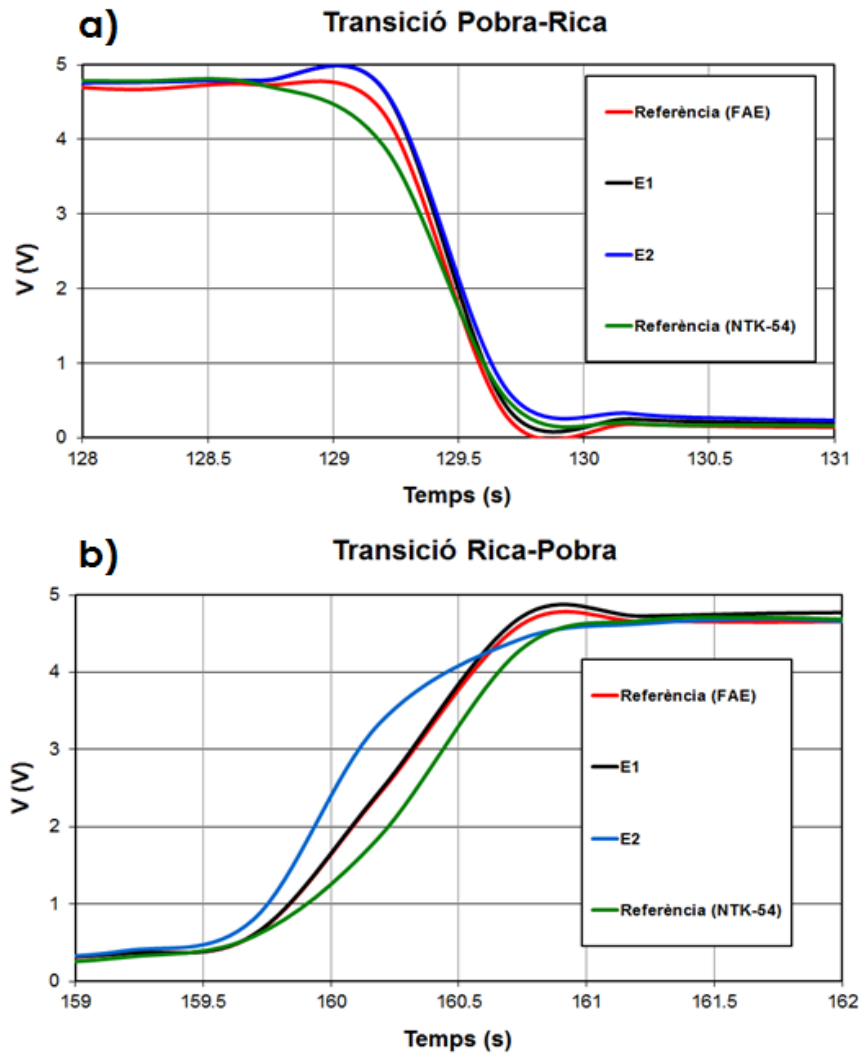


**Figura 3.15.** Representació de la Resistència vers Lambda de mostres preparades amb pols E1 i E2 en comparació a mostres comercials.

La figura 3.16 mostra la resposta dinàmica dels sensors. En tots dos casos es compara els resultats amb els de mostres de referència comercials. Els valors del temps de transició obtinguts durant el test de funcionament ens donen una idea de l'activitat catalítica. La taula 3.1 mostra els valors més rellevants per tal de poder avaluar la qualitat de les mostres com a sonda lambda en comparació a les existents actualment al mercat.

**Taula 3.1.** Valors de resposta en assaig de control de qualitat obtinguts en banc de test de gasos sintètics. Els límits de tolerància estan marcats entre claudàtors.

Mostra	Resistència	Resistència	Temps transició [ $<0.5$ ] (s)	
	Rica; $\lambda=0.954$ [75-1000] (Ω)	Pobra; $\lambda=1.07$ [75000-750000] (Ω)	Rica-Pobra	Pobra-Rica
<b>NTK-54 (Referència)</b>	156	142283	0.12	0.22
<b>FAE (Referència)</b>	139	125588	0.04	0.07
<b>E1</b>	180	123400	0.06	0.13
<b>E2</b>	244	156006	0.16	0.35



**Figura 3.16.** Transicions en resposta dinàmica (mesurada com a variació de voltatge respecte el temps) per les mostres E1 i E2 en comparació amb mostres de referència.

Observant els temps de transició en els resultats de la taula anterior, crec necessari fer un aclariment sobre la forma d'obtenir aquests temps de resposta. Per tal de dur a terme aquest estudi s'han utilitzat dos bancs de test de gasos sintètics diferents. Un per obtenir les corbes de resistència enfront d'un valor lambda així com per registrar el comportament dinàmic del sensor a diferents valors de concentracions dels gasos (descriu en l'apartat 3.5) i un altre per dur a terme assajos ja programats de control de qualitat i de validació de producte. Els valors de la taula corresponen als resultats d'un test programat de control de qualitat per la validació de producte acabat. En aquest test el temps de transició es calcula tenint en compte que el senyal de sortida del sensor en valors de tensió (V) és d'una amplitud que va des de zero a 5 volts. El temps es calcula a partir que el senyal està en el seu 20% del valor de l'amplitud total (5V) fins al 70% d'aquest valor. Per tal de mesurar aquesta caiguda de tensió en l'element sensor, s'aplica una tensió externa de cinc



### Capítol 3

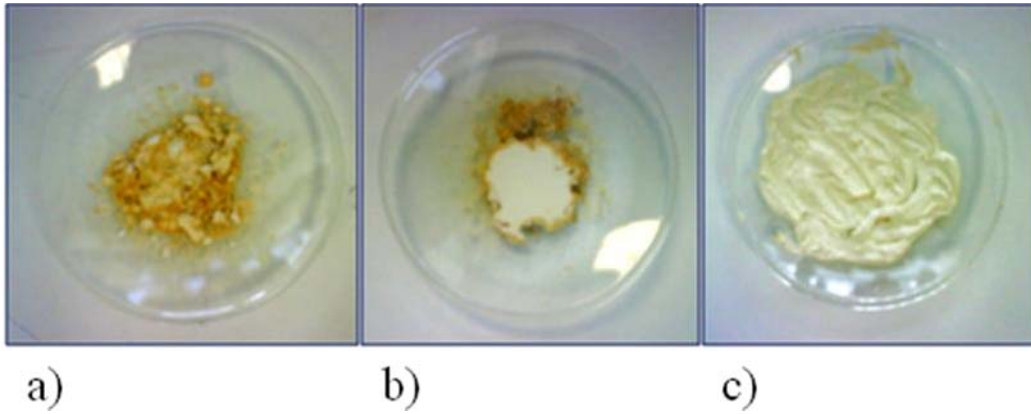
volts en un circuit divisor de tensió amb una resistència de referència i el propi sensor com a resistència variable. Aquesta forma de mesura es comuna ens els dos bancs emprats per fer l'estudi, així com la tensió externa aplicada i la resistència de referència del circuit. Fixant aquests dos valors, el temps de transició mesurat segons el tipus de test de validació de producte acabat seria el temps que tarda el sensor en passar d'una resistència de 25 K $\Omega$  a una resistència de 2.5 K $\Omega$  i viceversa. Aquesta mena de mesura pot tenir certes afectacions en els valors obtinguts donat que si la resposta del sensor es troba molt desplaçada de la finestra de resposta definida (0-5V) pot ser que els temps de resposta que retorna el banc no siguin reals ja que depenent en quin sentit està desplaçada la corba (cap a valors més elevats de resistència o valors més baixos) tardarà més o menys temps en passar pels valors prefixats de 25 i 2.5 K $\Omega$ .

La justificació de l'ús d'aquest banc de test (i en definitiva, aquesta mesura del temps de transició) recau en el fet que els sensors assajats s'han caracteritzat ja anteriorment obtenint una corba de resistència vers valor  $\lambda$  satisfactòria. Per tant, en primera instància aquests sensors es poden considerar aptes per ser mesurats amb un simple test de control de qualitat de validació de producte.

La mesura més habitual del temps de transició dels dispositius seria la captura de la resposta dinàmica (figura 3.16) i l'estimació del valor temporal en un percentatge determinat corresponent a l'amplitud total de la variació del senyal (habitualment s'utilitza el càlcul 10-90%). En aquest cas no s'ha estimat necessari realitzar aquest càlcul de temps 10-90 donat que les mostres s'han considerat aptes i el nostre objectiu era comparar els paràmetres funcionals amb sondes lambda de referència ja existents al mercat de la forma més automatitzada possible. Aquesta metodologia d'assaig funcional serà la que es seguirà d'ara en endavant en aquest treball.

Per altra banda, s'observaren diferències relacionades amb la quantitat total d'aigua en les suspensions. A les mostres E2, on la quantitat d'aigua era menor, després del procés d'evaporació, el color del fang obtingut era molt més homogeni i no mostrava diferències mentre que E1 mostrava zones més groguenques (properes al color inicial de la solució del precursor) i zones blanquinoses (similars al color original del diòxid de titani. Figura 3.17).

Els resultats obtinguts que s'han descrit ens porten a assumir la possibilitat de reduir la quantitat de platí com a material catalitzador a cada sensor degut al fet que és assumible que n'hi ha suficient per tal que a les zones properes dels elèctrodes la reacció dels gasos de combustió és completa i per tant la pressió parcial d'oxigen ha assolit un estat d'equilibri i el sensor pot dur a terme una correcta detecció del rati aire-combustible [Tak 1987].

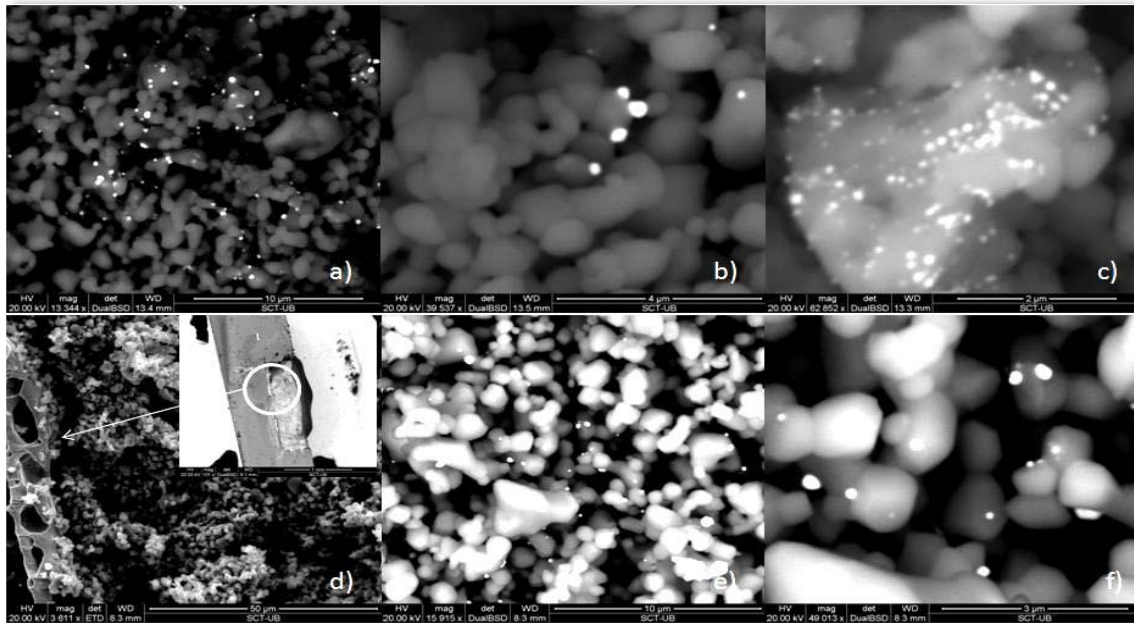


**Figura 3.17.** Pols de  $TiO_2$  impregnada després del procés d'evaporació de l'aigua. a) E1 vista superior. b) E1 vista inferior en contacte amb el vidre. c) E2.

Quan l'activitat catalítica en el sensor disminueix, es produirà la situació en la qual molècules d' $O_2$  sense cremar en els gasos d'escapament romandran en estat de no equilibri i podran arribar a les zones properes als elèctrodes ja que la concentració no disminuirà per la combustió amb altres gasos. En aquesta situació, a pesar de que els gasos d'escapament són els corresponents a un punt molt proper a l'estequiomètric, el sensor detecta mescla pobra degut a la presència d' $O_2$  que no ha participat en la combustió i llavors la unitat de control incrementa la quantitat de combustible subministrat, el que provoca una canvi en les emissions cap a valors de mescla rica.

L'objectiu es per tant trobar la quantitat mínima de platí per tal d'aconseguir un sensor com els descrits anteriorment en termes de resposta. El procediment escollit fou la impregnació múltiple (E3) partint d'un valor del 0.3 wt% de Pt respecte la quantitat de  $TiO_2$ . En cada etapa de la impregnació la quantitat afegida fou la mateixa (0.3 wt%). La pols resultant en cada etapa es va fer servir per preparar mostres de sensors i s'avaluà la seva resposta. Van ser necessàries sis etapes per tal d'obtenir una resposta adequada com a sensor lambda i la quantitat final de platí afegit al diòxid de titani fou del 1.8 wt%. El procediment escollit per E3 va ser el mateix que per E2 degut a la millora observada en l'homogeneïtat del producte obtingut després del procés d'evaporació. Les sis impregnacions successives de l'experiment E3 s'han anomenat en aquest estudi E3(1),E3(2).... corresponent E3(1) a un 0.3wt% de platí respecte el  $TiO_2$ , augmentant un 0.3wt% la quantitat de platí fins E3(6) amb un 1.8wt%.

La morfologia de la pols va ser estudiada en totes les mostres durant tot l'experiment i les imatges obtingudes mitjançant SEM (Figura 3.18) mostren que la mida de partícula del platí es mantingué dins un rang entre 60 i 400 nm amb un predomini de partícules que excedien els 150nm.



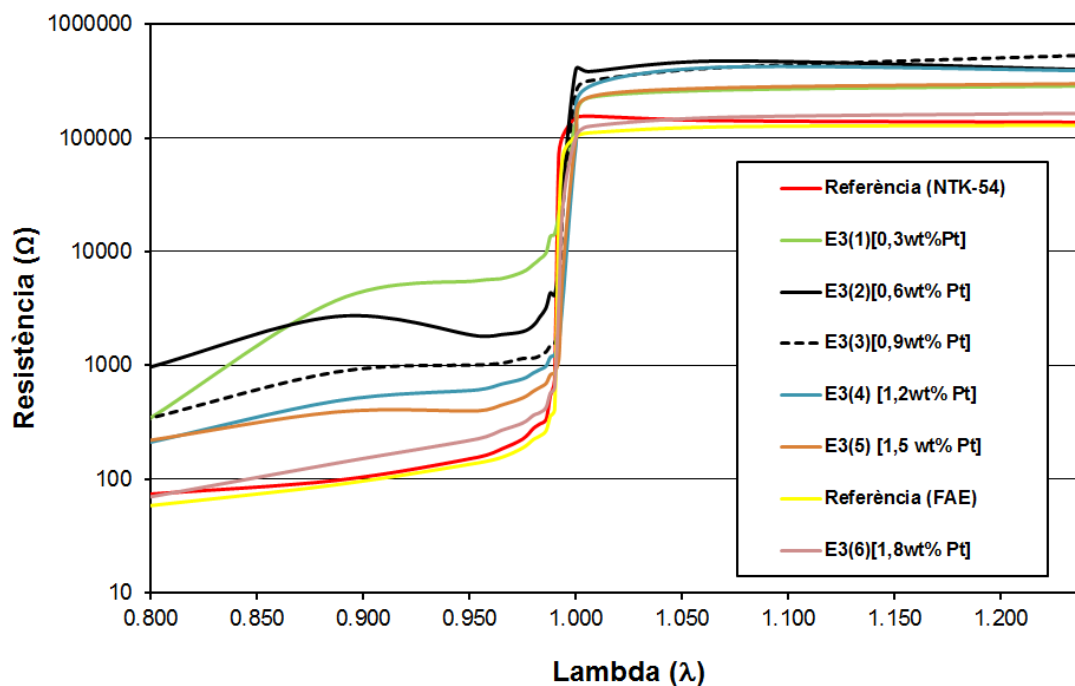
**Figura 3.18.** Imatges SEM d'E3. a) E3(2)[0.6 wt.% Pt] tractat at 1100°C. b) E3(4)[1.2 wt.% Pt] tractat at 1100°C. c) E3(5)[1.5 wt.% Pt] tractat at 600°C. d) E3(4) Sensor. Magnificació a la zona dels elèctrodes. e) E3(4) Sensor. Magnificació de d). f) E3(4) Sensor. Magnificació d' e).

Les anàlisis amb XPS es van dur a terme a les tres bateries d'experiments per tal d'avaluar la concentració atòmica superficial tractant la pols resultant a 600, 850, 1000 i 1100°C que és la temperatura de tractament de la pasta del material sensor. Un resum dels resultats obtinguts es mostren a la Taula 3.2. Tant a E1 com a E2 la quantitat de la càrrega de Platí superficial disminueix fins al 70% quan s'assoleix la temperatura de tractament de 1100°C mentre que a E3 el valor disminueix fins al 50% en tots els casos. Aquesta disminució en els valors pot ser atribuïda al creixement de gra i la formació d'agregats amb la conseqüent pèrdua de superfície específica, si bé és cert que a E3 aquest efecte no és tant acusat com a E1 i E2. En tots tres experiments existeix la possibilitat de formació d'òxids de platí que poden evaporar en els tractaments a les temperatures més elevades.

**Taula3.2.** Resultats XPS de la càrrega superficial de Pt a la superfície del TiO<sub>2</sub>.

Mostra	T (°C)	Pt/Ti càrrega superficial (at. %)
E1 [3wt% Pt]	600	7
E1 [3wt% Pt]	850	3.4
E1 [3wt% Pt]	1000	2.6
E1 [3wt% Pt]	1100	2
E2 [3wt% Pt]	600	9.4
E2 [3wt% Pt]	850	3.7
E2 [3wt% Pt]	1000	2.9
E2 [3wt% Pt]	1100	2.6
E3(1) [0.3wt% Pt]	600	0.6
E3(1) [0.3wt% Pt]	1100	0.38
E3(2) [0.6wt% Pt]	600	1
E3(2) [0.6wt% Pt]	1100	0.57
E3(3) [0.9wt% Pt]	600	1.6

Les mostres fabricades amb la pols E3 es van avaluar com a sensors lambda i els resultats van mostrar que el comportament de les mostres E3(6) amb un 1.8 wt% de platí respecte el TiO<sub>2</sub> va ser similar a les mostres E1, E2 amb un 3wt% de platí i a les mostres de referència. La figura 3.19 mostra l'evolució de la resposta de les diferents mostres E3 i com l'augment en la càrrega de platí porta als sensors a assolir un comportament adequat on disminueix el valor de resistència en valors de mescla rica i es produeix un salt brusc del valor de la resistència elèctrica en zones properes al punt estequiomètric. El comportament catalític de les mostres E3(6) tenen també uns valors acceptables en termes de qualitat per ser usades com a sonda lambda.

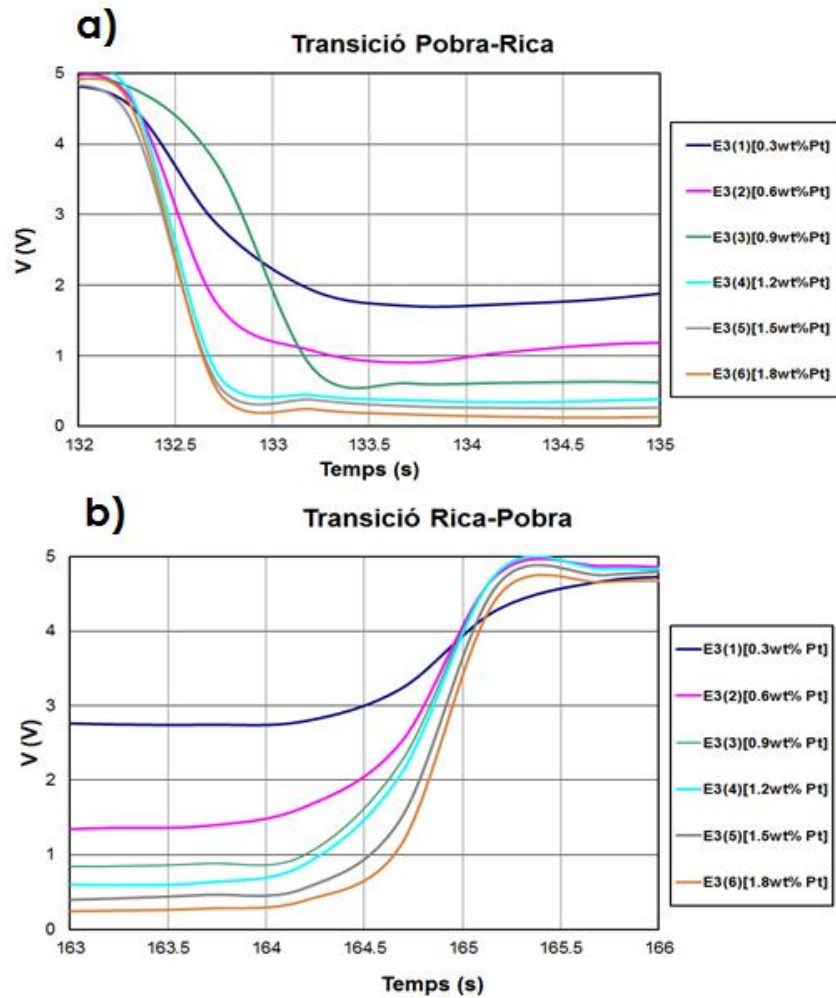


**Figura 3.19.** Resistència vers el valor del paràmetre  $\lambda$  de les mostres E3 respecte les mostres de referència.

La figura 3.20 mostra la millora en la resposta dinàmica de les mostres E3 on la forma de les corbes es veu influenciada per la quantitat de platí i on s'observa l'assoliment dels valors adequats en mesclades riques així com l'augment de la pendent en les transicions i la consegüent disminució del temps de resposta en aquestes. La taula 3.3 mostra els resultats de les mostres E3 amb diferent percentatge de platí obtinguts en els assajos de control de qualitat realitzats en el banc de gasos sintètics.

**Taula 3.3.** Valors de resposta en assaig de control de qualitat obtinguts en banc de test de gasos sintètics. Els límits de tolerància estan marcats entre claudàtors.

Mostra	Resistència		Temps transició (s)	
	Rica; $\lambda=0.954$ [75-1000] ( $\Omega$ )	Pobra; $\lambda=1.07$ [75000-750000] ( $\Omega$ )	Rica-Pobra [0-0.5s]	Pobra-Rica [0-0.5s]
Referència (NTK-54)	156	142283	0.12	0.22
E3(1) [0.3wt% Pt]	5574	264727	>0.5	>0.5
E3(2) [0.6wt% Pt]	1811	476789	>0.5	>0.5
E3(3) [0.9wt% Pt]	1009	418227	0.15	>0.5
E3(4) [1.2wt% Pt]	610	420789	0.14	0.46
E3(5) [1.5wt% Pt]	398	276921	0.1	0.46
E3(6) [1.8wt% Pt]	226	152351	0.11	0.16

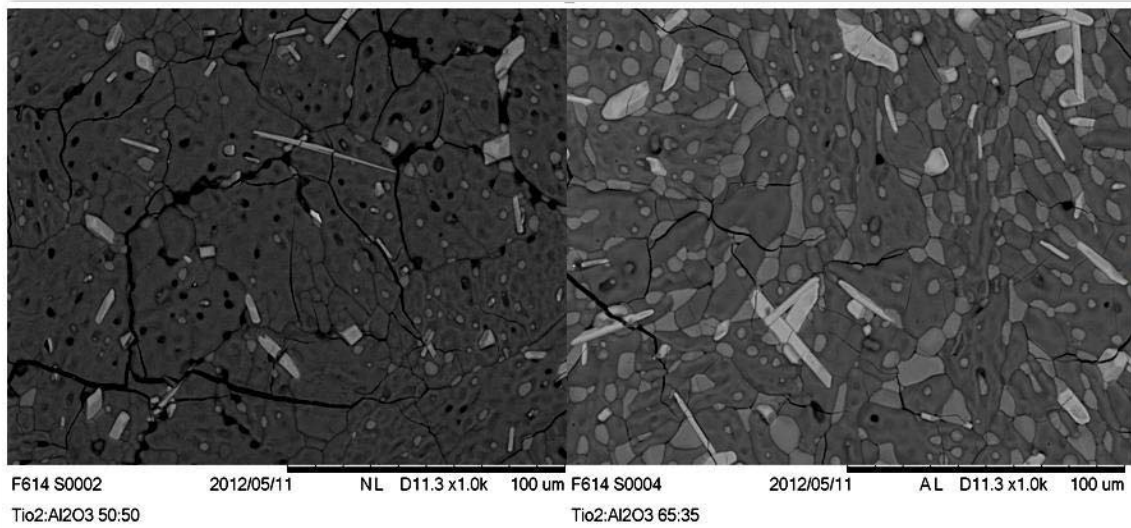


**Figura 3.20** Transicions en resposta dinàmica (mesurada com a variació de voltatge respecte el temps) per a les mostres E3 respecte les mostres de referència.

### 3.6.2 Substrats ceràmics de titanat d'alumini

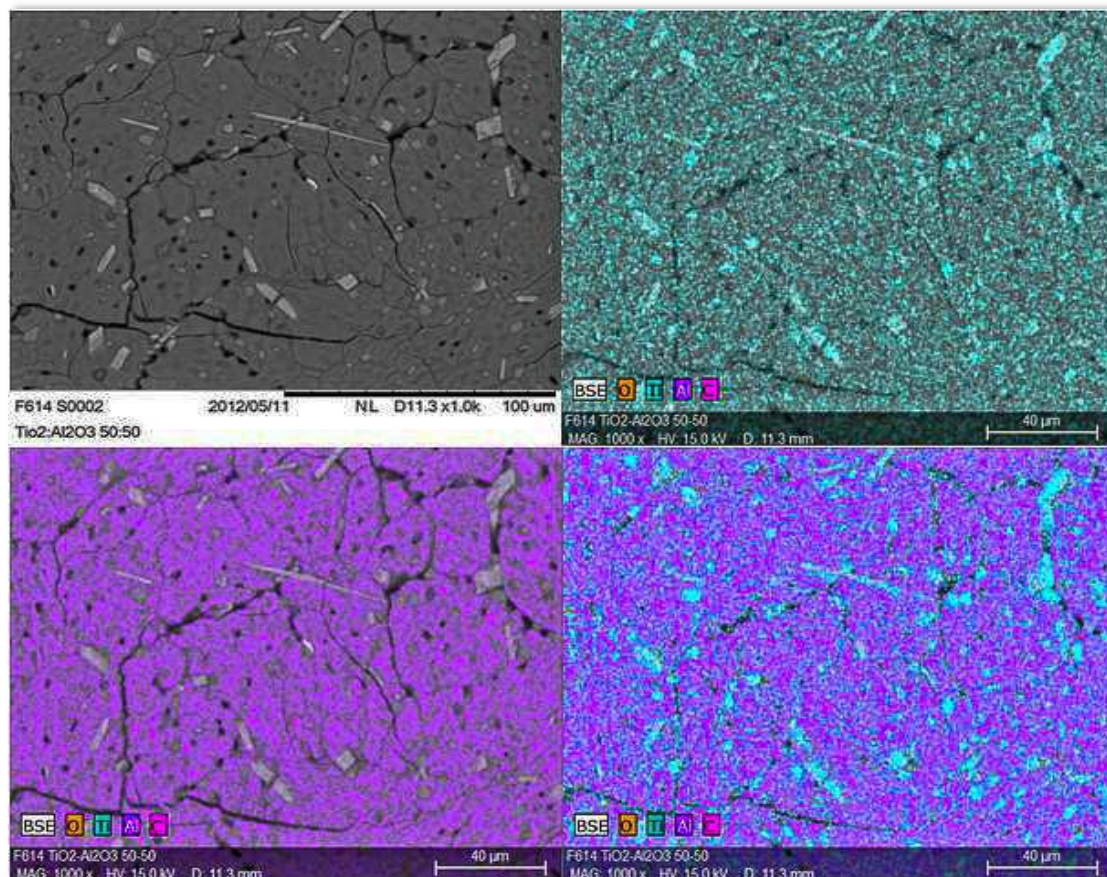
S'ha estudiat la microestructura resultant per les dos composicions plantejades en l'apartat 3.4.4 mitjançant microscòpia electrònica de rastreig (SEM) i microanàlisi (EDX) utilitzant s'ha observat la presència de diòxid de titani sense reaccionar en les dues composicions si bé la quantitat és notablement major, tal i com era d'esperar a la composició més rica en diòxid de titani.

La figura 3.21 mostra una comparativa de la microestructura superficial per a les dues composicions on s'aprecia clarament les regions sense reaccionar d'aspecte més blanquinos dins de la matriu de titanat més enfosquida i de mida de gra més gran. La imatge de la dreta (65wt%  $TiO_2$ ) mostra una presència més massiva del que podria ser tant alumina com  $TiO_2$  sense reaccionar.



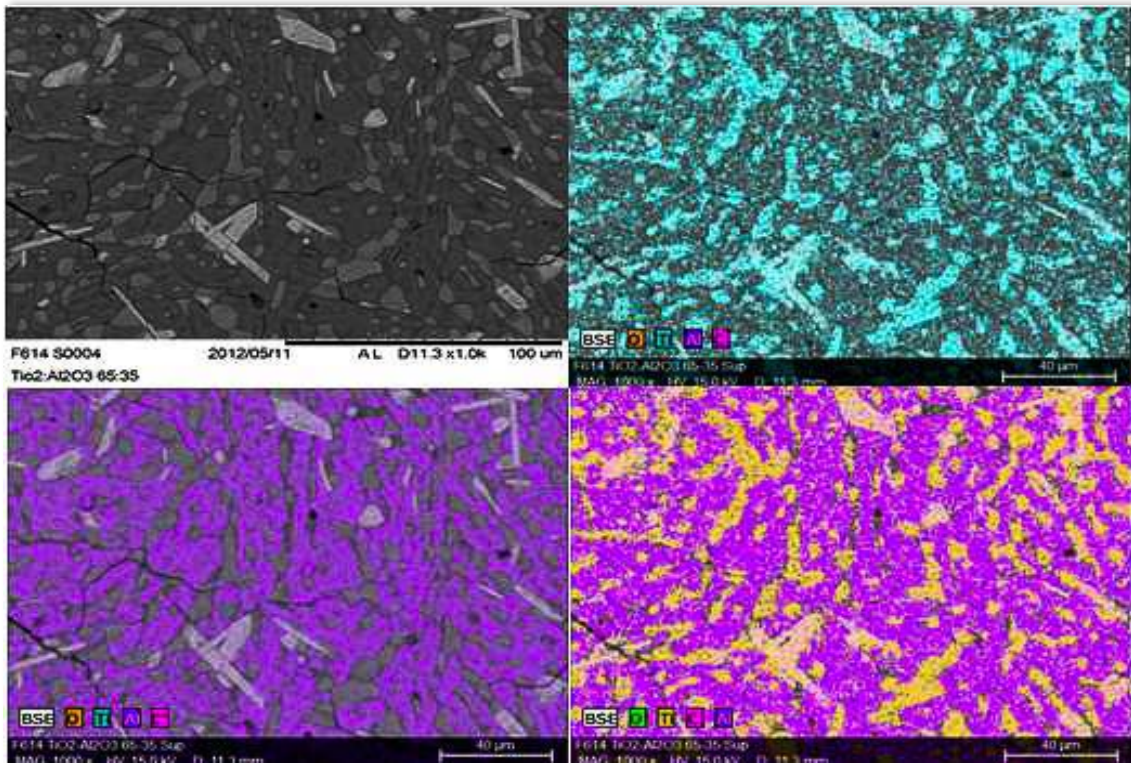
**Figura 3.21.** Comparació de les microestructures de les dos composicions, 50:50wt% TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (esquerra) i la 65:35wt% TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dreta).

La figura 3.22 mostra una imatge de microscòpia de la microestructura resultant per la composició propera al punt estequiomètric així com el microanàlisi, ressaltant amb colors els dominis de presència de l'element Alumini així com de l'element Titani i els dos sobreposats.



**Figura 3.22.** Microestructura de la composició 50wt% TiO<sub>2</sub> - 50wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i dominis de presència dels elements alumini (color morat) i titani (color verd).

La figura 3.23 mostra la disposició de dominis amb presència predominant de l'element Titani i Alumini per la composició més rica en diòxid de Titani.

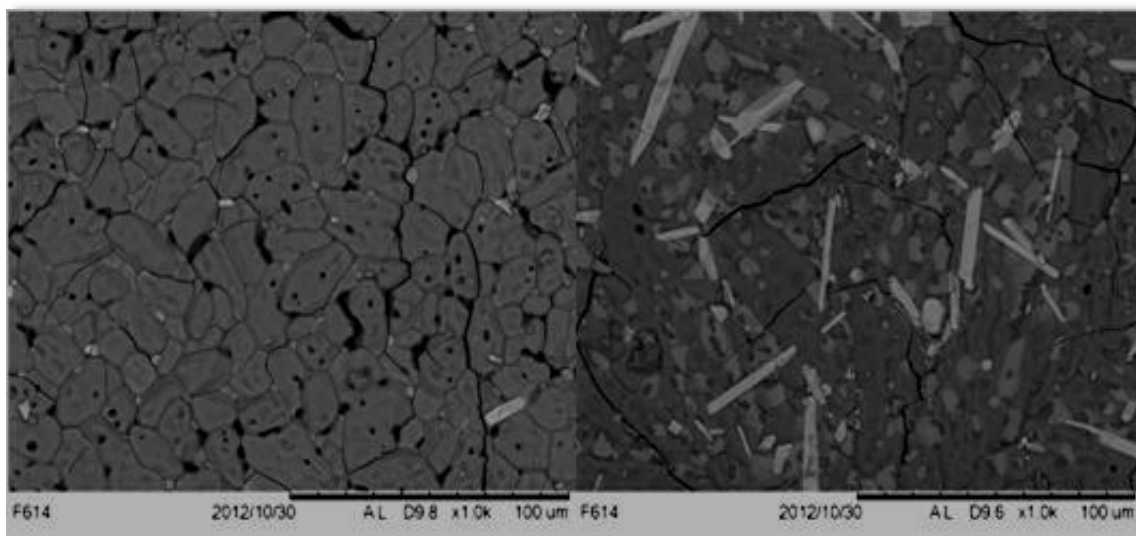


**Figura 3.23.** Microestructura de la composició 65wt%  $TiO_2$  - 35wt%  $Al_2O_3$  i dominis de presència dels elements alumini (color morat) i titani (color verd).

El treball realitzat seguidament amb aquestes mostres ha estat sotmetre-les a tractaments tèrmics a una temperatura de  $1000^{\circ}C$  durant 4, 8 i 12 hores per tal d'observar l'estabilitat de la fase titanat i intentar veure la variació de la microestructura de les mostres si es que es produeix per aquestes composicions i a aquesta temperatura. L'objectiu es conèixer la morfologia d'aquestes fases i les seves possibles transformacions a la temperatura de treball per poder identificar-les en el dispositiu si s'esdevenen.

La figura 3.24 mostra les micrografies de l'estructura després del tractament a  $1000^{\circ}C$  durant 12 hores tant per la composició propera al punt estequiomètric (esquerra) com de la més rica en diòxid de titani (dreta). Pel que fa la primera, s'observa una lleugera disminució de les zones blanquinoses. Aquest fet indicaria que ha augmentat la fase titanat amb les espècies inicials que encara no havien reaccionat però en cap cas que s'ha produït una descomposició d'aquesta fase titanat amb les seves originals. Pel que fa la composició més rica en diòxid de titani, continuen essent presents una fase titanat (la més fosca amb mida de gra més gran) i dos fases més blanquinoses (que ja apareixien en les mostres sense tractament a la figura 3.22) més riques en diòxid de titani. Tampoc s'aprecia després del tractament sostingut de 12 hores a  $1000^{\circ}C$  una descomposició de la fase titanat.



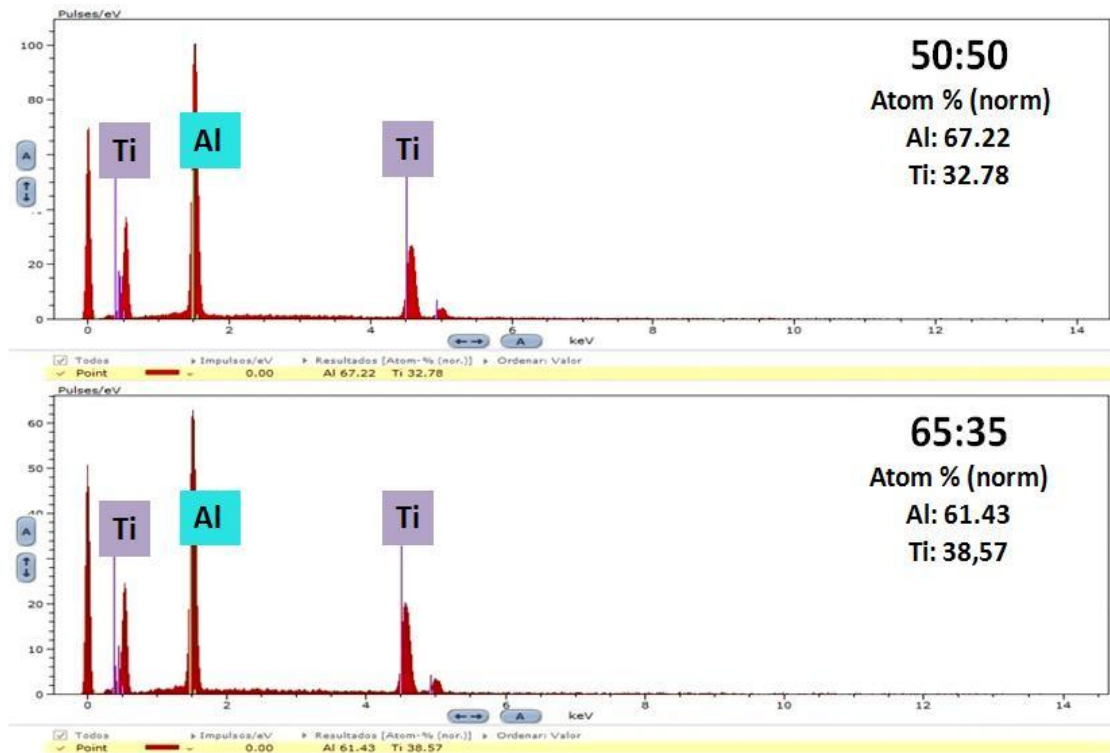


**Figura 3.24.** Comparació de les microestructures de les dos composicions, 50:50wt% TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (esquerra) i 65:35wt%TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dreta) després d'un tractament a 1000°C durant 12 hores.

Les anàlisis dutes a terme mitjançant l'obtenció dels espectres EDX revelà la presència de titanat d'alumini (Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>) després del tractament a 1000°C durant dotze hores en les dues composicions. La figura 3.25 mostra la quantificació atòmica normalitzada dels elements titani i alumini per les dues composicions en les zones més fosques i de gra més gran de les micrografies de la figura anterior on clarament el percentatge de presència de l'alumini és el doble que al titani. No és així en les zones intermèdies presents en les dues composicions, tants les que presenten forma d'agulla com les que tenen morfologia més esferular, on el percentatge de presència de l'element titani augmenta respecte l'alumini. Sembla per tant, que després del tractament d'envelliment, ha augmentat la quantitat de titanat format en la composició propera al punt estequiomètric. Això concorda amb les observacions realitzades per Wohlfromm [Woh 1991] que afirma que l'eliminació d'aquestes partícules a 1550°C atrapades a les cel·les poroses presents a les interfases dels grans de titanat d'alumini requereix temps de tractament prolongats.

També s'observa en conjunt una presència més gran de diòxid de titani sense reaccionar a la composició més rica en diòxid de titani (com era d'esperar) que correspon al compost intermedi de forma esferular de color gris clar. No queda clar però, utilitzant aquesta tècnica, la identificació de la morfologia en forma d'agulla present en les dues composicions ja que després del tractament d'envelliment ha desaparegut quasi per complet i apareix una quantitat major de titanat d'alumini, això hauria de ser indicatiu de la presència en aquestes regions, d'alúmina sense reaccionar susceptible de transformar-se en titanat d'alumini. Això estaria en concordança amb les conclusions presentades també per Uribe i Baudín [Uri 2000] on afirmen que

l'augment de temperatura ( $1500^{\circ}C-1650^{\circ}C$ ), suposa graus de reacció superior, fins que la reacció és pràcticament completa amb l'excepció de la presència de partícules aïllades d' $Al_2O_3$ .



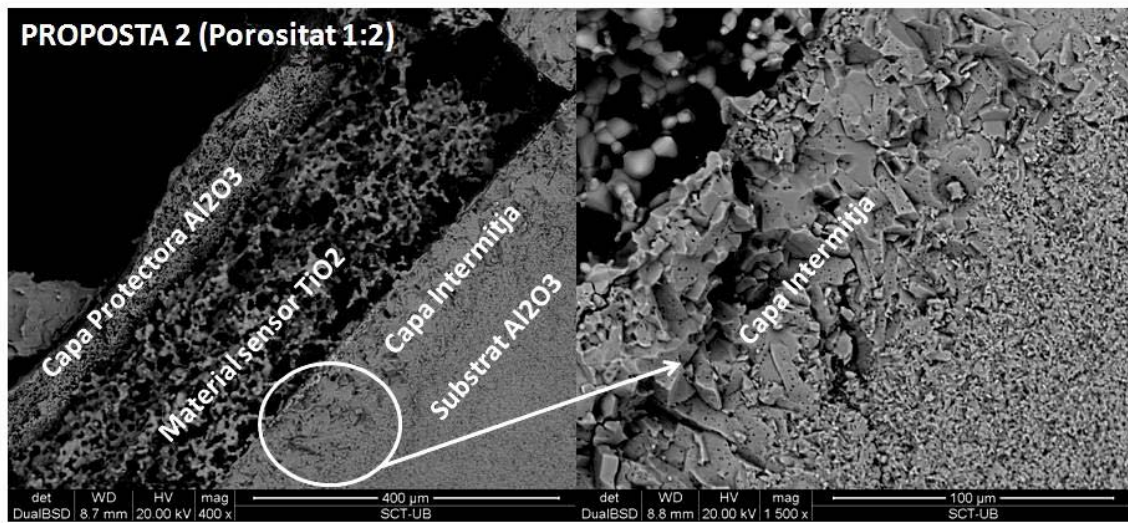
**Figura 3.25.** Espectres EDX a les zones en presència de d' $Al_2TiO_5$  per les composicions 50:50wt%  $TiO_2-Al_2O_3$  i 65:35wt%  $TiO_2-Al_2O_3$  després d'un tractament a  $1000^{\circ}C$  durant 12 hores.

A pesar de no haver pogut observar una descomposició clara del titanat d'alumini en tractaments d'envelliment per sobre dels  $900^{\circ}C$ , tal i com evidencia la literatura consultada, no vol dir que aquesta descomposició no s'esdevingui. Com aquests mateixos autors apunten, la formació del titanat d'alumini es veu condicionada per la puresa de les fases en matèries primeres involucrades, per la temperatura del tractament i el temps a aquesta temperatura així com l'atmosfera en la qual es fa el tractament [Low 2005].

El que sí s'ha pogut observar en aquest estudi previ és la morfologia del titanat d'alumini format a partir d'una composició propera al punt estequiomètric i d'una rica en diòxid de titani utilitzant la mateixa matèria primera que la que farem servir per fabricar els sensors. Això ens ajudarà a poder-lo identificar si s'esdevé en els nostres dispositius, així com poder avaluar a posteriori si sofreix algun tipus de descomposició i si aquesta afecta a la resposta després dels assajos a vida.

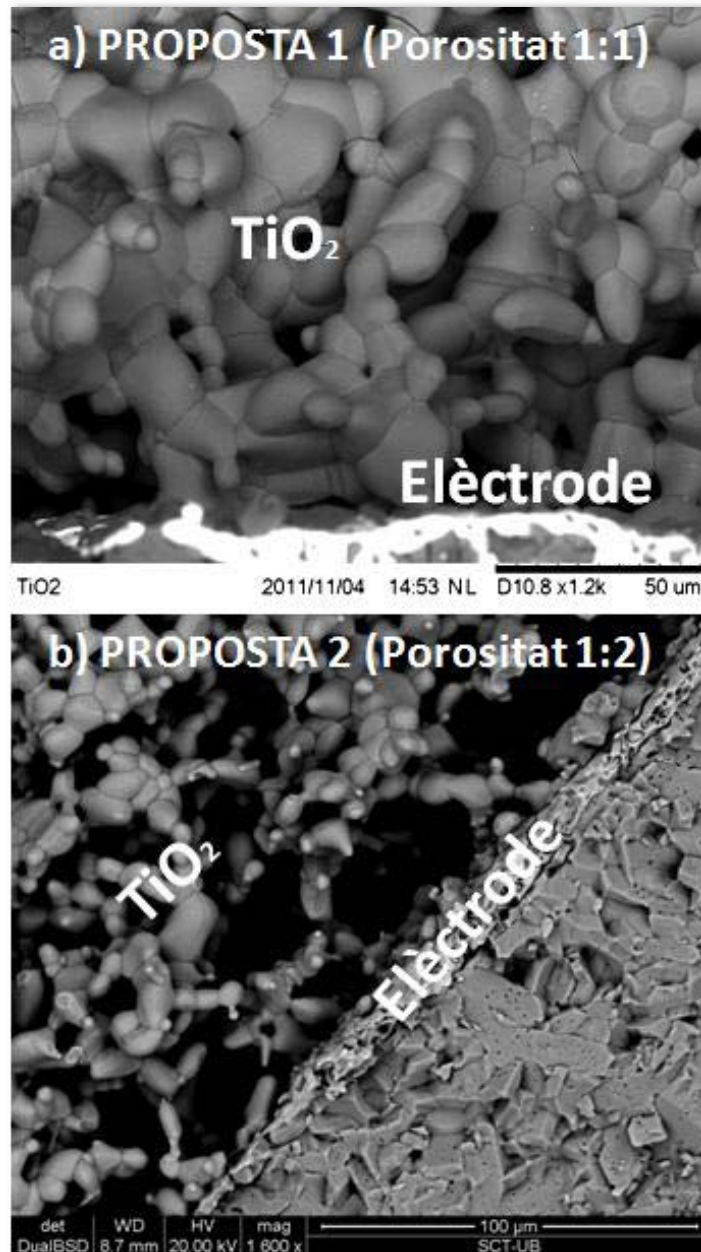
### 3.6.3 Microestructurai resposta dels dispositius resultants

Els estudis de les microestructures resultants s'han realitzat mitjançant l'obtenció d'imatges de SEM. La figura 3.26 mostra la secció de la cavitat on s'allotja el material sensor. S'aprecia la capa protectora d'alúmina així com la zona de la capa intermitja que presenta una creixement inusual de gra en comparació a l'alúmina del substrat. Aquesta estructura que estem observant en la secció pot tractar-se precisament del compost titanat d'alumini. La imatge de la dreta mostra una ampliació de la microestructura generada per la capa intermitja.



**Figura 3.26.** Microestructura de la proposta 2 (Porositat TiO<sub>2</sub>-Grafit 1:2) amb capa protectora porosa d'alúmina co-sinteritzada.

Les diferències entre les porositats de la proposta 1 i la proposta 2 s'evidencien a les micrografies presentades a la figura 3.27 on s'aprecia clarament la major porositat de la proposta 2. L'anàlisi de les micrografies tant de la proposta 1 com de la proposta 2 mostra en primera instància un major contacte del TiO<sub>2</sub> amb l'elèctrode de Pt en la proposta 1 degut a que hi ha una major presència de material funcional. No obstant això, no es pot assegurar que la quantitat de material en contacte amb l'elèctrode en la proposta 2 sigui insuficient en tota la superfície de la cavitat. Això només es podrà avaluar amb els assajos funcionals i la seva resposta als gasos.



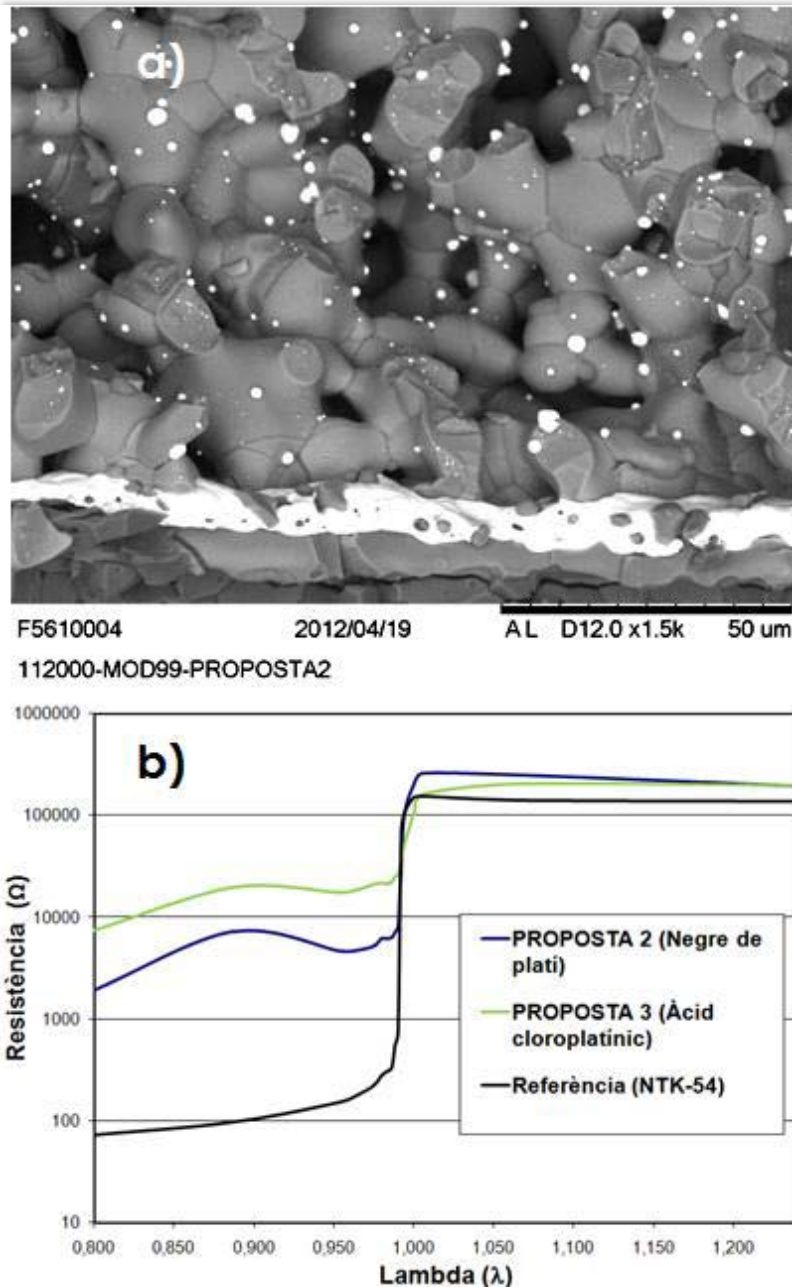
**Figura 3.27.** Comparativa de les porositats del material sensor a la proposta 1 i la proposta 2.

La figura 3.28 mostra una imatge on s'aprecia en la part inferior el  $TiO_2$  porós amb el platí provinent de la pols de negre de platí, l'alúmina porosa i en la interfase un compost de gra de mida considerable amb esquerdes i això sí, alterat per la presència del porus i que dóna com a resultat aquesta microestructura tant peculiar. Aquí també ens podríem atrevir a afirmar que es tracta de titanat d'alumini format en la interfase  $Al_2O_3-TiO_2$ .



**Fig3.28.** Interfase entre l'alúmina protectora porosa i el TiO<sub>2</sub> en la proposta 2.

Pel que fa la presència del platí incorporat en la microestructura porosa del diòxid de titani, tant en la proposta 2 com en la 3 se n'ha evidenciat la presència (notablement superior en la proposta 2 com era d'esperar). No obstant això els assajos realitzats al banc de test de gasos sintètics amb les mostres tant amb negre de platí com en platí impregnat a partir de precursor, no han estat satisfactoris. La figura 3.29 mostra per una banda una imatge SEM de la microestructura de la proposta 2 just a sobre de l'elèctrode amb les partícules més brillants de platí provinent de la pols de negre de platí. La gràfica de la figura mostra la resposta dels sensors tant de la proposta 2 com 3 en comparació amb una mostra de referència. En aquesta gràfica de la resistència en front del valor  $\lambda$ , s'observa que el salt abrupte d'uns tres ordres de magnitud al voltant del valor  $\lambda=1$  només s'esdevé en la sonda comercial de referència. Els dispositius on el material catalític s'ha tractat a 1550°C el salt és al voltant d'un ordre de magnitud en el valor de la resistència elèctrica. Això s'atribueix a la pèrdua de Pt en el tractament a aquesta temperatura. S'observa un salt lleugerament superior en els sensors fabricats segons la proposta 2. Això és degut a que aquests dispositius presentaven un 10% de Pt en pes respecte la quantitat de TiO<sub>2</sub> mentre que els de la proposta 3 només un 5%. A més el mètode d'obtenció del platí metàl·lic emprat en la proposta 3 dóna com a resultat partícules de mida més petita (tal i com s'ha descrit en els apartats anteriors) i que són més susceptibles de sofrir afectacions en el seu poder catalític a temperatures elevades.



**Figura 3.29.** Presència de Pt en la microestructura de la proposta2 just a sobre l'elèctrode i resposta en el banc de test de gasos sintètics d'una mostra de la proposta 2 i una de la proposta 3.

### 3.6.3.1 Addició del material catalític en processos post-firing

Davant dels resultats negatius descrits en l'apartat anterior, els esforços s'encaminen en verificar si realment la resposta insatisfactòria dels nostres dispositius es deu a una presència insuficient de material catalític dispersat pel dipòsit sensor. A part de la possible aglomeració de les partícules metàl·liques al elevar la temperatura, s'han reportat les interaccions entre el metall i el

### Capítol 3

suport i la formació de compostos intermetàl·lics per sobre dels 500°C que resten poder catalític al metall precíus [Tau 1978].

Per poder arribar a tenir evidències en aquest aspecte es seguirà una estratègia per intentar "reparar" aquests dispositius incrementant la presència de material catalític dispersat en la matriu de material sensor porós.

El procediment serà preparar una solució aquosa de precursor clorometàl·lic amb una concentració tal que determini una quantitat de platí catalític respecte el TiO<sub>2</sub> suficient per tal que la variació de resistència del material sensor al voltant de  $\lambda=1$  sigui al voltant de tres ordres de magnitud. Aquesta solució s'addicionarà directament sobre el material sensor ja co-sinteritzat en el suport d'alúmina. Després, tot el dispositiu es portarà a temperatura per tal d'aconseguir el material catalític (Platí) en estat metàl·lic.

Els detalls del procediment que es descriurà a continuació s'han fet tenint en compte la determinació del pes del dipòsit del material sensor en cada dispositiu i que s'ha establert al voltant dels 0.0040 g. Per tal d'assegurar una quantitat suficient de platí i davant la imprecisió de la mesura i que aquesta pot variar en funció de la quantitat de porus en l'estructura (determinada per la formulació de la pasta) els càlculs s'han realitzat per un pes de 0.01 g de material sensor per cada dispositiu.

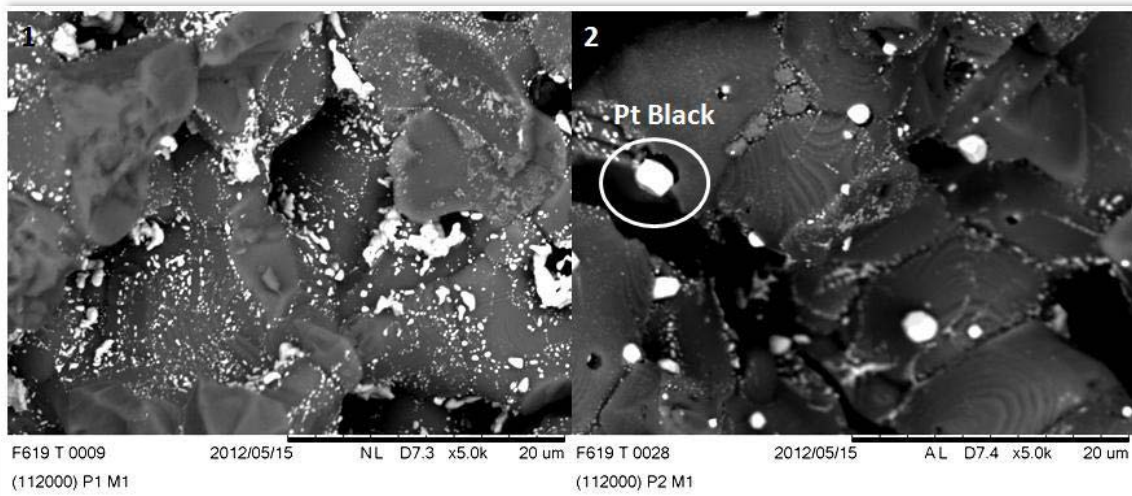
Si es desitja un 5% en pes de platí respecte la quantitat de TiO<sub>2</sub> la quantitat d'àcid cloroplatínic (H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>) que necessitem és 0.0013 g.

S'escolliren sensors tant de la proposta 1 com de la proposta 2 per tal de dur a terme l'addició del catalític *post-firing* i després de realitzar el dipòsit amb micropipeta es portaren els sensors a 900°C en aire amb una rampa d'escalfament de 5°C/min i un manteniment a aquesta temperatura de 30 min. La temperatura escollida s'estimà lleugerament superior que la que experimentaran els sensors al llarg de la seva vida en funcionament per tal d'evitar canvis en el catalític dispersat. En aquest cas s'escollí un tractament en atmosfera no controlada enlloc de reductora tal i com es realitzà en el tractament de la pols impregnada en l'apartat 3.4.2. El motiu és que el volum de material que s'ha de posar al forn en aquest cas augmenta substancialment per tractar-se del dispositiu sencer. Si aquest procés es dugués a terme a escala industrial en atmosfera reductora requeriria una inversió que faria inviable els dispositius per aplicacions reals. Es per això que es decideix avaluar el resultat d'aquest procés sense atmosfera reductora assumint que això podrà tenir repercussions en la dispersió, superfície específica i mida de partícula del material catalític dipositat.

La figura 3.30 mostra l'aspecte del material catalític dipositat *post-firing* tant per mostres de la proposta 1 com de la proposta 2. S'observa en les dos imatges una distribució no molt homogènia del material catalític i que es concentra en els límits de gra i en les zones on la solució ha penetrat amb

facilitat en les regions perimetrals dels porus. La distribució de la mida de gra també és molt ampla presentant partícules disperses en el rang nanomètric i aglomerats metàl·lics que excedeixen les 4  $\mu m$ .

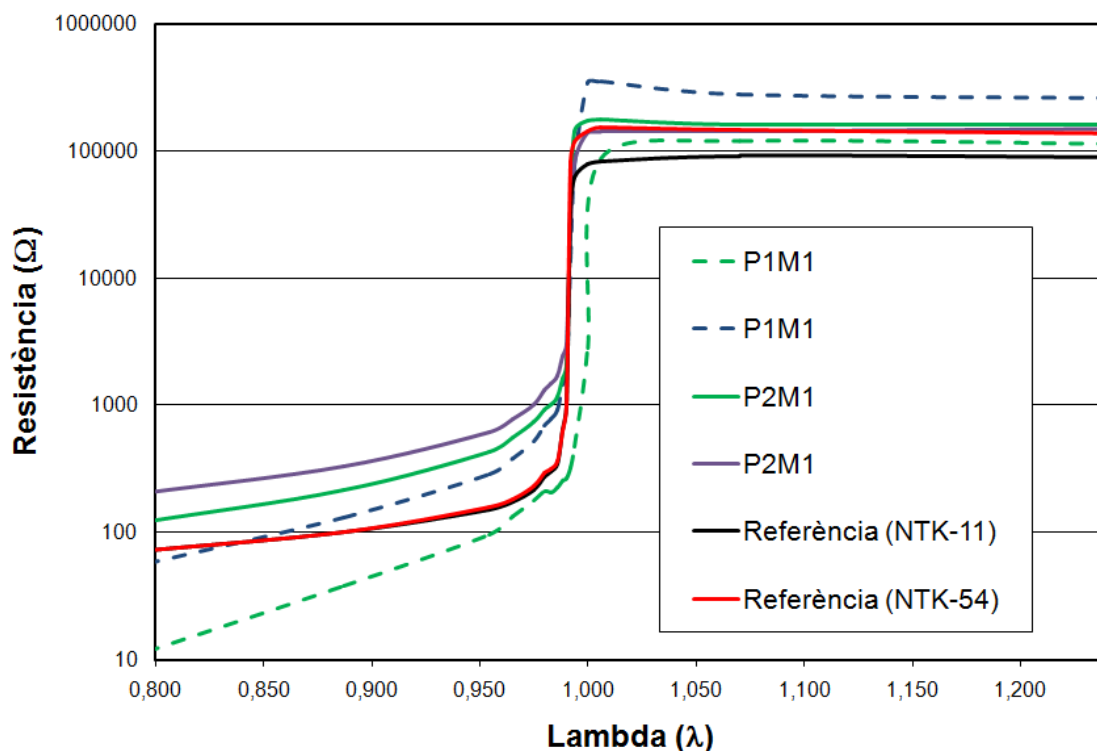
La imatge corresponent a la proposta 2 mostra la diferència en la morfologia de material catalític que s'obté treballant amb negre de platí o partint de l'àcid coloroplatínic i com de forma més general la mida de partícula que s'obté partint d'un precursor mitjançant mètodes d'impregnació sempre és més petita que partint de la pols del metall. En la proposta 2 conviuen tant el metall processat inicialment amb la pols de  $TiO_2$  i co-sinteritzat amb el substrat d'alúmina com l'obtingut posteriorment amb el procediment descrit en aquest mateix apartat.



**Figura 3.30.** 1. Material Catalític aplicat *post-firing* dispersat en la matriu de  $TiO_2$  de la proposta 1. 2. Material Catalític aplicat *post-firing* dispersat en la matriu de  $TiO_2$  de la proposta 2.

Les mostres obtingudes es van provar en el banc de gasos sintètics per tal d'avaluar la seva resposta com a sonda lambda i els resultats (figura 3.31) van ser satisfactoris tant per les mostres "reparades" a partir de la proposta 1 com les de la proposta 2.



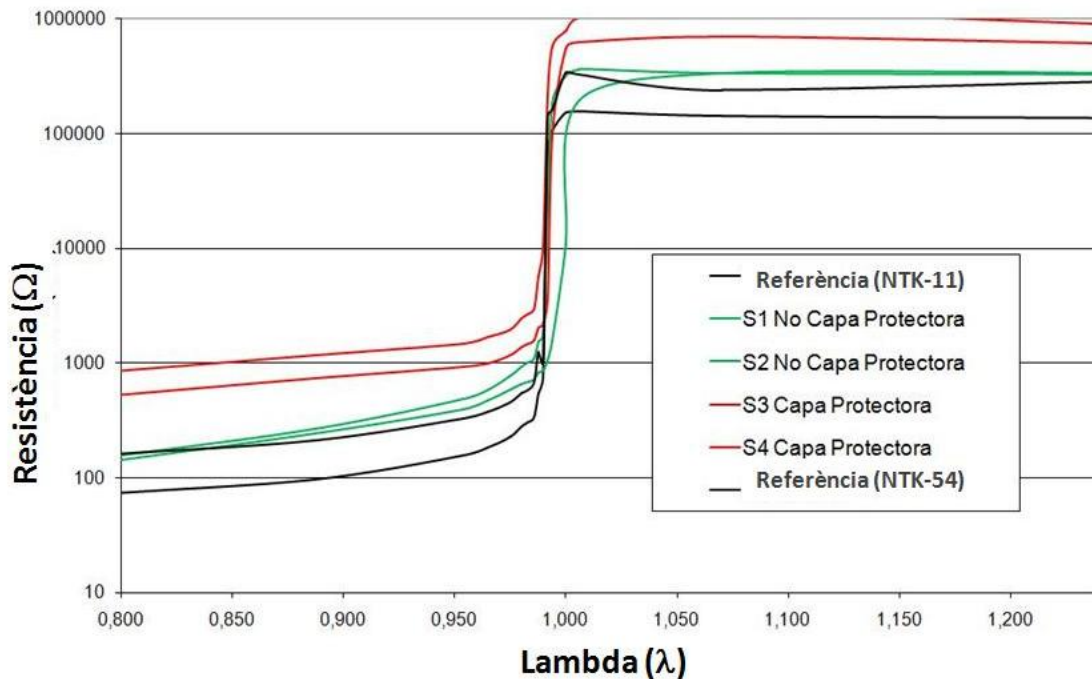


**Figura 3.31.** Resposta en banc de gasos sintètics de dos mostres P1M1: Proposta 1 amb addició del catalític *post-firing* i dos mostres P2M1: Proposta 2 amb addició del catalític *post-firing*. En la gràfica s'hi inclou la resposta de dos mostres de referència.

Un altre aspecte a tenir en compte és l'addició de l'element catalític amb o sense presència de la capa protectora porosa d'alúmina. S'observa una deriva en la resposta dels dispositius amb capa protectora porosa co-sinteritzada, fet que es podria atribuir a la dificultat per part de la solució precursora en penetrar en la matriu porosa de material sensor degut a la pròpia capa protectora. Això haurà de ser un fet important a tenir en compte a l'hora de definir futurs processos de fabricació. La figura 3.31 mostra la resposta de dispositius impregnats *post-firing* amb i sense capa protectora. La resposta obtinguda pels sensors sense capa s'apropa més als valors que mostren les sondes de referència. En quant a les sondes amb capa, presenten un valor de resistència en mesclures riques ( $\lambda < 1$ ) proper als 1000 Ω però els valors en mesclures pobres ( $\lambda > 1$ ) també es veu desplaçat respecte els valors que trobem en les sondes de referència. Això sembla indicar una deriva en tot el senyal. Aquest fet sol esdevenir-se principalment per efectes de la temperatura ja que aquests tipus de dispositius per tractar-se de sensors del tipus resistius són molt dependents a les variacions tèrmiques. Aquest fet fa que la fabricació dels escalfadors que inclouen els dispositius en el substrat multicapa ceràmic sigui un factor crític i que la tolerància òhmica d'aquests sigui molt estreta.

Pel que fa la resposta dels dispositius presentats en la figura 3.32 tots presentaven valors de resistència òhmica dels seus escalfadors similars fet que fa pensar que tota la deriva en la resposta sigui atribuïble a la diferent dispersió del catalític en la matriu sensora. No obstant això, aquesta característica

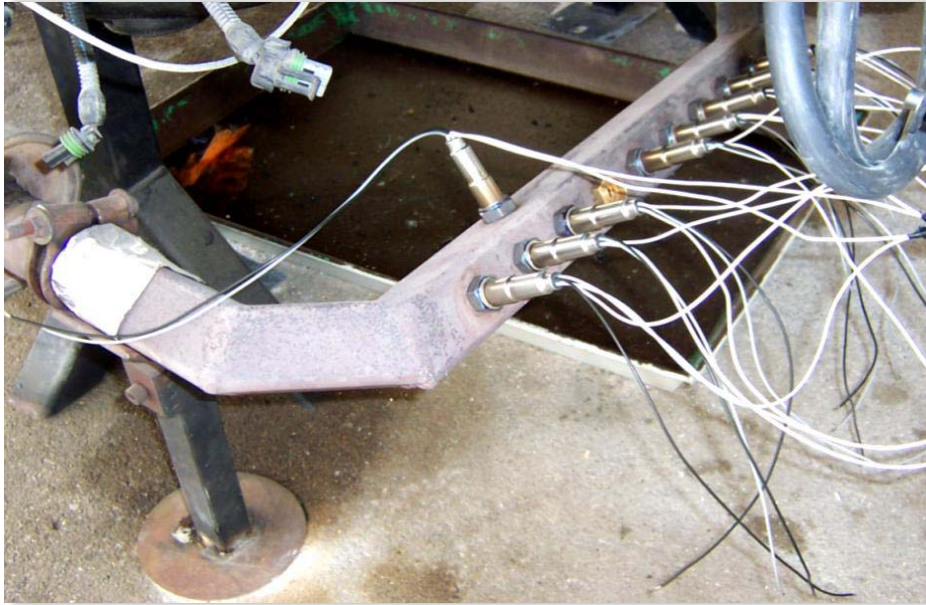
haurà de ser objecte d'estudi en més profunditat i amb poblacions més nombroses si s'estableixen processos de fabricació com els que s'han dut a terme per fabricar aquestes mostres.



**Figura 3.32.** Resposta comparativa de sensors impregnats *post-firing* amb capa protectora i sense capa protectora. La gràfica mostra 2 mostres amb capa i dos sense, comparant-les amb la resposta de dos sondes de referència.

Després dels primers resultats satisfactoris obtinguts en quant a la resposta de l'element sensor es decidí realitzar un primer assaig de vida d'aquests dispositius per tal de recollir el nombre major de dades a l'hora de fer una nova proposta més optimitzada que les presentades anteriorment.

Els assajos d'envelliment que es duen a terme per aquestes sondes són de diferent tipus i amb objectius diversos com per exemple avaluar la resistència de l'element escalfador, on es realitzen cicles d'encesa i apagat energitzant-lo a diferents valors de tensió elèctrica. El nombre de cicles sol estar al voltant dels 10.000. També es realitzen assajos en cambra de boira salina per tal d'avaluar la resistència a corrosió de l'encapsulat metàl·lic de la sonda. Però l'assaig més generalista on s'obté una informació del funcionament i la degradació de la sonda a nivell global és el realitzat en el tub d'escapament d'un motor de combustió interna en funcionament real. En concret un dels assajos normalitzats a l'empresa FAE per tal d'homologar aquest tipus de sensors és el que es realitza en el tub d'escapament adaptat d'un Opel model Vectra que munta un propulsor de quatre cilindres i 1.6 litres de cilindrada. L'assaig es realitza mantenint el motor en funcionament durant 1000 hores a 3500 rpm on s'avalua la resposta de les sondes sotmeses als gasos d'escapament d'aquest motor cada 100 hores. El test de resposta es realitza en un banc de gasos sintètics.



**Figura 3.33.** Fotografia del tub d'escapament adaptat per realitzar assajos en un motor de combustió real.

La figura 3.33 mostra una fotografia dels escapaments del motor adaptats per muntar diferents sondes per realitzar els assajos.

La taula 3.4 mostra els resultats dels paràmetres més rellevants dels tests de funcionament realitzats en el banc de gasos sintètics de tres mostres idèntiques que, després de ser encapsulades, es sotmeteren a l'assaig de vida. L'assaig es va suspendre a les 500 hores perquè les sondes ja mostraven símptomes notables de degradació que excedien els límits de control de qualitat establerts per les referències a les quals corresponen els prototipus fabricats (els límits apareixen a la capçalera de la taula). Les xifres en vermell corresponen a valors fora de tolerància. Dos de les tres sondes van començar a donar valors inadequats tot just després de les primeres 100 hores de funcionament. Aquestes dos sondes (S1,S2) van anar empitjorant globalment fins que es va decidir suspendre l'assaig per aquestes mostres a les 400 hores. La sonda S3 no va començar a mostrar símptomes clars de degradació fins a les 400 hores. L'assaig de la S3 es prolongà fins a les 500 hores.

**Taula 3.4.** Valors de resposta de l'assaig de vida obtinguts en banc de test de gasos sintètics. Els límits de tolerància de l'assaig de control de qualitat estan marcats entre claudàtors.

Mostra	Hores	Resistència	Resistència	Temps transició (s)	
		Rica; $\lambda=0.954$ [75-1000] ( $\Omega$ )	Pobra; $\lambda=1.07$ [75000-750000] ( $\Omega$ )	Rica-Pobra [0-0.5s]	Pobra-Rica [0-0.5s]
S1	0	553.39	131796.83	0.177	0.466
	100	930.9	124866.29	0.119	0.784
	300	1420.55	248015.37	0.237	1.882
	400	1126.87	253892.67	0.195	1.378
	500	-	-	-	-
S2	0	579.2	87676.16	0.16	0.302
	100	1254	112391.79	0.137	1.03
	300	1947.84	152726.66	-	3.961
	400	1485.08	179016.51	0.253	1.832
	500	-	-	-	-
S3	0	833.37	116260.99	0.154	0.304
	100	897.93	160155.97	0.101	0.44
	300	965.34	166415.67	0.151	0.519
	400	1144.65	186856.41	0.156	0.845
	500	1599.38	196834.85	0.18	1.46

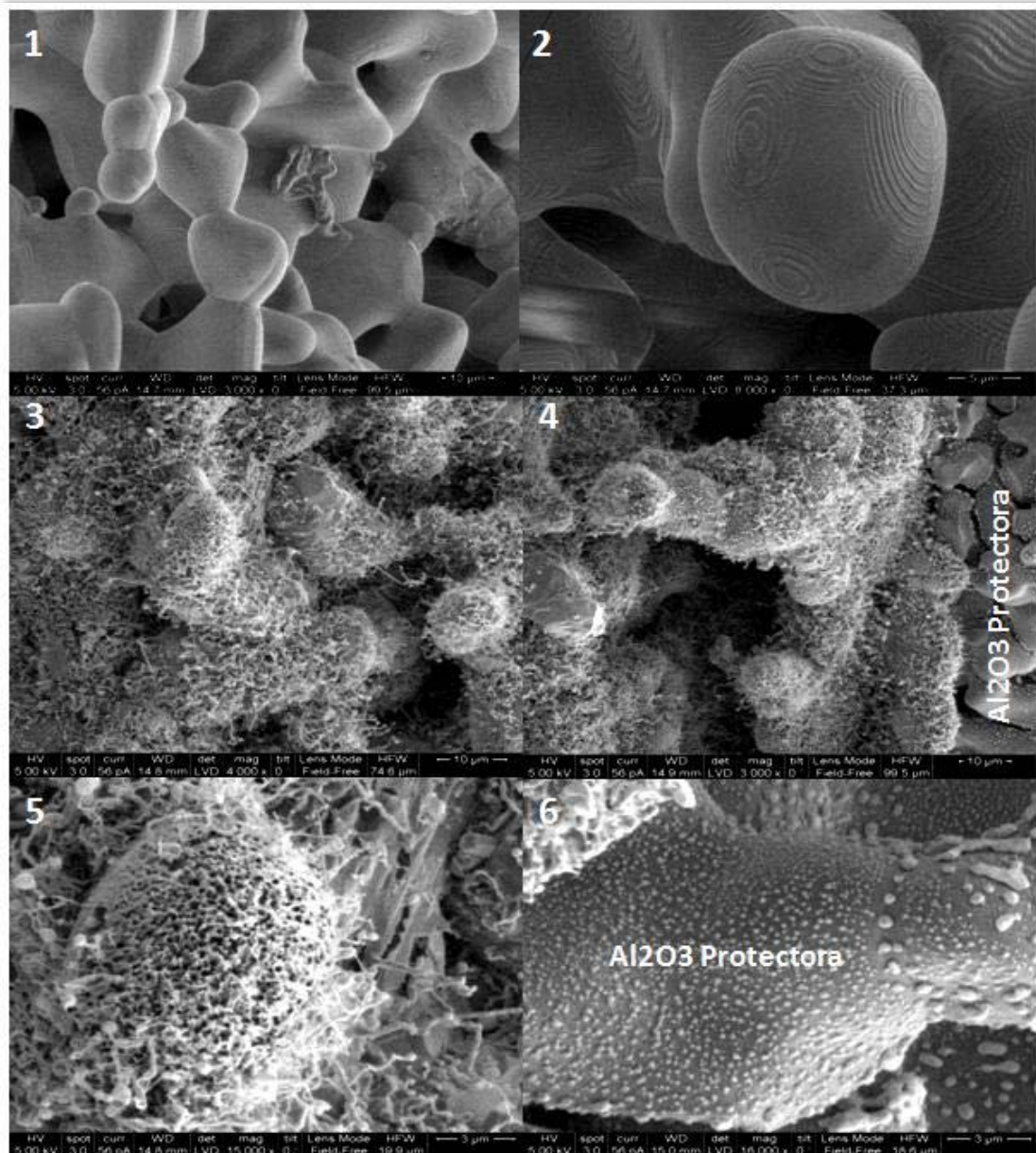
Si ens fixem en els valors de resistència elèctrica de les tres mostres tant en mescla rica com en mescla pobra totes experimenten variacions substancials a pesar de que en la sonda S3 sembla que es retarda unes 200 hores l'aparició dels efectes indesitjables. No obstant això la mostra S3 sofreix la variació més brusca de valors a mescla pobra durant les primeres 100 hores. La variació substancial de la resistència tant a mescla rica com a mescla pobra és indicatiu d'una deriva del senyal de la sonda. El valor de resistència elèctrica dels elements calefactors de les sondes no va sofrir variació durant l'assaig. És així doncs que descartaríem efectes deguts a la variació de la temperatura en el propi material sensor. Aquest fet ens porta a pensar en algun tipus de possible canvi en la microestructura del material sensor o alguna afectació d'aquest amb els contactes inferiors de Pt. Una disminució de la superfície de contacte del material sensor amb els elèctrodes faria pujar la resistència inicial de l'element sensor.

Pel que fa el comportament del material catalític no es pot determinar amb els resultats obtinguts una desactivació substancial d'aquest. Quan l'activitat catalítica en el sensor disminueix, pot donar-se el cas que l'oxigen present en els gasos d'escapament romangui en un estat de no equilibri i arribi a penetrar

### *Capítol 3*

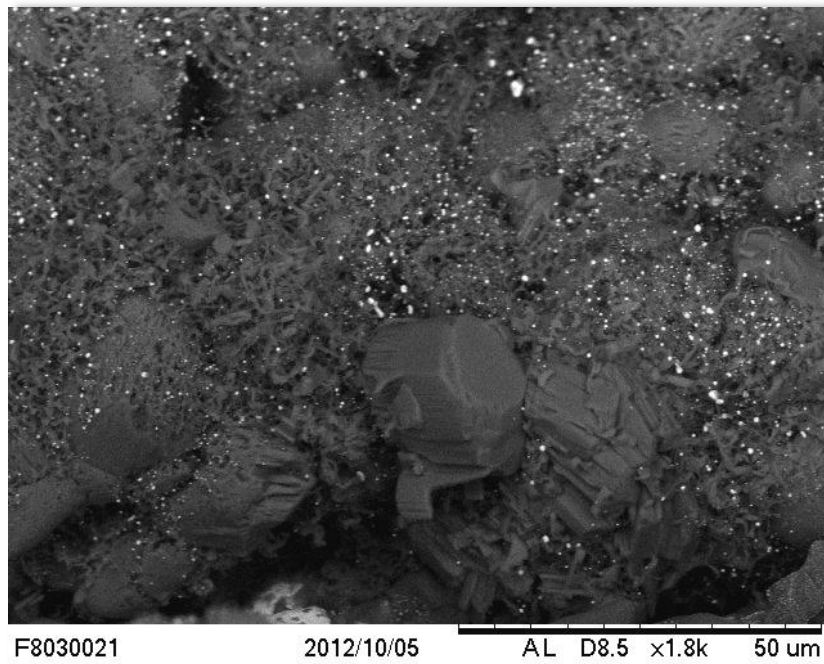
fins a les regions properes als elèctrodes que transmeten la mesura, ja que la seva concentració no s'ha reduït degut als processos de combustió amb els altres gasos. Llavors, a pesar de que els gasos d'escapament estiguin propers al punt estequiomètric, el sensor detecta mescla pobra per la presència d'aquest oxigen i la unitat electrònica de control del vehicle dóna l'ordre d'incrementar la injecció de benzina, fet que causa un excés d'emissions degut al canvi a mescla rica. La variació en els valors de mescla rica no poden ser atribuïts a una catàlisi insuficient donat que van acompanyats d'una variació també en valors de mescla pobra que emmascara les causes reals d'aquest canvi.

Per tal d'aportar llum al perquè de la degradació d'aquestes mostres s'observà la microestructura resultant de les sondes assajades mitjançant FESEM. Aquesta observació és compatible amb una contaminació massiva del material sensor. Aquesta contaminació pot ser deguda a la penetració de partícules externes presents en els gasos d'escapament (principalment degudes als olis minerals) o el que sembla més probable atenent-nos a les imatges obtingudes, una destrucció parcial de l'element sensor.



**Figura 3.34.** Imatges obtingudes amb microscòpia FESEM. 1,2: Detall del material sensor a 0 hores. 3,4,5: Material sensor després de 500 hores d'assaig. 6: Detall del Pt present a l'alúmina de la capa protectora després de 500 hores d'assaig.

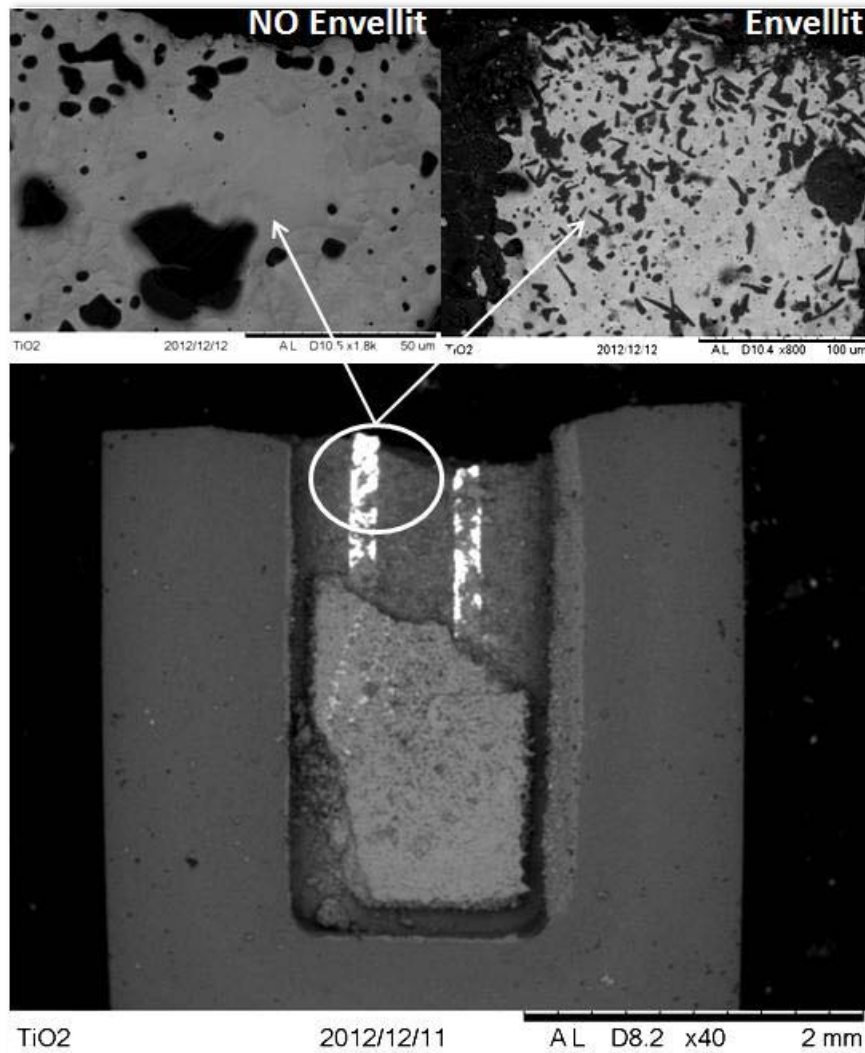
La figura 3.34 mostra un mosaic de les imatges obtingudes on es pot comparar la microestructura del material sensor abans i després de l'assaig a vida. Tot el material sensor presenta una presència massiva d'uns filaments de material que observant en deteniment la fotografia 5 semblen provenir del desmembrament dels propis grans que conformen el material sensor. En aquesta fotografia es pot observar les cavitats romanents en el gra després del despreniment d'aquests filaments.



**Figura 3.35.** Detall del material sensor degradat amb la presència de Pt catalític dispersat. Imatge obtinguda mitjançant SEM.

La figura 3.35 mostra la superfície del gra parcialment destruït amb una textura superficial estratificada i les restes presents en tota la matriu juntament amb el catalitzador finament dispersat.

S'analitzà també el sensor mitjançant SEM des de la seva part superior agafant mostres assajades i sense assajar i es va eliminar mecànicament el material sensor per tal d'accedir a l'interior de la cavitat. El que s'aprecià és l'efecte que la capa intermitja havia tingut sobre els elèctrodes (dipositats a sobre d'ella). En el sensor no envellit, tal i com mostra la figura 3.36 es pot apreciar una làmina metàl·lica més o menys continua corresponent a la pista de l'elèctrode mentre que en el sensor envellit s'observen un gran nombre de discontinuïtats en forma d'agulles o dendrites que recorden molt a les observades anteriorment en les estructures de titanat d'alumini i que es determinà podrien correspondre a alumina sense reaccionar. Aquestes dendrites o bé s'han després del substrat i han deixat una cavitat o al arrancar l'element sensor només hem aconseguit treure la matriu que les envoltava i les dendrites han restat en contacte a sobre de l'elèctrode.

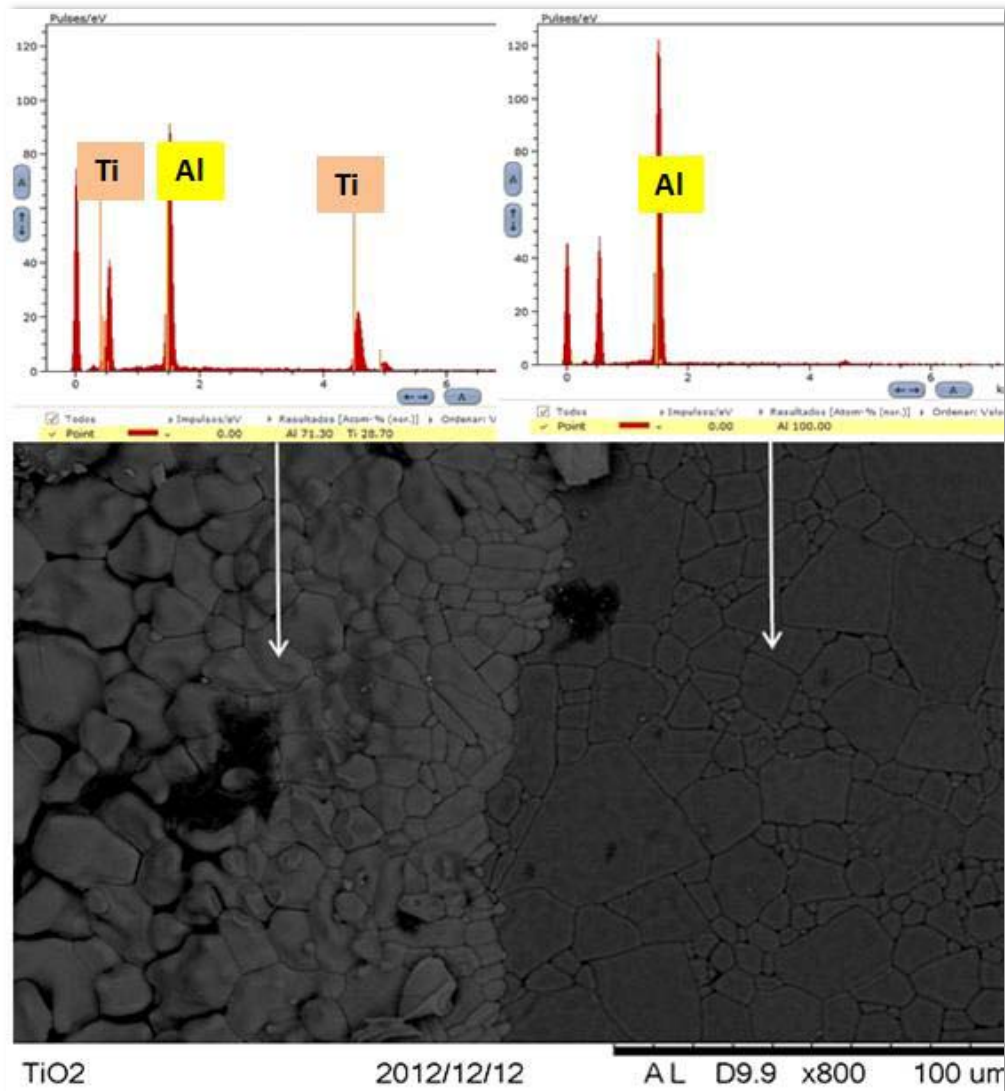


**Figura 3.36.** Superfície dels elèctrodes de Pt assajats a vida i sense assajar.

L'anàlisi d'aquestes mateixes imatges ens permeté observar també la presència de titanat d'alumini en les parets de la cavitat, segurament format gràcies a la presència de la capa intermitja (compost d'alúmina i  $TiO_2$  proper al punt estequiomètric) i a la presència d'un percentatge d'alúmina inicial en la formulació de la pasta del material sensor.

Totes aquestes observacions ens porten a plantejar la hipòtesi que la degradació de tot el material sensor pot ser deguda a la presència de titanat d'alumini tant a la matriu sensora com a les parets de la cavitat i que després de certes hores del sensor en funcionament (a temperatures entre 800 i 860°C), s'ha descompost en els seus constituents inicials, en concordança amb el que recullen Low *et al.* i Barrios *et al.* en les seves publicacions [Low 2005, Bar 2000]. La figura 3.37 mostra una ampliació de la superfície del substrat, a tocar amb la cavitat, d'un sensor no assajat a vida, on s'observa perfectament la interfase alúmina i titanat d'alumini amb els respectius espectres obtinguts mitjançant EDX.





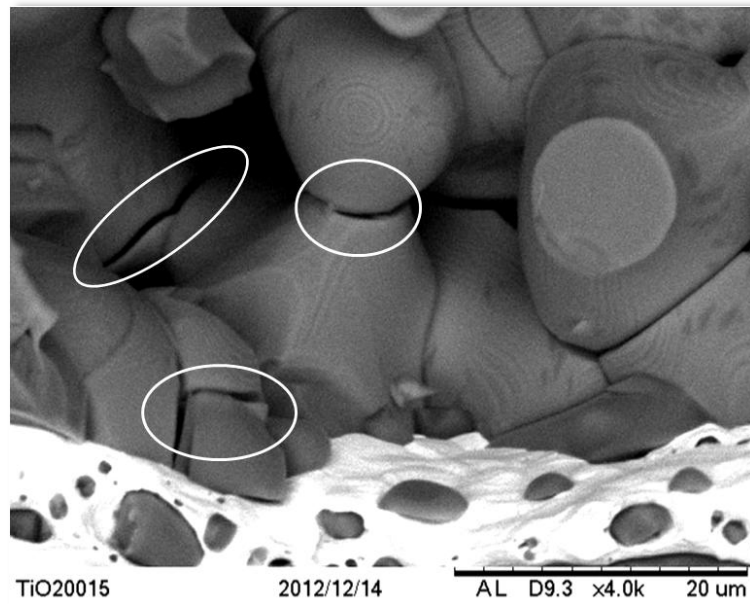
**Figura 3.37.** Interfase  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{TiO}_5$  en el substrat del sensor.

Finalment, en quant a l'estudi de la degradació de les mostres assajades a vida cal destacar les esquerdes de mida considerable que s'aprecien en el material sensor porós ja de partida. Aquestes esquerdes poden ser originades per la presència de titanat d'alumini en la matriu. Recordem que les esquerdes són una característica habitual en les matrius de titanat, fet que li confereix una elevada resistència al xoc tèrmic però en contrapartida unes pobres propietats mecàniques.

Una altra possible explicació podria ser un excessiu creixement de gra del diòxid de titani degut a l'elevada temperatura del tractament i la formació de colls entre els porus i els grans de  $\text{TiO}_2$  on degut a les tensions en el refredament es produeixen esquerdes.

La figura 3.38 mostra la presència d'aquestes esquerdes en la matriu porosa de  $\text{TiO}_2$  en contacte íntim amb l'elèctrode de Pt (part inferior blanca). Aquestes esquerdes poden provocar desprendiments del diòxid de titani en contacte amb els elèctrodes durant la vida del sensor i fer augmentar la resistència

elèctrica en conjunt de l'element sensor, això modificarà el valor d'aquesta tant en mescla pobre com en mescla rica provocant una deriva del senyal.



**Figura 3.38.** Microesquerdres en el material sensor de TiO<sub>2</sub> en contacte amb l'elèctrode de platí.

Una de les possibles causes que podrien ajudar a permetre la formació d'aquests colls on es produeix la fractura, és l'excés en la mida de gra del material generador de porus utilitzat (carbó grafit <20 μm). Sembla doncs aconsellable l'avaluació de diferents materials amb mida de gra menor i més ben dispersats en el diòxid de titani.

Després de l'anàlisi dels resultats del primer assaig de vida dut a terme a sensors amb el material sensor co-sinteritzat podem concloure amb la formulació de quatre hipòtesis principals que hauran de ser verificades per tal d'assegurar la durabilitat dels dispositius i per tant la viabilitat d'aquest projecte. Les quatre hipòtesis s'enumeren a continuació:

- 1.- Degradació deguda a contaminació d'origen extern.
- 2.- Degradació tant de les parets de la cavitat com del propi material sensor per la presència de titanat d'alumini que descomposa en els seus constituents inicials.
- 3.- Fractura del material sensor en els colls i límits de gra de la matriu porosa que origina desprendiments del material en contacte amb l'elèctrode i en conseqüència una deriva en la resistència elèctrica mesurada en el sensor.
- 4.- Temperatura excessiva de tractament i falta d'adhesió entre els dos materials deguts als diferents coeficients d'expansió tèrmica dels dos materials.

### Capítol 3

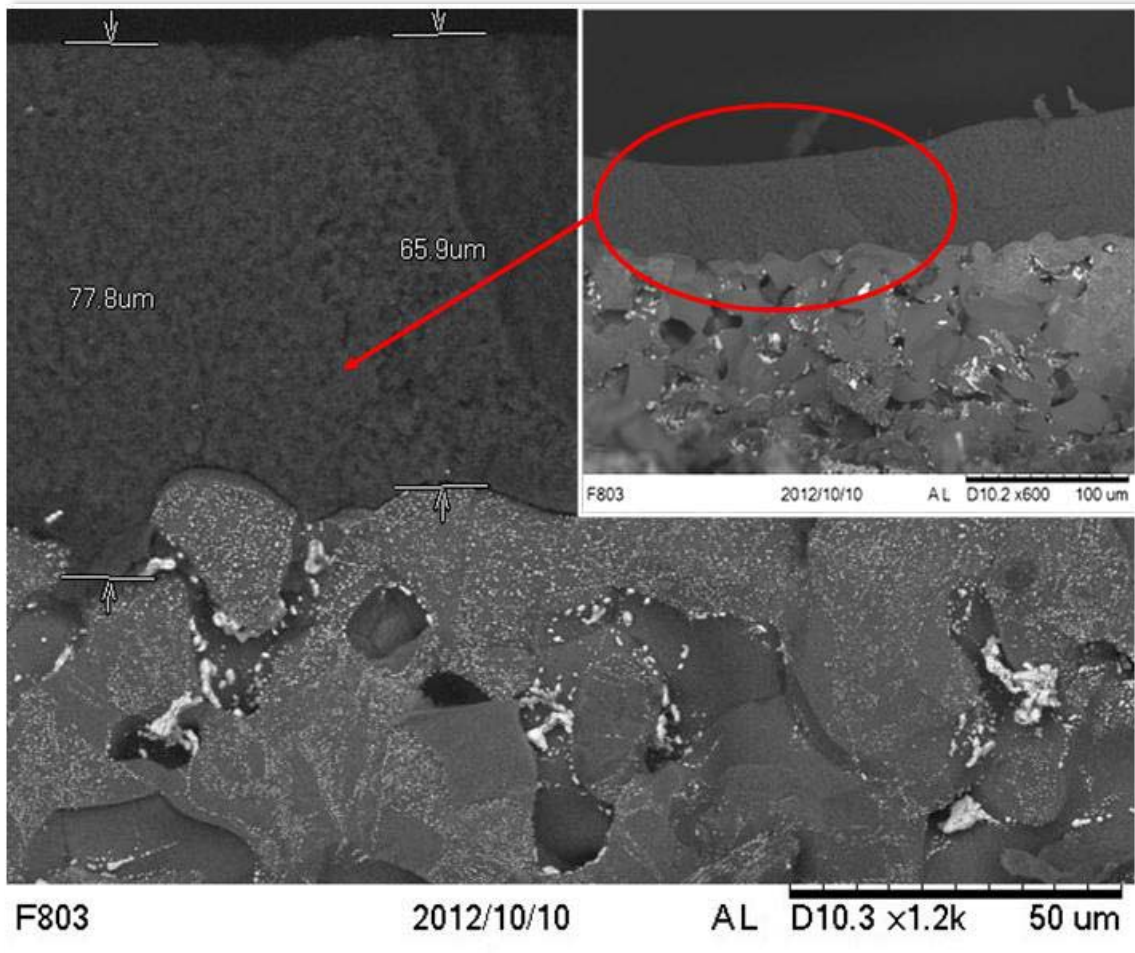
Aquestes quatre hipòtesis no són excloents entre elles, és a dir, poden coexistir i ser causa de fallada totes elles.

#### 3.6.3.2 Contaminació d'origen extern. PROPOSTA 4.

Per evitar anàlisis costosos a l'hora de determinar la presència d'elements contaminants externs provinents per exemple, dels olis sense cremar presents en els gasos d'escapament, s'optà per incloure en els dispositius una capa protectora més densa.

En concret, es van preparar mostres del material sensor amb porositat 1:1 (amb carbó grafit  $<20 \mu\text{m}$ ) on s'eliminà la capa intermitja per considerar-la indesitjable però es mantingué un 3% en pes d'alúmina en la formulació de la pasta del material sensor ( $\text{TiO}_2$ ) per tal de poder apreciar el titanat i la seva descomposició si la contaminació no era d'origen extern. El material catalític s'addicionà *post-firing* seguint el procediment de l'apartat 3.6.3.1.

Per tal d'aconseguir una capa protectora més densa però que permetés el pas dels gasos d'escapament cap al sensor es preparà una pasta de serigrafia d'alúmina que s'aplicà també després del sinteritzat seguint processos de serigrafia. Tot el conjunt es portà a una temperatura de  $1000^\circ\text{C}$  seguint una rampa de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  i mantenint aquesta temperatura durant una hora. Aquest tractament hauria de permetre la densificació de la capa d'alúmina sense arribar a sinteritzar i sense permetre la reacció amb el diòxid de titani que es troba sota la capa. La figura 3.39 mostra una imatge SEM de la capa protectora i una ampliació d'aquesta on s'observa el gruix de la mateixa.



**Figura3.39.** Capa protectora densa sobre la matriu de  $TiO_2$ -Pt porós.

Els sensors fabricats amb aquesta capa densa d'alúmina s'encapsularen i es van sotmetre a l'assaig de vida en el motor de combustió interna. Tal i com mostra la taula 3.5 l'assaig s'aturà a les 450 hores de funcionament donat que els valors que mostraren els sensors en l'assaig en el banc de test de gasos sintètics excedien els límits de control de qualitat establerts. En concret cal centrar-nos, per tal de fer una anàlisi acurada, en els valors de resistència tant en mescla pobra com en mescla rica. Tal i com passà en l'assaig de vida descrit anteriorment tots dos valors sofriren una deriva cap a valors més elevats a pesar de la presència d'una capa protectora densa. A més, la deriva s'aprecià des del primer control a les 100 hores. Seria d'esperar que si la variació en la resposta fos deguda a l'acció de contaminants externs, l'efecte de degradació s'hauria d'apreciar ens els estadis finals de l'assaig i no en els inicials.

**Taula 3.5.** Valors de resposta de l'assaig de vida obtinguts en banc de test de gasos sintètics. Els límits de tolerància de l'assaig de control de qualitat estan marcats entre claudàtors. Els valors fora de tolerància estan marcats en vermell.

Mostra	Hores	Resistència	Resistència	Tempstransició (s)	
		Rica; $\lambda=0.954$ [75-1000] ( $\Omega$ )	Pobra; $\lambda=1.07$ [75000-750000] ( $\Omega$ )	Rica-Pobra [0-0.5s]	Pobra-Rica [0-0.5s]
<b>P4S1</b>	0	716.57	304984.85	0.239	0.437
	100	1184.93	482746.04	0.307	0.619
	300	1005.19	591302.78	0.197	0.401
	450	1186.79	559980.40	0.583	1.023
<b>P4S2</b>	0	744.31	286377.12	0.178	0.389
	100	1242.14	525256.87	0.266	0.810
	300	976.31	656278.02	0.222	0.461
	450	-	-	-	-
<b>P4S3</b>	0	464.77	187863.98	0.177	0.272
	100	694.85	326596.77	0.181	0.413
	300	588.94	375649.15	0.123	0.391
	450	1195.35	438567.33	0.567	1.369

El fet de poder descartar la contaminació d'origen extern ens porta al fet d'abordar la degradació del material sensor des de la perspectiva de la possible descomposició de la fase titanat d'alumini present en el material sensor, sense descartar la hipòtesi de desprendiments de grans propers a l'elèctrode deguts a fractures formades en el procés de sinterització. En última instància, aquestes dues possibilitats estarien relacionades en el sentit que les esquerdes es formen en el creixement excessiu dels grans de titanat d'alumini, per tant la presència del titanat podria propiciar els dos efectes.

Cenyint-nos a les dades obtingudes en el test amb gasos sintètics, la deriva tant dels valors en mescla rica com en mescla pobra fa pensar en un augment de la resistència elèctrica inicial del sensor a mesura que avança l'assaig. Això fa desplaçar la corba resultant cap a valors de resistència més elevats. Presumiblement, a mesura que es degrada la pròpia matriu porosa les zones de contacte entre el diòxid de titani i el platí dels contactes disminueix, augmentant així la resistència elèctrica de partida de tot el circuit.

### 3.6.3.3 Degradació del material sensor. PROPOSTA 5.

Amb la vista en els resultats obtinguts anteriorment els esforços següents s'han centrat en minimitzar la presència del titanat d'alumini assumint-lo ja com a present en la matriu porosa de l'element sensor i la descomposició d'aquest al cap d'unes certes hores en funcionament. Per altra banda s'ha avaluat també el funcionament dels dispositius treballant amb un altre material generador de porus. En el cas que ens ocupa, a partir d'ara *proposta 5*, el material generador de porus utilitzat han estat unes boles de polímer (en concret polimetil metacrilat entrecreuat) d'un diàmetre mitjà de 8 micres el nom comercial de les quals és Techpolymer MBX-8. L'objectiu que persegueix utilitzar aquest material és disminuir la mida del porus obtingut maximitzant així la superfície de contacte entre el material sensor i els elèctrodes de platí i minimitzar la formació d'esquerdes en els colls descrits en l'apartat 3.6.3.1.

Per realitzar els següents experiments s'han preparat dos pastes de material sensor. Per una banda i seguint les premisses descrites anteriorment pel que fa els requeriments reològics, s'ha fabricat una pasta de diòxid de titani amb una porositat 1:1 amb Techpolymer MBX-8 on s'ha eliminat completament l'alúmina de la formulació. Per altra banda s'ha fabricat una altra pasta amb les mateixes característiques on un 3% en pes de diòxid de titani de la formulació s'ha substituït per òxid de magnesi també sense alúmina en la formulació.

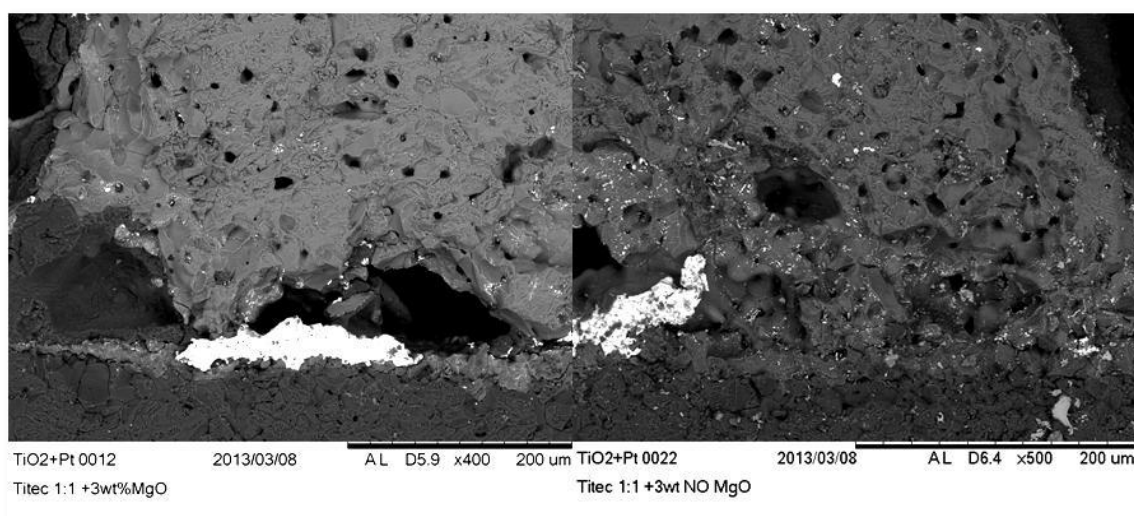
L'addició del diòxid de magnesi a la formulació es suporta en el fet de que es conegut l'efecte que certs additius com el  $MgO$  i el  $Fe_2O_3$  tenen en la formació del titanat d'alumini reduint el rati de descomposició i millorant certament algunes de les seves propietats mecàniques [Mil 1995, Nag 1999, Lee 1997, Mai 2005, Bau 2006].

Korim conclou en un dels seus treballs que l'addició tant de  $MgO$  com de  $Fe_2O_3$  en la formació del titanat d'alumini implica l'aparició d'una fase de transició i que aquestes romanen estables entre  $1000^{\circ}C$  i  $1400^{\circ}C$ . A més identifica aquesta fase de transició en el cas del  $MgO$  com  $Mg_{0.3}Al_{1.4}Ti_{1.3}O_5$  i confirma mitjançant difracció de raigs X que ions  $Mg^{2+}$  entren a l'estructura cristal·lina del  $Al_2TiO_5$  formant una solució sòlida [Kor2009]. Low *et al.* estudien l'estabilitat tèrmica del titanat d'alumini i mostren la millora evident de mostres preparades amb un 3% en pes d' $MgO$  que si bé és insuficient per aconseguir una estabilització completa, retarda el començament d'aquesta dels  $950^{\circ}C$  fins als  $1000^{\circ}C$  i redueix significativament el seu rati de descomposició [Low 2005]. Low conclou que els seus resultats estan en concordança amb la literatura publicada entorn aquest aspecte com els estudis publicats per Buscaglia *et al.* on s'estudià l'addició d'elements tals com l' $MgO$  promocionant fases de transició que donen com a resultat solucions sòlides amb l' $Al_2TiO_5$  [Bus 1997, Bus 2002].

### Capítol 3

Sembla ser doncs que de forma general, additius com l'òxid de magnesi actuen com a components actius que modifiquen l'energia necessària requerida per als processos de sinterització i que la diferència entre les valències i els radis atòmics dels cations que formen solucions sòlides en les mescles d'alúmina i òxid de titani dóna com a resultat remarcables diferències en els productes de la sinterització.

Les pastes preparades anteriorment s'aplicaren en diferents substrats per tal de preparar mostres de sensors. El material catalític s'addicionà *post-firing* seguint les premisses de l'apartat 3.6.3.1 i la capa protectora d'alúmina s'aplicà tal i com s'especificà en l'apartat 3.6.3.2.



**Figura 3.40.** Comparativa entre la microestructura obtinguda amb mostres amb un 3wt% d'MgO (esquerra) i sense MgO (dreta).

La figura 3.40 mostra la microestructura observada mitjançant SEM a la zona propera als elèctrodes tant de les mostres fabricades amb MgO com sense. El que primer s'observa és la diferència en la morfologia de la porositat obtinguda respecte les mostres de les propostes anteriors. Recordem que el material utilitzat han estat les boles de techpolymer MBX-8 de 8 micres de diàmetre mitjà en relació 1:1 respecte el  $\text{TiO}_2$ . S'ha minimitzat la mida dels porus i s'aprecia de forma més general una matriu més compacta en tots dos casos. Comparant les dos imatges es podria afirmar també una densificació major en la mostra amb MgO. Si bé en la mostra sense MgO encara es poden apreciar estructures arrodonides que recorden als grans presents en les propostes anteriors, la mostra amb MgO mostra una matriu totalment compacta només interrompuda per les cavitats deixades per les boles de polímer després de cremar-se. Ja no hi ha rastre de les morfologies esfèriques i ovalades que mostraven les propostes assajades en anterioritat.

Això estaria en concordança amb el que s'ha exposat anteriorment en quant a l'addició de MgO a les mescles d'alúmina i diòxid de titani així com els efectes de densificació que es descriuen en la literatura ja esmentada. No

obstant, aquestes afirmacions requereixen certa cautela ja que aquí no estem parlant d'una mescla equimolar d'alúmina i titania per tal de produir  $Al_2TiO_5$  sinó d'una matriu de  $TiO_2$  porosa amb l'addició d'òxid de magnesi on l'única presència d'alúmina en aquest cas prové del contacte de les parets de la cavitat del substrat que allotja tant els elèctrodes com l'element escalfador i que es fabrica exclusivament d'alúmina. Finalment un aspecte que destaca en l'observació de les imatges obtingudes és la distribució de l'element catalític i que es mostra com una decoració més brillant en tota la matriu porosa de l'element sensor en totes dues composicions. S'aprecia clarament una presència més abundant de platí en la matriu porosa preparada sense òxid de magnesi fet que fa pensar en que la superior densificació obtinguda en les mostres amb un 3wt% de MgO dificulta la penetració de la solució aquosa del precursor clorometàl·lic.

Sis de les mostres preparades es van sotmetre a un assaig de vida tal i com els que s'han descrit en els apartats previs. Els resultats de l'assaig a les zero hores i a les mil hores es mostren a la taula 3.6. Les mostres sense òxid de magnesi porten la nomenclatura *TiTec#* (Titania+ Techpolymer) mentre que les mostres amb òxid de magnesi s'han anomenat *TiTecMg#*.

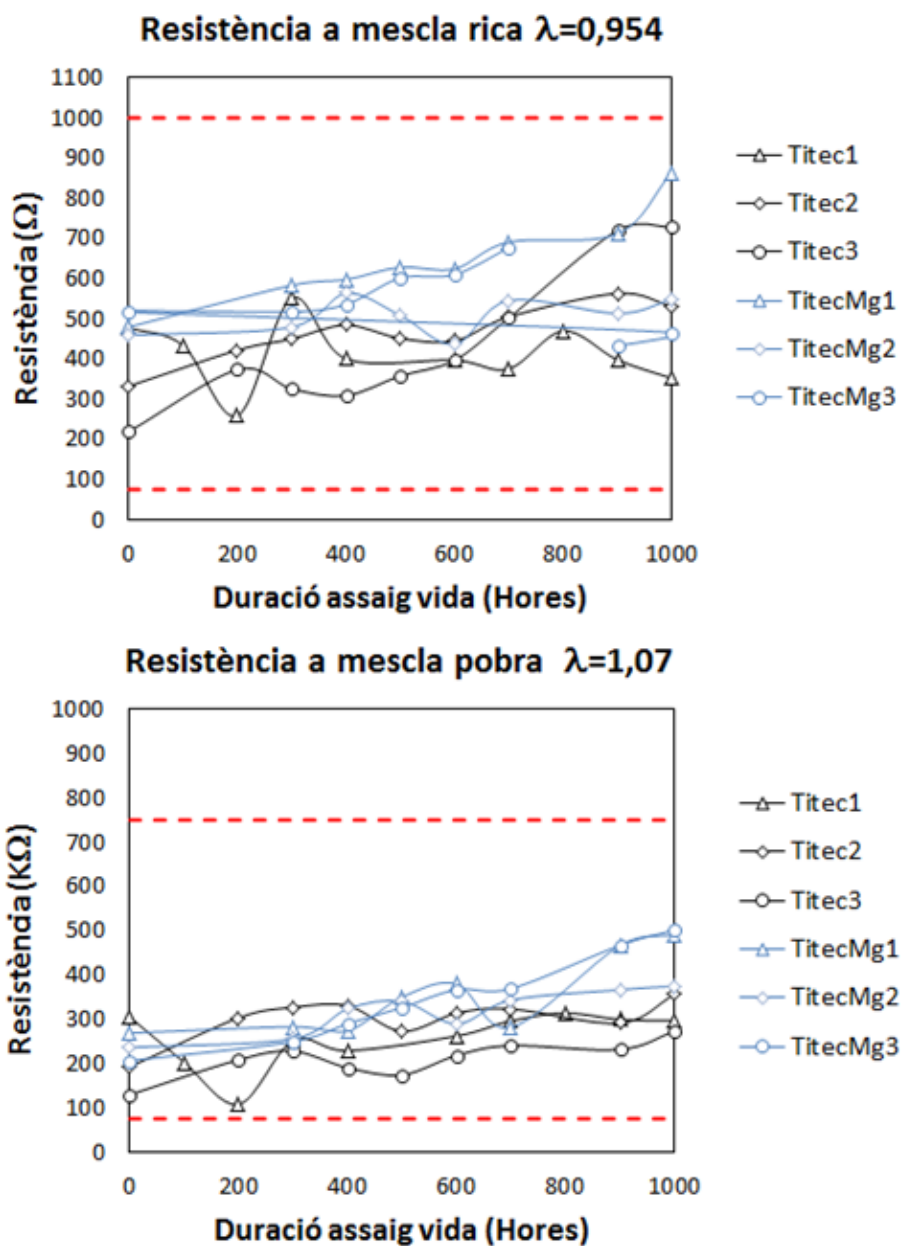
**Taula 3.6.** Valors de resposta de l'assaig de vida obtinguts en banc de test de gasos sintètics. Els límits de tolerància de l'assaig de control de qualitat estan marcats entre claudàtors.

Mostra	Hores	Resistència	Resistència	Temps transició (s)	
		Rica; $\lambda=0.954$ [75-1000] ( $\Omega$ )	Pobra; $\lambda=1.07$ [75000-750000] ( $\Omega$ )	Rica-Pobra [0-0,5s]	Pobra-Rica [0-0,5s]
<b>TiTec1</b>	0	477.67	305180.9	0.238	0.483
	1000	351.94	296179.17	0.156	0.355
<b>TiTec2</b>	0	332.28	192122.03	0.363	0.348
	1000	531.63	355829.82	0.242	0.527
<b>TiTec3</b>	0	219.2	129221.37	0.363	0.271
	1000	728.48	272580.06	0.297	1.087
<b>TiTecMg1</b>	0	479.54	268681.26	0.894	0.605
	1000	864.15	491146.47	0.271	1.257
<b>TiTecMg2</b>	0	459.11	236074.75	0.5	0.419
	1000	547.8	374966.39	0.303	0.686
<b>TiTecMg3</b>	0	432.39	206087.81	0.777	0.393
	1000	676.75	501715.54	0.263	0.811

La figura 3.41 mostra les gràfiques corresponents als valors de resistènciaregistrats en el banc de test de gasos sintètics en els diferents

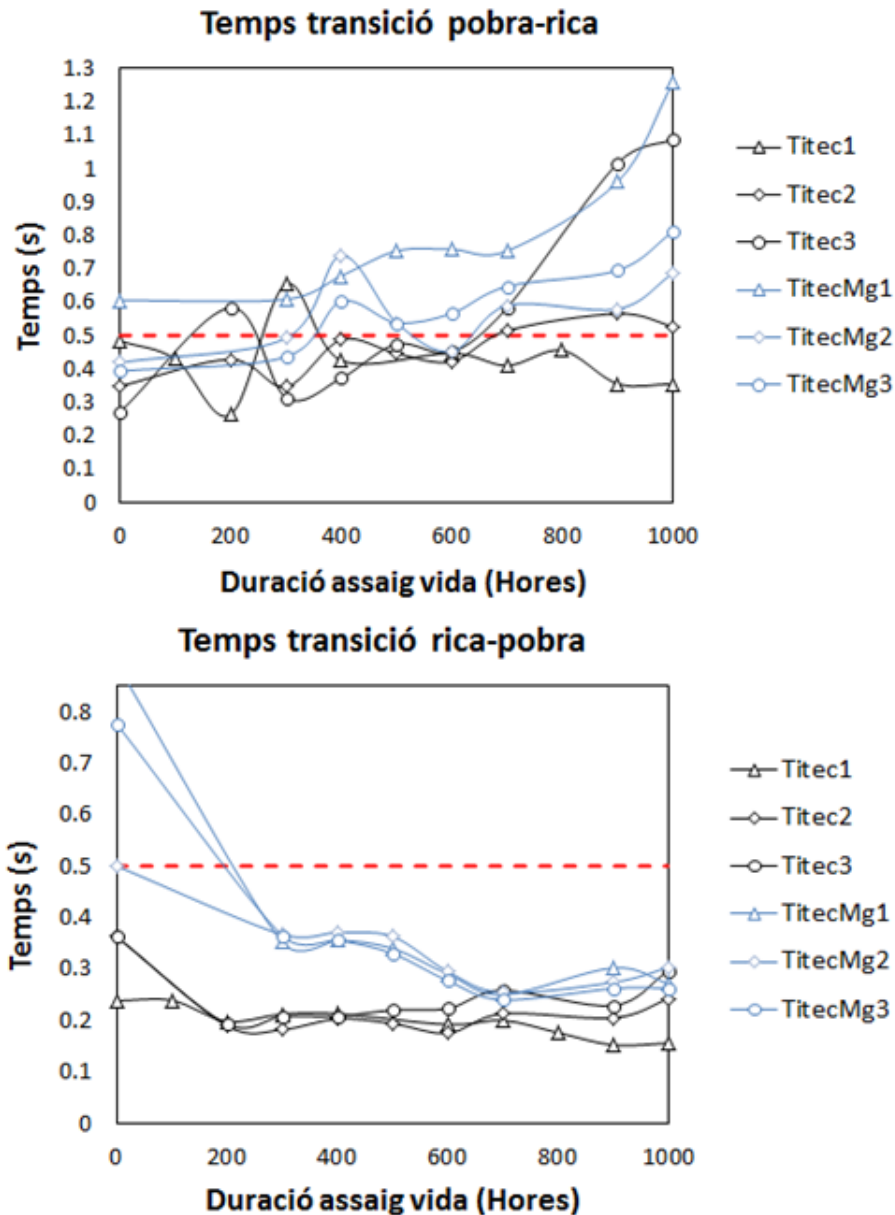


controls realitzats durant tot l'assaig de vida per valors de  $\lambda = 0,954$  (mescla rica) i  $\lambda = 1,07$  (mescla pobre).



**Figura 3.41.** Valors de resistència a mescla rica ( $\lambda=0.954$ ) i mescla pobre ( $\lambda=1.07$ ) obtinguts en assaig de vida per mostres *Titec#* i *TitecMg#*.

La figura 3.42 mostra les gràfiques corresponents als valors registrats en el banc de test de gasos sintètics en els diferents controls realitzats durant tot l'assaig de vida pel que fa els temps de transició.



**Figura 3.42.** Valors dels temps de transició obtinguts en assaig de vida per mostres *Titec#* i *TitecMg#*.

El que s'observa després de l'assaig de vida dut a terme a les mostres fabricades sense alumina present en l'element sensor i sense capa intermitja és un manteniment dels valors de resposta del sensor tant a valors de mescla rica com de mescla pobra i en cap cas s'aprecia un augment significatiu dels valors de resistència elèctrica del sensor en els estadis inicials de l'assaig tal i com s'observà en els assajos de vida realitzats a les mostres sorgides de les propostes anteriors. Els valors obtinguts en tots els controls realitzats en qualsevol de les mescles es manté dins dels límits establerts pel control de qualitat de producte acabat mantenint-se així el salt abrupte de resistència al voltant dels tres ordres de magnitud que es requereix per aquest tipus de dispositius. No obstant això, sempre dins dels límits de control de qualitat, podem observar una lleugera deriva del senyal cap a valors més elevats tant a mescla

### Capítol 3

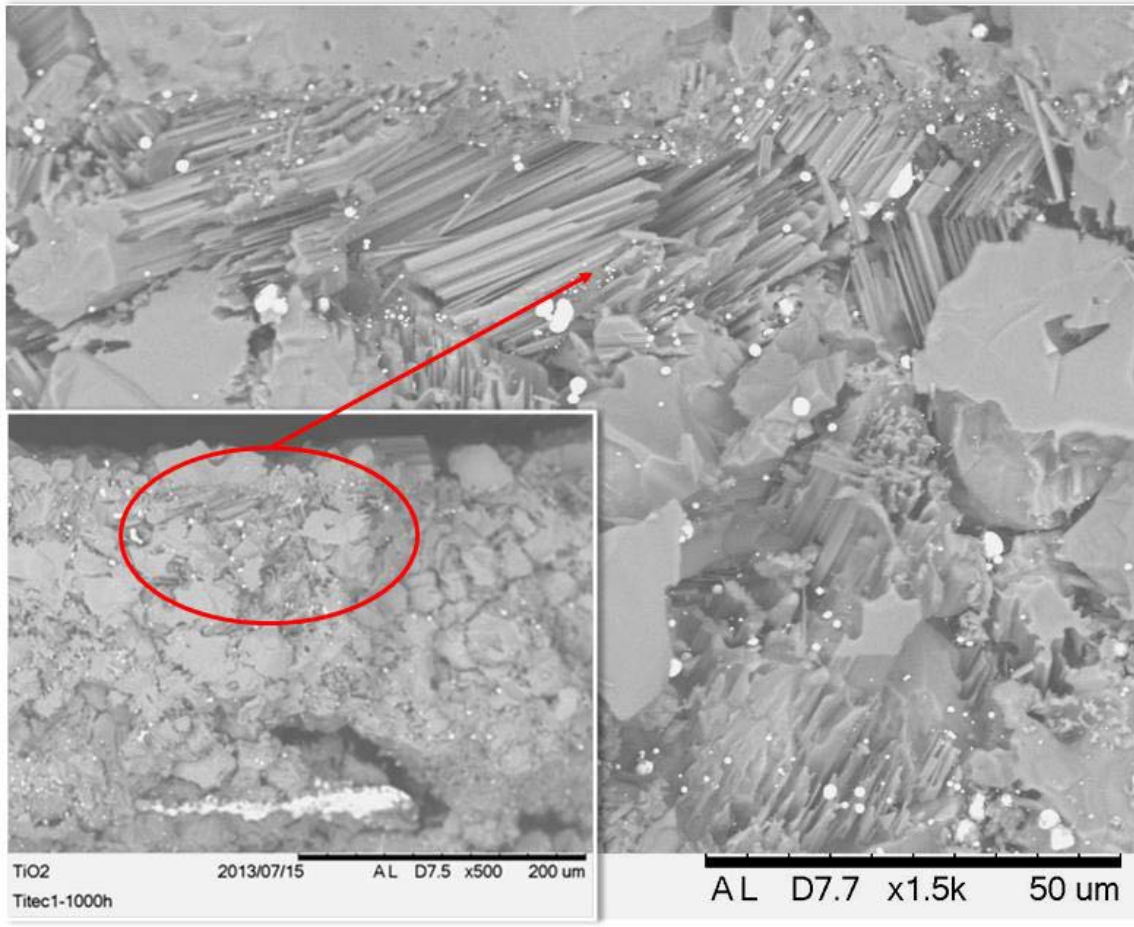
rica com a mescla pobra sobretot per les mostres fabricades amb òxid de magnesi (*TitecMg*).

Pel que fa els temps de resposta observem valors en la transició de mescla rica a mescla pobra dins de tolerància en tot l'assaig (excepte en el control realitzat a 0 hores per les mostres amb MgO) mentre que els valors en la transició de mescla pobra a mescla rica es troben en tots dos casos en el llindar superior establert en el control de qualitat de producte acabat (0.5s). Les mostres fabricades sense MgO es mantenen dintre dels límits però es pot concloure que les mostres produïdes amb un 3wt% de MgO tenen temps de resposta en totes dues transicions superiors a les mostres sense MgO rebassant els límits superiors en el cas de la transició de pobra a rica en els estadis finals de l'assaig.

L'explicació de l'obtenció d'uns temps de resposta en el llindar del que es pot considerar adequat per un sensor d'aquestes característiques l'hem de buscar en el canvi en la porositat de la matriu del material sensor i que provoca no tant una dificultat en la penetració dels gasos com una mala penetració de la solució aquosa amb el precursor clorometàl·lic i que provoca que la distribució de les partícules fines de metall catalític no arribi en profunditat fins a les regions properes als elèctrodes. Aquest fet provoca que l'equilibri en la reacció de combustió no s'esdevingui en prou rapidesa en aquesta zona més profunda del dispositiu i els temps de transició d'una mescla pobra en combustible cap a valors de  $\lambda$  rics (amb excés de combustible) augmenti. Aquest efecte es veu agreujat en les mostres fabricades amb MgO (*TitecMg*) i que apuntàvem presenten una morfologia del material sensor més densa i que a priori em permet afirmar, corroborant-ho amb els assajos en el banc de test de gasos sintètics, que presenta una menor distribució de platí catalític en les regions dels elèctrodes comparant-ho amb les mostres sense MgO (*Titec*).

La figura 3.43 mostra dos imatges obtingudes per SEM de la mostra *Titec1* després de les 1000 hores d'assaig. La imatge inserida mostra un aspecte general de la secció del material sensor on una ampliació mostra clarament zones puntuals de degradació del material i de descomposició del gra en unes estructures en forma d'agulla. Els punts brillants distribuïts en tota la imatge corresponen al platí catalític dispersat en la matriu porosa. La figura 3.44 mostra dos imatges obtingudes per SEM de la mostra *TitecMg1* després de les 1000 hores d'assaig. Igual que la figura anterior, la imatge inserida mostra un aspecte general de la secció del material sensor, mentre que la imatge principal és una ampliació de la zona indicada. En aquest cas es pot observar que la major part de l'estructura ha conservat tota la seva integritat i no mostra la descomposició ni les estructures en forma d'agulla de la mostra *Titec1*. Això corrobora el fet que la presència de l'òxid de magnesi (en el nostre cas en un 3wt%) en el material sensor ajuda a estabilitzar la microestructura. La imatge

principal també mostra la pobra decoració de platí catalític en tota l'estructura porosa.

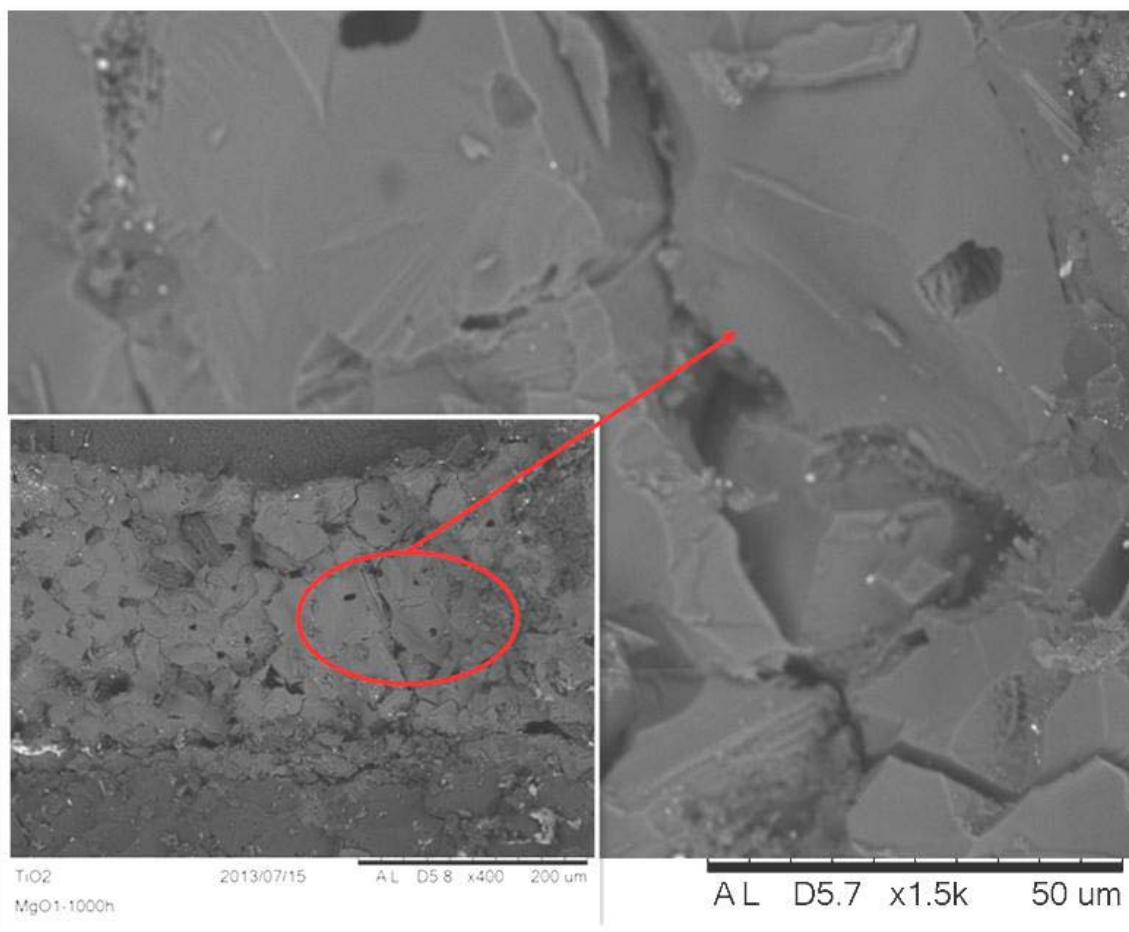


**Figura 3.43.** Imatges SEM de l'estructura resultant de la mostra *Titec1* assajada a vida després de 1000 hores.

Els efectes indesitjables que han presentat les mostres amb òxid de magnesi durant l'assaig de vida es poden explicar amb aquestes imatges on per una banda, la deriva del temps de transició de pobra a rica cap a valors més elevats es podria explicar per la insuficient presència de material catalític en la zona propera als elèctrodes, si durant l'assaig, una petita part es desactiva o es degrada, ja és suficient perquè la resposta esdevingui insuficientment ràpida. Cal recordar que ja els valors del temps de transició de pobra a rica a les zero hores d'assaig es mostraven en el llindar superior, propers als 0.5 segons.

El fet de que per les mostres amb MgO (*TitecMg*) s'observi una deriva en el temps de transició de rica a pobra cap a valors similars a les mostres sense MgO (*Titec*) suggereix una transformació en l'estructura durant l'evolució de l'assaig que provoca un lleuger augment de la resistència inicial del sensor i provoca que el camí de penetració dels gasos cap als elèctrodes s'assimili més

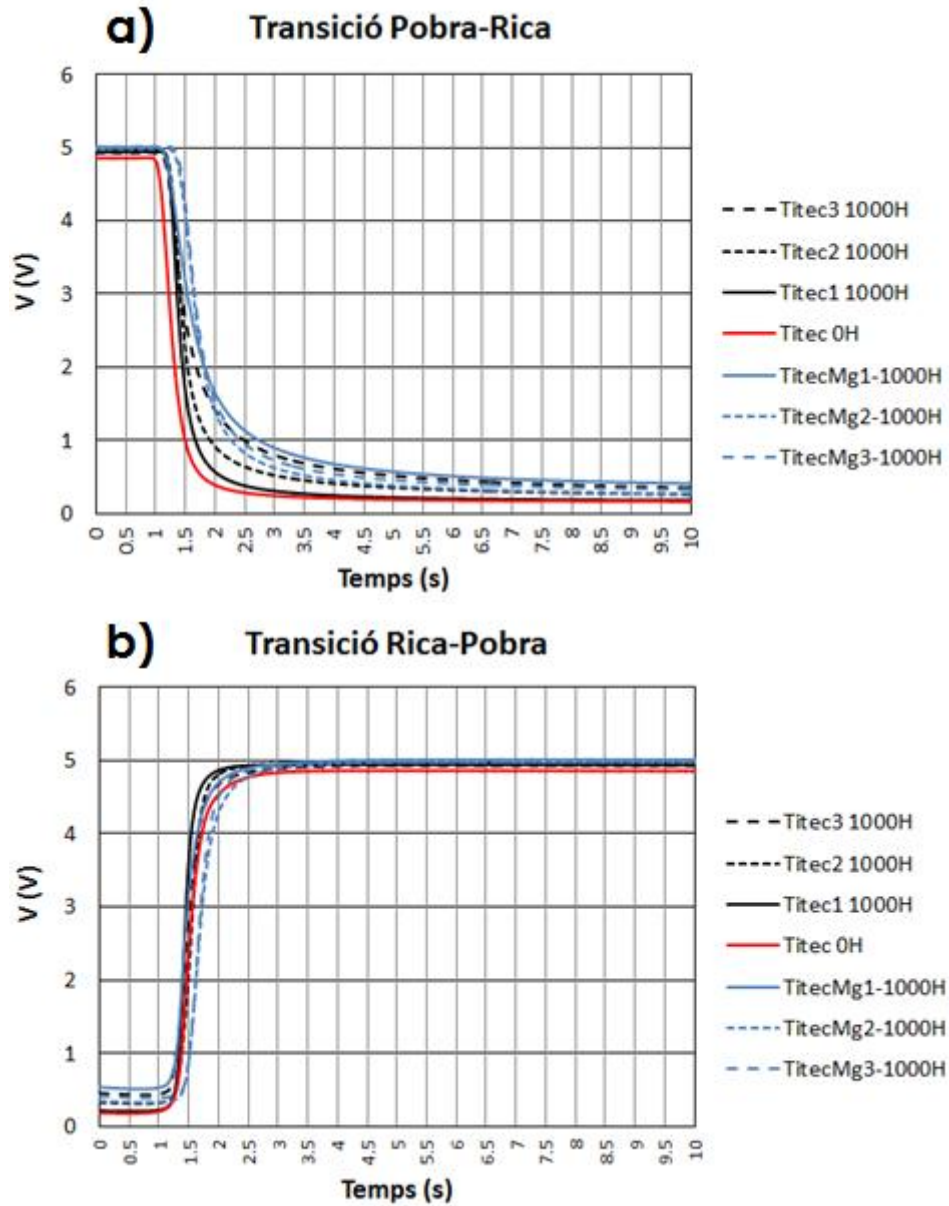
al camí que aquests realitzen en les mostres fabricades sense MgO (*Titec*). Un anàlisi acurat amb microscòpia de les mostres *titecMg* revela una certa descomposició en petites zones molt localitzades de l'estructura, fet que podria explicar aquest fenomen.



**Figura 3.44.** Imatges SEM de l'estructura resultant de la mostra *TitecMg1* assajada a vida després de 1000 hores.

Finalment, la figura 3.45 mostra l'evolució temporal de la resposta en tensió (V) de les mostres *Titec* i *TitecMg* després de l'assaig a 1000 hores realitzat en el banc de test de gasos sintètics, comparant-les amb una mostra de referència *Titec* (és a dir, sense MgO) sense assajar a vida. S'observa clarament com les corbes de les transicions de mescla rica a pobra s'ajusten als valors de la mostra de referència tant per les mostres *Titec* com per les *TitecMg*. Mentre que en les transicions de mescla pobra a rica, el temps de reacció del sensor als gasos d'escapament augmenta sobretot en les mostres *TitecMg* on la variació de tensió no es produeix de forma tant abrupta. Aquesta és una representació gràfica molt eloqüent de la variació de la resposta deguda a la presència del material catalític en la zona propera als elèctrodes i que provoca a aquesta modificació en la resposta de les mostres fabricades amb òxid de magnesi. És important destacar també en quant al temps de resposta, que si bé la degradació és major en les mostres sense òxid de magnesi, la

major quantitat de platí catalític en la regió propera als elèctrodes ha facilitat la major estabilitat del temps de transició.



**Figura 3.45.** a) Temps de la transició de mescla pobra a rica per les mostres *Titec* i *TitecMg* assajades a 1000 hores comparades amb una mostra *Titec* de referència no assajada. b) Temps de la transició de mescla rica a pobra per les mostres *Titec* i *TitecMg* assajades a 1000 hores comparades amb una mostra *Titec* de referència no assajada.

### 3.7 Conclusions del capítol i treballs futurs

En la primera part del treball d'aquest capítol els esforços s'han centrat en la preparació d'un metall preciós (platí) amb activitat catalítica amb mètodes d'impregnació dispersat sobre un substrat de diòxid de titani porós per tal de

### Capítol 3

ser usat com sensor lambda de tipus resistiu. S'ha determinat una quantitat mínima de platí (com a metall preciós catalític) d'un 1.8% en pes respecte la quantitat de diòxid de titani per tal d'obtenir una resposta del dispositiu satisfactòria amb el disseny presentat en aquest estudi. Les dades obtingudes no mostraren diferències entre les mostres E1 (amb addició de NaOH com a regulador del pH) i E2 en termes de resposta com a sensor lambda. Els resultats obtinguts mitjançant la tècnica XPS mostra una concentració atòmica superficial (Pt/Ti, at%) on tant a E1 com a E2 disminueix fins al 70% quan s'assoleix la temperatura de tractament de 1100°C mentre que a E3 el valor disminueix fins al 50% en tots els casos. Aquesta disminució en els valors pot ser atribuïda al creixement de gra i la formació d'agregats amb la conseqüent pèrdua de superfície específica si bé és cert que a E3 aquest efecte no és tant acusat com a E1 i E2.

En tots els casos, tenint en compte que el rang de distribució de mida de partícula és encara prou ampla, podem assumir que la mida de les partícules del catalític dispersat es troba dins el rang nanomètric, a pesar de que un dels requeriments de disseny és un tractament del suport porós de diòxid de titani a alta temperatura.

Donada la simplicitat del mètode, aquest pot ser avaluat per ser establert com un procediment per una producció massiva enfront dels mètodes de mòlta mecànica utilitzats en l'actualitat. Aquest treball també pot obrir una porta en els esforços continuats en el camp dels catalitzadors basats en metalls preciosos sobre estructures d'òxids metàl·lics porosos. En aquest camp es podrien incloure les millores en el comportament dels elèctrodes de platí en els sensors de gasos basats en sòlids electrolítics i el dopatge dels materials ceràmics a escala nanomètrica amb diferents materials. Finalment, la millora de les interfícies entre els ceràmics i diferents metalls preciosos és un camp on els procediments descrits en aquesta part del capítol també poden ser tinguts en compte.

En la segona part d'aquest capítol els esforços han anat encaminats a avaluar una possible millora en el procés de fabricació dels sensors lambda de tipus resistius basats en diòxid de titani que ha consistit en estudiar la viabilitat de co-sinteritzar el propi material sensor ( $\text{TiO}_2$ ) amb el substrat d'alúmina on s'allotgen els elèctrodes i l'element escalfador fabricats en platí amb tecnologia ceràmica multicapa. Els resultats obtinguts han revelat indesitjable la presència de la fase titanat d'alumini ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) tant en el material sensor porós com en la base on s'allotgen els elèctrodes. La descomposició de la fase titanat d'alumini en els seus elements constituents, fet ja reportat en diferents estudis i la fractura mecànica, s'esdevé en el rang de temperatures de treball del sensor generant una destrucció parcial de l'estructura porosa que actua com a material sensor i suport del catalitzador metàl·lic. Aquest fet provoca una deriva en la resposta dels dispositius fabricats cap a valors de resistència elèctrica més elevats que

excedeixen els establerts com a satisfactoris pel funcionament d'un dispositiu sensor lambda de tipus resistiu.

La modificació de la formulació de les pastes del material sensor per tal de minimitzar la presència de la fase titanat d'alumini ha permès l'obtenció de dispositius que mostren una resposta satisfactòria. Després de dur a terme els assajos de durabilitat del dispositiu però s'ha revelat una necessitat de control de la porositat resultant del material sensor. Aquest fet s'ha revelat crucial a l'hora de dipositar el precursor clorometàl·lic per tal que pugui penetrar dins la matriu porosa de forma eficaç i obtenir una activitat catalítica satisfactòria en la zona propera als elèctrodes. L'ús de l'òxid de magnesi com a estabilitzador de la fase titanat d'alumini s'ha mostrat útil en el nostre cas per tal de mantenir estable la microestructura del material sensor després dels assajos de durabilitat plantejats.

La consecució d'aquests resultats encoratja la continuació dels estudis en aquest camp i que han d'anar dirigits vers l'optimització de l'estructura resultant en el material sensor en termes de porositat (morfologia) i estructura del dipòsit creat. La diferent contracció dels materials a la temperatura de sinterització de l'alúmina provoca encara amb les formulacions actuals una separació entre el dipòsit del material sensor i les parets de la cavitat que pot tenir efectes negatius en la durabilitat del dispositiu. La solució d'aquest problema pot passar per l'aplicació en processos *post-firing* d'una capa protectora en forma de pasta, la reologia de la qual sigui adequada per tal de reomplir les cavitats laterals generades sense afectar a la porositat del propi material sensor. No obstant, aquest plantejament trencaria les expectatives inicials de minimitzar els processos *post-firing* necessaris per tal d'obtenir el dispositiu.

Finalment, destacar el coneixement adquirit pel que fa les estructures basades en titanat d'alumini i donada la creixent demanda que aquest material està tenint en l'àmbit de diferents aplicacions industrials, la preparació de substrats d'aquest material amb la tècnica del *tape casting* i la seva sinterització reactiva podria ser un nou camp a explorar per tal d'aconseguir noves fonts de desenvolupament basades en aquest coneixement.





## Referències

- [Arb 2001] J. Arbiol, A. Ruiz, A. Cirera, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, A. Alimoussa, M. J. Casanove, Analysis of Pt-Nanoparticles Embedded on Crystalline TiO<sub>2</sub> studied by transmission electron microscopy, *Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 638* (2001).
- [Ata 1998] M.Z. Atashbar, H.T. Sun, B. Gong, W. Wlodarski, R. Lamb, *Thin Solid Films* 326 (1998) 238.
- [Bar 2000] I. Barrios de Arenas, F. Arenas, S.-A. Cho, S. Martínez, R. Sicardi, Efecto de los aditivos en la formación y estabilidad térmica a baja temperatura del titanato de aluminio, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 39 [6] 699-703 (2000).
- [Bau 2006] C. Baudin, A. Sayir, M.H. Berger, Mechanical behaviour of directionally solidified alumina/aluminium titanate ceramics. *Acta Mater.* 54 (2006) 3835-3841.
- [Bra 1953] W.H. Brattain, J. Bardeen, *Bell Systems Tech. J.* 32 1 (1953).
- [Bru 1978] J.P. Brunelle, Preparation of catalysts by metallic complex adsorption on mineral oxides, *Pure&Appl. Chem.*, 1978 Vol.50, 1211-1229.
- [Bus 1997] V. Buscaglia, F. Caracciolo, M. Leoni, P. Nanni, M. Viviani and J. Lemaitre, Synthesis, sintering and expansion of Al<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.6</sub>Ti<sub>1.6</sub>O: A low thermal expansion material resistant to thermal decomposition. *J. Mater.Sci.*, 32, 6525-31 (1997).
- [Bus 2002] V. Buscaglia, F. Caracciolo, M. Leoni, P. Nanni, M. Viviani and J. Lemaitre, Microstructure and thermal expansion of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub>-Al<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.6</sub>Ti<sub>1.6</sub>O<sub>5</sub> solid solutions obtained by reaction sintering, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 22, 1811-22 (2002).
- [Cir 2000] A. Cirera, New technologies and their characterisation for nanostructured SnO<sub>2</sub> gas sensor devices, *Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona*, 2000.
- [Erk 1998] H. Erkalfa, Z. Misirli, T. Baykara, The effect of TiO<sub>2</sub> and MnO<sub>2</sub> on densification and microstructural development of alumina, *Ceramics International* 24(1998) 81-90.
- [Fon 2003] A.P. Fonseca, J. Baptista, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 42 [2] 65-68 (2003).

### Capítol 3

- [Fra 2007] L. Francioso, D.S. Presicce, P. Siciliano, A. Ficarella. Combustion conditions discrimination properties of Pt-doped TiO<sub>2</sub> thin film oxygen sensor, *Sensors and Actuators B* 123 (2007)516-521.
- [Gib 1975] E.F. Gibbons, A.H. Meitzler, L.R. Foote, P.J. Zacmanidis, G.L. Beaudoin, Automotive Exhaust Sensors Using Titania Ceramic, *SAE Paper 750224* (1975).
- [Gui 2002] V. Guidi, M.A. Butturi, M.C. Carotta, B. Cavicchi, M. Ferroni, C. Malagù, G. Martinelli, D. Vincenzi, M. Sacerdoti, M. Zen, Gas sensing through thick film technology, *Sensors and Actuators B: Chem.* 84 (2002)72-77.
- [Hay 1997] K. Hayek, R. Kramer, Z. Paál, Metal-support boundary sites in catalysis, *Appl. Cat. A: General* 162 (1997) 1-15.
- [Hay 2000] I. Hayakawa, Y. Iwamoto, K. Kikuta, S. Hirano. Gas sensing properties of platinum dispersed-TiO<sub>2</sub> thin film derived from precursor, *Sensors and Actuators B* 62 (2000) 55-60.
- [Iva 2006] P. Ivanov, E. Llobet, F. Blanco, A. Vergara, X. Vilanova, I. Gracia, C. Cané, X. Correig, On the effects of the materials and the noble metal additives to NO<sub>2</sub> detection, *Sensors and Actuators B: Chem.* 118 (2006) 311-317.
- [Kas 2003] J. Kaspar, P. Fornasiero, N. Hickey, *Catalysis Today* 77 (2003) 419-449.
- [Kir 1990] U. Kirner, K. D. Schierbaum, W. Göpel, B. Leibold, N. Nicoloso, W. Weppner, D. Fischer, W. F. Chu, Low and High Temperature TiO<sub>2</sub> Oxygen Sensors, *Sensors and Actuators, B1* (1990) 103-107.
- [Kor2009] T. Korim, Effect of Mg<sup>2+</sup> and Fe<sup>3+</sup> ions on formation mechanism of aluminum titanate, *Ceramics Int.* 35 (2009) 1671-1675.
- [Lar 2007] A.C. Larsson, Study of Catalyst Deactivation in Three Different Industrial Processes, *Tesi Doctoral, Växjö University, 2007.*
- [Lee 1997] H.L. Lee, J.Y. Jeong, H. M. Lee, Preparation of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> from alkoxides and the effects of additives on its properties, *J. Mater. Sci.* 32 (1997) 5687-5695.
- [Lop 2012] C.López-Gándara, J.M.Fernández-Sanjuán, A.Klaas, F.M.Ramos, A. Cirera, How to test exhaust gas sensors? Influence of gas testing systems and experimental artifacts in exhaust gas sensors characterization. *Procedia Engineering* 47 (2012) 1105-1108.

- [LopT 2012] C.López-Gándara. Comprehensive study of YSZ-based electrochemical gas sensors for automotive applications, *Tesi Doctoral, Universitat de Barcelona*, 2012.
- [Low 2005] I.M Low, D. Lawrence, Factors controlling the thermal stability of Aluminum Titanate ceramics in vacuum, *J. Am. Ceram. Soc.*, 88 [10]2957-2961 (2005)
- [Mai 2005] S. Maitra, S. Bhattacharya, Role of MgO and Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additives on the synthesis and properties of aluminium-titanate ceramics, *Indust. Ceram.* 25 (2005) 37-40.
- [Mil 1995] M. Milosevski, R.Ondracek, R.Milosevska, *et al*, Thermal expansion and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system, *Proc. World Ceram. Congr. C* (1995) 1875-1882.
- [Mor 2001] K. Moriya, T. Sako, Oxygen sensor monitoring a deterioration of a three-way catalyst in natural gas fueled engines, *Sensors and Actuators B* 73 (2001) 142-151.
- [Mou 1992] J.F. Moulder, W. F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, Handbook of x-ray photoelectron spectroscopy, *Perkin-Elmer Corporation, Eden Prairie* (1992).
- [Nag 1999] M. Nagano, S. Nagashima, H. Maeda, *et al*, Sintering Behaviour of Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> base ceramics and their thermal properties, *Ceram. Int.* 25 (1999) 681-687.
- [Pfe 1984] J.L. Pfeifer, T.A. Libschand H.P. Wertheimer, Heated Thick film Titania Exhaust Gas oxygen sensors, *SAE Paper 840142* (1984).
- [San 2006] A. Sanson, D. Gardini, G. Montanari, C. Galassi, E. Roncari, Key role of milling in the optimization of TiO<sub>2</sub> nanoinks, *J. Mater. Res.*, Vol. 21, No. 6, 2006.
- [Sat 2002] M.Sathiyakumar, F.D. Gnanam, Influence of MnO and TiO<sub>2</sub> additives on density, microstructure and mechanical properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Ceramics International* 28 (2002) 195-200.
- [Sei1962] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujisishi, M. Nagatoni, A new detector for gaseous components using semiconductive thin film, *Anal. Chem.* 34 (1962).
- [Sha 1999] R. K. Sharma, M.C. Bhatnagar, Improvement of the oxygen gas sensitivity in doped TiO<sub>2</sub> thick films, *Sensors and Actuators B: Chem.* 56 (1999) 215-219.
- [Shi 1972] D.A. Shirley, High-resolution x-ray photoemission spectrum of the valence bands of gold, *Phys. Rev. B*, 5 (1972) 4709-4714.

### Capítol 3

- [Sot 2007] E. Sotter, X. Vilanova, E. Llobet, A. Vasiliev, X. Correig, Thick film titania sensors for detecting traces of oxygen, *Sensors and Actuators B: Chem.* 127 (2007) 567-579.
- [Tag. 62] N. Taguchi, *Japanese Patent 45-38200* (1962).
- [Tak 1985] A. Takami, T. Matsuura, T. Sekiya, T. Okawa and Y. Watanabe, *SAE Paper 850381*, 1985.
- [Tak 1987] A. Takami, T. Matsuura, S. Miyata, *SAE Paper 870290*.
- [Tak 1988] A. Takami, *Ceramic Bulletin* 67, n°12, 1988.
- [Tau 1978] S.J. Tauster, S.C. Fung, R.L. Garten, Strong metal-support interactions. Group 8 noble metals supported on TiO<sub>2</sub>, *J. of the Amer. Chem. Soc.* 100:1, 1978.
- [Tie 1975] T.Y. Tien, H.L. Stadler, E.F. Gibbons, P.J. Zacmanidis, *Ceramic Bulletin* 54, n° 3 (1975).
- [Tri 2005] D.C. Trivedi, C.R. K. Rao, Chemical and electrochemical depositions of platinum group metals and their applications, *Coordination Chemistry Reviews* 249 (2005) 613-631.
- [Uri 2000] R. Uribe, C. Baudín. *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 39 [2] 221-228 (2000).
- [Vis 2001] J.H. Visser, Automotive exhaust gas sensing systems, *IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement* 50 No 6, 2001.
- [Woh 1991] H Wohlfromm, Preparación por sinterización reactiva y estudio del comportamiento mecánico y térmico de materiales de titanato de aluminio, *Tesis Doctoral, Universidad Autónoma de Madrid*, 1991.
- [Xps] XPS data tables, disponible a [www.xpsdata.com](http://www.xpsdata.com).

# Capítol 4

---

## **4 SENSOR DE PRESSIÓ CERÀMIC CAPACITIU BASAT EN TECNOLOGIA LTCC**

<b>4</b>	<b>SENSOR DE PRESSIÓ CERÀMIC CAPACITIU BASAT EN TECNOLOGIA LTCC...</b>	<b>125</b>
4.1	MOTIVACIÓ I PROPOSTA .....	127
4.2	ESTAT DE L'ART .....	129
4.3	PRINCIPIS DE FUNCIONAMENT.....	132
4.4	EXPERIMENTAL .....	136
4.4.1	<i>Fabricació de dispositius amb tecnologia thick film.....</i>	<i>136</i>
4.4.1.1	Selecció de materials .....	136
4.4.1.2	Membranes flectores LTCC.....	139
4.4.1.3	Processos de fabricació amb tecnologia <i>thick film</i> .....	140
4.4.2	<i>Fabricació de dispositius miniaturitzats amb tecnologia LTCC. ....</i>	<i>144</i>
4.4.2.1	Estructura del dispositiu.....	144
4.4.2.2	Tecnologia <i>zero-shrinkage</i> .....	146
4.4.2.3	Processos de fabricació amb tecnologia LTCC .....	148
4.5	CARACTERITZACIÓ .....	150
4.5.1	<i>Caracterització del processos de fabricació .....</i>	<i>151</i>
4.5.1.1	Caracterització amb perfilòmetre làser sense contacte.....	151

## Capítol 4

4.5.1.2	Caracterització amb microscopi d'escalfament .....	151
4.5.1.3	Caracterització amb SEM .....	152
4.5.1.4	Caracterització amb tomografia computada de raigs X .....	152
4.5.2	<i>Caracterització funcional</i> .....	152
4.6	RESULTATS I DISCUSSIÓ.....	154
4.6.1	<i>Aspectes sobre la fabricació</i> .....	154
4.6.2	<i>Corbes de Capacitat vers Pressió</i> .....	162
4.6.3	<i>Assajos de repetibilitat</i> .....	167
4.7	CONCLUSIONS DEL CAPÍTOL I TREBALLS FUTURS .....	185
	REFERÈNCIES.....	187

## **4.1 Motivació i proposta**

Cada vegada més s'estan introduint sistemes electrònics sofisticats tant en vehicles per ús particular com per altres tipus de transport rodat. L'eficàcia d'aquesta electrònica depèn en gran mesura de la fiabilitat dels dispositius sensors que detecten les condicions de funcionament d'aquests vehicles.

Pel que fa als sensors de pressió, la introducció de dispositius monolítics basats tant en silici com en ceràmica ha donat resposta a la necessitat de la mesura de la pressió en certs àmbits que concerneixen al funcionament del vehicle com la pressió absoluta a l'entrada del col·lector, sistemes d'injecció, control electrònic de la caixa de canvis i els sistemes de frenada...

Fins la data d'avui principalment s'han desenvolupat quatre tipus bàsics de dispositius per la mesura de la pressió i són els que s'estan aplicant satisfactòriament [Dell 1986]:

- Sensor ceràmic piezoresistiu.
- Sensor de silici piezoresistiu.
- Sensor ceràmic capacitiu.
- Sensor de silici capacitiu.

Dues tecnologies s'han caracteritzat com les més adequades per la implementació d'aquests tipus de sensors: una basada en la utilització del silici i l'altra que podríem catalogar com tecnologia *thick film* sobre alumina. La competitivitat dels dispositius basats en silici recau en el relatiu baix cost productiu utilitzant les sofisticades tecnologies per al processat de sistemes microelectrònics i que solament és rentable per grans volums de producció (milions de peces). Les característiques principals d'aquest tipus de sensors són principalment la seva mida reduïda, l'elevada sensibilitat i una gran estabilitat en la resposta. Una de les característiques més atractives d'aquest tipus de dispositius és la possibilitat d'integrar en un mateix xip tant l'element transductor com l'electrònica necessària pel condicionament del senyal. Per altra banda presenten desavantatges degudes a la necessitat de protegir aquests dispositius de circumstàncies ambientals adverses a les quals no són resistents i que en moltes ocasions s'esdevenen a l'interior dels motors dels vehicles de combustió interna a més de l'elevat cost que suposa la introducció de canvis en el disseny dels dispositius implementats amb aquesta tecnologia.

La tecnologia *thick film* sobre alumina, per altra banda, es basa en la creació de dipòsits dels materials funcionals sobre l'alumina utilitzant tècniques de serigrafia. Les propietats més atractives d'aquesta tecnologia es centren en la seva elevada versatilitat i en la possibilitat de l'ús de diferents tipus de substrats, el baix cost de desenvolupament i el bon comportament dels dispositius fabricats amb aquesta tecnologia sota condicions ambientals adverses, si bé



## Capítol 4

el baix cost de producció només s'obté per volums mitjans i baixos. La taula 4.1 és un intent de comparar les consideracions més importants en quant a les dos tecnologies de fabricació descrites anteriorment [Dell 1989].

**Taula 4.1.** Comparativa entre les tecnologies *thick film* i silici per a sensors de pressió.

<b>Valors normalitzats a sensor de pressió <i>thick film</i></b>		
	<b>Sensor de pressió <i>thick film</i> sobre alúmina</b>	<b>Sensor de silici</b>
Mida	1	0.02
Temps desenvolupament element sensor	1	3
Cost inversió producció	1	10
<b>Cost del sensor</b>		
Volum baix (100K/any)	1	5
Volum mitjà (1M/any)	1	1
Volum alt (5M/any)	1	0.7

La proposta que es presenta en aquest capítol està basada en el disseny i la viabilitat de fabricació d'un sensor ceràmic capacitiu amb tecnologia LTCC (*Low Temperature Co-fired Ceramics*). Les diferències principals entre aquesta tecnologia i la tecnologia de fabricació de substrats ceràmics estàndards, utilitzats per la fabricació de circuits híbrids (el que hem anomenat *thick film* sobre alúmina), és que la tecnologia LTCC permet la integració de dispositius passius en capes interiors i actius en la superior en un procés totalment multicapa, mentre que la tecnologia *thick film* només permet dispositius (tant actius com passius) en la superfície externa. A més els materials LTCC ofereixen unes excel·lents propietats dielèctriques i una bona hermeticitat. En el cas de la presència d'una membrana flectora (element funcional dels sensors de pressió), l'ús d'aquesta tecnologia ens permet una gran versatilitat en quant a la variació de la geometria d'aquesta (tant en gruix com en diàmetre). A més fent referència a un altre aspecte funcional per aquest tipus de dispositius, els materials que s'utilitzen en la tecnologia LTCC presenten un comportament altament lineal en el camp elàstic lliure d'histeresi i permeten elevades temperatures de treball a pesar de que la seva formulació inclou una certa quantitat de vidres diferents el que resulta en una disminució del seu mòdul de Young i de la seva resistència mecànica en comparació als materials basats en alúmina [Mei 2005].

Els sistemes LTCC es basen en la capacitat de creació de dispositius multicapa (present en la tecnologia HTCC, descrita al llarg del capítol 2) amb la presència de materials d'alta conductivitat (plata, or, coure) i que s'han desenvolupat àmpliament per la tecnologia *thick film*. Aquesta combinació permet la creació de dispositius electrònics multicapa sobre substrat ceràmic sinteritzats a baixa temperatura (<1000°C).

La tecnologia LTCC va ser desenvolupada per primer cop en aplicacions per l'aviació militar als anys 80. Westinghouse Electric Corporation i Hughes Aircraft van ser les dos companyies pioneres en l'ús d'aquesta tecnologia per a sistemes d'armes avançats. Actualment la tecnologia LTCC presenta un ampli espectre d'aplicacions dins dels camps militar, aeroespacial, automoció, medicina i comunicació *wireless* [Har 2004].

Els pilars en els quals es sosté l'aposta per desenvolupar sensors de pressió mitjançant aquesta tecnologia són l'aparició de diverses aproximacions acadèmiques que seran descrites en l'apartat següent i que avalen aquesta possibilitat unit al fet de disposar de l'experiència necessària en el desenvolupament de productes i processos basats en la tecnologia HTCC i *thick film* (com són els sensors d'oxigen). A més de l'experiència adquirida en la participació en un projecte finançat pel Ministeri d'Indústria espanyol i amb la col·laboració del Departament d'Electrònica de la Universitat de Barcelona per al desenvolupament de dispositius LTCC per aplicacions de radio freqüència.

## **4.2 Estat de l'art**

És imprescindible en aquest apartat abans de veure quines han estat les primeres aproximacions que avalen la viabilitat d'aquest estudi entendre una mica quina és la relació existent entre el camp de l'automoció i els sensors de pressió. Cal recordar l'àmbit en el qual s'emmarca aquesta tesi i que no és més que el treball científic-tecnològic realitzat principalment en una empresa que dedica part dels seus recursos en una aposta per nous productes pel sector de l'automoció. Quan parlem de sensors de pressió queda clar que l'àmbit d'aplicació pot ser ampli així com el rang de pressions en el qual es poden centrar els diferents estudis i que limitaran l'ús de les diferents tecnologies existents per una aplicació concreta. En el cas que s'estudia en aquest capítol, si bé no es determina exactament l'aplicació o la finalitat del dispositiu dissenyat, les pautes que s'han seguit al'hora de fixar els diferents paràmetres de disseny han estat en relació als diferents sensors de pressió capacitius basats en alumina existents ja en el mercat i on el dispositiu presentat es podria mostrar com a element substitutiu sense perdre però la versatilitat que caracteritza la tecnologia escollida per tal de poder adaptar-lo a diferents aplicacions que podrien inclús sortir del camp de l'automoció.

## Capítol 4

Els sensors de pressió s'usen en automoció en diverses aplicacions. Els rangs de pressió a mesurar poden variar entre nivells de buit propers als 10kPa fins als 180 MPa dels sistemes *common-rail* per a vehicles diesel [Fle 2001]. Aquesta gran variabilitat en els rangs de pressió en funció de l'aplicació obliga a l'existència de diferents tecnologies de fabricació presents en el sector de l'automoció i que ja s'han anomenat en l'apartat anterior. En aquest treball ens centrarem només en els sensors ceràmics capacitius. La taula 4.2 mostra els diferents tipus de sensors presents només en la part del vehicle corresponent al tren de potència on s'han marcat els sensors que mesuren pressió. Cal destacar que existeixen d'altres parts del vehicle que també incorporen sensors de pressió com són les aplicacions de cabina corresponents a la climatització i a diferents aspectes de la seguretat així com aplicacions de controls de frenada i control de pressió dels pneumàtics.



**Figura 4.1.** Imatge comercial de la família de sensors de pressió basats en mòduls ceràmics capacitius Sensata. Font: [www.sensata.com](http://www.sensata.com)

La introducció en el món de l'automoció dels mòduls de pressió ceràmics bastats en principis capacitius va ser duta a terme per l'empresa Sensata (abans part de Texas Instruments) a principis dels anys 90 amb la introducció d'una família de mòduls sensors de pressió per aplicacions pneumàtiques i hidràuliques d'ús en ambients severos amb una electrònica de condicionament del senyal pròpia, dissenyada a mida per aquest tipus de dispositius. Aquests dispositius són fabricats mitjançant tecnologia *thick film* i amb alumina com a material base [Sab 1988].

Existeixen avui en dia un cert nombre de fabricants de dispositius transductors de pressió que ofereixen productes basats en tecnologia ceràmica *thick film* sobre alumina, sobretot cobrint la demanda amb dispositius piezoresistius, com són Wika, EndressHauser, Metallux o la citada anteriorment, Sensata. Aquesta última, l'única amb mòduls de pressió capacitius per aplicacions d'automoció, i un nombre més elevat d'empreses, algunes d'elles amb grans recursos, que ofereixen mòduls sensors de pressió amb tecnologia de silici amb gran implantació en el sector de l'automoció com són per exemple Bosch.

**Taula 4.2.** Sensors de pressió emprats en aplicacions relacionades amb el tren de potència [Fle 2001].

<b>SENSORS DE PRESSIÓ EN TREN DE POTÈNCIA</b>	
<b>FUNCIÓ</b>	<b>NIVELL PRODUCCIÓ</b>
<b>CONTROL DEL MOTOR</b>	
Cilindres	limitada
Col·lector	massiva
Turbo	limitada
Recirculació gasos escapament	limitada
Injecció Combustible	limitada
<b>DIAGNOSI</b>	
Oli motor	massiva
<b>TRANSMISSIÓ</b>	

No obstant això, no existeixen al mercat dispositius d'aquest tipus amb la mateixa finalitat i fabricats en tecnologia LTCC encara que sí existeixen estudis acadèmics de com millorar els dispositius existents o com implantar la tecnologia LTCC en aquests dispositius. Ja en l'any 1993 Puer en el seu treball sobre sensors capacitius apuntava la tecnologia de fabricació *thick film* com un camp obert en la investigació per tal d'obtenir dispositius d'aquest tipus, però encara no feia referència en el seu text als materials LTCC i que inevitablement estan lligats de forma íntima a la tecnologia *thick film* [Pue 1993].

Per altra banda Sippola i Ahn ens presenten el seu estudi per tal d'obtenir un sensor ceràmic capacitiu amb tecnologia *thick film* per aplicacions d'alta temperatura evidenciant les dificultats que en certs aspectes pot representar la utilització de materials basats en tecnologia LTCC on es parteix de fulles de ceràmica en verd de gruixos discrets obtinguts per la tècnica del *tape casting* limitant així el valor del gruix de la cavitat dielèctrica del dispositiu i de forma inherent les dimensions del dispositiu per tal d'obtenir un valor de capacitat determinat [Sip 2006]. En el nostre cas, aquest desavantatge, que serà tractat en els apartats següents es solucionarà amb l'estudi de la viabilitat d'aplicar un vidre segellant amb tecnologia *thick film* sobre el propi LTCC per tal de generar la microcavitat on s'allotja el dielèctric.

Meijerink *et al.* avalen la possibilitat de l'LTCC com a substrat per aquest tipus de dispositius lloant la capacitat d'integració que permet l'LTCC en quant a l'electrònica de condicionament del senyal inclús un hipotètic disseny de circuits impresos que permeti la transmissió del senyal del sensor via *wireless*, aprofitant tot el potencial multicapa de l'LTCC [Mei 2005]. D'altres estudis aborden ja el fet de fabricar els dispositius amb LTCC, com ara els treballs de

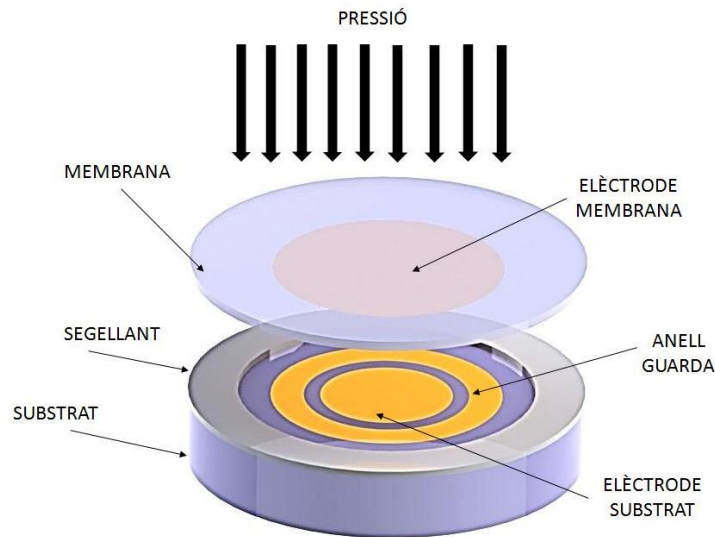
Belavic i Santo on discuteixen les característiques pròpies del disseny i la comparació dels resultats obtinguts amb els valors teòrics. Així com estudis sobre l'estabilitat dels dispositius i els efectes que sobre ells pot exercir l'humitat [Bel 2009, San 2012]. En el nostre cas, tal com detallarem posteriorment no realitzarem estudis sobre l'efecte de la humitat en els nostres dispositius ja que es tracten de dispositius on el dielèctric resta segellat hermèticament envers l'ambient. Sí que s'avaluarà no obstant un segellat defectuós i que convertirà els nostres dispositius en el que podríem anomenar *dispositius atmosfèrics* on el dielèctric restarà en contacte amb l'aire de l'ambient i per tant les seves característiques variaran en funció de les variacions atmosfèriques, fet que condicionarà notablement l'estabilitat de la seva resposta.

### 4.3 Principis de funcionament

L'estructura bàsica del dispositiu que serà objecte d'estudi consisteix bàsicament en un parell d'elèctrodes metàl·lics que formen un condensador. Un dels elèctrodes es diposita sobre una membrana ceràmica fina la qual té la capacitat de deformar-se elàsticament i flectar quan se li aplica certa pressió en la seva superfície. L'altre elèctrode es diposita sobre un substrat rígid. Tots dos, la membrana i el substrat ceràmics, s'uneixen amb un vidre segellant que forma un anell que permet una certa separació entre els dos elèctrodes. La separació entre ambdós elèctrodes, el de la membrana i el del substrat, varia quan s'aplica pressió sobre la membrana resultant aquest fet en un canvi en el valor de la capacitat elèctrica. La capacitat  $C$  d'un condensador d'elèctrodes paral·lels ve donada per l'equació:

$$C = \frac{\epsilon_0 \epsilon_r A}{d} \quad (4.1)$$

On  $\epsilon_0$  és la permitivitat en el buit i  $\epsilon_r$  és la constant dielèctrica del material present en l'espai que queda entre els dos elèctrodes, d'ara en endavant cavitat dielèctrica o simplement dielèctric.  $A$  és l'àrea dels elèctrodes i  $d$  la distància de separació entre els dos elèctrodes. La figura 4.2 mostra un esquema genèric per la majoria de dispositius sensors de pressió capacitius fabricats amb tecnologia *thick film* sobre alumina.



**Figura 4.2.** Esquema d'un sensor de pressió capacitiu.

Des d'un punt de vista general, la flexió d'una làmina circular a una distància  $r$  del centre es pot calcular fer servir l'expressió [Tim 1959]:

$$y(r) = P \frac{3(1 - \nu^2)}{16Et^3} (a^2 - r^2)^2 \quad (4.2)$$

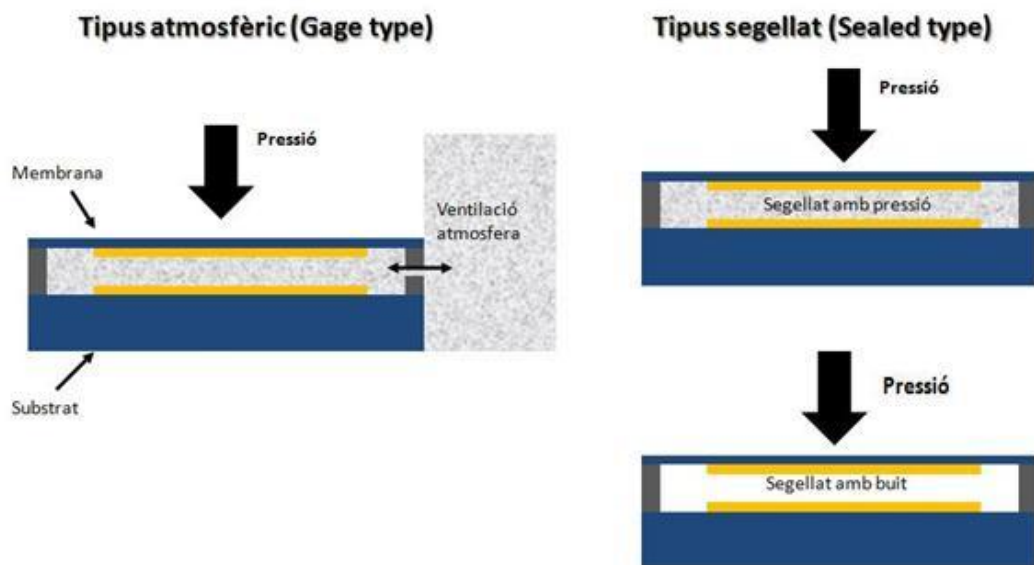
On  $P$  és la pressió del fluid,  $a$  és el radi de la làmina circular,  $t$  és el gruix de la làmina,  $E$  és el mòdul de Young del material de la làmina i  $\nu$  és el coeficient de Poisson. Per valors petits de deformacions, quan  $y(r) \ll d$ , la variació de capacitat té una relació lineal amb el canvi de la pressió. Per tant, la capacitat pot ser calculada com:

$$C = \int_0^R \frac{2\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r}{d - y(r)} r dr \cong \frac{2\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r}{d} \int_0^R \left(1 + \frac{y(r)}{d}\right) r dr \quad (4.3)$$

La integració de l'equació (4.3) ens dóna una eina per poder estimar la capacitat del nostre sistema definint paràmetres tals com el diàmetre del nostre elèctrode, l'àrea flexible, que vindrà determinada pel disseny del nostre vidre segellant, la separació entre els nostres elèctrodes, el material de la nostra membrana i el seu gruix. La capacitat resultant es pot determinar mitjançant l'expressió (4.4):

$$C = \frac{\pi \epsilon_0 \epsilon_r R^2}{d} + P \frac{\pi \epsilon_0 \epsilon_r (1 - \nu^2)}{16Ed^2t^3} (a^6 - (a^2 - R^2)^3) \quad (4.4)$$

La cavitat on s'allotja el dielèctric, en el nostre cas aire, entre els dos elèctrodes es genera mitjançant el dipòsit d'un vidre segellant en forma d'anell. La pressió dins de la microcavitat, en funció del procés de fabricació pot ser ajustada. Aquesta pressió interna té influència en la resposta del dispositiu així com en l'estabilitat de dita resposta, tot això tenint en compte que la sensibilitat serà definida en funció del rang de pressions en el qual el nostre dispositiu haurà de treballar. Tenint en compte tot això podem definir tres tipus de dispositius sensors de pressió en funció de la pressió en el seu dielèctric. Tal i com mostra la figura 4.3 podem parlar de dispositius *atmosfèrics* on el dielèctric està en contacte en l'ambient.



**Figura 4.3.** Diferents estructures en funció de la pressió en la cavitat entre els dos elèctrodes.

En aquest cas les característiques del dielèctric, que com hem dit abans en el nostre cas és aire, es veuran afectades per les variacions de les condicions ambientals com podrien ser la pròpia pressió atmosfèrica (que faria variar el valor de referència) així com la temperatura i la humitat que tenen efectes sobre la capacitat elèctrica del sistema [Bel 2009, San 2012].

Per altra banda podem disposar de dispositius on la cavitat entre els dos elèctrodes resta segellada i aïllada de l'exterior. En aquest cas el procés de segellat es pot realitzar mantenint certa pressió en l'interior de la cavitat (habitualment, la pressió atmosfèrica) o duent a terme un segellat en condicions de buit. Aquesta característica serà discutida més endavant ja que el dispositiu que es planteja en aquest treball és del tipus segellat i el fet de

processar-lo en atmosfera de buit o en pressió atmosfèrica tindrà un resultat rellevant en la resposta del dispositiu.

Tenint en compte l'equació (4.4) i tots els paràmetres involucrats en aquest càlcul. La taula 4.3 mostra els valors obtinguts de capacitat C i de valor màxim de flexió per a diferents escenaris que es mostren com a exemple. Per una banda tenim un plantejament amb una membrana d'alúmina de puresa 96% on s'ha escollit un valor del mòdul de Young de 320 GPa i un coeficient de Poisson de 0,231 i un gruix de 400  $\mu\text{m}$ . Per altra banda tenim un material LTCC on el mòdul de Young és 110 GPa i el coeficient de Poisson de 0,17. La taula mostra el valor de Capacitat a 50, 100 i 600 KPa i la flexió màxima per cada valor de pressió.

**Taula 4.3.** Valors de C (pF) i flexió màxima ( $\mu\text{m}$ ) obtinguts a partir de les equacions (4.2) i (4.4).

Material membrana	P (KPa)	Gruix ( $\mu\text{m}$ )	Radi Elèctrode mesura (mm)	Radi Àrea flexible (mm)	Dist. Elèctrodes ( $\mu\text{m}$ )	Capacitat C (pF)	Flexió màxima ( $\mu\text{m}$ )
Alumina 96%	600	400	3,250	5,100	15,6	21,58	3,518
	100	400	3,250	5,100	15,6	19,28	0,586
	50	400	3,250	5,100	15,6	19,05	0,293
LTCC	600	450	3,250	5,100	15,6	24,60	7,37
	100	450	3,250	5,100	15,6	19,79	1,23
	50	450	3,250	5,100	15,6	19,31	0,61
	600	550	3,250	5,100	15,6	21,99	4,04
	100	550	3,250	5,100	15,6	19,35	0,67
	50	550	3,250	5,100	15,6	19,09	0,34
	600	600	3,250	5,100	15,6	21,26	3,11
	100	600	3,250	5,100	15,6	19,23	0,52
	50	600	3,250	5,100	15,6	19,03	0,26

Resulta fàcil apreciar a primer cop d'ull en aquesta taula que fixant els paràmetres principals de disseny com són els radis dels elèctrodes, l'àrea flexible determinada per l'anell de vidre segellant i la distància entre elèctrodes (alçada de la cavitat dielèctrica), quan canviem el material, només variant el gruix de la membrana ens podem ajustar als valors de pressió que obtindríem amb l'altre, tenint en compte això sí, que amb la nostra configuració i el valor de pressió que exercim, ens estem movent dins del camp elàstic del material en qüestió.

Aquests resultats ens fan plantejar la pregunta de si seria possible adoptar la configuració dels sensors que actualment es fabriquen amb tecnologia *thick film* sobre alúmina i substituir la membrana per una fabricada amb material LTCC. Seria el comportament d'aquest dispositiu híbrid satisfactori?



## 4.4 Experimental

### 4.4.1 Fabricació de dispositius amb tecnologia *thick film*.

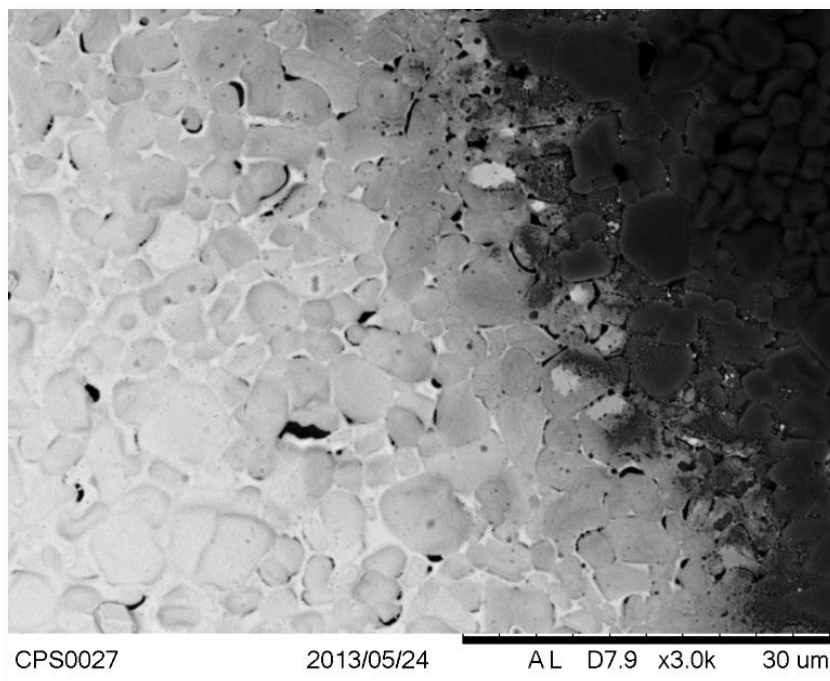
En aquest apartat es descriuen els processos de fabricació que s'han dut a terme a l'hora d'aconseguir els mòduls de pressió capacitius basats en tecnologia *thick film*. També es fa referència a la selecció dels materials i a certs aspectes relacionats amb el disseny i que poden determinar el comportament final del propi dispositiu.

#### 4.4.1.1 Selecció de materials

Els substrats escollits foren fabricats amb alúmina 96% i polits per la part corresponent a l'elèctrode de mesura per tal d'assolir els requisits de planitud desitjats. Pel que fa als elèctrodes s'escollí com a material un resinat amb or en forma de pasta de serigrafia del fabricant Heraeus. Aquesta pasta consisteix en components organo-metàl·lics mesclats amb olis orgànics i resines que li confereixen la reologia adequada per ser aplicada per serigrafia. Després del procés de cremat i sinteritzat de la pasta és possible obtenir capes fines d'or metàl·lic de gruixos que oscil·len entre una i cinc micres. És important aconseguir gruixos en aquest ordre per evitar el contacte entre els dos elèctrodes durant el funcionament degut a la deformació per la pressió. Aquestes pastes són una bona solució tenint en compte que amb una pasta de serigrafia convencional és difícil aconseguir gruixos menors de 3 micres després del procés de sinteritzat.

En quant al vidre segellant, s'ha optat per un vidre especialment destinat a segellar elements fabricats en alúmina, amb un baix punt de cocció i amb el coeficient d'expansió tèrmica ajustat amb el de l'alúmina per garantir la màxima estabilitat dimensional durant el procés de segellat. En concret s'ha escollit una referència del fabricant Heraeus, la SG-705 també en forma de pasta de serigrafia.

Els pins de connexió s'ha escollit fabricar-los de coure mentre que per la pasta de fixació d'aquests pins s'ha escollit una resina epoxi conductora carregada amb plata per aplicacions de fixació de components electrònics també del fabricant Heraeus.



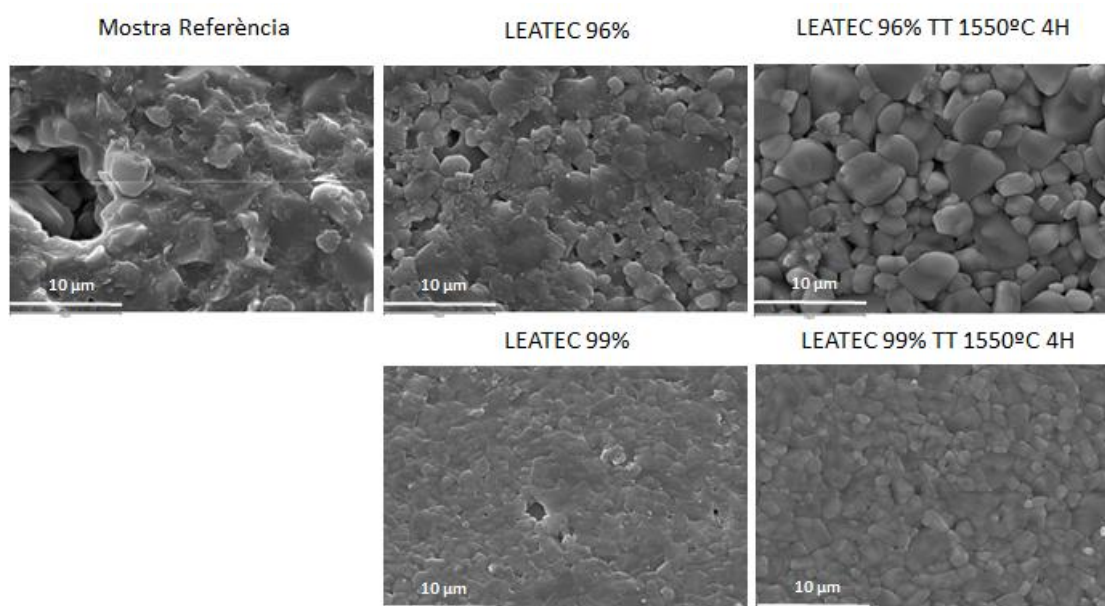
**Figura 4.4.** Micrografia de l'estructura resultant del resinat d'or aplicat sobre substrat d'alúmina.

Pel que fa les membranes s'han escollit quatre tipus de materials diferents de dos proveïdors diferents. Per una banda s'han escollit dos alúmines 96% del fabricant Ceramtec, la Rubalit 708S per aplicacions de processos *thick film* estàndards i la Rubalit 708HP d'altres prestacions amb acabat superficial especial per fer-la adequada per processos amb tecnologia *thin film*. Per altra banda s'han escollit dos alúmines del fabricant Leatec una del 96% de puresa i l'altra del 99%. Per tal de tenir una primera impressió sobre el comportament mecànic en el camp elàstic d'aquests materials respecte el de les mostres de referència existents en el mercat, s'han determinat els mòduls de Young de totes les mostres inclosa una mostra d'un sensor comercial de referència. La taula 4 mostra els resultats obtinguts. La tècnica utilitzada ha estat la nano-indentació i els assajos s'han realitzat als laboratoris del DIOPMA a la Universitat de Barcelona. A primer cop d'ull els resultats mostren que els valors més propers als de la mostra de referència (S1 a la taula) són els obtinguts amb l'alúmina Rubalit 708HP i que totes les demés alúmines presenten un mòdul de Young més elevat per totes les càrregues aplicades. Això significa que el grau de deformació en les mateixes condicions hauria de ser menor per mostres fabricades en qualsevol material excepte el Rubalit 708HP que presenta valors similars encara que lleugerament superiors.

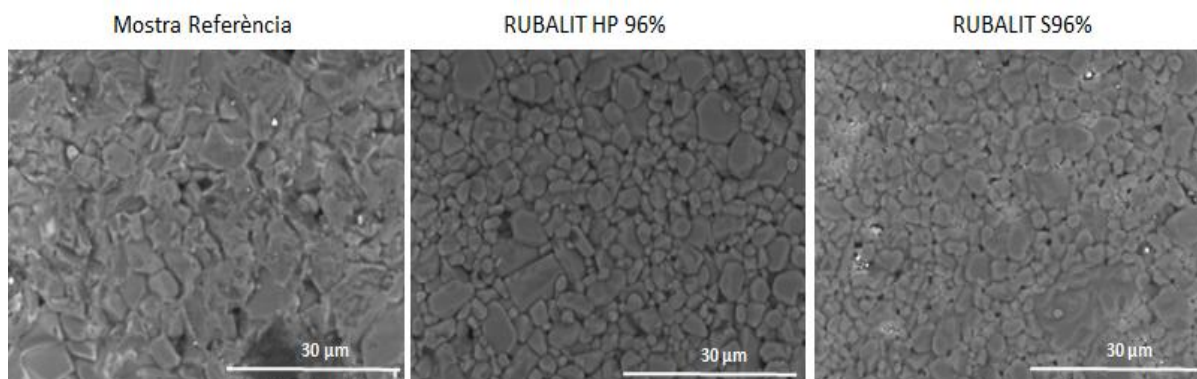
**Taula 4.4.** Mòdul de Young de les alúmines escollides per fabricar les membranes flectores. S1 correspon a l'alúmina del dispositiu de referència.

<b>NANOINDENTACIÓ</b>					
<b>Mòdul de Young E (Gpa)</b>					
<b>Càrrega màx. Aplicada</b>	100 mN	500mN	500mN	100mN	500mN
<b>S1 (Ref.)</b>	329 ± 12	307 ± 14	313 ± 13	367 ± 16	311 ± 18
<b>RUBALIT 708 HP</b>	375 ± 15	312 ± 11	306 ± 17	345 ± 15	324 ± 13
<b>RUBALIT 708 S</b>	370 ± 8	374 ± 9	372 ± 7	383 ± 13	367 ± 9
<b>LEATEC 96</b>	384 ± 6	378 ± 10	388 ± 8	374 ± 11	386 ± 8
<b>LEATEC 99</b>	418 ± 10	423 ± 6	416 ± 5	420 ± 8	418 ± 9

La figura 4.5 mostra les imatges de la microestructura obtingudes amb SEM de la superfície de la mostra de referència i les mostres del proveïdor Leatec, tant la 96% com la 99% i les imatges de les mostres Leatec després d'un tractament tèrmic a 1550°C durant 4h que ha permès un revelat del gra que s'aprecia perfectament. Mentre que la figura 4.6 mostra les micrografies obtingudes pels dos tipus d'alúmines del tipus Rubalít, la S i la HP.



**Figura 4.5.** Imatges SEM superficials de les alúmines Leatec i la membrana d'un sensor de referència.



**Figura 4.6.** Imatges SEM superficials de les alúmines Rubalit i la membrana d'un sensor de referència.

#### 4.4.1.2 Membranes flectores LTCC

Aplicant tota la tecnologia de fabricació *thick film* es plantejarà el fet de muntar membranes fabricades amb LTCC sobre el substrat d'alúmina amb unió de vidre segellant per així poder comparar el comportament respecte les membranes fabricades amb alúmina. Amb aquest propòsit s'han escollit els materials Heraeus CT 702 del fabricant Heraeus i el material L8 del fabricant Ferro. El fet d'escollir aquests dos materials respon a la pròpia disponibilitat i a l'experiència adquirida gràcies a la participació en un projecte amb finançament del Ministeri d'Indústria espanyol tal i com s'ha descrit en l'apartat 4.1 i a l'experiència adquirida amb la col·laboració amb el Departament d'Electrònica de la Universitat de Barcelona per tal de desenvolupar dispositius per aplicacions de radiofreqüència amb tecnologia LTCC.

La taula 4.5 mostra un recull de les principals propietats mecàniques que presenten tant les ceràmiques més habituals que s'usen en aplicacions d'electrònica com els substrats obtinguts mitjançant la tecnologia ceràmica multicapa, entre els quals es troba l'LTCC [Sip 2007].

**Taula 4.5.** Propietats mecàniques dels substrats ceràmics per aplicacions electròniques [Sip 2007].

<b>PROPIETAT</b>	<b>HTCC</b>	<b>LTCC</b>	<b>Thick Film</b>	<b>Unitats</b>
Densitat	3.62	3.1	3.75	g/cc
Mòdul de Young	275	152	331	GPa
Tensió màx. de flexió	443	320	400	MPa
Conductivitat tèrmica	20.3	3	26	W/mK
Coef. Exp. Tèrmica	6.57	5.8	6.4	ppm
Temp. Sinterització	1500	850	850	°C

#### 4.4.1.3 Processos de fabricació amb tecnologia *thick film*

Per tal de fabricar mòduls de pressió ceràmics en tecnologia *thick film* sobre alumina el primer pas consta de la verificació de la planitud dels substrats i les membranes d'alumina subministrats pel proveïdor. Després del procés de verificació, les peces passen per un procés de neteja superficial que pot ser manual amb aigua destil·lada o bé es pot realitzar mitjançant ultrasons. Aquesta neteja és per assegurar una superfície llisa ben neta on s'hi dipositaran els elèctrodes d'or. El següent pas és el dipòsit dels elèctrodes tant del substrat com de la membrana. Aquest dipòsit es realitza mitjançant serigrafia utilitzant la pasta de resinat d'or descrita en l'apartat 4.4.1.1. La figura 4.7 mostra una membrana muntada en la màquina de serigrafia model DEK J1202, per tal de ser processada.

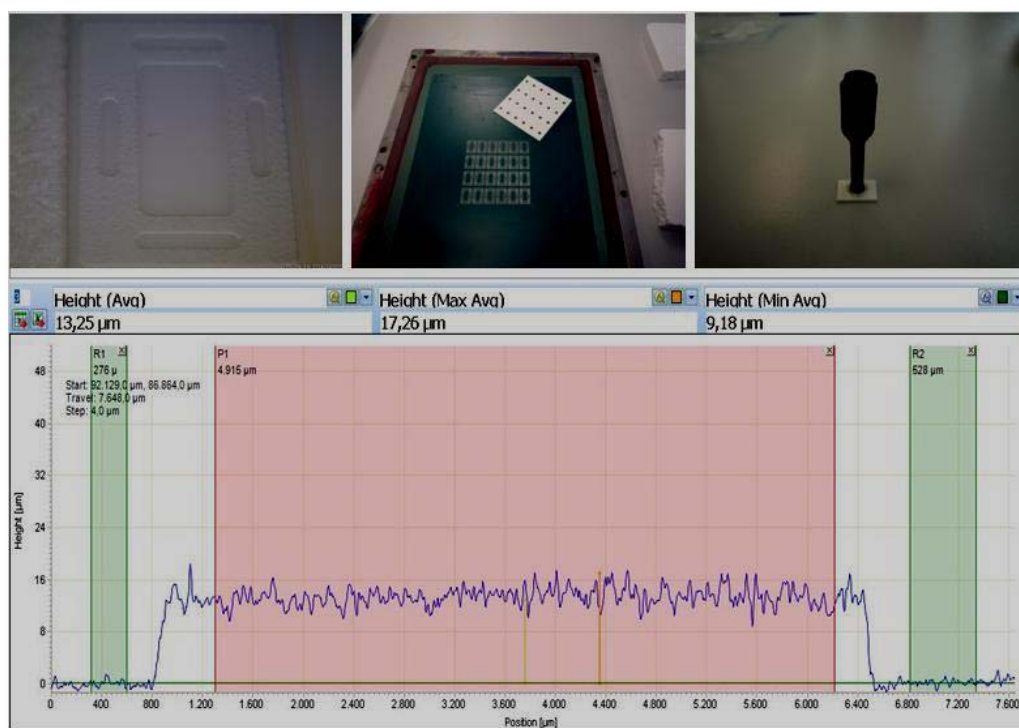


**Figura 4.7.** Serigrafiadora DEK J1202 amb una membrana d'alumina preparada per ser impresa.

Les membranes i els substrats impresos passen per un procés de secat a 80°C i tot seguit es posen al forn per tal de sinteritzar el resinat d'or a una temperatura de 850°C en aire amb un manteniment de 15 minuts a aquesta temperatura.

Posteriorment amb el substrats refredats es diposita la pasta de vidre sobre els mateixos mitjançant també tècniques de serigrafia i es tracta aquest vidre a una temperatura entre 620 i 650°C en aire durant un temps que no excedeixi els 30 minuts. El temps i la temperatura s'ajusta segons la càrrega del forn per aconseguir un tractament adequat. Posteriorment es realitza el procés de segellat de la membrana amb el substrat. Aquest procés es pot realitzar en atmosfera de buit o amb aire a pressió atmosfèrica (o la pressió que es requereixi) per tal d'obtenir un dispositiu segellat amb aire a pressió

atmosfèrica a la cavitat dielèctrica o amb buit. El procés d'unió dels dos elements es realitza mitjançant uns utilitatges fabricats amb aquest propòsit i el procés de segellat es pot realitzar amb pes o sense pes per tal d'assegurar la unió. Totes les mostres fabricades per tal de dur a terme aquest estudi s'han fabricat sense pes addicional i les característiques finals del producte s'han determinat a partir d'un control acurat del dipòsit de la pasta de vidre i un ajust del temps i la temperatura del tractament de segellat. La variació d'aquests tres paràmetres té una influència cabdal en la qualitat del segellat en primera instància així com en el valor de capacitat en repòs del dispositiu que està directament relacionat amb la separació obtinguda en el procés de segellat entre la membrana i el substrat. La figura 4.8 mostra una sèrie d'imatges del dipòsit generat amb una pasta de vidre sobre alumina per un disseny de test per fer proves de segellat de diferents vidres així com la pantalla de serigrafia utilitzada i el perfil d'alçada obtingut mitjançant una mesura de perfilometria làser sense contacte amb l'equip Vantage Cyber Scan.



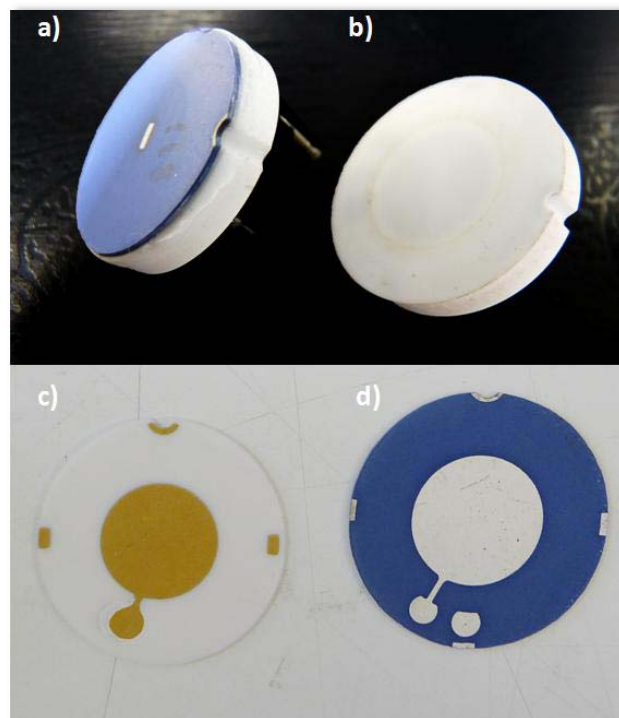
**Figura 4.8.** Perfil d'alçada de dipòsit de la pasta de vidre del motiu de la fotografia superior esquerra realitzat per serigrafia.

Per tal de fabricar dispositius segellats en atmosfera de buit els tractaments es duen a terme amb l'ajuda d'un forn tubular Carbolite. El buit es realitza mitjançant una bomba rotativa Busch. Un cop dut a terme el tractament de segellat es diposita la pasta conductora de resina epoxi carregada amb plata i es col·loquen els tres pins de coure. Aquest procés es realitza en una màquina de *pick & place* de laboratori i el curat de la resina es durà terme seguint les especificacions del fabricant en un forn de *reflow* per infrarojos. Finalment es

## Capítol 4

verifica la capacitat elèctrica dels dispositius mitjançant un mesurador LCR Hameg HM8118.

Pel que fa la fabricació de les membranes LTCC, es parteix de fulles en verd de mida 8 in<sup>2</sup> i 125 μm de gruix i en una de les fulles s'imprimeixen en verd les marques de tall i en una altra els elèctrodes. Cal destacar que en aquest estudi s'ha treballat amb elèctrodes de plata a la membrana LTCC co-sinteritzats amb el propi LTCC i també dipositats amb resinats d'or en processos *post-firing* tal i com es realitza sobre l'alúmina. Un cop realitzades les serigrafies, aquestes es passen per un túnel de secat a 80°C i posteriorment s'apilen el nombre de fulles necessàries per tal d'aconseguir el gruix final desitjat de la membrana. El procés posterior passa per un laminat isostàtic seguint les recomanacions del fabricant en quant als valors de pressió, temps i temperatura i seguidament es tallen les membranes en verd amb làser per tal de posar-les al forn. En el cicle de cocció es du a terme una primera etapa de cremat dels orgànics amb una pujada lenta (entre 0,5 i 2°C/min) fins a 450°C i un manteniment de dues hores seguit d'una rampa més ràpida de pujada (entre 5 i 10°C/min) fins als 850°C amb un manteniment que oscil·la entre els 10 i els 30 minuts. Les dimensions tant dels dissenys dels motius que s'han d'imprimir com del tall en verd s'han realitzat tenint en compte la contracció que sofreix el material LTCC en el cicle de cocció.



**Figura 4.9.** a) Sensor de pressió ceràmic capacitiu amb membrana LTCC. b) Sensor de pressió ceràmic capacitiu amb membrana d'alúmina. c) Membrana fabricada amb alúmina i elèctrode d'or. d) Membrana fabricada amb LTCC i elèctrode de plata.

Els processos posteriors d'unió de les membranes LTCC amb el substrat es realitzaran amb els mateixos procediments que amb les membranes d'alúmina.

L'últim pas en la fabricació dels dispositius és l'acoblament de l'electrònica de condicionament del senyal que en el nostre cas i per als dispositius basats en tecnologia *thick film* ve muntada sobre una placa PCB que es solda als pins de coure.

L'electrònica escollida per dur a terme la mesura en els nostres dispositius es troba disponible en el mercat i es tracta d'un circuit integrat CMOS especialment indicat per una conversió digital dels valors de capacitat i una correcció dels senyals dels sensors capacitius. Aquesta electrònica realitza correccions en el senyal de sortida mitjançant un processador intern que agafa les dades de calibració emmagatzemades en una memòria EEPROM no volàtil. Així s'aconsegueix una compensació digital de les variacions de la resposta (offset) generades per les variacions en la temperatura. Aquesta electrònica és configurable dins un ampli rang de capacitats i l'obtenció dels coeficients de calibratge es realitza mitjançant una connexió a PC i la utilització d'un software específic per aquest propòsit. La figura 4.10 mostra una imatge del dispositiu amb l'electrònica de condicionament del senyal així com un esquema en explosió de l'estructura del dispositiu.



**Figura 4.10.** Esquerra: esquema de mòdul sensor de pressió ceràmic capacitiu fabricat en tecnologia *thick film*. Dreta: Imatge de l'electrònica de condicionament del senyal muntada en el dispositiu sensor.

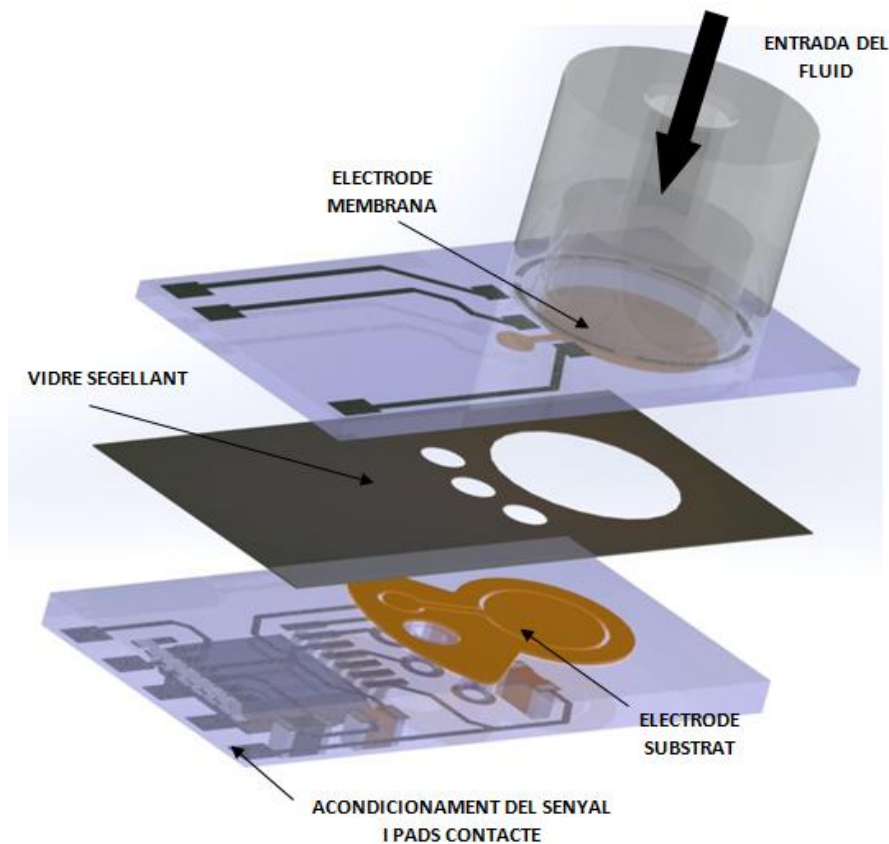


#### 4.4.2 Fabricació de dispositius miniaturitzats amb tecnologia LTCC.

En aquest apartat es descriuen els aspectes més característics en quant a la fabricació de dispositius miniaturitzats i basats exclusivament en tecnologia LTCC. Els materials utilitzats en aquesta part del treball són els mateixos que els descrits en l'apartat 4.4.1.2 corresponent a les membranes flectores fabricades amb material LTCC.

##### 4.4.2.1 Estructura del dispositiu.

En quant a l'estructura del dispositiu, tenint en compte que el principi de funcionament és exactament igual que pel dispositiu basat en tecnologia *thick film*, les consideracions més importants atènyer en compte són del tipus geomètric i s'han establert en base al disseny d'un dispositiu el més petit possible amb capacitat d'allotjar el circuit integrat i tota l'electrònica de condicionament del senyal en la seva part posterior. L'àrea mínima per allotjar tots aquests components limita la mida del diàmetre des elèctrodes que és un dels paràmetres de disseny per establir la capacitat en repòs del mòdul.

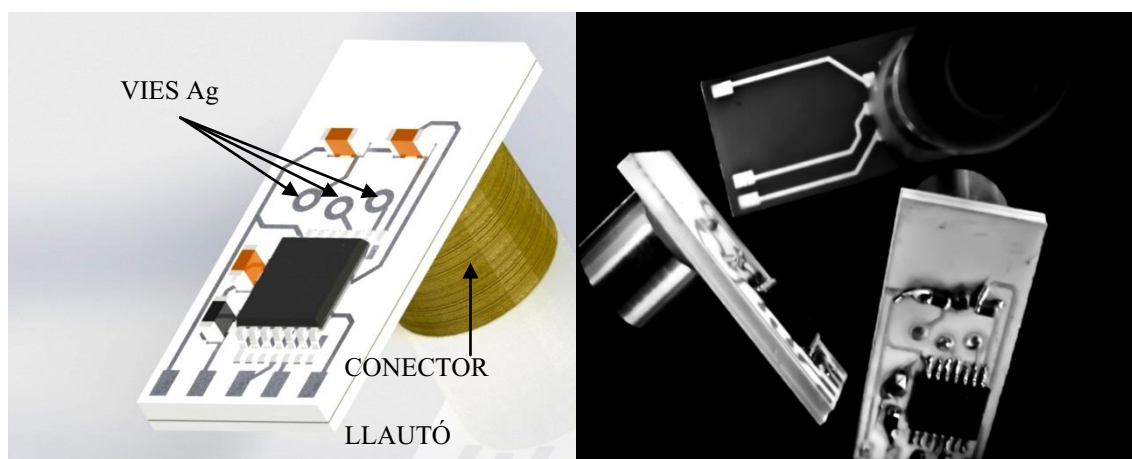


**Figura 4.11.** Estructura de la proposta pel sensor de pressió capacitiu LTCC.

L'elèctrode d'or present en el substrat, o elèctrode de mesura, es diposita mitjançant processos de serigrafia. Concèntric a l'elèctrode de mesura es diposita un anell de guarda amb el propòsit de disminuir el efectes de la capacitat paràsita provocats pels efectes *fringe* en els extrems del condensador amb l'objectiu de millorar la linealitat del sensor i la seva sensibilitat [Heg 2004].

L'elèctrode de la membrana flectora es proposa amb una geometria circular amb el mateix diàmetre que el diàmetre exterior de l'anell de guarda. El dipòsit, tant de l'anell de guarda de l'elèctrode de mesura com l'elèctrode de la membrana, es realitzarà mitjançant serigrafia d'or.

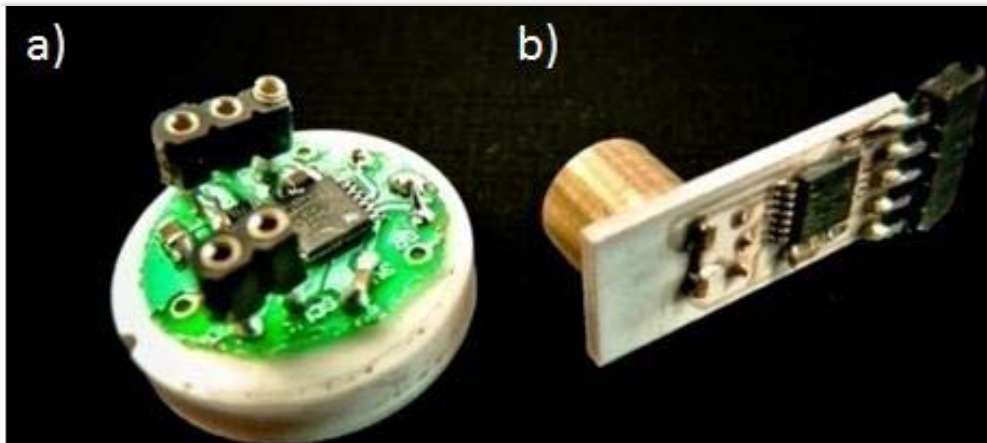
La cavitat entre els dos elèctrodes, tal i com ja s'ha descrit en l'apartat 4.4.1.3, es genera mitjançant el dipòsit d'un vidre segellant. Tal i com passa en els sensor fabricats amb alúmina, en funció del procés de segellat que s'apliqui la pressió d'aire en la cavitat pot ser ajustada per tal de generar sensors amb el dielèctric a pressió atmosfèrica o amb cert nivell de buit. El control acurat de la quantitat de vidre dipositat així com la temperatura de segellat i els paràmetres geomètrics determinaran el valor de capacitat del dispositiu en repòs.



**Figura 4.12.** Fotografia dels dispositius fabricats i un esquema de la disposició de l'electrònica d'acondicionament del senyal en la part posterior del substrat.

Les pistes conductores així com els pads de connexió es localitzaran a la part posterior del substrat i es dipositaran mitjançant serigrafia de plata co-sinteritzable amb el material LTCC. Es planteja la connexió de tota l'electrònica amb unes vies que connectaran l'interior del dispositiu amb les corones de plata concèntriques a aquestes vies. La figura 4.12 mostra una imatge de dispositius ja fabricats i un esquema on s'observa la disposició de l'electrònica de condicionament del senyal i els pads de connexió a la part posterior del substrat. Per tal de dur a terme la connexió al fluid de pressió es planteja la unió

d'una peça mecanitzada de llautó que permeti l'allotjament d'un ràcord ràpid de connexió amb tub d'aire comprimit.



**Figura 4.13.** Comparativa entre, a) un mòdul de pressió capacitiu fabricat en alúmina (mostra circular) i b) un sensor fabricat amb LTCC. Els dos dispositius munten la mateixa electrònica de condicionament del senyal.

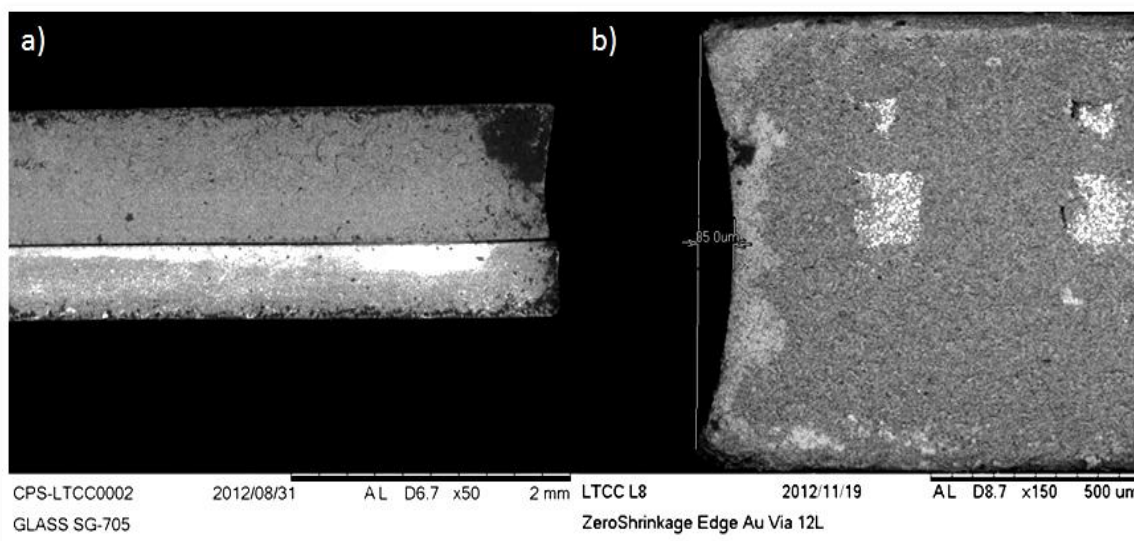
#### 4.4.2.2 *Tecnologia zero-shrinkage*

Un dels aspectes diferenciadors que s'ha introduït en el concepte dels dispositius miniaturitzats ha estat l'aplicació de la tecnologia anomenada en anglès *Pressure Less Assisted constrained Sintering (PLAS)* o el que en podríem anomenar una de les tecnologies de sinterització de materials LTCC que elimina pràcticament les contraccions en les direccions x/y (*zero-shrinkage*). La tecnologia *zero-shrinkage* consisteix en la cocció del material LTCC embegut en dos capes de material ceràmic sacrificial (*release tape*) adherides a l'etapa de laminació isostàtica a la part superior i inferior del substrat. Aquest material ceràmic no sinteritza a la temperatura de cocció de l'LTCC i per tant no sofreix contraccions exercint així una forta subjecció de l'LTCC i impedit la contracció en les direccions x i y. El resultat és doncs després del tractament de cocció, un substrat amb una pols cohesionada a la superfície del substrat que es pot eliminar mitjançant processos d'abradió o ultrasons [Thu 2013].

El material escollit per tal d'utilitzar-lo com a element de subjecció van ser substrats processats mitjançant *tape casting* de YSZ (Ytria Stabilized Zirconia) material utilitzat per la fabricació de dispositius sensors d'oxigen basats en electròlits sòlids (sonda lambda). L'aplicació d'aquesta tecnologia en aquest estudi es deu en part a la fàcil disponibilitat d'aquests substrats i la disponibilitat per fabricar-los de diferent gruix i composició per tal d'ajustar el grau de subjecció i en definitiva el comportament d'aquet material de subjecció. Aquest ajust és un factor clau per tal d'obtenir valors de *quasi-zero contracció* adequats que facilitin la miniaturització de tota la distribució de les pistes per l'electrònica. El fet de no haver de tenir en compte les contraccions en l'etapa

de disseny dels diferents *layouts* possibilita la disminució de les amplades de les pistes i la separació de components fins al límit propi de la tecnologia.

El gruix dels substrats que s'usen per la subjecció està directament relacionat amb el gruix del propi substrat resultant, per substrats més gruixuts hem de treballar amb més gruix de material de subjecció per tal de vèncer la força del LTCC durant la cocció. En el nostre cas per un gruix màxim de substrat de 1.2 mm hem treballat amb substrats de subjecció (un a cada cara del substrat) de 200  $\mu\text{m}$  de gruix. Amb aquesta configuració tant el circuit integrat com els components SMD es poden muntar al substrat sense necessitat de realitzar cap escalat en el disseny de les pistes i pads de plata. Amb aquesta configuració la contracció en x/y no excedeix en els pitjors dels casos el 1,1%. La deformació que s'esdevé als extrems del substrat no és rellevant en el cas dels de la funcionalitat dels nostres dispositius donat que no hi ha vies de transmissió del senyal allotjades en zones properes als extrems. La figura 4.14 mostra el tipus de deformació que s'esdevé, per una banda en un dispositiu amb la membrana unida ja al substrat (a) i per altra banda, un substrat amb vies d'or a l'extrem que s'allotgen a diferents distàncies d'aquest començant a 0,5 mm de distància(b).



**Figura 4.14.** Imatges SEM mostrant la deformació als extrems esdevinguda en el procés de cocció amb tecnologia PLAS (*Pressure Less Assisted Constrained Sintering*).

Es pot observar en la imatge de la dreta (b) que el valor de deformació màxima que s'obté amb la configuració de gruixos esmentada anteriorment és d'unes 85  $\mu\text{m}$ .

Un altre aspecte a considerar en la fabricació d'aquests dispositius és la possibilitat d'obtenir els elèctrodes en les zones superficials tant de la membrana com del substrat duent a terme les serigrafies en el material en verd i co-sinteritzant la pasta conductora (especialment dissenyada per aquest propòsit) amb el propi substrat LTCC. En els processos posteriors d'eliminació de

la pols ceràmica de subjecció els elèctrodes no es veuran afectats sempre que l'abradió que s'exerceix no sigui excessiva.

#### 4.4.2.3 Processos de fabricació amb tecnologia LTCC

Els processos per tal de fabricar els dispositius amb l'estructura i la tecnologia descrits en els apartats precedents són els comuns en la tecnologia ceràmica multicapa i que ja s'han descrit en els apartats dels capítols 2 i 3. Aquí es farà una breu menció de tots els processos detallant aquells que són específics per aquest dispositiu.

Es parteix de fulles de mida 8 in<sup>2</sup> i 125 µm de gruix, les quals es punxonen amb una punxonadora automàtica que funciona amb control numèric per tal d'obtenir les vies a les diferents fulles que componen el substrat. Posteriorment s'imprimeixen tant els elèctrodes d'or com les pistes i els contactes de plata per l'electrònica així com les marques que serviran després per realitzar els tall del substrat per obtenir la geometria rectangular. Les fulles impreses es sotmeten a un procés de d'assecat de la pasta a 80°C mitjançant un túnel d'assecat. És procedeix posteriorment a l'apilament de totes les fulles que composaran tant el substrat com la membrana amb un nombre de fulles determinat per tal d'obtenir els gruixos establerts en la proposta de disseny. En concret es preveu un substrat de gruix 1,2 mm i membranes de gruix entre 400 i 600µm. És aquí on s'afegiran les fulles de subjecció d'YSZ en la part anterior i posterior tant del substrat com de la membrana. Els dos conjunts és sotmetran a pressió isostàtica, en concret 3000 psi durant 12 min amb l'ajuda d'una laminadora isostàtica. El pas posterior serà el tall del dispositiu ajudant-nos de les marques de tall impreses anteriorment. El tall es du a terme mitjançant una talladora automàtica amb un sistema de visió artificial. El procés que segueix és el sinteritzat que es realitza en un forn de caixa Carbolite a una temperatura pic de 850°C. La figura 4.15 mostra un esquema del perfil de temperatura utilitzat amb una primera etapa de cremat d'orgànics a 450°C anterior al procés de sinteritzat.

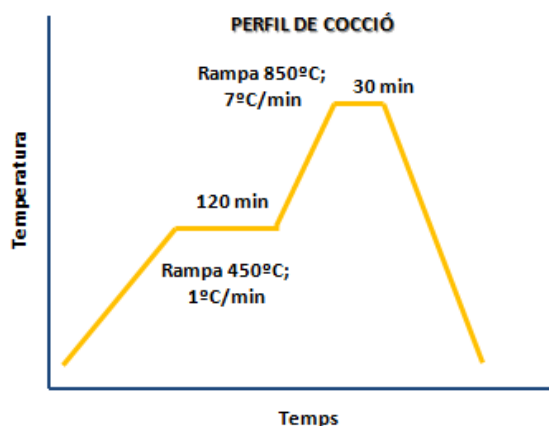
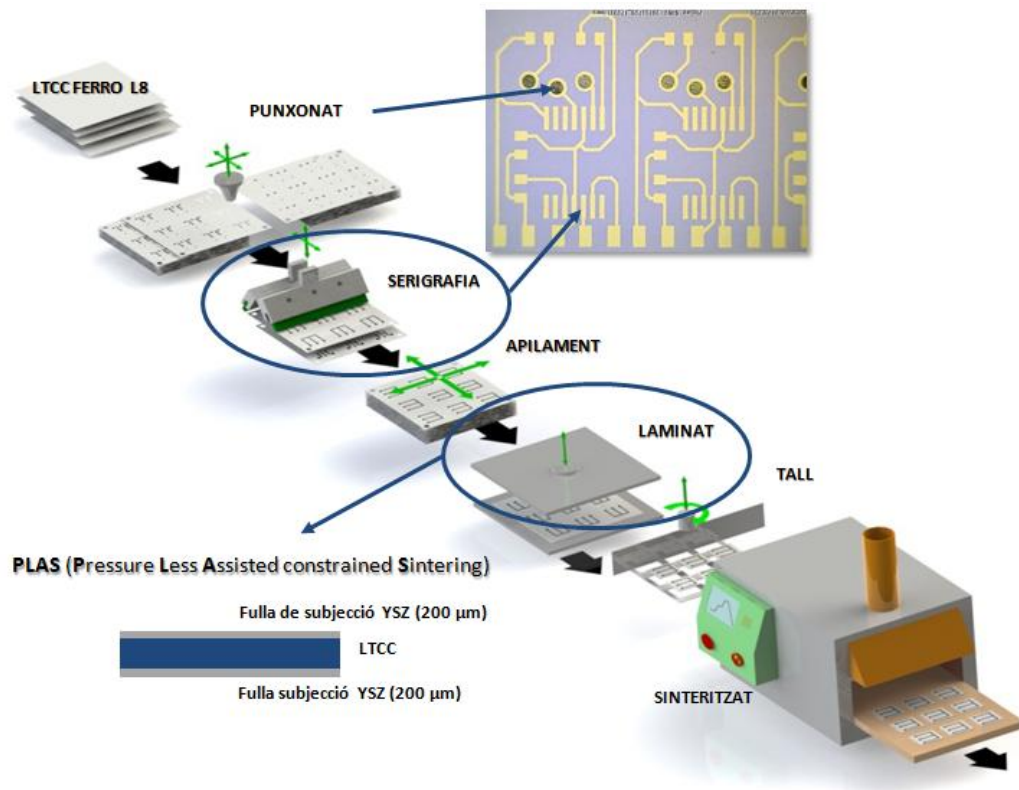


Figura 4.15. Perfil de cocció per materials LTCC.

La figura 4.16 mostra un esquema de tot el procés descrit anteriorment per tal d'obtenir els substrats i les membranes LTCC que compondran el nostre dispositiu mòdul sensor de pressió.

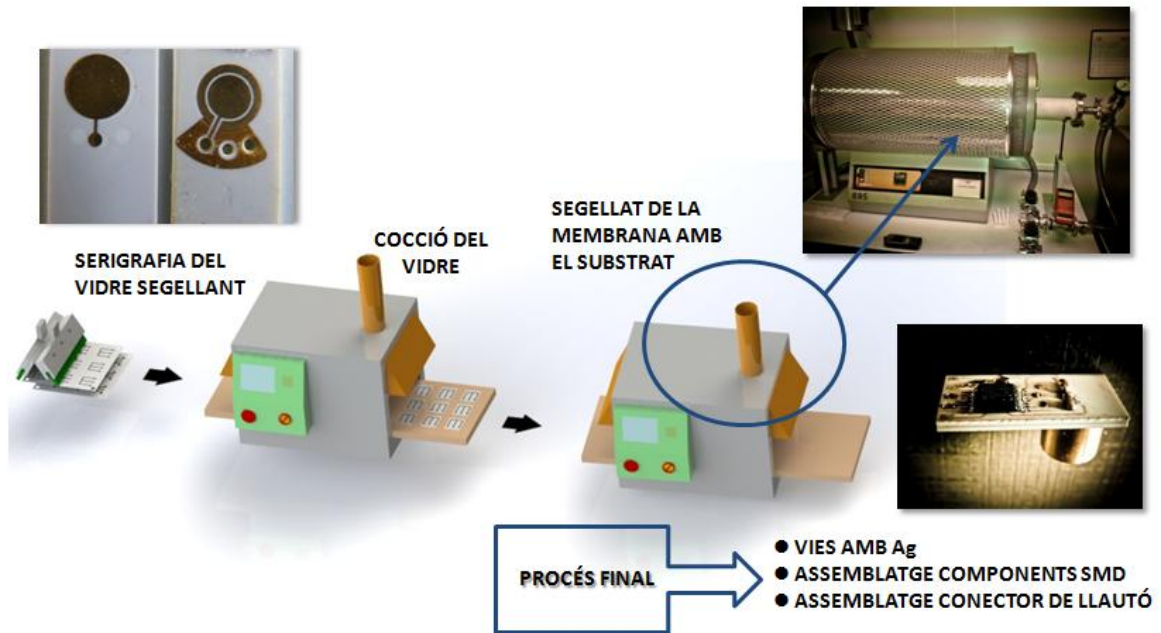


**Figura 4.16.** Esquema del procés de fabricació d'un substrat LTCC.

Després del cicle de coccia els components ja sinteritzats es sotmeten a un procés de neteja amb ultrasons per tal d'eliminar la pols de YSZ present a la superfície. S'ha d'assegurar una neteja eficient necessària per tal d'assolir un segellat eficient.

El procés següent és dipositar una capa de vidre segellant amb tècniques de serigrafia sobre el substrat. Els processos de coccia i segellat del substrat i la membrana es realitzen tal i com ja s'ha descrit en l'apartat 4.4.1.3.

Totes les pastes co-sinteritzables descrites en la fabricació d'aquest dispositiu s'han adquirit al mateix fabricant del material LTCC (Ferro) que especifica quina pasta s'ha d'adquirir per cada propòsit. Les corones de plata a les vies es connecten amb l'interior del dispositiu mitjançant l'aplicació d'una resina epoxi carregada amb plata tal i com ja s'ha descrit a l'apartat 4.4.1.3, però amb la diferència que ara no són necessaris els pins de connexió donat que l'electrònica es muntarà sobre el propi substrat.



**Figura 4.17.** Processos de fabricació posteriors a la cocció del material LTCC.

Per últim, només ens queda muntar tots els components SMD i el circuit integrat sobre el substrat LTCC. En el nostre cas el procés es tracta d'un primer prototipatge de sèrie curta i es realitza manualment amb tècniques convencionals de soldadura amb estany. El connector de llautó s'adhereix a la part superior de la membrana, concèntric amb els elèctrodes del dispositiu. Per tal que quedi adherit a la membrana, s'aplica un cordó de resina epoxi (DELO-Monpox AD288) indicada per aplicacions de pressió. El curat d'aquesta resina es realitza en una estufa amb aire a 135°C durant 1 hora.

## 4.5 Caracterització

L'estudi de les mostres preparades es realitzarà en dues vessants ben diferenciades. Per una part s'analitzaran el processos de fabricació duts a terme per tal d'establir la viabilitat dels mateixos, possibles modificacions de procés i l'establiment de les relacions dels resultats funcionals amb característiques pròpies inherents al procés. Per altra banda es realitzarà una caracterització funcional que es basarà, tractant-se ja de prototips demostradors funcionals, amb l'estudi de la resposta que ofereixen, el seu rang, la sensibilitat i la variabilitat de la resposta en funcionament. No es preveu en aquest nivell d'estudi realitzar estudis de fiabilitat i vida dels dispositius donat que no està definit el medi de treball (ni es pretén definir-lo en aquest estudi) ni l'encapsulat necessari pel funcionament en aquest hipotètic medi.

## 4.5.1 Caracterització del processos de fabricació

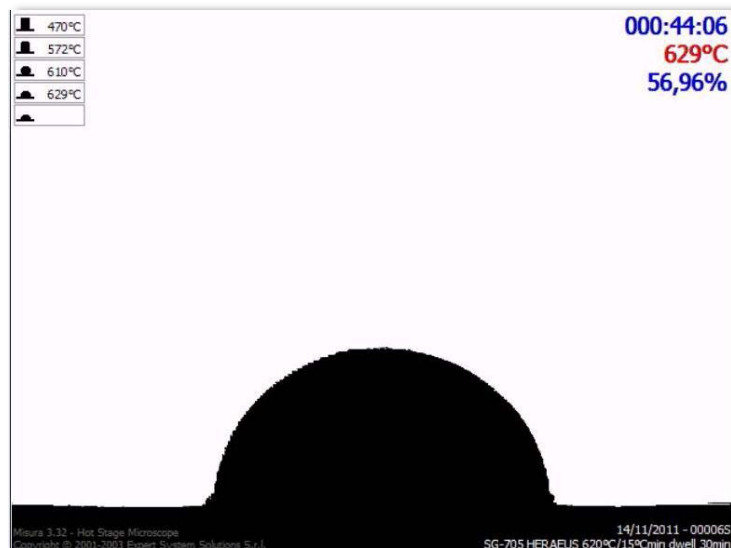
Per tal de tenir un cert control sobre els processos que es duen a terme en la fabricació dels prototips s'han establert unes mesures de control que ens ajudaran a obtenir dades sobre els resultats en els esmentats processos així com la definició dels paràmetres més importants en els mateixos.

### 4.5.1.1 Caracterització amb perfilòmetre làser sense contacte

El perfilòmetre làser és una eina que permet obtenir dades sobre les alçades de dipòsit que obtenim en els processos de serigrafia. Per tractar-se d'una eina d'ús sense contacte, les mesures en els dipòsits creats per serigrafia es poden dur a terme en humit (és a dir, abans d'assecar la serigrafia) o en sec, després del procés d'assecat. L'instrument utilitzat per dur a terme aquestes mesures és el model *Vantage* de CyberScan. Amb aquest instrument també s'han dut a terme les mesures de planitud dels substrats.

### 4.5.1.2 Caracterització amb microscopi d'escalfament

Els estudis per establir els paràmetres de tractament de vitrificació i segellat del vidre que s'utilitza per unir la membrana al substrat es van dur a terme mitjançant assajos amb un microscopi d'escalfament model HSML-ODLT d'Expert System Solutions on es determinà per diferents tractaments els punts característics com el de mitja esfera i la fusió. La figura 4.18 mostra la imatge d'un fotograma del vídeo d'escalfament d'un dels tractaments just en el punt de mitja esfera que es el que ens interessa per tal d'obtenir un segellat òptim.



**Figura 4.18.** Fotograma del vídeo d'un tractament fins a fusió del vidre Heraeus SG-705 en el punt de mitja esfera a 629°C.



#### 4.5.1.3 *Caracterització amb SEM*

La caracterització amb microscòpia electrònica de rastreig (SEM) es va dur a terme per tal de realitzar anàlisis morfològiques de l'estructura resultant tant dels materials LTCC com de les mostres preparades amb alumina, així com de les metal·litzacions dels diferents materials conductors emprats en aquest estudi sobre el substrat. El microscopi que s'utilitzà en aquesta part de l'estudi va ser un HITACHI model TM3000.

#### 4.5.1.4 *Caracterització amb tomografia computada de raigs X*

Per tal de poder observar la qualitat de la unió i segellat entre la membrana flectora i el substrat s'escollí l'anàlisi amb raigs X on una observació acurada de la morfologia del vidre ens permeté observar els defectes en l'adhesió esdevinguts en el procés de segellat. Aquests anàlisis es dugueren a terme mitjançant un equip Metris XTH 160 (Nikon) amb capacitat per realitzar tomografia computada.

### **4.5.2 Caracterització funcional**

L'obtenció dels dispositius amb unes característiques funcionals adequades determinà la necessitat de construcció d'un banc de test per tal de poder caracteritzar la resposta dels dispositius així com la seva estabilitat en la resposta. Tals requeriments es satisfieren amb la realització d'un banc de test per provar els sensors amb pressió controlada amb aire comprimit. Aquest banc està controlat amb un software amb una interfície pròpia implementada amb l'aplicació *Labview*. Aquest *software* juntament amb la interfície que controla l'electrònica que muntaran els nostres dispositius, ens permetrà obtenir i enregistrar les corbes de capacitat vers pressió així com realitzar assajos de cicles a diferents valors de pressió per avaluar l'estabilitat en el senyal.

El controlador de pressió escollit és el model Mensor CPC 6000 de Wika. Donat que els assajos requereixen de certes temperatures tota la caracterització de la resposta es durà a terme a l'interior d'una cambra climàtica. La figura 4.19 mostra una imatge del banc de test descrit anteriorment així com un detall de la interfície del software implementat amb *Labview*.

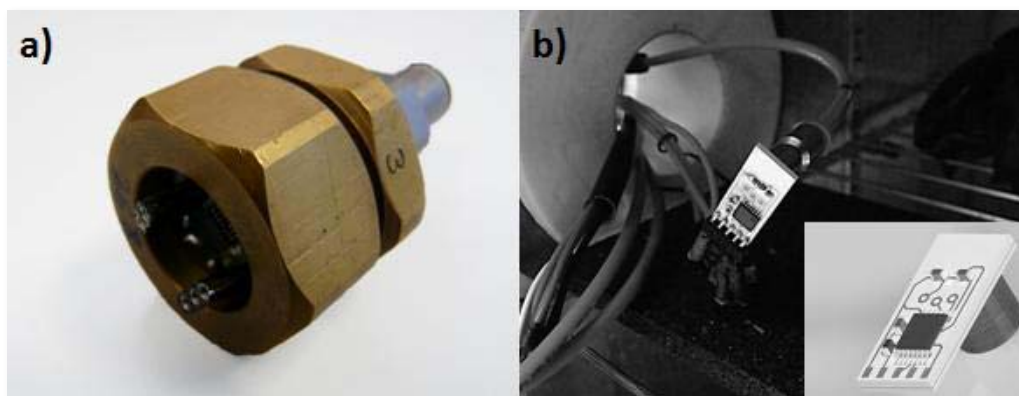


**Figura 4.19.** a) Banc de test amb aire per sensors de pressió capacitius. b) Interfície del software d'assajos de cicles dels sensors de pressió capacitius.

També es determinen els assajos a realitzar així com la comparació amb les mostres comercials existents. Per als diferents dissenys s'han definit els assajos següents:

- Variació de la capacitat vers pressió en un rang de 50 a 600 KPa i obtenció de la corba de resposta.
- Determinació del rang de funcionament de l'electrònica de condicionament del senyal
- Test de cicles entre 150 i 300 cicles de 50 a 600 KPa a les temperatures de 0°C, 25°C i 100°C, i determinació de l'estabilitat de la resposta a 600 KPa. Es realitzaran assajos a diferents temperatures de les especificades si es creu necessari per cada mostra en particular.

La figura 4.20 mostra una imatge de l'utilatge de llautó dissenyat i fabricat per tal de dur a terme els test de caracterització dels dispositius fabricats en tecnologia *thick film* i per altra banda el set up de connexió d'un dels dispositius fabricats en LTCC a l'interior de la cambra climàtica.



**Figura 4.20.** a) Utillatge per provar sensors ceràmics capacitius basats en tecnologia *thick film* b) Set up de connexió a l'interior de la cambra climàtica d'un prototip sensor de pressió fabricat amb LTCC.

## 4.6 Resultats i discussió.

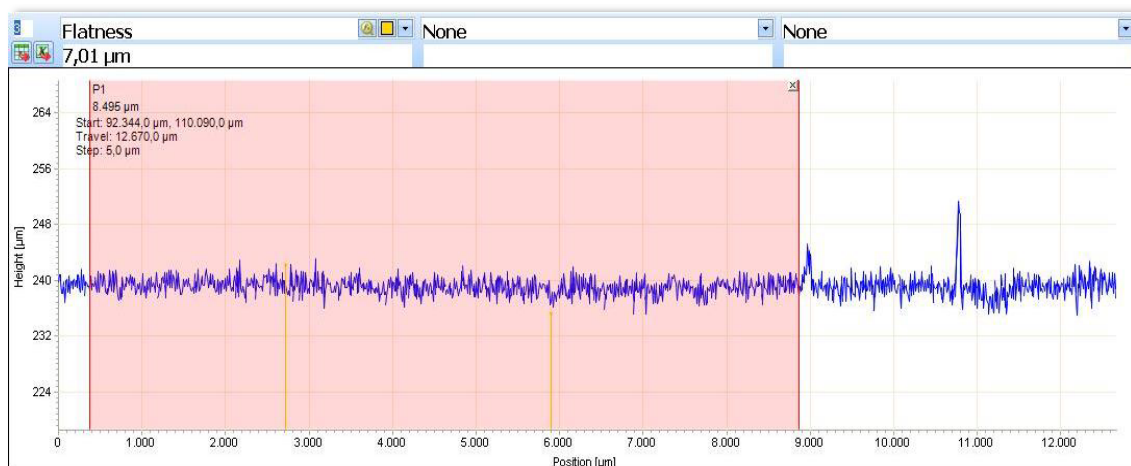
### 4.6.1 Aspectes sobre la fabricació.

Tenint en compte els aspectes característics en quant al disseny exposats en l'apartat 4.3 sobre el principi de funcionament, la distància entre els elèctrodes que es planteja així com la previsió de flexió al valor de pressió màxima estimat amb l'equació (4.2) ens determinen unes exigències en quan a la planitud dels substrats ceràmics i de les membranes flectores on s'allotgen els elèctrodes. La taula 6 ens mostra els valors estimats de capacitat i flexió màxima tant pels dissenys plantejats fabricats amb tecnologia *thick film* (radi elèctrode = 3.25 mm) com pels dispositius miniaturitzats plantejats amb material LTCC (radi elèctrode = 1.90 mm). Per una distància entre elèctrodes de 15  $\mu\text{m}$ , trobem un valor de flexió màxima pel disseny amb LTCC i major àrea flexible al voltant de les 5  $\mu\text{m}$ . Això ens estableix una planitud màxima exigible que no hauria de superar les 2.5  $\mu\text{m}$  tant per la membrana com per el substrat.

**Taula 4.6.** Valors estimats de capacitat (pF) i flexió màxima ( $\mu\text{m}$ ) per diferents plantejaments de sensors ceràmics capacitius.

Material membrana	P (KPa)	Gruix ( $\mu\text{m}$ )	RadiElèctrode mesura (mm)	Radiàrea flexible (mm)	Dist. Elèctrodes ( $\mu\text{m}$ )	Capacitat C (pF)	Flexió màxima ( $\mu\text{m}$ )
Alúmina 96%	600	400	3.25	5.10	15	22.55	3.52
LTCC	600	500	3.25	5.10	15	24.13	5.37
LTCC	600	400	1.90	2.98	15	6.78	1.23
LTCC	600	500	1.90	2.98	15	6.62	0.63

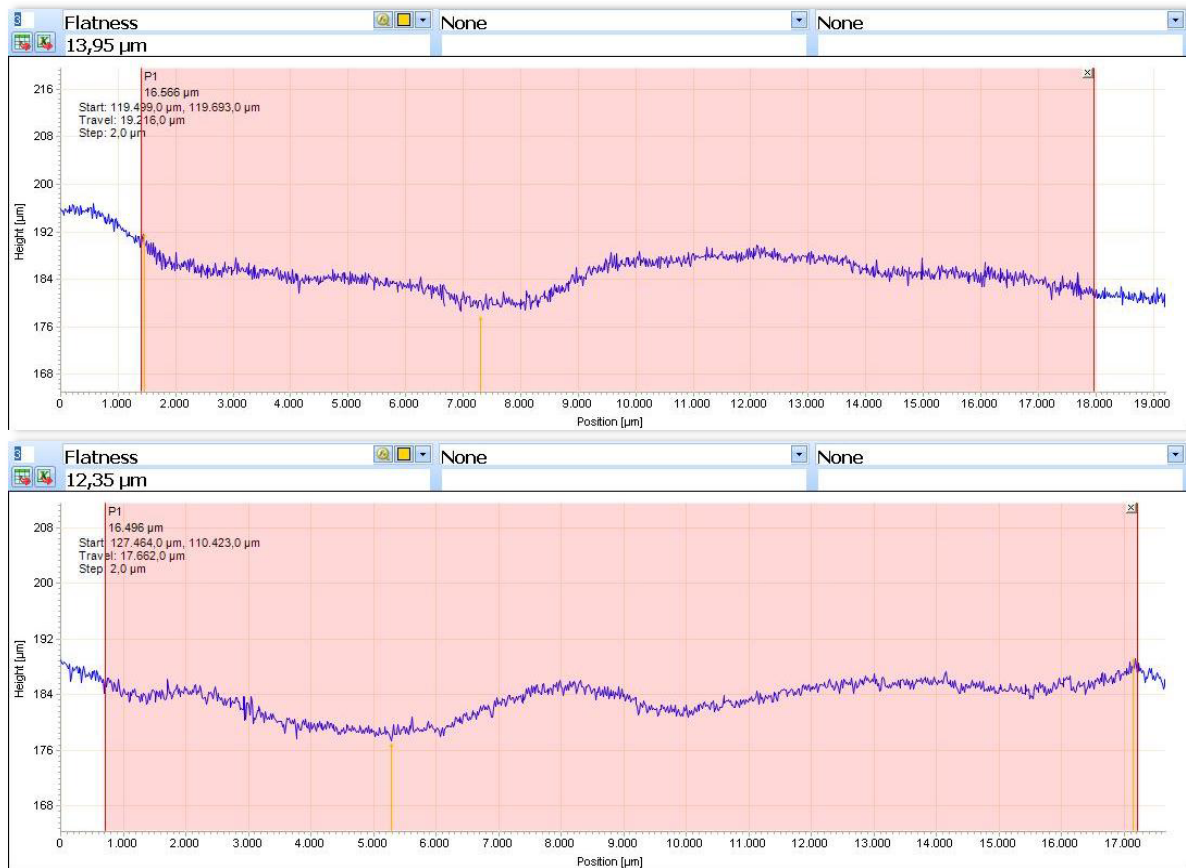
No obstant això, els valors de planitud mesurats amb perfilometria làser en sensors de referència fabricats en tecnologia *thick film* sobre alúmina (figura 4.21) mostren valors entre 6 i 8  $\mu\text{m}$ . És per això que en un inici per tots els dissenys plantejats s'ha establert una finestra de planitud d'entre 2 i 8  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.21.** Planitud (7.01  $\mu\text{m}$ ) mesurada amb perfilometria làser en una zona de la membrana d'un sensor de referència fabricat amb tecnologia *thick film* sobre alúmina.

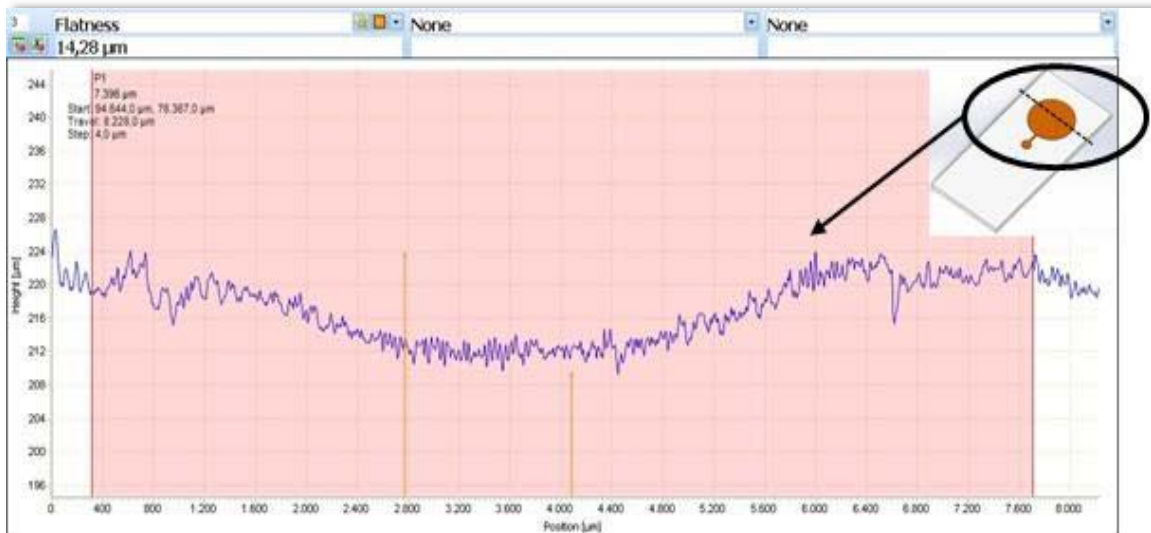
Els resultats en quant a les membranes i els substrats adquirits a proveïdor excediren els valors especificats i s'exigí un procés de rectificat i polit per tal d'assolir els valors de planitud tant a les membranes com als substrats. La figura 4.22 mostra dos perfils mesurats en direccions perpendiculars d'una mateixa membrana d'alúmina rebuda fora d'especificacions.

## Capítol 4



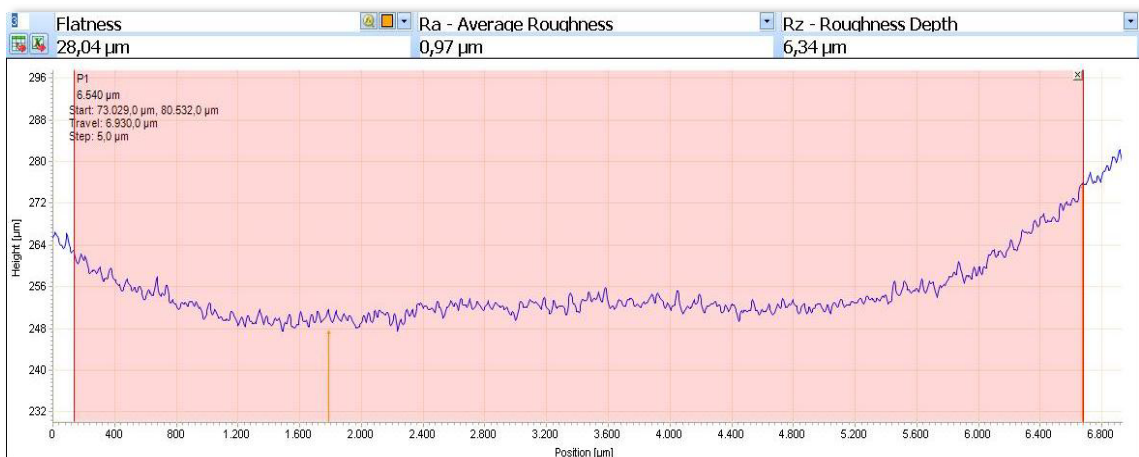
**Figura 4.22.** Perfils superficials en direccions perpendiculars per una mateixa membrana d'alúmina rebuda fora d'especificacions amb valors de planitud de 13.95 i 12.35 µm en cada direcció.

En el cas dels substrats fabricats en LTCC, en una primera aproximació els elèctrodes es van imprimir sobre el substrat en verd i es van co-sinteritzar amb el LTCC. El resultat d'aquest procés excedí les 8 µm de planitud. Les figures 4.23 i 4.24 ens porten a pensar en una possible deformació abans de sinteritzar les peces durant el procés de tall i que es manifesta en els extrems del dispositiu mentre que la presència de la serigrafia de l'elèctrode en una de les cares del substrat pot provocar certa deformació durant el procés de laminat en la part central d'aquest.



**Figura 4.23.** Perfil d'una membrana LTCC Ferro-L8 amb elèctrode d'or co-sinteritzat amb el propi substrat. Deformació en la zona central de la secció on hi ha la presència de la metal·lització.

Per tal d'aconseguir una planitud dintre de les especificacions plantejades les mostres es van polir utilitzant una polidora Struers amb un disc de pols de diamant cohesionat amb resina comparable en quant a especificacions amb un paper de SiC grit 1200. El temps i la pressió es van ajustar per tal d'aconseguir els valors de planitud desitjat en les mostres. El procés de polit eliminà l'elèctrode co-sinteritzat a la seva superfície, el que feu necessari un procés de serigrafia *post-firing* on es tornà a dipositar l'elèctrode sobre la superfície polida. En aquest cas la pasta escollida fou el resinat d'or esmentat en l'apartat 4.4.1.1.

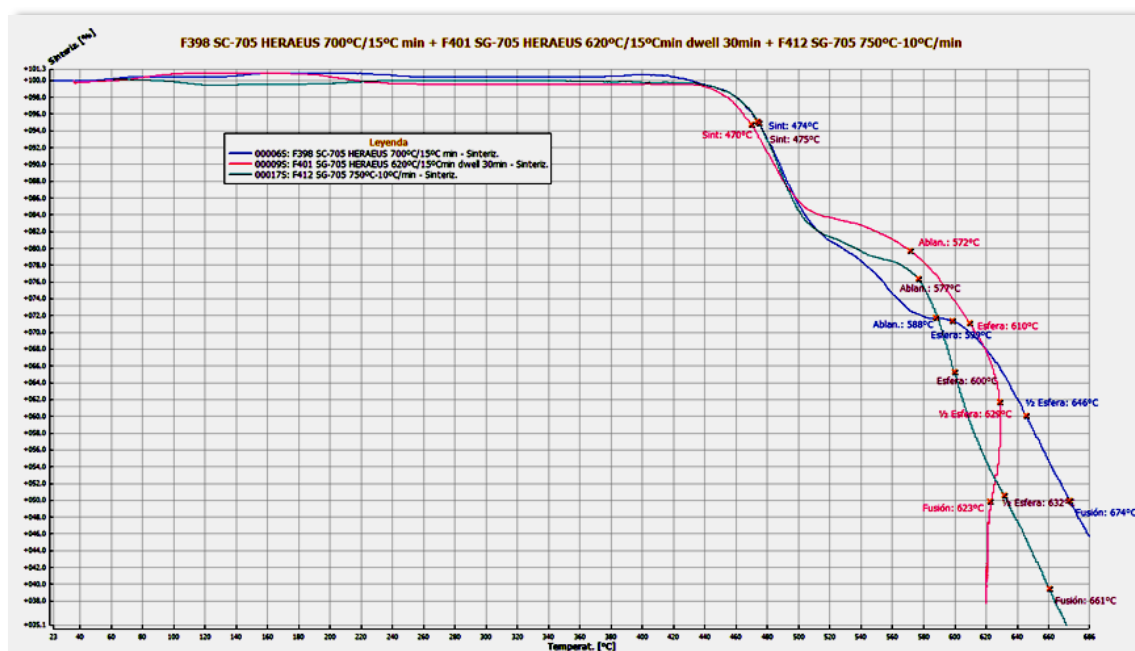


**Figura 4.24.** Perfil d'un substrat LTCC-L8 on s'observa la curvatura després del sinteritzat en els extrems.

El dipòsit del vidre segellant així com el seu procés de cocció i segellat posterior de les parts són processos que requereixen d'un control acurat alhora d'aconseguir una distància entre elèctrodes (cavitat dielèctrica) determinada. Tal i com veurem en l'apartat següent la variació o falta de control d'aquests

## Capítol 4

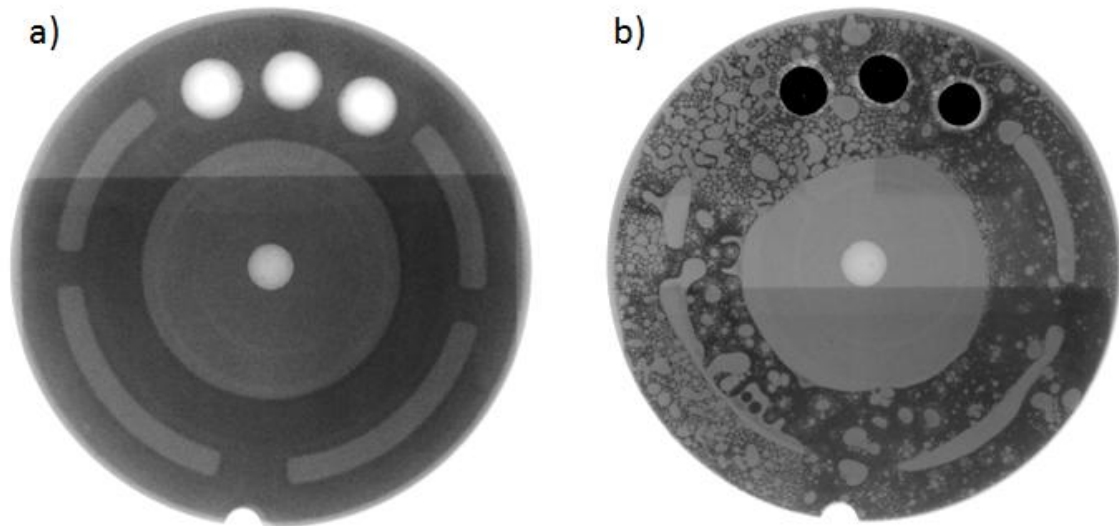
paràmetres pot fer variar substancialment el valor de capacitat del dispositiu en repòs i conseqüentment el seu rang de treball. Els dipòsits de la pasta es controlen mitjançant la perfilometria làser ja esmentada, mentre pel que fa el procés de cocció i segellat la determinació de les temperatures característiques del vidre s'ha dut a terme mitjançant el microscopi d'escalfament. En concret s'han provat diferents tractaments portant el vidre fins a la fusió on s'han variat les rampes de pujada de temperatura, la temperatura màxima del tractament i el temps de manteniment a aquesta temperatura.



**Figura 4.25.** Corbes de sinterització per diferents tractaments del vidre Heraeus SG-705 amb els seus punts característics.

En els diferents tractaments plantejats s'obtingueren punts de mitja esfera (el desitjat per tal d'obtenir el segellat més eficient) entre 629°C i 646°C. S'establiren uns límits de perfil de cocció d'entre 640 i 670°C amb rampes entre 5 i 15°C/min, mentre que pel segellat s'establiren uns límits de rampa entre 10 i 15°C/min i una temperatura entre 620 i 630°C utilitzant un forn de caixa Carbolite pel cremat d'orgànics de la pasta de vidre i la cocció d'aquest i un forn tubular Carbolite per dur a terme el segellat (en buit o atmosfèric).

La figura 4.26 mostra dos imatges obtingudes amb raigs X on s'aprecia la geometria del vidre segellant en dispositius fabricats en tecnologia *thick film* sobre alumina. Es pot observar l'aspecte d'un vidre on el perfil de cocció en l'etapa de segellat és l'adequat (a) i l'aspecte d'un vidre on s'ha excedit la temperatura de mitja esfera i el vidre ha fluït excessivament.



**Figura 4.26.** Imatges de raigs X de la geometria del vidre segellant en dispositius *thick film* sobre alúmina on s'ha realitzat un perfil de cocció en el segellat adequat (a) i un perfil de cocció en l'etapa de segellat on s'ha excedit el punt de mitja esfera (b).

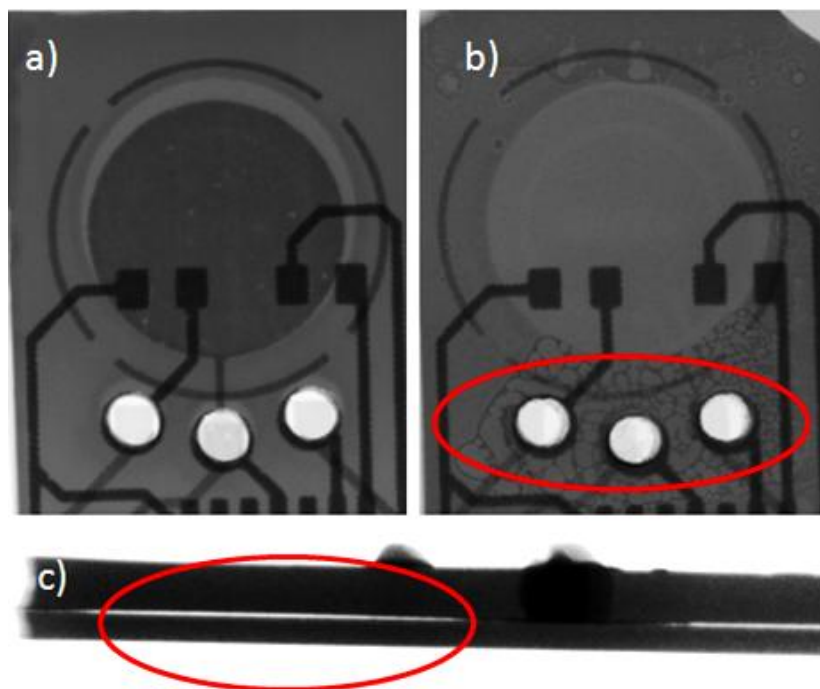
Encara que el perfil de cocció sigui l'adequat, la planitud dels substrats que s'han de segellar, tal i com s'ha comentat anteriorment, juga un paper crucial. La falta de planitud propicia la presència de zones sense contacte mantenint una obertura entre l'atmosfera i la cavitat dielèctrica, convertint-lo així en un dispositiu atmosfèric. En el nostre cas aquesta situació és indesitjable pel fet que en les aplicacions potencials que es preveuen per aquest dispositiu el fluid incident no està sotmès a les variacions de la pressió atmosfèrica, per tant, una variació d'aquesta en la regió del dielèctric podria provocar un salt en la mesura no degut a la pròpia pressió exercida pel fluid. A més, això pot tenir repercussions en la rigidesa del segellat i per tant en la durabilitat del dispositiu en funcionament. La figura 4.27 mostra la imatge obtinguda amb raigs X d'un dispositiu on s'aprecia una zona de contacte en la part superior de la imatge on fins i tot s'ha deformat la geometria del vidre segellant degut a una fluïdesa excessiva del vidre. Mentre que la part inferior mostra zones puntuals de contacte on el vidre ha fluït però la major part de la regió inferior es mostra intacta, fet que evidencia una falta de contacte donat que tota la mostra estava sotmesa a la mateixa temperatura.





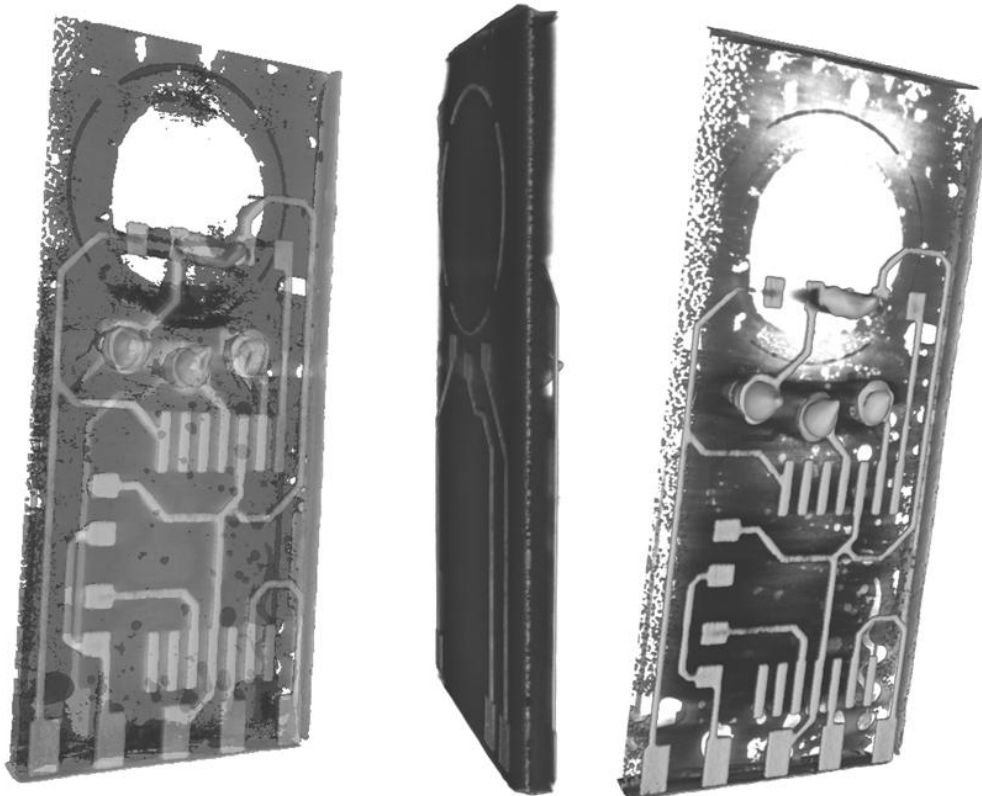
**Figura 4.27.** Imatge de raigs X de la geometria del vidre segellant en dispositius *thick film* sobre alúmina on s'aprecia diferent morfologia del vidre degut a la presència de zones amb falta de contacte.

Finalment, destacar que la problemàtica de la planitud s'accentuà en els dispositius miniaturitzats fabricats en LTCC, sobretot en els extrems dels dispositius, tal i com s'ha esmentat anteriorment. La figura 4.28 mostra tres imatges obtingudes també mitjançant raigs X, on s'aprecia un segellat correcte (a) i dos imatges d'un segellat defectuós degut a la falta de planitud on s'observa per una banda les diferències en la morfologia del vidre entre les zones de contacte i no contacte després del tractament de segellat (b) així com una imatge lateral on es pot veure clarament la falta de planitud en els extrems de la mostra i la presència de les zones de no contacte.



**Figura 4.28.** Imatge de raigs X de la geometria del vidre segellant per dispositius fabricats amb LTCC on s'aprecia un segellat adequat (a) i diferències en la morfologia del vidre després del tractament degut a la presència de zones de no contacte (b). La imatge (c) és una vista lateral de la imatge (b) on s'aprecien clarament les zones de no contacte.

La figura 4.29 mostra les imatges obtingudes amb tomografia computada per a dispositius fabricats amb LTCC on s'observa una deformació del cercle on s'allotja la cavitat dielèctrica, però un segellat adequat en el conjunt del dispositiu fet que indica un perfil de cocció amb possibilitats d'optimitzar-se però aplicat a un dispositiu on les seves parts presentaven una planitud adequada.

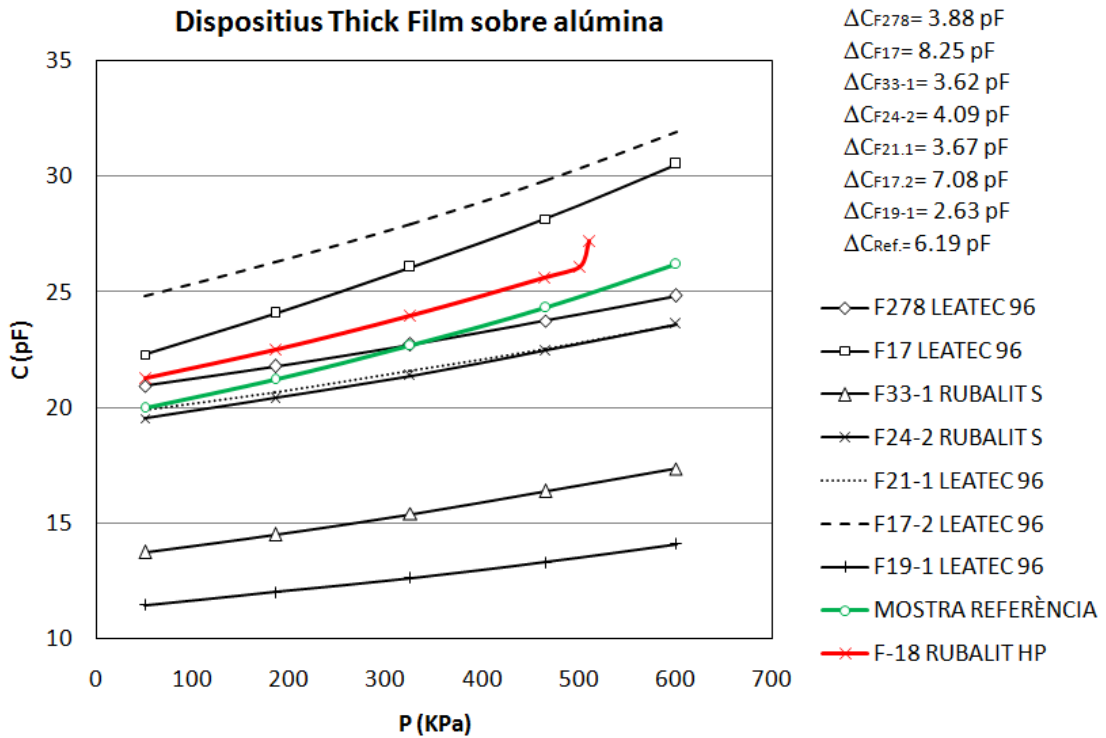


**Figura 4.29.** Imatges de tomografia computada on s'observa la morfologia del vidre segellant en mostres fabricades amb LTCC.

#### 4.6.2 Corbes de Capacitat vers Pressió

En el cas dels dispositius fabricats amb tecnologia *thick film* sobre alúmina, s'han realitzat els ajustos de procés necessaris per tal d'obtenir prototips que mostressin un funcionament satisfactori. Els resultats obtinguts pel que fa el valor de capacitat, mesurat amb la conversió realitzada a partir del valor mesurat amb l'electrònica muntada al dispositiu, ha oscil·lat entre els 10 i els 25 pF a pressió atmosfèrica de forma general, en funció dels ajustos dels paràmetres de procés tals com la quantitat de dipòsit de vidre segellant o els perfils de cocció d'aquest.

La figura 4.30 mostra els resultats obtinguts en diferents mostres fabricades amb tres de les alúmines escollides. Les alúmines amb valors de mòdul de Young similar (Leatec96 i Rubalit S, taula 4) mostren variacions de capacitats en tot el rang de pressió (50-600 KPa) similars. De forma general podem establir una variació d'uns 4 pF per mostres amb una capacitat a pressió atmosfèrica (~100 KPa) al voltant dels 20 pF. En canvi les mostres amb l'alúmina amb el mòdul de Young menor col·lapsaven per a valors de pressió inferiors als 600 KPa (F-18 Rubalit HP).



**Figura 4.30.** Corbes de Capacitat vers Pressió per dispositius *thick film* sobre alúmina.

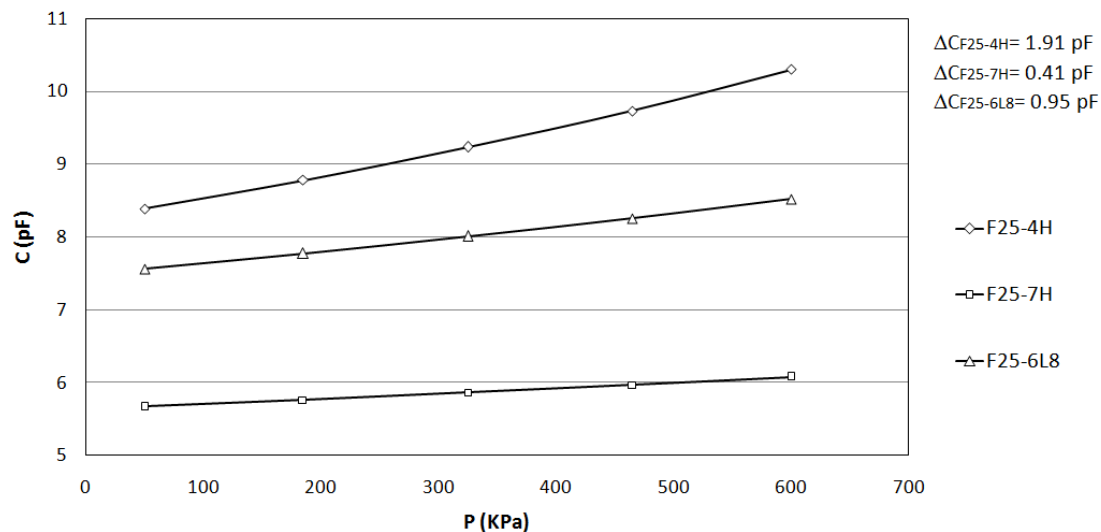
Podem observar també en el gràfic l'evolució de la mostra de referència que a pesar de presentar la seva membrana valors de mòdul de Young similars a la Rubalit HP, no col·lapsa a 600 KPa, però com era d'esperar presenta una variació de capacitat superior en tot el rang de pressions, concretament de 6 pF per mostres amb una capacitat a pressió atmosfèrica al voltant dels 20pF.

Degut a la no linealitat de la resposta s'observa que, com més elevat és el valor de la capacitat inicial més gran és la variació d'aquesta en tot el rang de pressions. És a dir, com menys separació hi ha entre els elèctrodes del dispositiu més sensibilitat obtenim per un determinat rang de pressions. S'observa clarament com en la mostra F18, entre els 500 i els 510 KPa hi ha un increment molt bruscat del pendent en la resposta, això es deu a que ens trobem just en el moment abans del col·lapse de la membrana amb el substrat. Els resultats en quant a les corbes de la capacitat enfront la pressió han estat similars tant per mostres segellades en atmosfera de buit com per mostres segellades a pressió atmosfèrica.

Pel que fa les corbes obtingudes amb dispositius fabricats amb tecnologia *thick film* amb membrana LTCC els valors de la capacitat a la pressió atmosfèrica han estat lleugerament menors oscil·lant entre els 6 i els 10 pF. La figura 4.31 mostra els resultats obtinguts per tres mostres, dos amb membrana LTCC Heraeus CT-702 (F25-4H i F25-7H) i una amb membrana Ferro L8 (F25-6L8). En tots els casos la variació en tot el rang de pressions ha estat d'entre 0.5 i 2pF, menor que en el cas anterior, principalment pel fet de treballar amb dispositius amb una capacitat inicial menor unit al fet que aquestes membranes es van

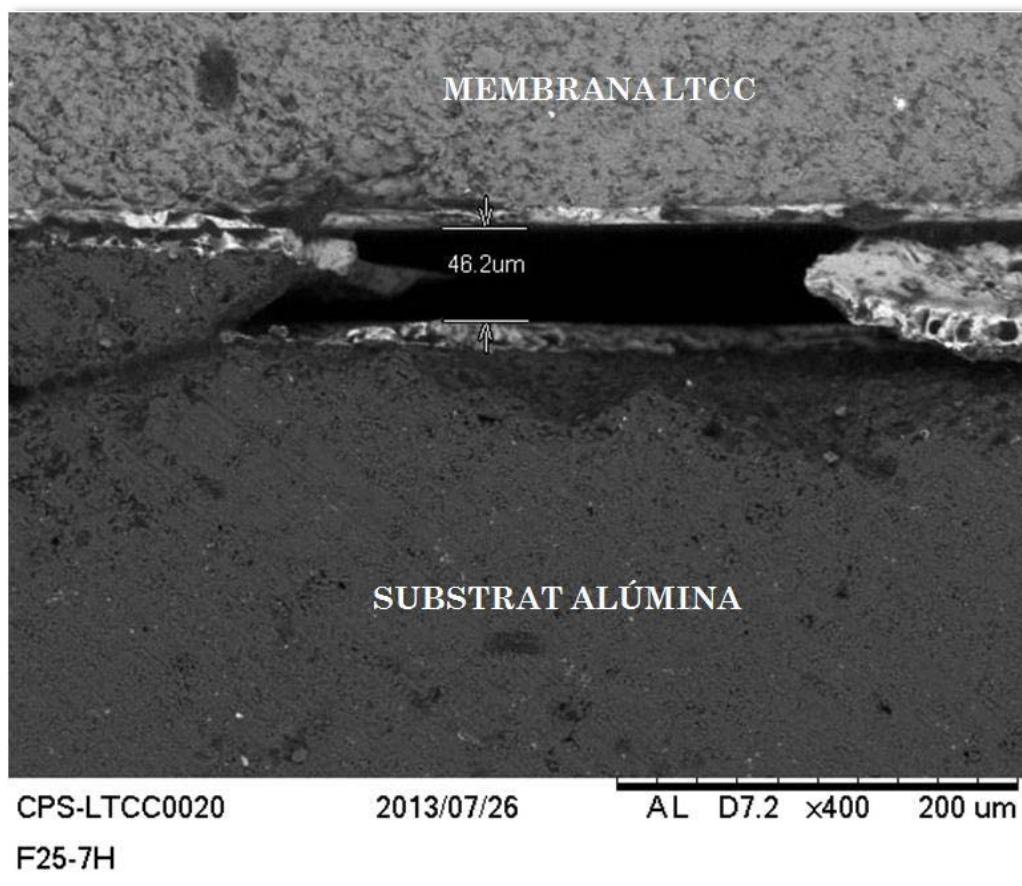
fabricar amb un gruix de 450  $\mu\text{m}$  (i no 400  $\mu\text{m}$  com les d'alúmina) donat que el mòdul de Young del LTCC és notablement inferior al de l'alúmina.

### Dispositius Thick Film amb membrana LTCC



**Figura 4.31.** Corbes de Capacitat vers Pressió per dispositius *thick film* amb membrana LTCC.

Els valors lleugerament més baixos de capacitat es deuen a una major separació entre els elèctrodes promogut per la necessitat de dipositar una quantitat de vidre superior per salvar la falta de planitud en algunes de les membranes LTCC obtingudes. La figura 4.32 mostra la secció del dispositiu F25-7H on s'aprecia que la distància entre els elèctrodes es troba al voltant de les 50  $\mu\text{m}$ . Si introduïm aquest valor a l'equació (4.4) presentada en l'apartat 4.3 obtenim valors a 50 KPa de 5.92 pF i a 600KPa de 6.43 pF, que concorden amb els obtinguts experimentalment. La taula 7 mostra els valors obtinguts per traçar les corbes de les mostres representades en la figura anterior.



**Figura 4.32.** Separació entre el substrat i la membrana en la mostra F25-7H fabricada amb membrana LTCC sobre substrat d'alúmina. Imatge obtinguda mitjançant SEM.

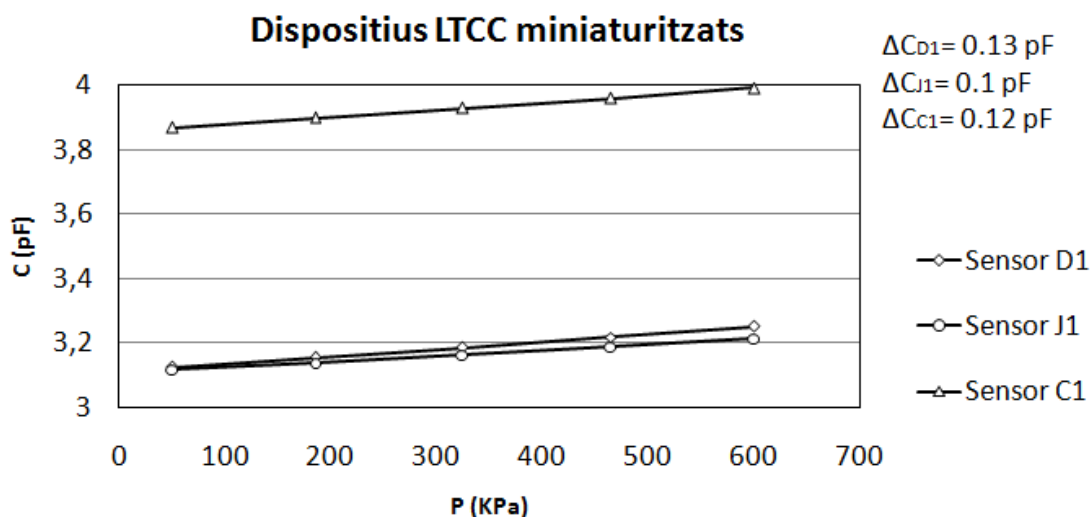
Els resultats de les mostres miniaturitzades fabricades en tecnologia LTCC es mostren en la figura 4.33 on es presenta l'evolució de valor de la capacitat enfront de la pressió aplicada en el mateix rang que les mostres fabricades en tecnologia *thick film*. Els valors de capacitat inicial (50 KPa) es troben al voltant dels 3 pF amb una variació en tot el rang de pressió d'uns 0.1 pF.

**Taula 4.7.** Valors de capacitat en tot el rang de pressió (50-600 KPa) per les mostres fabricades amb membrana LTCC sobre substrat d'alúmina.

P (Kpa)	C (pF)		
	F25-4H	F25-6L8	F25-7H
50	8.38	7.56	5.67
185	8.78	7.78	5.76
325	9.23	8.01	5.86
465	9.73	8.26	5.97
600	10.30	8.52	6.08

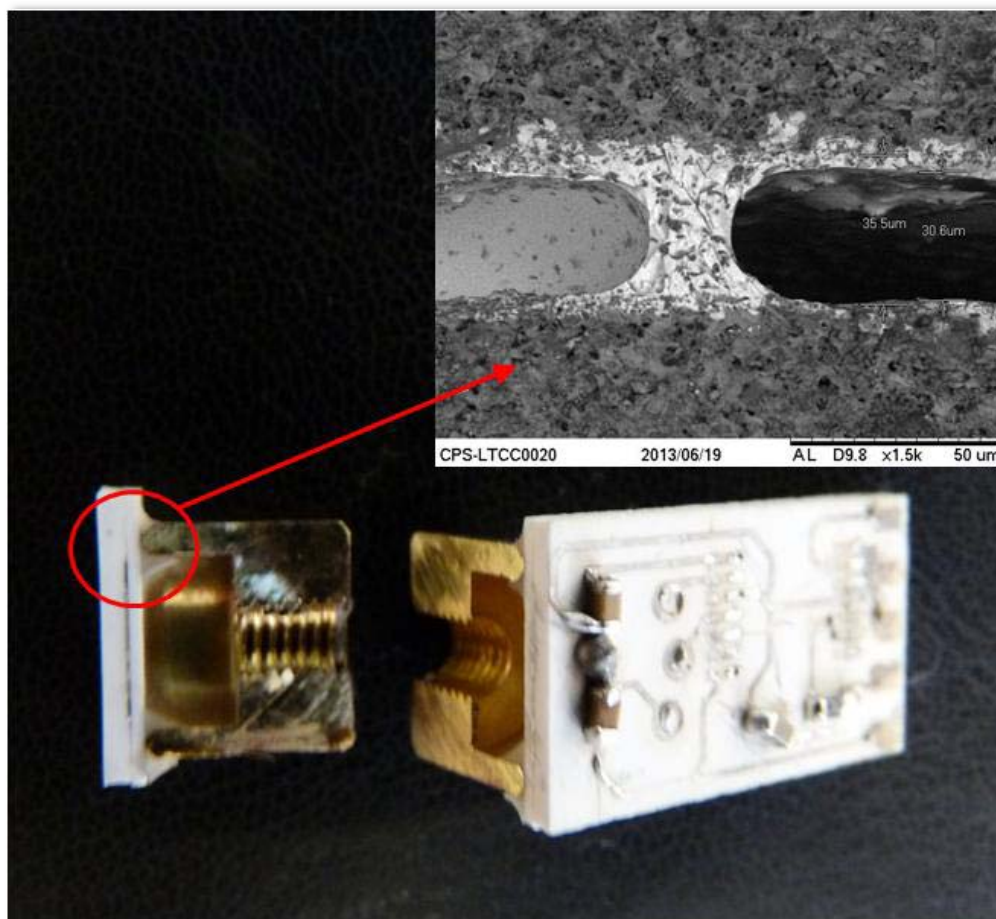
## Capítol 4

La figura 4.34 mostra la distància entre el substrat i membrana mesurada a partir d'una imatge obtinguda mitjançant SEM de les mostres LTCC miniaturitzades. La distància mesurada es troba entre les 30 i les 35  $\mu\text{m}$ . Si aquest valor de 30  $\mu\text{m}$  l'introduïm a l'equació 4 de l'apartat 5.3 obtenim un valor de capacitat a 50 KPa de 3.36 pF amb una variació fins a 600 KPa de 0.08 pF.



**Figura 4.33.** Corbes de Capacitat vers Pressió per dispositius LTCC miniaturitzats.

Aquests valors s'ajusten als obtinguts experimentalment. No obstant això cal destacar que tant per les mostres obtingudes amb tecnologia *thick film* amb membrana d'alúmina com amb membrana LTCC el valor de la variació de capacitat en tot el rang de pressió respecte el valor de capacitat inicial es trobava entre el 5% en el pitjor dels casos i el 25%. En els dispositius miniaturitzats aquest rati es troba al voltant del 3.5%. Això representa un desavantatge pel que fa la sensibilitat del dispositiu per una banda i la dificultat de trobar un rang de calibratge òptim en l'electrònica de condicionament del senyal. Per tal d'arribar a valors on la variació de la capacitat entre 50 i 600 KPa permeti un calibratge òptim de l'electrònica en un dels rangs disponibles hem d'assegurar com a mínim una variació al voltant del 5% del valor de capacitat inicial. Això ens porta a afirmar utilitzant les eines de càlcul presentades en l'apartat 4.3, que mantenint el disseny plantejat en quant a les geometries, la distància entre els elèctrodes no hauria de ser superior a les 10  $\mu\text{m}$ .



**Figura 4.34.** Secció en una mostra fabricada amb tecnologia LTCC. Imatge inserida obtinguda mitjançant SEM on es mostra la separació entre el substrat i la membrana entre 30 i 35  $\mu\text{m}$ .

### 4.6.3 Assajos de repetibilitat

El fet d'obtenir mostres que, fabricades en diferents tecnologies, presenten una certa resposta a l'estímul de pressió dins el rang especificat ens porta a plantejar-nos la pregunta de quan estable és aquesta resposta. Serà d'interès també establir quina és la variabilitat admissible per aquest tipus de dispositius, sempre sense perdre de vista que l'objectiu és la validació d'uns materials LTCC (i la seva tecnologia associada) per ser emprats en la fabricació de sensors de pressió de tipus capacitiu.

En l'apartat 4.5.2 s'ha descrit l'estació de test dissenyada especialment per tal de dur a terme els assajos de repetibilitat per dispositius de pressió capacitius així com el *software* implementat amb *LabView* i els utilitatges necessaris.

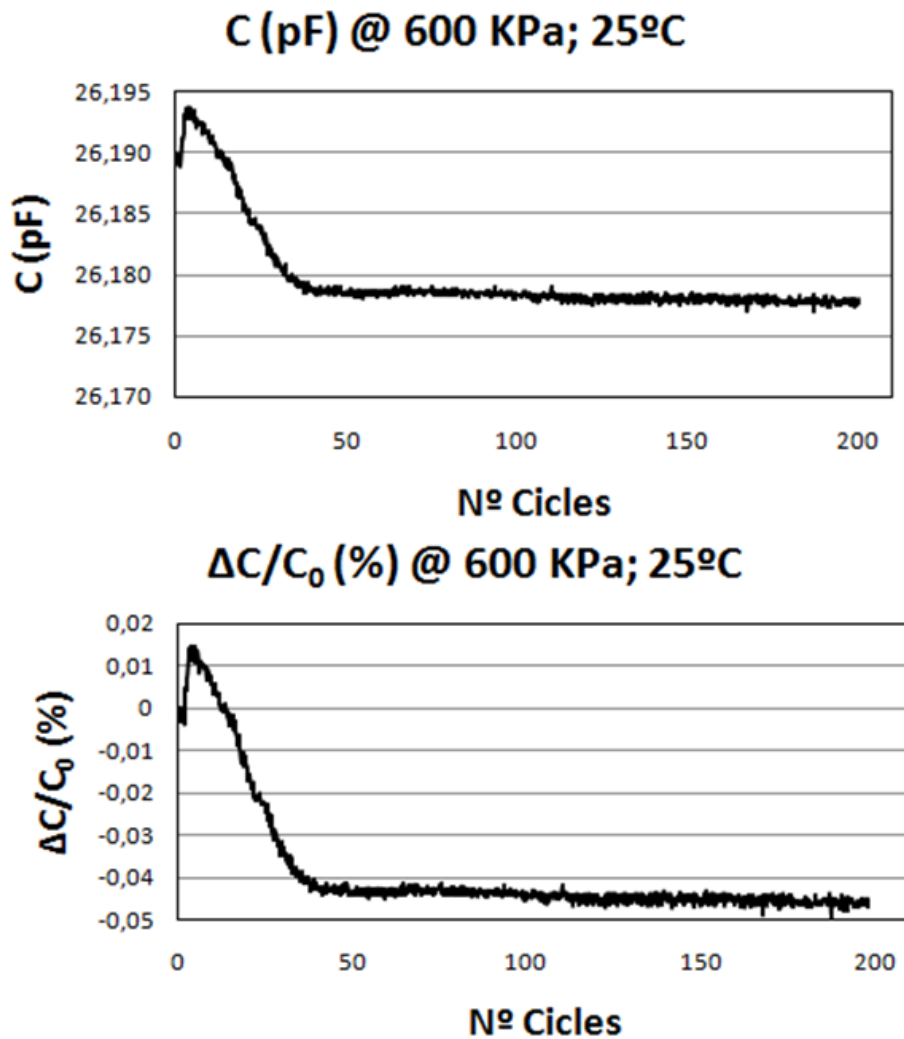
S'establí un test estàndard que es realitza a diferents temperatures on es duen a terme cicles entre 50 i 600 KPa mantenint 3 segons la pressió tant a 50KPa com a 600 KPa després de l'estabilització del dispositiu controlador, seguit de l'adquisició de dos valors de capacitat a la pressió màxima. Idealment, el



## Capítol 4

dispositiu, hauria de presentar una gràfica plana al llarg de tot el test per un determinat nombre de cicles. L'objectiu és avaluar si realment aquesta gràfica en els nostres dispositius és plana o més ben dit quant plana hauria d'ésser. L'experiència em portà a determinar un nombre no menor de 150 cicles per tal d'avaluar l'estabilitat en els dispositius fabricats. La major part de les proves que es detallen a continuació s'han realitzat a 200 cicles segons el procediment descrit anteriorment per ser aquest un nombre de cicles suficient per tal d'establir una tendència clara en el comportament dels dispositius. M'agradaria destacar el fet que aquests assajos en cap cas pretenen avaluar la durabilitat del dispositiu ni promoure cap tipus d'envelliment del mateix. No s'obtidran dades del comportament a vida en l'anàlisi dels resultats que es presenten a continuació.

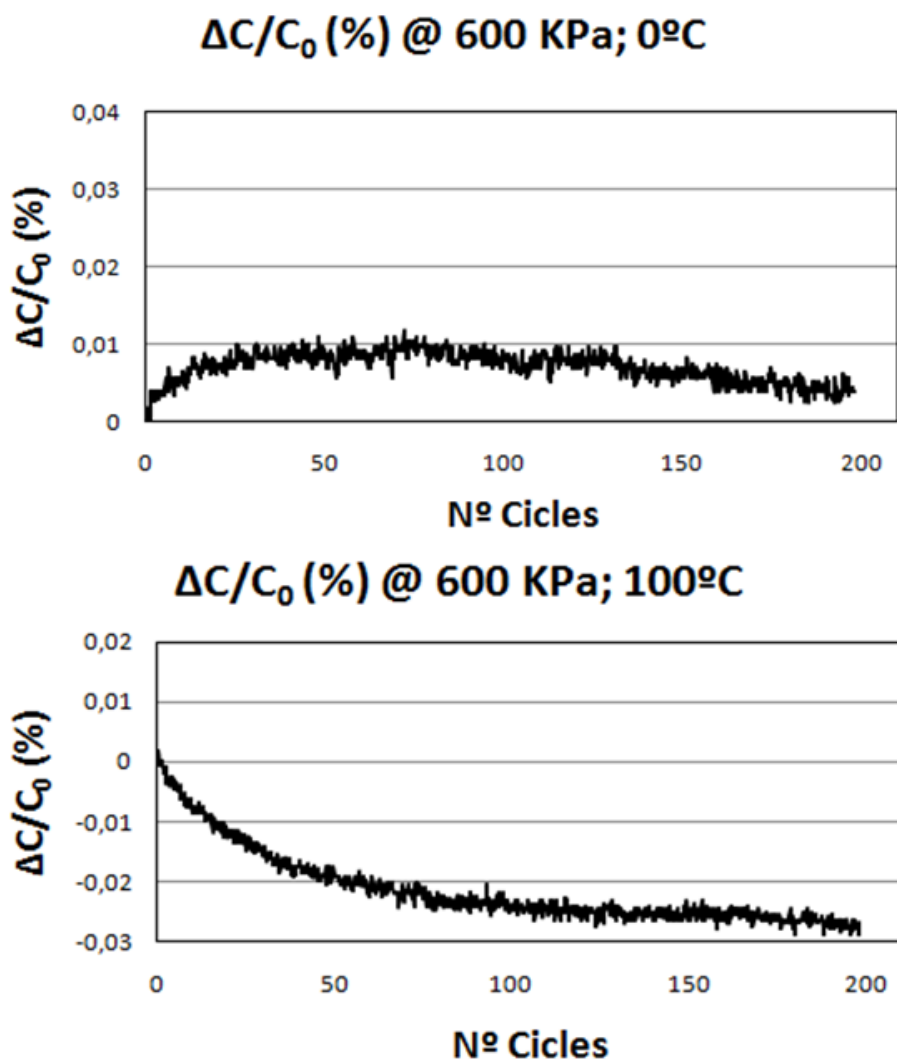
Els primers assajos es realitzaren sobre mostres de referència amb l'electrònica muntada descrita en l'apartat 4.4.1.3. Es dugueren a terme proves a diferents temperatures (-10°C, 0°C, 25°C, 50°C i 100°C). El que s'observà en totes les temperatures és una etapa inicial d'estabilització del valor de la capacitat a 600 KPa que compren al voltant dels 50 cicles on s'aprecia una clara deriva cap un valor que es manté gairebé constant en els 150 cicles restants (fins un total de 200 cicles). Per tal de quantificar la variació existent en la zona d'estabilitat, a partir dels 50 cicles, es calculà el percentatge de l'increment de la capacitat respecte el primer valor mesurat ( $\Delta C/C_0$ ). La figura 4.35 mostra l'evolució del valor de la capacitat (C) al llarg dels 200 cicles a 25°C així com l'evolució del quocient  $\Delta C/C_0(\%)$  també a 25°C en una mostra de referència.



**Figura 4.35.** Variació de la capacitat (C) i del quocient  $\Delta C/C_0(\%)$  a 25°C per una mostra de referència assajada a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

Tal i com s'observa en la figura anterior en la zona plana de la gràfica, a partir dels 50 cicles, la variació del quocient  $\Delta C/C_0(\%)$  respecte el valor inicial es troba sempre dintre de l'interval de variació del 0.01% independentment del desplaçament respecte el valor inicial. Per tant podem establir que els nostres dispositius haurien de comportar-se de forma similar a partir dels 50 cicles i presentar una variació no superior al 0.01% en el valor de la capacitat a 600 KPa en la realització d'aquest assaig a diferents temperatures.

La figura 4.36 mostra els resultats obtinguts en quant al valor de  $\Delta C/C_0(\%)$  a 0°C i a 100°C per la mateixa mostra de referència.

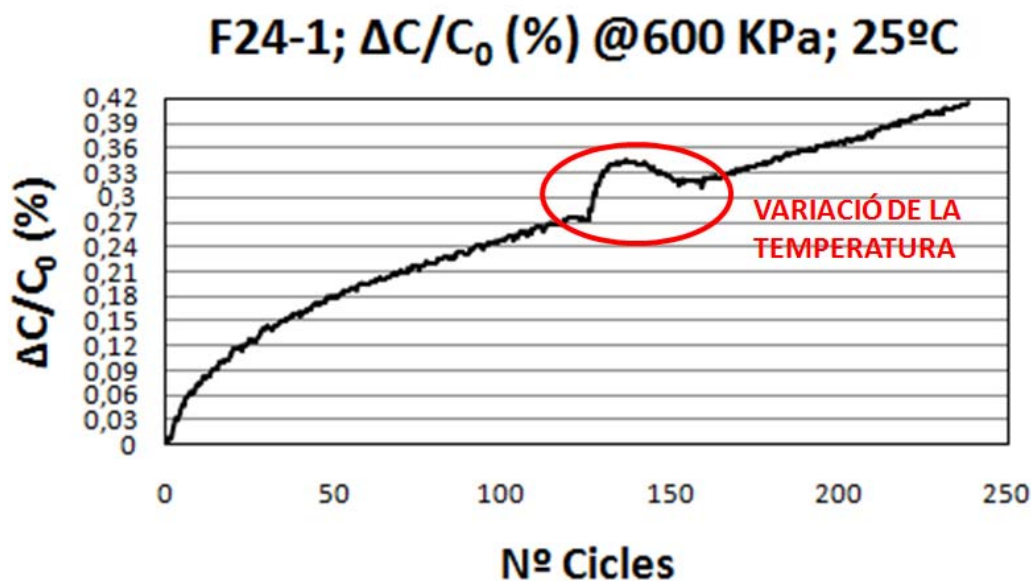


**Figura 4.36.** Variació del quocient  $\Delta C/C_0(\%)$  a  $0^\circ\text{C}$  i  $100^\circ\text{C}$  per una mostra de referència assajada a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

Els primers assajos es van realitzar a  $25^\circ\text{C}$  sobre mostres fabricades amb tecnologia *thick film* sobre alumina segons el disseny descrit en apartats precedents, amb un elèctrode de mesura dipositat sobre el substrat amb un anell de guarda i un elèctrode font dipositat sobre la superfície de la membrana flectora amb diàmetre igual que el diàmetre exterior de l'anell de guarda. Els resultats no van ser satisfactoris presentant les mostres una primera zona de forta pendent similar a les mostres de referència, però sense arribar a assolir un valor constant de capacitat després dels 50 cicles. Les mostres presentaven un augment gradual del valor de capacitat fins i tot després de superar els 200 cicles.

Es descartà un efecte de falta d'estabilització del senyal degut a la temperatura donat que en una de les mostres s'alterà deliberadament la temperatura de la cambra climàtica transitòriament mostrant-se clarament aquest efecte en la gràfica resultant. Tal i com mostra la figura 4.37, el pendent

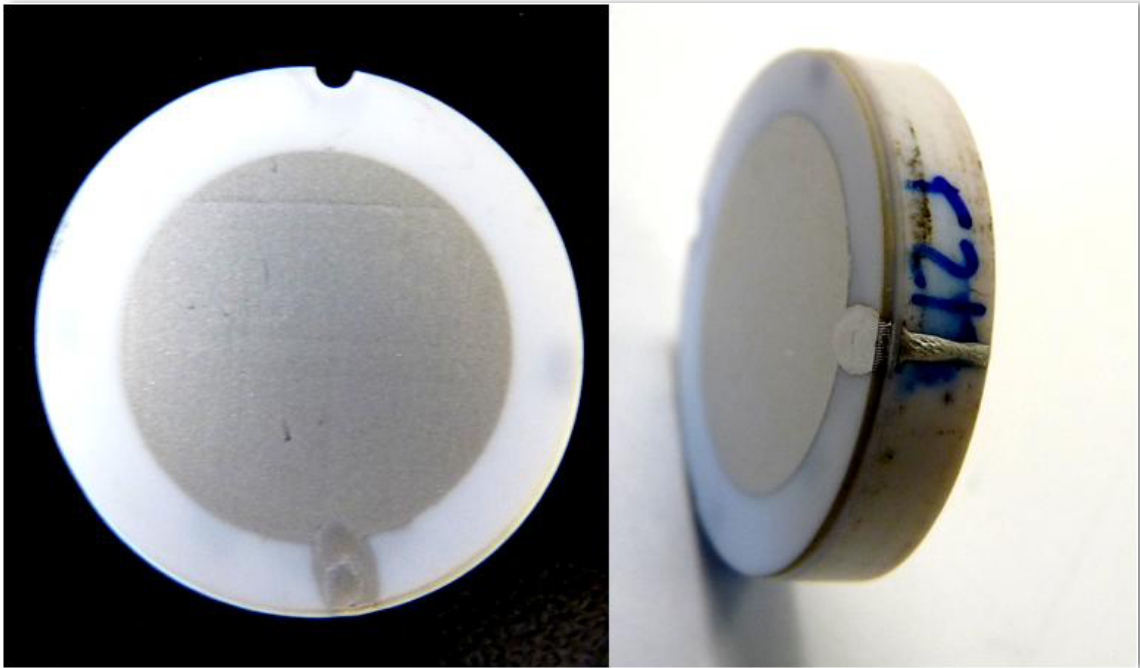
varia bruscament en el moment d'alterar la temperatura de la cambra (125 cicles) recuperant la tendència anterior quan es recupera la temperatura de 25°C. Aquest efecte ens porta a assumir que la deriva brusca en el valor de la capacitat en els primers 50 cicles es deu a l'estabilització de la temperatura en el cos del sensor i en conseqüència en la regió del dielèctric, entre els dos elèctrodes. El sentit i la magnitud del pendent en el tram inicial dependrà de la diferència de temperatures entre la cambra climàtica i la temperatura del fluid incident.



**Figura 4.37.** Efecte de la temperatura en l'evolució del quocient  $\Delta C/C_0$ (%) a 25°C per una mostra *thick film* sobre alumina assajada a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

Descartant qualsevol possible defecte en la fabricació i l'efecte de falta d'estabilització degut a la temperatura es fabricaren més mostres obtenint els mateixos resultats insatisfactoris tant per mostres segellades en atmosfera de buit com per mostres segellades a pressió atmosfèrica.

La solució al problema passà per la hipòtesi de considerar efectes electrostàtics que s'esdevenien a cada cicle de càrrega de pressió i que només podien ser atribuïts als possibles efectes de l'aire incident sobre la mesura que s'adquiria en el dispositiu, això és, una capacitat paràsita que s'afegeix a la nostra captura del senyal en cada cicle de pressió. Per tal de validar experimentalment aquesta hipòtesi s'afegí una guarda addicional als dispositius a la superfície de la membrana en contacte amb el fluid incident de diàmetre superior al de l'elèctrode font de la part oposada de la membrana. Aquesta guarda, de plata i geometria circular es diposità per serigrafia i es connectà al pin de massa del dispositiu (igual que l'anell de guarda de l'elèctrode de mesura). La figura 4.38 mostra una imatge de dispositius fabricats sobre alumina amb aquesta guarda addicional.



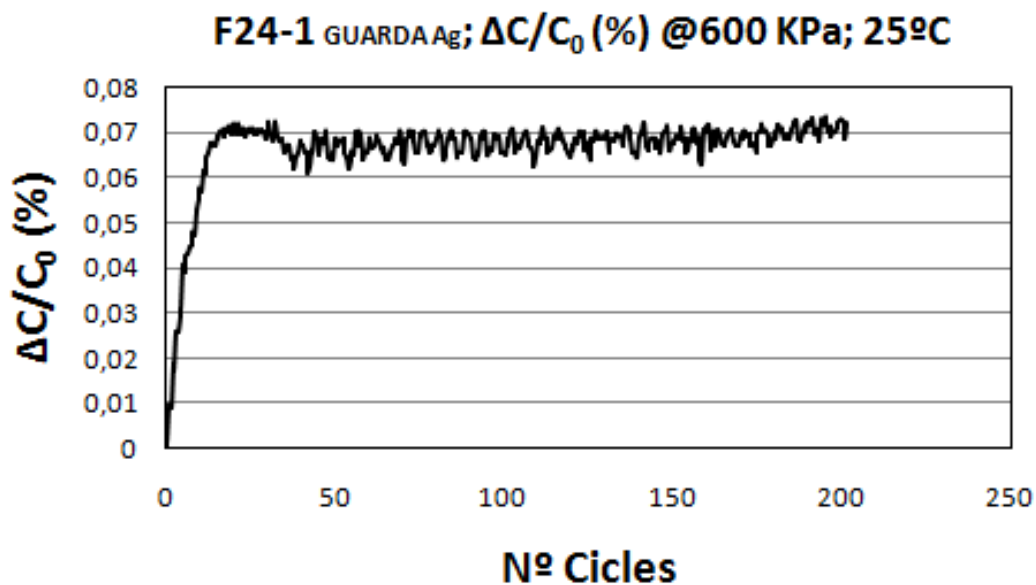
**Figura 4.38.** Guarda circular adicional sobre dispositius sensors de pressió capacitius fabricats en alúmina.

Aquest procediment adicional es realitzà en dispositius ja assajats per tal de poder comparar la resposta en la mateixa mostra.

Els resultats obtinguts amb les mostres modificades realitzats a 25°C foren totalment satisfactoris mostrant una estabilitat del senyal amb una variació inferior al 0.01% després dels 50 cicles. La figura 4.39 mostra la resposta de la mostra F24-1 modificada.

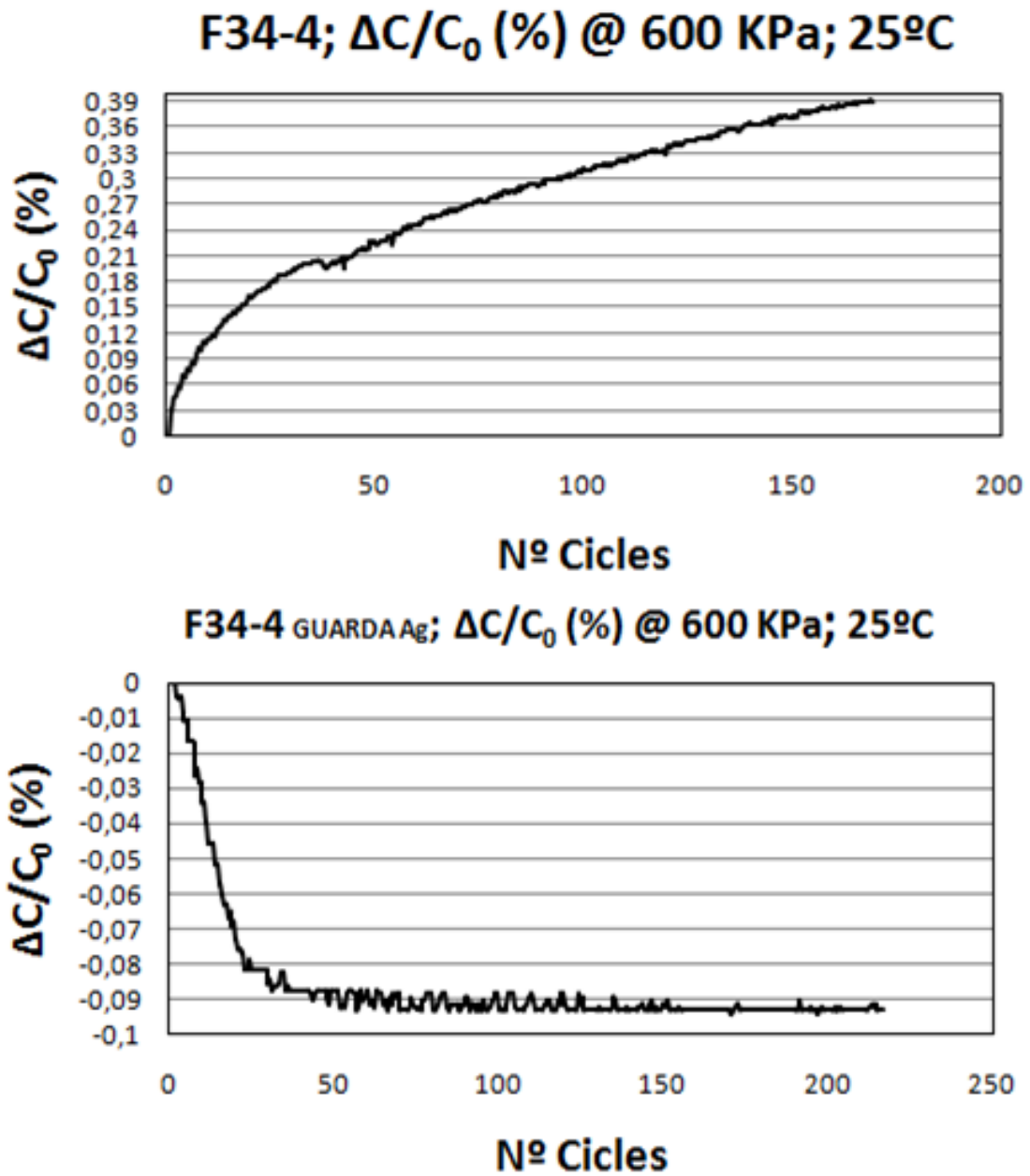
La figura 4.40 mostra una comparativa de la mostra F34-4 entre els resultats obtinguts abans i després de la incorporació de la guarda adicional externa.

L'explicació a la necessitat d'una guarda adicional l'hem de buscar en l'efecte que les molècules del fluid incident exerceixen sobre les càrregues lliures superficials del condensador de plaques paral·leles que és el nostre dispositiu. El moment dipolar d'una molècula no polar en presència d'un camp elèctric extern s'anomena moment dipolar induït. Si la molècula és polar, es diu que presenta un moment dipolar elèctric permanent. Quan una molècula d'aquest tipus entra dins un camp elèctric uniforme, no apareix cap força resultant però sí un parell que tendeix a fer girar la molècula i a alinear-la amb el camp.

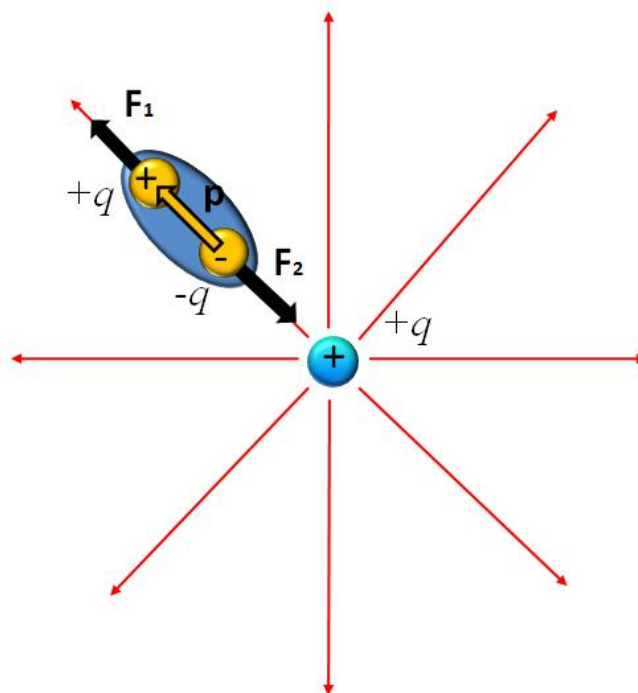


**Figura 4.39.** Efecte de la guarda addicional en l'evolució del quocient  $\Delta C/C_0$ (%) a 25°C per una mostra thick film sobre alúmina assajada a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

En el cas d'una molècula no polar, si el camp és uniforme no existirà una força neta resultant sobre el dipol ja que les forces que actuen sobre les càrregues positives i negatives són iguals i oposades. No obstant, si el camp elèctric no és uniforme, existirà una força externa neta resultant actuant sobre el dipol (esquema figura 4.41).



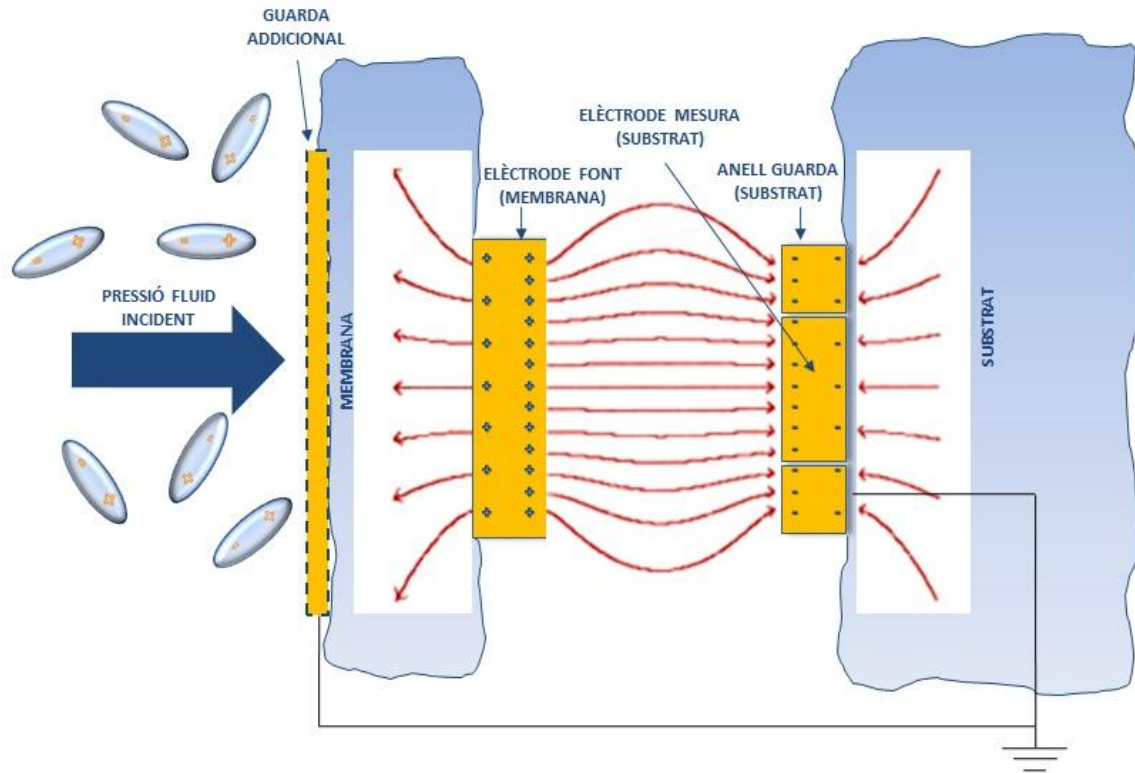
**Figura 4.40.** Comparativa de l'efecte de la guarda addicional en la mostra F34-4 a 25°C.



**Figura 4.41.** Molècula no polar en un camp elèctric extern. El moment dipolar induït  $\mathbf{p}$  és paral·lel al camp elèctric i la força resultant és una atracció electrostàtica entre la molècula i la càrrega puntual.

Si treballem sobre la hipòtesi que el fluid incident és aire sec podem assumir que la presència de certa humitat és residual i negligible. En les condicions de pressió i temperatura en les quals s'ha realitzat l'assaig pot ser que algunes de les molècules presents en l'aire entrin dins el camp elèctric no uniforme generat pel potencial extern aplicat i que seria el degut a la presència de càrregues lliures a les superfícies més externes dels dos elèctrodes (figura 4.42). La presència d'aquestes càrregues s'explicaria pel fet de, a pesar de ser molt petita la distància entre elèctrodes respecte el diàmetre d'aquests, no podem considerar el nostre dispositiu com un condensador ideal. Aquest fet permetria la interacció de les càrregues de la superfície metàl·lica més externa amb molècules presents en l'aire incident. Tal i com passaria en la presència de molècules no polars entre les plaques del condensador, es crearien moments dipolars induïts. Si assumim la presència de certa humitat en l'aire incident, les molècules de vapor d'aigua sofririen també l'acció del camp degut a les càrregues a les superfícies externes al condensador i s'alinearien en la direcció del camp elèctric extern.





**Figura 4.42.** Esquema de la distribució de càrregues en les superfícies metal·litzades del dispositiu i de les línies de camp elèctric.

D'aquesta interpretació i tenint sempre en compte l'evidència experimental, si existeix una interacció entre el fluid i el camp elèctric present en el dispositiu, aquesta farà variar la relació entre la densitat de càrregues lligades (en l'espai entre plaques) i de càrregues lliures situades a la superfície dels conductors (elèctrodes). Dit d'una altra manera si la relació entre càrrega lliure (*free*)  $\sigma_f$  i càrrega lligada (*bonded*)  $\sigma_b$  ve donada per l'expressió (5), l'efecte de la interacció electrostàtica successiva en cada cicle de molècules presents en l'aire té un efecte anàleg al de l'augment de la  $k$  del nostre dielèctric, i en conseqüència l'augment del valor de la capacitat. Cal recordar que de forma general, la capacitat és la relació entre la càrrega i el potencial ( $Q/V$ ) i que la debilitació del camp elèctric entre les plaques paral·leles originat per la creació de moments dipolars induïts o a l'orientació de moments dipolars permanents es tradueix en un augment del valor de quocient  $Q/V$ , és a dir de la capacitat.

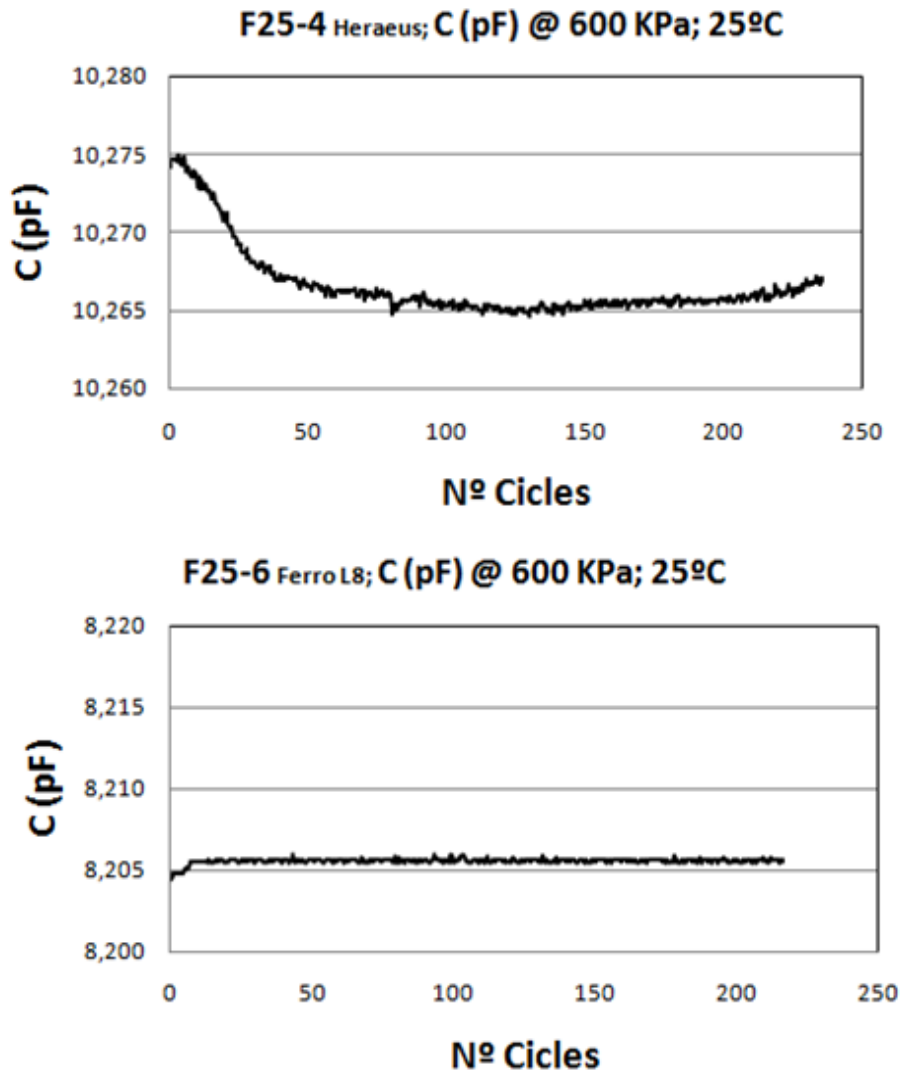
$$\sigma_b = \frac{k - 1}{k} \sigma_f \tag{5}$$

L'equació anterior, on  $k$  representa la constant dielèctrica es dedueix considerant un condensador de plaques planes paral·leles ideal d'àrea infinita

on les dues plaques conductores estan molt properes. En el cas de tenir l'aire com a dielèctric, on la  $k$  és 1, la presència de càrregues lligades és zero. L'efecte de la interacció de les molècules del fluid incident (també aire en el nostre cas) és com afegir un dielèctric de cert valor  $k$  en el nostre dispositiu i que augmenta a cada cicle donat que cada cop es polaritzen més molècules de fluid incident.

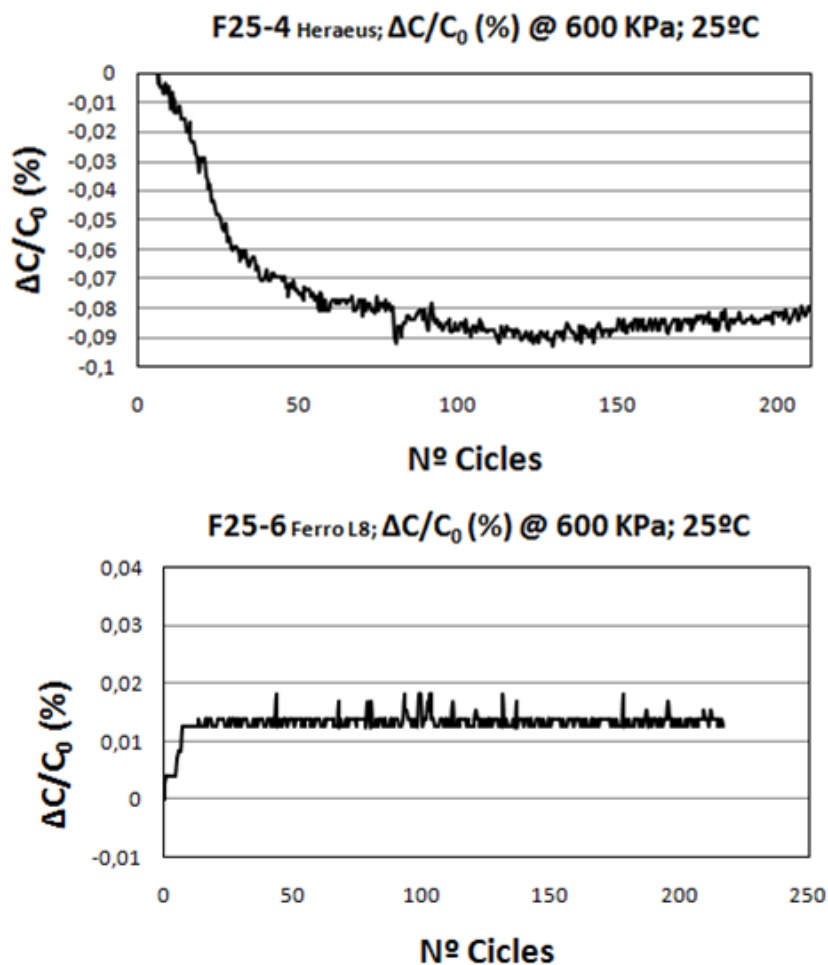
Totes aquestes consideracions adquireixen una importància rellevant en dispositius sensors de pressió capacitius on la pressió s'exerceix amb algun tipus de líquid i on es requereix una sensibilitat tal en tot el rang de pressió que aquestes interaccions poden influir en la resposta del dispositiu.

Amb els resultats obtinguts amb les mostres realitzades amb tecnologia *thick film* sobre alúmina es procedí a realitzar els mateixos assajos de repetibilitat per les mostres fabricades sobre substrat d'alúmina amb membrana LTCC. La fabricació es dugué a terme segellant la cavitat dielèctrica en atmosfera de buit i afegint una guarda addicional seguint el mateix procés descrit en les línies precedents. La figura 4.43 mostra la evolució del valor de capacitat per dos mostres, la F-25-4 fabricada amb una membrana LTCC Heraeus CT-702 i la F25-6 fabricada amb una membrana LTCC Ferro L8.



**Figura 4.43.** Variació de la capacitat (C) a 25°C de dos mostres fabricades amb membranes LTCC assajades a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

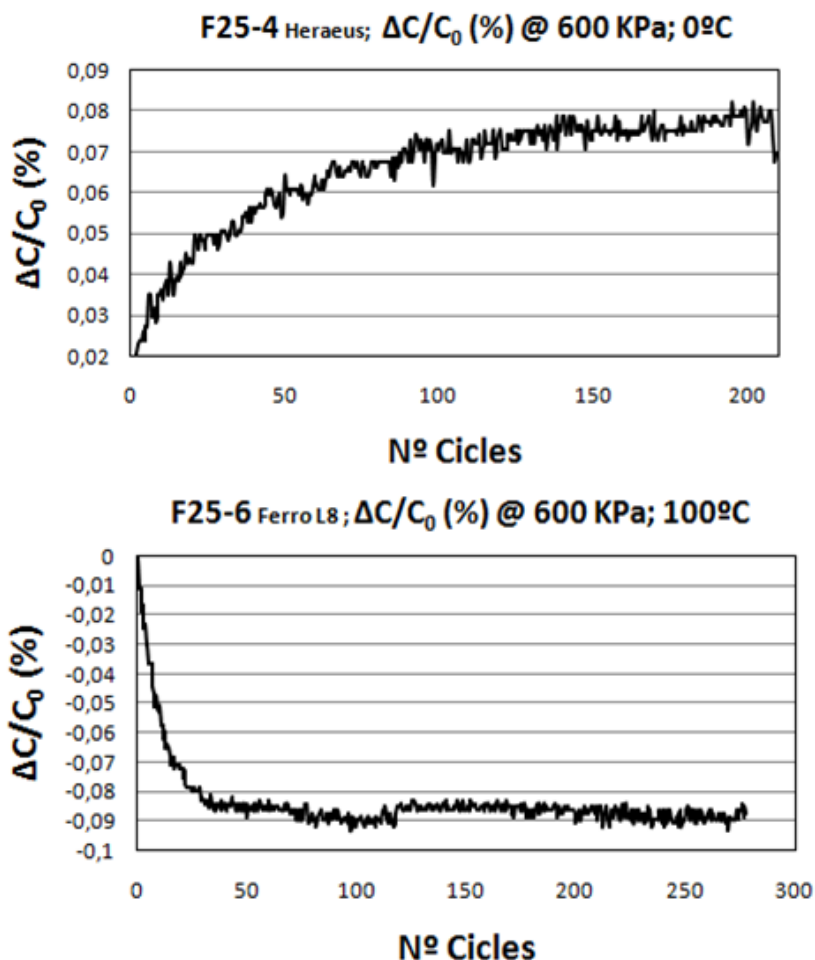
El valor de capacitat assolit a 600 KPa, tal i com s'ha descrit en l'apartat anterior resultà inferior que en les mostres de membrana d'alúmina, però tal i com mostra la figura 4.44 el quocient  $\Delta C/C_0$  després dels 50 primers cicles no excedí d'un 0.01%.



**Figura 4.44.** Variació del quocient  $\Delta C/C_0$ (%) a 25°C de dos mostres fabricades amb membranes LTCC assajades a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

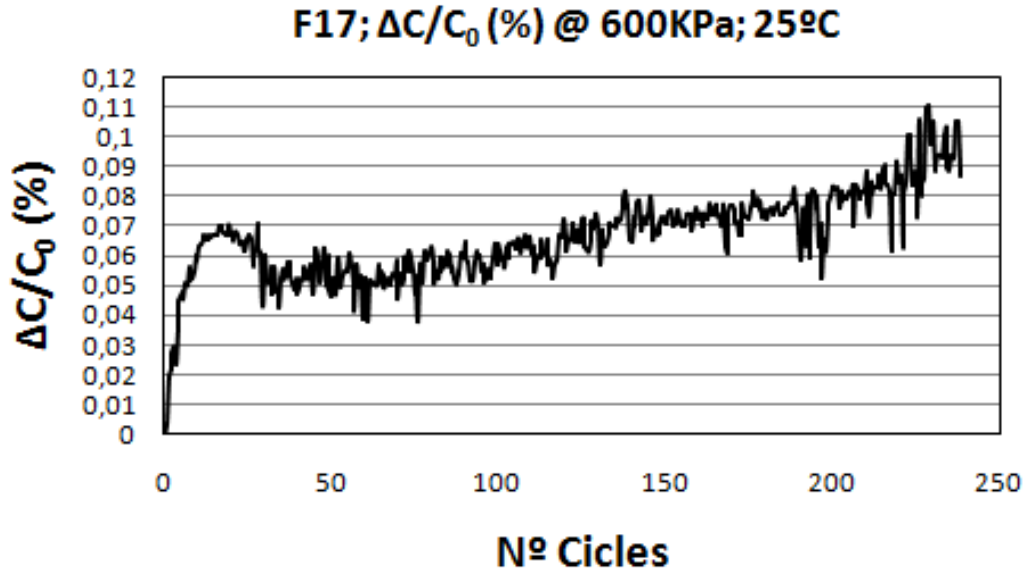
El comportament general de les mostres a diferents temperatures va ser similar tant a les mostres fabricades amb membrana d'alúmina com a la mostra de referència (també fabricada amb membrana d'alúmina). A temperatures superiors a les del fluid incident (propers a la temperatura ambient), la mesura de la capacitat experimenta un fort descens inicial abans d'assolir el valor estable, mentre que a temperatures inferiors a les del fluid incident la mesura experimenta un increment brusc abans d'estabilitzar-se. Quan la temperatura de l'assaig és similar a la temperatura del fluid incident es poden produir els dos casos. Aquesta observació reafirma el fet que els pendents observats en els estadis inicials del test són deguts a l'estabilització de la temperatura del dispositiu. Quan augmenta la temperatura la capacitat disminueix degut a la creixent dificultat d'alineació dels dipols degut al major grau d'excitació tèrmica. Quan la temperatura és menor l'efecte és l'invers. Quan les dos temperatures són properes l'efecte dependrà de l'evolució de la temperatura del dispositiu en funció de la temperatura ambient inicial i la capacitat del fluid

incident de modificar-la. La figura 4.45 mostra els resultats obtinguts del quocient  $\Delta C/C_0(\%)$  per la mostra F25-4 a 0°C i la mostra F25-6 a 100°C.



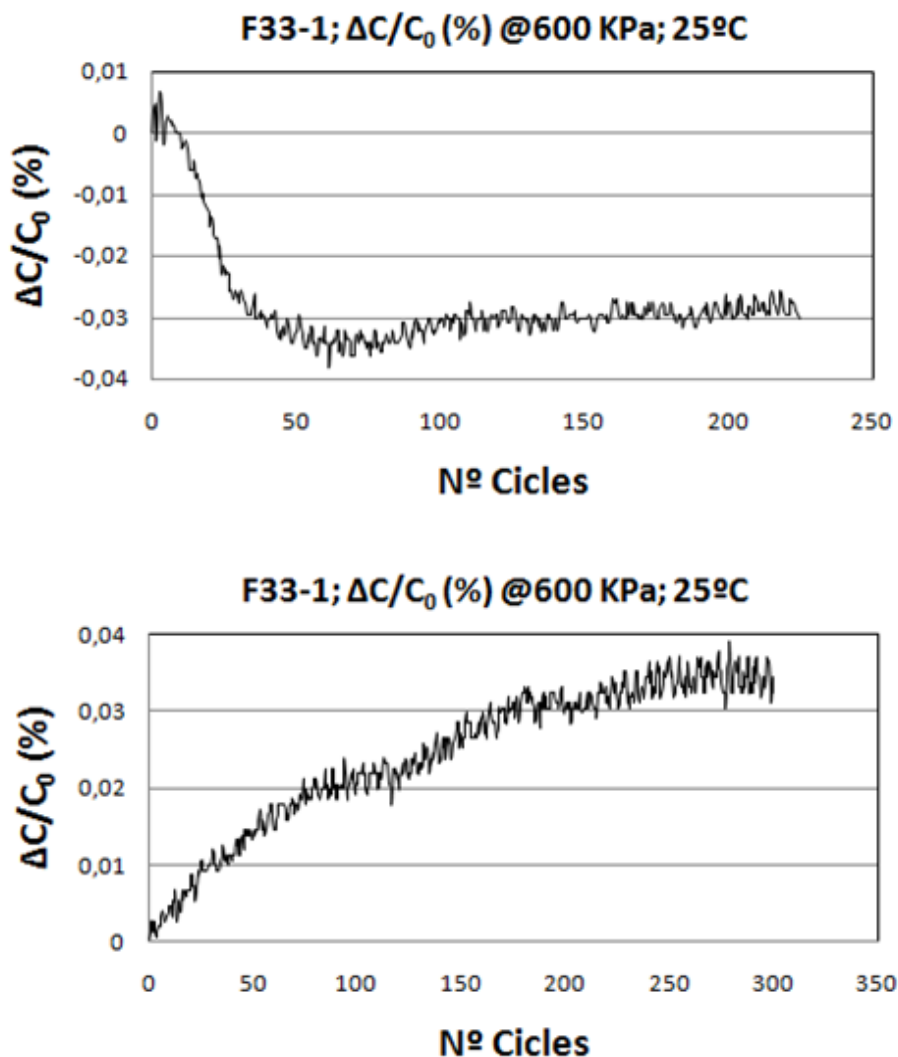
**Figura 4.45.** Variació del quocient  $\Delta C/C_0(\%)$  a 0°C i 100°C de dos mostres fabricades amb membranes LTCC assajades a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

És important alhora d'establir els paràmetres de fabricació dels dispositius avaluar el procés de segellat i com el buit afecta a la resposta en termes de repetibilitat. Els resultats obtinguts en mostres fabricades a pressió atmosfèrica amb la presència d'aire en la cavitat dielèctrica apunten a la necessitat de fabricació d'aquestes en certa atmosfera de buit. La figura 4.46 mostra els resultats d'una mostra segellada a pressió atmosfèrica i assajada a 25°C on si bé el comportament inicial és similar a les mostres processades en buit, la variació en la resposta excedeix el 0.01% del quocient  $\Delta C/C_0$ .



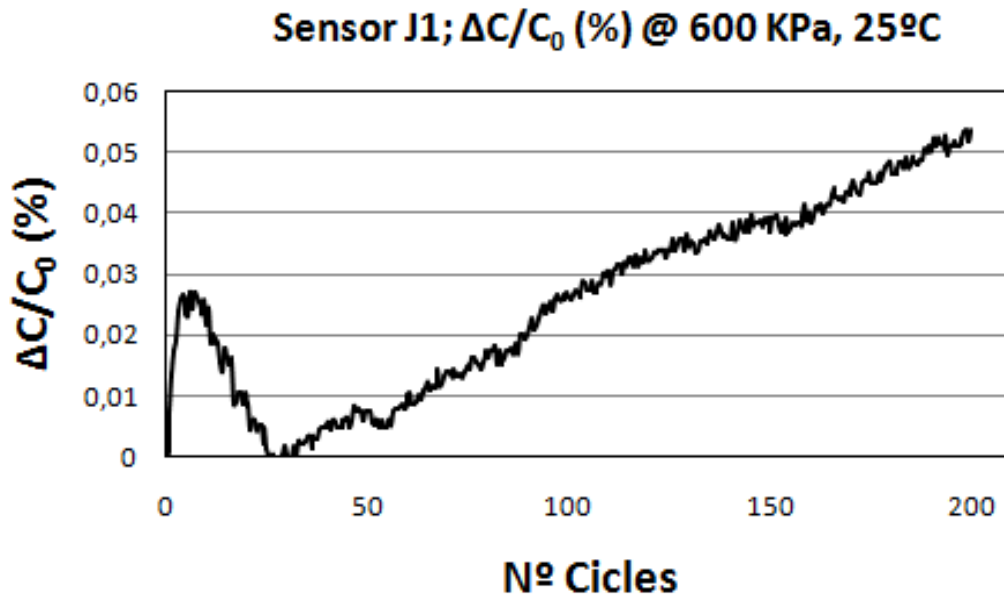
**Figura 4.46.** Variació del quocient  $\Delta C/C_0$ (%) a 25°C d'una mostra amb membrana d'alúmina segellada a pressió atmosfèrica assajada a 250 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

Aquesta variació, si bé no representa una deriva tant pronunciada com la que s'origina per l'efecte de la capacitat paràsita, té repercussió en l'estabilitat desitjada del dispositiu. Aquestes variacions són atribuïbles a la variació de temperatura de l'aire en l'interior del dispositiu per l'influència que sobre aquest exerceix la temperatura del fluid incident. Aquesta influència es fa palesa en la figura 4.47 on es mostra l'evolució del quocient  $\Delta C/C_0$ (%) d'una mostra segellada a pressió atmosfèrica i assajada a 25°C en moments diferents i on en un cas la resposta a partir dels 50 cicles mostra una variació no superior al 0.01%, mentre que en el segon assaig la resposta no aconsegueix una certa estabilitat fins als 225 cicles. S'observa en l'evolució del valor de la capacitat inicial (fins als 50 cicles) que les condicions del fluid incident no poden ser les mateixes donat que, si bé la temperatura de la cambra climàtica s'estabilitza a 25°C, en un cas l'evolució és mostrant una disminució de la capacitat i en l'altre un augment progressiu d'aquesta.



**Figura 4.47.** Variació del quocient  $\Delta C/C_0$ (%) a 25°C d'una mostra amb membrana d'alúmina segellada a pressió atmosfèrica assajada en diferents moments. S'observa la influència de la temperatura del fluid incident en l'evolució del valor de la capacitat.

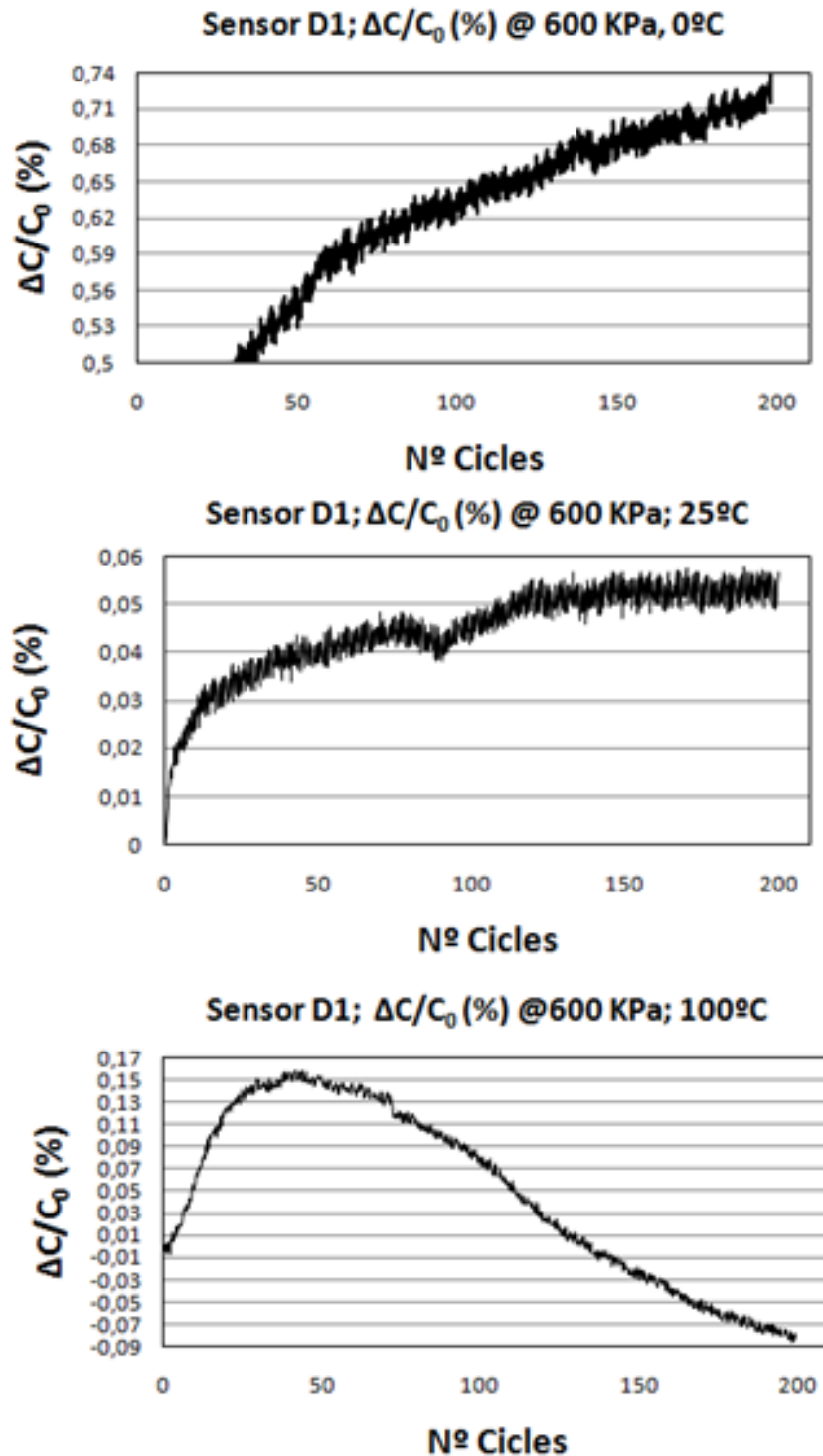
Pel que fa els sensors miniaturitzats fabricats amb tecnologia LTCC, els estudis de repetibilitat s'han centrat en verificar si la fenomenologia en el seu comportament coincidia amb els sensors fabricats amb tecnologia *thick film*. L'absència d'una guarda addicional en els dispositius propicià un comportament tal i com mostra la figura 4.48 amb una deriva de la senyal a cada cicle deguda a la capacitat paràsita. La impossibilitat d'implementar una guarda addicional en aquests dispositius impossibilità un assaig posterior amb aquesta configuració.



**Figura 4.48.** Variació del quocient  $\Delta C/C_0$ (%) a 25°C d'una mostra fabricada amb tecnologia LTCC assajada a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

Totes les mostres de dispositius miniaturitzats s'han segellat en atmosfera de buit, la falta de planitud d'algunes de les mostres ha provocat un segellat defectuós (tal i com s'ha descrit en l'apartat 5.6.1) això ha dificultat l'anàlisi dels resultats de repetibilitat donat que les variacions en el valor de capacitat al llarg dels cicles no es pot determinar si són atribuïbles a la capacitat paràsita o a variacions en la temperatura en la cavitat dielèctrica. La figura 4.49 mostra la resposta d'un dispositiu miniaturitzat LTCC assajat a tres temperatures, que presenta un segellat defectuós on, a pesar de mostrar certa estabilitat a 25°C, presenta derives contínues amb pendents oposades a temperatures per sota (0°C) i per sobre (100°C) dels 25°C.





**Figura 4.49.** Variació del quocient  $\Delta C/C_0$ (%) a 0°C,25°C, i 100°C d'una mostra fabricada amb tecnologia LTCC assajada a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

Amb els resultats obtinguts mostrats en la figura anterior i el fet de determinar un segellat defectuós mitjançant un anàlisi per raigs X de la mostra, unit al fet de l'absència de guarda addicional, es podria concloure que per sensors de

tipus atmosfèrics (*gauge type*) els efectes de variació de la capacitat degut a la variació de la temperatura en el dielèctric predominen sobre els efectes de la capacitat paràsita. No obstant això, aquesta és una interpretació a partir d'un resultat obtingut indirectament per un defecte en el procés de fabricació. Caldria realitzar mostres amb una configuració específica tipus *gauge* per tal d'avaluar quin dels dos efectes predomina en aquest tipus de dispositius. No es l'objectiu d'aquest treball l'estudi de dispositius amb la cavitat dielèctrica oberta a l'atmosfera.

## **4.7 Conclusions del capítol i treballs futurs**

El treball realitzat en aquest capítol em permet afirmar la viabilitat dels materials LTCC, en concret la referència CT-702 de Heraeus i L8 de Ferro, per la fabricació de dispositius sensors de pressió ceràmics capacitius. Aquests materials es poden combinar amb els ja existents i en ús per aquestes aplicacions com són les alúmines utilitzades per aplicacions d'electrònica i els vidres segellants distribuïts en forma de pasta de serigrafia per aquesta aplicació. Els substrats LTCC permeten la integració en el propi dispositiu de tota l'electrònica de condicionament del senyal. Un dels treballs futurs en aquest camp seria la substitució dels components passius SMD per serigrafies enterrades realitzades amb pastes funcionals aprofitant la capacitat multicapa del LTCC, deixant només el xip en superfície. Aquest fet permetria encara més la miniaturització del dispositiu final.

S'han establert els paràmetres més importants tant de disseny com de fabricació per tal d'obtenir una resposta satisfactòria del dispositiu. En aquest punt podem concloure que la miniaturització del dispositiu va directament lligada a la planitud que podem obtenir en el nostre substrat i es fa palesa la necessitat d'establir processos de sinteritzat del material que aconseguixin valors de planitud adequats i que evitin post-processats dels substrats que encareixen el producte final. Serà aquesta planitud la que ens facilitarà el procés de segellat maximitzant totes les superfícies de contacte disponibles entre el substrat i la membrana.

La necessitat d'un segellat en buit ve principalment determinada pel rang de pressió de treball del dispositiu, de la precisió que es requereix i del valor de la capacitat del dispositiu (que es relaciona amb la grandària d'aquest i de la separació entre elèctrodes). Si el rang de pressió és suficientment petit per tal de que les variacions en el valor de la capacitat degudes a la variació de temperatura de l'aire a l'interior del dispositiu excedeixen la precisió requerida, el dispositiu haurà de ser segellat en una atmosfera de buit. En el nostre cas podem concloure que pels dispositius que han estat objecte d'estudi en aquest treball s'aconsella un segellat en atmosfera de buit per tal d'aconseguir la precisió requerida en la mesura.

#### *Capítol 4*

Finalment, apuntar la necessitat d'impedir que capacitats paràsites degudes a la presència del fluid de pressió incident afectin la mesura del nostre dispositiu. En aquest aspecte la solució plantejada pels dispositius presentats en aquest capítol passa per la inclusió d'una guarda addicional a la cara externa de la membrana exposada al fluid i connectada a la massa del dispositiu. Un dels treballs futurs que es plantegen pel que fa aquest punt, és la necessitat d'optimitzar aquesta solució de protecció donat que la durabilitat tant de la guarda externa com de la seva connexió a la massa es pot veure afectada per l'impacte directe del fluid de pressió incident.

## **Referències**

- [Bao 1993] J.Z. Bao, C.C. Davis, Study of fringing-field effects on the capacitance of a dielectric disk with a circular conducting hole, *Phys. Review E*, 47, No. 5, (1993), 3670-3676.
- [Bax 1997] L. K. Baxter, Capacitive sensors: design and Applications, *IEEE Inc.* New York, 1997.
- [Bel 2009] D. Belavic, M. Santo Zarnik, C. Marghescu, C. Ionescu, P. Svasta, M. Hrovat, S. Macek, I. Lipuscek, S. Kocjan. Design of a capacitive LTCC-based pressure sensor. *SIITME2009- 15th Int. Symp. For Design and Tech. of Electronic Packages*.
- [Ber 1991] G.A. Bertone, N. L. Carroll, Z. H. Meiksin, Elimination of the anomalous humidity effect in precision capacitance based transducers. *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 40, No. 6, (1991), 897-901.
- [Cha 2001] A.V. Chavan, K.D. Wise, Batch-processed vacuum-sealed capacitive pressure sensors, *J. Microelectromech. Syst.* 10 (2001) 580-587.
- [Chi 2003] J.A. Chiou, Simulations for thermal warpage and pressure nonlinearity of monolithic CMOS pressure sensors, *IEEE Trans. Adv. Packag.* 26 (2003), 327-333.
- [Dell 1986] R. Dell'Acqua, G. Dell'Orto. High Pressure Thick film Monolithic Sensors. *SAE paper 860474*
- [Dell 1989] R. Dell'Acqua. A Bright Future for Thick Film Sensor. *SAE paper 890480*
- [Dun 2000] M. Dunbar, K. Sager, A novel, media-compatible pressure sensor for Automotive Applications, *Sensors Mag.* (2000), 28-34.
- [Fle 2001] W.J. Fleming. Overview of Automotive Sensors. *IEEE Sensors Journal*, Vol.1. No.4, December 2001.
- [Har 2004] C.A. Harper. Materials and Processes for Hybrid Microelectronics and Multichip Modules. *McGraw-Hill 2004*.
- [Hee 1986] W. C. Heerens, Application of capacitance techniques in sensor design, *J. Phys. E: Sci. Instrum.*, 19 (1986), 897-906.
- [Heg 2004] M.C. Hegg, A. V. Mamishev. Influence of variable plate separation on fringing electric fields in parallel-plate capacitors. *IEEE International Symposium on Electrical Insulation, IN USA, 19-22 Sept 2004*.

#### Capítol 4

- [Hei 1983] F. Heintz, E. Zabler, Problems in the application of sensors in motor vehicles. *Sensors and Actuators*, 3 (1982/1983), 327-341.
- [Jon 1994] G. W. de Jong, A.M.M. Aalsma, A.J.M. Bertels, K. Van der Lingen, G.C. M. Meijer, J. W. Spronck, A smart capacitive absolute angular-position sensor, *Sensors and Actuators A*, 41-42 (1994), 212-216.
- [Kim 1997] H. Kim, Y. Jeong, K. Chun, Improvement of linearity of capacitive pressure sensor using an interdigitated electrode structure, *Sensors and Actuators A, Phys. A62* (1997), 586-590.
- [Kit 2003] J. Kita, R. Moos, Development of LTCC-materials and their Applications: an overview, *Informacije MIDE M*, 38, No. 4 (2003), 219-224.
- [Kud 1991] T. Kudoh, S. Shoji, M. Eashi, An integrated miniature capacitive pressure sensor, *Sensors and Actuators A*, 29 (1991) 185-193.
- [Kun 1992] J.T. Kung, H. Lee, An integrated air-gap-capacitor pressure sensor and digital readout with sub-100 attofarad resolution, *J. Microelectromech. Syst.* 1 (1992), 121-129.
- [Lee 1982] Y. Lee, K. D. Wise, A batch-fabricated silicon capacitive pressure transducer with low temperature sensitivity, *IEEE Trans. Electron Devices*, 29 (1982), 42-48.
- [Mei 2005] M.G.H. Meijerink, E. Nieuwkoop, E.P. Veninga, M.H.H. Meuwissen, M.W.W.J. Tjndink. Capacitive Pressure Sensor in Post-processing on LTCC Substrates. *Sensors and Actuators A 123-124* (2005) 234-239.
- [Neu 1984] M. Neuman, A. Berec, E. O'Connor, Capacitive sensors for measuring finger and thumb tip forces, *IEEE Frontiers Eng. Comp. In Health Care*, 1984, 436-439.
- [Pan 1993] Z. Pan, P. J. Hesketh, G. J. Maclay, Novel embedded capacitive sensors for monitoring the cure of polyimide in multichip modules, *Journal of Vacuum Science & Technology A-Vacuum Surfaces and Films*, 11 No. 4 (1993), 1396-1400.
- [Par 2007] U. Partsch, D. Arndt, H. Georgi, A new concept for LTCC-based pressure sensors, *Proc. of the IMAPS/ACerS2007, 3rd International Conference and Exhibition on ceramic interconnect and ceramic microsystems Technology (CICMT)*, Denver, USA, (2007), 278-285.
- [Pon 1992] P. Pons, G. Blasquez, Transient response of capacitive pressure sensors, *Sensors and Actuators A*, 32 (1992) 616-621.

- [Pue 1986] B. Puers, S. Pasczynski, W. Sansen, Assessment of thick film fabrication methods for force (pressure) sensors, *Sensors and Actuators* 12, (1986) 57-76.
- [Pue 1993] R. Puers. Capacitive Sensors: when and how to use them. *Sensors and Actuators A*, 37-38 (1993) 93-105.
- [San 1980] C. Sander, J. Knutti, J. Meindl, A monolithic capacitive pressure sensor with pulse period output, *IEEE Trans. Electron Devices*, 17 (1980) 927-930.
- [San 2012] M. Santo Zarnik, D. Belavic. An experimental and numerical study of the humidity effect on the stability of a capacitive ceramic pressure sensor. *Radioengineering Vol. 21, n°1, April 2012*.
- [Sap 1988] A. Sabetti, R. Bishop, T. Charboneau, T. Wiecek. Automotive Pressure Transducer for Underhood Applications. *SAE Int. Congr. Expo., Detroit, MI. Feb.29, 1988. Paper 880413*.
- [Sch 1997] J. Schuster, W. Czarnocki, Automotive pressure sensors: Evolution of a micromachined sensor application, *SAE Int. Truck Bus Mtg., Cleveland, OH (1997) Paper 973238*.
- [Sip 2006] C.B. Sippola, C.H. Ahn. A thick film screen-printed ceramic capacitive pressure microsensor for high temperature applications. *J. Micromech. Microeng.* 16 (2006) 1086-1091.
- [Sip 2007] C. B. Sippola, C.H. Ahn. A hermetic thick film screen-printed ceramic cavity for harsh environment sensing applications. *IEEE Transactions On Components and Packaging Technologies*, Vol.30, N°3, Sept. 2007.
- [Smi 1986] M. Smith, L. Bowman, J. Meindl, Analysis, design and performance of capacitive pressure sensor IC, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* BME-33 (1986) 163-174.
- [The 2002] T. Thelemann, H. Thust, M. Hintz, Using LTCC for microsystems, *Microelectronics International*, Vol. 19, No.3 (2002), 19-23.
- [Thu 2013] H. Thust, M.Hintz, A. Albrecht. Advanced LTCC processes using pressure assisted sintering. [www.imaps.org](http://www.imaps.org).
- [Tim 1959] S.P. Timoshenko, S. Woinowsky Krieger. Theory for plates and shells. *McGrawHill, N.Y. 1959*.
- [Tot 1992] F.N. Toth, G. C. M. Meijer, A low-cost, smart capacitive position sensor, *IEEE Trans. Instrum. Meas.*, 41, No. 6, (1992).

#### *Capítol 4*

- [Yam 1992] M. Yamada, T. Takebayashi, S. I. Notoyama, K. Watanabe, A switched-capacitor interface for capacitive pressure sensors. *IEEE Transactions on instrumentation and measurement*, 41, No. 1 (1992) 81-86.
- [Zho 2005] M. X. Zhou, Q. A. Huang, M. Qin, Modeling design and fabrication of a triple-layered capacitive pressure sensor, *Sensors and Actuators A, Phys. A117* (2005), 71-81.

# Capítol 5

---

## ***5 Conclusions, principals troballes i revisió crítica***

Els objectius plantejats en la primera part del treball giraven entorn dels dispositius sensors d'oxigen basats en diòxid de titani i el seu ús com a sensor lambda. S'ha determinat un mètode d'addició del material amb activitat catalítica sobre la matriu porosa de diòxid de titani i s'ha determinat una quantitat mínima de platí (1.8% en pes respecte el  $\text{TiO}_2$ ) per tal d'obtenir una pols de material sensor impregnada amb la qual es pot preparar una pasta que es diposita sobre un substrat HTCC d'alúmina amb tecnologia *thick film*, obtenint d'aquesta forma un dispositiu amb característiques funcionals per treballar com a sensor lambda. El mètode d'addició del catalític i el control del procés ha permès l'obtenció d'un material de mida de partícula dins el rang nanomètric, maximitzant la superfície específica i ajustant la quantitat de precursor per tal d'obtenir l'activitat catalítica necessària.

La segona part del treball relacionat amb el sensor de  $\text{TiO}_2$  ha consistit en estudiar la viabilitat d'eliminar els processos *thick film* després de sinteritzar el substrat (*post-firing*), necessaris per dipositar el material sensor i poder dur a terme la fabricació en una única etapa, on el material sensor es diposita sobre la ceràmica en verd. Aquest fet ha comportat la co-sinterització del substrat d'alúmina amb el material sensor ( $\text{TiO}_2$ ). Els resultats obtinguts han revelat indesitjable la presència de la fase titanat d'alumini ( $\text{Al}_2\text{TiO}_5$ ) tant en el material sensor porós com en la base on s'allotgen els elèctrodes. La descomposició de la fase titanat d'alumini en els seus elements constituents, fet ja reportat en



## Capítol 5

diferents estudis i la descomposició mecànica, s'esdevé en el rang de temperatures de treball del sensor generant una destrucció parcial de l'estructura porosa que actua com a material sensor i suport del catalitzador metàl·lic. Això es tradueix en una pèrdua de contacte entre el material sensor dipositat i les pistes de platí co-sinteritzades amb el substrat i que actuen com elèctrodes, provocant una deriva en la resposta dels dispositius fabricats cap a valors de resistència elèctrica més elevats.

Per tal de disminuir la presència de les fases de titanat d'alumini s'ha modificat la formulació de les pastes del material sensor i s'han proposat additius per tal de millorar la seva estabilitat mecànica. S'han aconseguit d'aquesta forma millores substancials en l'estabilitat de la resposta després dels assajos de durabilitat que s'han plantejat. A pesar dels progressos obtinguts i l'eliminació de la necessitat de dipositar el material sensor en processos subseqüents, l'addició del material catalític s'ha efectuat encara en processos *post-firing* per evitar les elevades temperatures de sinterització de l'alúmina. Això ha fet necessari un segon tractament a temperatura per obtenir el platí en estat metàl·lic a partir del precursor. Aquesta addició del catalític *post-firing* fa que la porositat del material sensor es converteixi en crucial a l'hora de permetre la penetració de la solució del precursor cap a les regions properes als elèctrodes. El plantejament per tal d'eliminar aquest procés passaria per repetir els estudis d'impregnació de la pols de diòxid de titani duts a terme en la primera part de l'estudi, però augmentant la quantitat de catalític fins obtenir una quantitat suficient que amb el tractament a 1550°C restés suficientment actiu per tal d'obtenir la funcionalitat desitjada.

Queda per tant oberta la porta a l'optimització de dispositius sensors d'oxigen basats en tecnologia HTCC per aplicacions a elevada temperatura mitjançant el processat del material sensor sobre el substrat en verd amb un únic tractament a temperatura.

Finalment esmentar, tal i com ja s'ha fet en l'apartat 4.9, el coneixement obtingut en la preparació de barbotines d'alúmina amb diòxid de titani per tal d'obtenir làmines fines processades per *tape casting* de materials de titanat d'alumini i que podria esdevenir en un camp d'exploració per tal d'aconseguir noves fonts de desenvolupament.

Pel que fa els objectius que es persegueixen en quant als sensors de pressió capacitius, s'ha demostrat la viabilitat dels materials LTCC emprats en aquest estudi com candidats per la fabricació d'aquests dispositius, obrint la porta a la miniaturització i a la integració total del dispositiu aprofitant la capacitat multicapa que ofereix aquesta tecnologia, si bé la primera aproximació a un dispositiu miniaturitzat requereix modificacions en el disseny per tal d'optimitzar la seva mida i la seva resposta. S'ha evidenciat el bon funcionament de dispositius LTCC fabricats amb pastes de vidre especificades per aplicacions

sobre alúmina, fent viable la aplicació de materials estàndards àmpliament consolidats per aplicacions amb tecnologia *thick film*.

La miniaturització comporta uns requeriments més estrictes en quant a la separació entre els elèctrodes, ja que l'àrea d'aquests disminueix. S'ha establert que per elèctrodes de mesura menors de 2mm, la distància entre ells no hauria d'excedir les 10  $\mu\text{m}$  dins el rang de pressions estudiat. Això incideix directament en la planitud que hom és capaç d'assolir en les parts ceràmiques.

Els estudis haurien de seguir en la línia de millorar el sinteritzat de les diferents parts LTCC per poder obtenir planituds que permetin disminuir la distància entre els dos elèctrodes, augmentar el valor de la capacitat i amb això la sensibilitat del dispositiu. La integració dels components passius com a elements interns (impresos per serigrafia en capes enterrades) ajudaria a compactar el dispositiu i a disminuir-ne també la mida.

Els estudis sobre la repetibilitat han revelat que el disseny del dispositiu ha de tenir en compte el tipus de fluid, el rang de pressió i la sensibilitat desitjada. Aquest disseny ha d'assegurar que les interaccions electrostàtiques entre les molècules del fluid incident i el dispositiu no introdueixen capacitats paràsites que excedeixin la sensibilitat desitjada dins el rang de pressió de treball.

Seràn els requeriments de sensibilitat els que també marcaran el tipus de procés en el segellat de la cavitat dielèctrica, fent necessària la presència de buit en la cavitat en els dispositius plantejats en aquest estudi.

Ja per finalitzar, en el Capítol 1 es fa referència a un objectiu generalista que persegueix el desenvolupament d'una tecnologia que s'ha desplegat en un entorn industrial per una aplicació molt concreta. La divulgació de l'existència d'aquests processos, les seves virtuts i els seus defectes ha estat també un dels objectius encoberts durant tot aquest treball i que, des del meu punt de vista, només amb una recerca constant de la seva millora i nous camps d'aplicació, podrà mantenir-se activa i aportar valor i beneficis a la societat.



# ***Llista de Figures***

**Figura 2.1.** a) Exemples de circuits impresos híbrids sobre alúmina. b) Circuit híbrid fabricat amb tecnologia *thick film* en una màquina d'ajust de resistències per làser. Font: **LS**, Laser Systems GmbH.

**Figura 2.2.** Esquema del procés de serigrafia.

**Figura 2.3.** Representació del comportament d'un fluid newtonià. a) Esforç tallant vers el gradient de velocitat. b) Viscositat enfront el gradient de velocitat.

**Figura 2.4.** Representació del comportament d'un fluid pseudoplàstic. a) Esforç tallant vers el gradient de velocitat. b) Viscositat enfront el gradient de velocitat.

**Figura 2.5.** Representació del comportament d'un fluid dilatant. a) Esforç tallant vers el gradient de velocitat. b) Viscositat enfront el gradient de velocitat.

**Figura 2.6.** Assaig d'increment i descens del gradient de velocitat ( $s^{-1}$ ) per dos pastes de serigrafia diferents. Les gràfiques mostres l'evolució tant de l'esforç, com de la viscositat en funció del gradient de velocitat.

**Figura 2.7.** Molí de rodets tricilíndric.

**Figura 2.8.** Sistema con-plat per realitzar mesures reològiques.

**Figura 2.9.** Representació del comportament reològic de la pasta durant el procés d'impressió amb serigrafia [Nei 2008].

**Figura 2.10.** Mesures d'emulació del procés de serigrafia amb reòmetre. La figura inferior mostra una ampliació de la regió de viscositats més baixes que correspon al moment que emula el procés del pas de la pasta per la malla ( $1000 s^{-1}$ ).

**Figura 2.11.** Esquema d'un sistema de *tape casting*.

**Figura 2.12.** a) Secció d'un dispositiu multicapa d'alúmina HTCC, sensor d'oxigen basat en  $TiO_2$ . b) Superfície d'un dispositiu ceràmic multicapa LTCC.

**Figura 2.13.** Esquema de la densificació i el creixement de gra en un procés de sinterització [Suá 2009].

**Figura 2.14.** Esquema dels processos en la tecnologia ceràmica multicapa a partir d'una bobina de ceràmica en verd obtinguda per *tape casting* [LopT 2012].

**Figura 2.15.** Fulles LTCC en verd amb motius per aplicacions RF.

**Figura 2.16.** Substrats multicapa LTCC sinteritzats per aplicacions RF.

**Figura 3.1.** Efecte del rati Aire/Combustible en la eficiència del catalitzador de tres vies [Kas 2003].

**Figura 3.2.** Representació de la polarització superficial de la partícula d'un òxid en funció del pH de la solució [Bru 1978].

**Figura 3.3.** Corbes de potencial zeta per la Sílica i pel TiO<sub>2</sub> en fase rútil [Bru 1978].

**Figura 3.4.** Imatges SEM de l'element sensor d'una sonda lambda de diòxid de titani d'NGK SparkPlug on s'aprecien les microboles d'alúmina en el substrat també d'alúmina que allotja el material sensor.

**Figura 3.5.** a) Pantalla de serigrafia amb malla d'acer inoxidable muntada en una màquina de serigrafia. b) Disseny de calefactor i elèctrodes per a sensor d'oxigen basat en TiO<sub>2</sub>.

**Figura 3.6.** Esquema d'un substrat d'alúmina multicapa per a un sensor d'oxigen basat en TiO<sub>2</sub>. Imatge inserida: secció del dipòsit del material sensor.

**Figura 3.7.** Sonda Lambda basada en diòxid de titani comercialitzada per l'empresa FAE.

**Figura 3.8.** Àrea de fabricació de sensorsales instal·lacions de sala blanca a FAE.

**Figura 3.9.** Suspensió de TiO<sub>2</sub> amb H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>·6H<sub>2</sub>O.

**Figura 3.10.** Esquema general de la proposta en la zona del material sensor.

**Figura 3.11.** Aplicació de la pasta del material sensor sobre el substrat apilat en verd. L'aspecte fosc de la pasta és degut al grafit que actuarà com a material generador de porus.

**Figura 3.12.** 1. TiO<sub>2</sub> dissolt en aigua en agitació on s'hi afegirà el precursor. 2. Fang obtingut després d'evaporar la solució. 3. Pols obtinguda després d'assecar el fang i moldre'l.

**Figura 3.13.** Banc de test de gasos sintètics a les instal·lacions de FAE.

**Figura 3.14.** Imatges obtingudes amb SEM (BS). Les partícules de Pt corresponen als punts més brillants. a) Pols comercial FAE tractat a 1100°C. b) Pols E1 tractada a 1100°C. c) Pols E2 tractada a 1100°C. Barra de referència 10 µm.

**Figura 3.15.** Representació de la Resistència vers Lambda de mostres preparades amb pols E1 i E2 en comparació a mostres comercials.

**Figura 3.16.** Transicions en resposta dinàmica (mesurada com a variació de voltatge respecte el temps) per les mostres E1 i E2 en comparació amb mostres de referència.

**Figura 3.17.** Pols de TiO<sub>2</sub> impregnada després del procés d'evaporació de l'aigua. a) E1 vista superior. b) E1 vista inferior en contacte amb el vidre. c) E2.

**Figura 3.18.** Imatges SEM d'E3. a) E3(2)[0.6 wt.% Pt] tractat at 1100°C. b) E3(4)[1.2 wt.% Pt] tractat at 1100°C. c) E3(5)[1.5 wt.% Pt] tractat at 600°C. d) E3(4)Sensor. Magnificació a la zona dels elèctrodes. e) E3(4)Sensor. Magnificació de d). f) E3(4)Sensor. Magnificació d' e).

**Figura 3.19.** Resistència vers el valor del paràmetre  $\lambda$  de les mostres E3 respecte les mostres de referència.

**Figura 3.20** Transicions en resposta dinàmica (mesurada com a variació de voltatge respecte el temps) per a les mostres E3 respecte les mostres de referència.

**Figura 3.21.** Comparació de les microestructures de les dos composicions, 50:50wt% TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(esquerra) i la 65:35wt%TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dreta).

**Figura 3.22.** Microestructura de la composició 50wt%TiO<sub>2</sub>-50wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i dominis de presència dels elements alumini (color morat) i titani (color verd).

**Figura 3.23.** Microestructura de la composició 65wt%TiO<sub>2</sub>-35wt%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i dominis de presència dels elements alumini (color morat) i titani (color verd).

**Figura 3.24.** Comparació de les microestructuresde les dos composicions, 50:50wt% TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (esquerra) i 65:35wt% TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (dreta) després d'un tractament a 1000°C durant 12 hores.

**Figura 3.25.** Espectres EDX a les zones en presència de d'Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> per les composicions 50:50wt% TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> i 65:35wt%TiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> després d'un tractament a 1000°C durant 12 hores.

**Figura 3.26.** Microestructura de la proposta 2 (Porositat TiO<sub>2</sub>-Grafit 1:2) amb capa protectora porosa d'alúmina co-sinteritzada.

**Figura 3.27.** Comparativa de les porositats del material sensor a la proposta 1 i la proposta 2.

**Fig 3.28.** Interfase entre l'alúmina protectora porosa i el TiO<sub>2</sub> en la proposta 2.

**Figura 3.29.** Presència de Pt en la microestructura de la proposta 2 just a sobre l'elèctrode i resposta en el banc de test de gasos sintètics d'una mostra de la proposta 2 i una de la proposta 3.

## Llista de Figures

**Figura 3.30.** 1. Material Catalític aplicat post-firing dispersat en la matriu de TiO<sub>2</sub> de la proposta 1. 2. Material Catalític aplicat post-firing dispersat en la matriu de TiO<sub>2</sub> de la proposta 2.

**Figura 3.31.** Resposta en banc de gasos sintètics de dos mostres P1M1: Proposta 1 amb addició del catalític *post-firing* i dos mostres P2M1: Proposta 2 amb addició del catalític *post-firing*. En la gràfica s'hi inclou la resposta de dos mostres de referència.

**Figura 3.32.** Resposta comparativa de sensors impregnats *post-firing* amb capa protectora i sense capa protectora. La gràfica mostra 2 mostres amb capa i dos sense, comparant-les amb la resposta de dos sondes de referència.

**Figura 3.33.** Fotografia del tub d'escapament adaptat per realitzar assajos en un motor de combustió real.

**Figura 3.34.** Imatges obtingudes amb microscòpia FESEM. 1,2: Detall del material sensor a 0 hores. 3,4,5: Material sensor després de 500 hores d'assaig. 6: Detall del Pt present a l'alúmina de la capa protectora després de 500 hores d'assaig.

**Figura 3.35.** Detall del material sensor degradat amb la presència de Pt catalític dispersat. Imatge obtinguda mitjançant SEM.

**Figura 3.36.** Superfície dels elèctrodes de Pt assajats a vida i sense assajar.

**Figura 3.37.** Interfase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>TiO<sub>5</sub> en el substrat del sensor.

**Figura 3.38.** Microesquerdes en el material sensor de TiO<sub>2</sub> en contacte amb l'elèctrode de platí.

**Figura 3.39.** Capa protectora densa sobre la matriu de TiO<sub>2</sub>-Pt porós.

**Figura 3.40.** Comparativa entre la microestructura obtinguda amb mostres amb un 3wt% d'MgO (esquerra) i sense MgO (dreta).

**Figura 3.41.** Valors de resistència a mescla rica ( $\lambda=0.954$ ) i mescla pobre ( $\lambda=1.07$ ) obtinguts en assaig de vida per mostres *Titec#* i *TitecMg#*.

**Figura 3.42.** Valors dels temps de transició obtinguts en assaig de vida per mostres *Titec#* i *TitecMg#*.

**Figura 3.43.** Imatges SEM de l'estructura resultant de la mostra *Titec1* assajada a vida després de 1000 hores.

**Figura 3.44.** Imatges SEM de l'estructura resultant de la mostra *TitecMg1* assajada a vida després de 1000 hores.

**Figura 3.45.** a) Temps de la transició de mescla pobra a rica per les mostres *Titec* i *TitecMg* assajades a 1000 hores comparades amb una mostra *Titec*de referència no assajada. b) Temps de la transició de mescla rica a pobra per les mostres *Titec* i *TitecMg* assajades a 1000 hores comparades amb una mostra *Titec*de referència no assajada.

**Figura 4.1.** Imatge comercial de la família de sensors de pressió basats en mòduls ceràmics capacitius Sensata. Font: [www.sensata.com](http://www.sensata.com)

**Figura 4.2.** Esquema d'un sensor de pressió capacitiu.

**Figura 4.3.** Diferents estructures en funció de la pressió en la cavitat entre els dos elèctrodes.

**Figura 4.4.** Micrografia de l'estructura resultant del resinat d'or aplicat sobre substrat d'alúmina.

**Figura 4.5.** Imatges SEM superficials de les alúmines Leatec i la membrana d'un sensor de referència.

**Figura 4.6.** Imatges SEM superficials de les alúmines Rubalit i la membrana d'un sensor de referència.

**Figura 4.7.** Serigrafadora DEK J1202 amb una membrana d'alúmina preparada per ser impresa.

**Figura 4.8.** Perfil d'alçada de dipòsit de la pasta de vidre del motiu de la fotografia superior esquerra realitzat per serigrafia.

**Figura 4.9.** a) Sensor de pressió ceràmic capacitiu amb membrana LTCC. b) Sensor de pressió ceràmic capacitiu amb membrana d'alúmina. c) Membrana fabricada amb alúmina i elèctrode d'or. d) Membrana fabricada amb LTCC i elèctrode de plata.

**Figura 4.10.** Esquerra: esquema de mòdul sensor de pressió ceràmic capacitiu fabricat en tecnologia *thick film*. Dreta: Imatge de l'electrònica de condicionament del senyal muntada en el dispositiu sensor.

**Figura 4.11.** Estructura de la proposta pel sensor de pressió capacitiu LTCC.

**Figura 4.12.** Fotografia dels dispositius fabricats i un esquema de la disposició de l'electrònica d'acondicionament del senyal en la part posterior del substrat.

**Figura 4.13.** Comparativa entre, a) un mòdul de pressió capacitiu fabricat en alúmina (mostra circular) i b) un sensor fabricat amb LTCC. Els dos dispositius munten la mateixa electrònica de condicionament del senyal.

**Figura 4.14.** Imatges SEM mostrant la deformació als extrems esdevinguda en el procés de cocció amb tecnologia PLAS (*Pressure Less Assisted Constrained Sintering*).



**Figura 4.15.** Perfil de cocció per materials LTCC.

**Figura 4.16.** Esquema del procés de fabricació d'un substrat LTCC.

**Figura 4.17.** Processos de fabricació posteriors a la cocció del material LTCC.

**Figura 4.18.** Fotograma del vídeo d'un tractament fins a fusió del vidre Heraeus SG-705 en el punt de mitja esfera a 629°C.

**Figura 4.19.** a) Banc de test amb aire per sensors de pressió capacitius. b) Interfície del *software* d'assajos de cicles dels sensors de pressió capacitius.

**Figura 4.20.** a) Utilatge per provar sensors ceràmics capacitius basats en tecnologia *thick film* b) *Set up* de connexió a l'interior de la cambra climàtica d'un prototip sensor de pressió fabricat amb LTCC.

**Figura 4.21.** Planitud (7.01  $\mu\text{m}$ ) mesurada amb perfilometria làser en una zona de la membrana d'un sensor de referència fabricat amb tecnologia *thick film* sobre alumina.

**Figura 4.22.** Perfils superficials en direccions perpendiculars per una mateixa membrana d'alumina rebuda fora d'especificacions amb valors de planitud de 13.95 i 12.35  $\mu\text{m}$  en cada direcció.

**Figura 4.23.** Perfil d'una membrana LTCC Ferro-L8 amb elèctrode d'or co-sinteritzat amb el propi substrat. Deformació en la zona central de la secció on hi ha la presència de la metal·lització.

**Figura 4.24.** Perfil d'un substrat LTCC-L8 on s'observa la curvatura després del sinteritzat en els extrems.

**Figura 4.25.** Corbes de sinterització per diferents tractaments del vidre Heraeus SG-705 amb els seus punts característics.

**Figura 4.26.** Imatges de raigs X de la geometria del vidre segellant en dispositius *thick film* sobre alumina on s'ha realitzat un perfil de cocció en el segellat adequat (a) i un perfil de cocció en l'etapa de segellat on s'ha excedit el punt de mitja esfera (b).

**Figura 4.27.** Imatge de raigs X de la geometria del vidre segellant en dispositius *thick film* sobre alumina on s'aprecia diferent morfologia del vidre degut a la presència de zones amb falta de contacte.

**Figura 4.28.** Imatge de raigs X de la geometria del vidre segellant per dispositius fabricats amb LTCC on s'aprecia un segellat adequat (a) i diferències en la morfologia del vidre després del tractament degut a la presència de zones de no contacte (b). La imatge (c) és una vista lateral de la imatge (b) on s'aprecien clarament les zones de no contacte.

**Figura 4.29.** Imatges de tomografia computada on s'observa la morfologia del vidre segellant en mostres fabricades amb LTCC.

**Figura 4.30.** Corbes de Capacitat vers Pressió per dispositius *thick film* sobre alúmina.

**Figura 4.31.** Corbes de Capacitat vers Pressió per dispositius *thick film* amb membrana LTCC.

**Figura 4.32.** Separació entre el substrat i la membrana en la mostra F25-7H fabricada amb membrana LTCC sobre substrat d'alúmina. Imatge obtinguda mitjançant SEM.

**Figura 4.33.** Corbes de Capacitat vers Pressió per dispositius LTCC miniaturitzats.

**Figura 4.34.** Secció en una mostra fabricada amb tecnologia LTCC. Imatge inserida obtinguda mitjançant SEM on es mostra la separació entre el substrat i la membrana entre 30 i 35  $\mu\text{m}$ .

**Figura 4.35.** Variació de la capacitat (C) i del quocient  $\Delta C/C_0(\%)$  a 25°C per una mostra de referència assajada a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

**Figura 4.36.** Variació del quocient  $\Delta C/C_0(\%)$  a 0°C i 100°C per una mostra de referència assajada a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

**Figura 4.37.** Efecte de la temperatura en l'evolució del quocient  $\Delta C/C_0(\%)$  a 25°C per una mostra *thick film* sobre alúmina assajada a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

**Figura 4.38.** Guarda circular adicional sobre dispositius sensors de pressió capacitius fabricats en alúmina.

**Figura 4.39.** Efecte de la guarda adicional en l'evolució del quocient  $\Delta C/C_0(\%)$  a 25°C per una mostra *thick film* sobre alúmina assajada a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

**Figura 4.40.** Comparativa de l'efecte de la guarda adicional en la mostra F34-4 a 25°C.

**Figura 4.41.** Molècula no polar en un camp elèctric extern. El moment dipolar induït  $\mathbf{p}$  és paral·lel al camp elèctric i la força resultant és una atracció electrostàtica entre la molècula i la càrrega puntual.

**Figura 4.42.** Esquema de la distribució de càrregues en les superfícies metal·litzades del dispositiu i de les línies de camp elèctric.

## *Llista de Figures*

**Figura 4.43.** Variació de la capacitat (C) a 25°C de dos mostres fabricades amb membranes LTCC assajades a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

**Figura 4.44.** Variació del quocient  $\Delta C/C_0(\%)$  a 25°C de dos mostres fabricades amb membranes LTCC assajades a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

**Figura 4.45.** Variació del quocient  $\Delta C/C_0(\%)$  a 0°C i 100°C de dos mostres fabricades amb membranes LTCC assajades a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

**Figura 4.46.** Variació del quocient  $\Delta C/C_0(\%)$  a 25°C d'una mostra amb membrana d'alúmina segellada a pressió atmosfèrica assajada a 250 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

**Figura 4.47.** Variació del quocient  $\Delta C/C_0(\%)$  a 25°C d'una mostra amb membrana d'alúmina segellada a pressió atmosfèrica assajada en diferents moments. S'observa la influència de la temperatura del fluid incident en l'evolució del valor de la capacitat.

**Figura 4.48.** Variació del quocient  $\Delta C/C_0(\%)$  a 25°C d'una mostra fabricada amb tecnologia LTCC assajada a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

**Figura 4.49.** Variació del quocient  $\Delta C/C_0(\%)$  a 0°C, 25°C, i 100°C d'una mostra fabricada amb tecnologia LTCC assajada a 200 cicles on es registra el valor de la capacitat a la pressió de 600 KPa en cada cicle.

# ***Llista de Taules***

**Taula 2.1.** Composicions de pastes de serigrafia per electròlits en dispositius SOFC [Pha 2008].

**Taula 2.2.** Composició d'una barbotina formulada en medi aquós.

**Taula 3.1.** Valors de resposta en assaig de control de qualitat obtinguts en banc de test de gasos sintètics. Els límits de tolerància estan marcats entre claudàtors.

**Taula 3.2.** Resultats XPS de la càrrega superficial de Pt a la superfície del TiO<sub>2</sub>.

**Taula 3.3.** Valors de resposta en assaig de control de qualitat obtinguts en banc de test de gasos sintètics. Els límits de tolerància estan marcats entre claudàtors.

**Taula 3.4.** Valors de resposta de l'assaig de vida obtinguts en banc de test de gasos sintètics. Els límits de tolerància de l'assaig de control de qualitat estan marcats entre claudàtors.

**Taula 3.5.** Valors de resposta de l'assaig de vida obtinguts en banc de test de gasos sintètics. Els límits de tolerància de l'assaig de control de qualitat estan marcats entre claudàtors. Els valors fora de tolerància estan marcats en vermell.

**Taula 3.6.** Valors de resposta de l'assaig de vida obtinguts en banc de test de gasos sintètics. Els límits de tolerància de l'assaig de control de qualitat estan marcats entre claudàtors.

**Taula 4.1.** Comparativa entre les tecnologies *thick film* i silici per a sensors de pressió.

**Taula 4.2.** Sensors de pressió emprats en aplicacions relacionades amb el tren de potència [Fle 2001].

**Taula 4.3.** Valors de C (pF) i flexió màxima ( $\mu\text{m}$ ) obtinguts a partir de les equacions (4.2) i (4.4).

**Taula 4.4.** Mòdul de Young de les alúmines escollides per fabricar les membranes flectores. S1 correspon a l'alúmina del dispositiu de referència.

**Taula 4.5.** Propietats mecàniques dels substrats ceràmics per aplicacions electròniques [Sip 2007].

**Taula 4.6.** Valors estimats de capacitat (pF) i flexió màxima ( $\mu\text{m}$ ) per diferents plantejaments de sensors ceràmics capacitius.

## *Llista de Taules*

**Taula 4.7.** Valors de capacitat en tot el rang de pressió (50-600 KPa) per les mostres fabricades amb membrana LTCC sobre substrat d'alúmina.

Josep M<sup>o</sup> Fernández Sanjuán (Tarragona, 1977) amb titulació d'Enginyeria Tècnica Industrial, especialitat Mecànica (2001) i Enginyeria Superior de Materials (2004) per la UPC (Universitat Politècnica de Catalunya). Ha realitzat el Màster en Nanociència i Nanotecnologia (Universitat de Barcelona) i actualment està integrat en l'equip d'Enginyeria de Materials Avançats a l'empresa FAE (Francisco Albero, S.A.U.). El seu àmbit de recerca inclou el disseny de dispositius fabricats amb tecnologia ceràmica multicapa en el camp dels sensors d'oxigen per la gestió dels gasos d'escapaments i el control d'emissions en automoció i sensors de pressió ceràmics capacitius. A més, col·labora en la gestió i millora dels processos productius involucrats en aquesta tecnologia.

## Publicacions:

S. Nazarpour, C. López-Gándara, C. Zamani, J.M. Fernández-Sanjuán, F.M. Ramos, A. Cirera. Phase transformation studies on YSZ doped with alumina. Part 2: Yttria segregation, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 505, 2, 2010, Pàgs. 534–541.

C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, F.M. Ramos, A. Cirera. Effect of nanostructured WO<sub>3</sub> layers in the sensitivity to nitrogen oxide in YSZ-based electrochemical sensors for automotive applications, *Procedia Engineering*, Vol. 5, 2010, Pàgs. 164–167.

C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, F.M. Ramos, A. Cirera, Role of nanostructured WO<sub>3</sub> in ion-conducting sensors for the detection of NO<sub>x</sub> in exhaust gases from lean combustion engines, *Solid State Ionics*, Vol. 184, 1, 2011, Pàgs. 83–87.

C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, A. Klaas, F.M. Ramos, A. Cirera, How to Test Exhaust Gas Sensors? Influence of Gas Testing Systems and Experimental Artifacts in Exhaust Gas Sensors Characterization, *Procedia Engineering* Vol. 47, 2012. Pàgs. 1105–1108.

## *Vitae*

C. López-Gándara, M. Blanes, J.M. Fernández-Sanjuán, F.M. Ramos, A. Cirera, Modeling and Optimization of Diffusive Layers in Potentiometric and Amperometric Electrochemical Gas Sensors, *Procedia Engineering* Vol. 47, 2012. Pàgs. 1295–1298.

C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, F.M. Ramos, A. Cirera, Estimation of the electrodes' three phase boundary sites in electrochemical exhaust gas sensors before and after electric polarization, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol.175, 2012, Pàgs. 225–233.

J.M. Fernández-Sanjuán, N. Bonet, J.G. Rodríguez, F.M. Ramos, J. Sieiro, JM. López-Villegas, N. A. Cirera, Ceramic capacitive pressure sensor based on LTCC technology, *IEEE Proceedings of the Spanish Conference on Electron Devices*, 2013, Pàgs. 114–117.

### **Contribucions en congressos científics:**

F.M. Ramos, C. López, J.M. Fernández-Sanjuán, M. Blanes, J. Sieiro, J.M. López-Villegas, A. Cirera, A Monolithic HTCC & LTCC Ceramic Technology for Embedded RadioFrequency Circuitry, Gas Sensing and Microfluidics, Ibernarn 2009, Sevilla, Spain.

C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, F.M. Ramos, A. Cirera, Influence of electrode polarization and the interface electrode-electrolyte on the current-voltage response of YSZ-based sensors, European Materials Research Society Meeting 2010, Strasbourg, France.

C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, F.M. Ramos, A. Cirera, Role of nanostructured  $\text{WO}_3$  in ion conducting sensors for the detection of  $\text{NO}_x$  in exhaust gases from lean combustion engines, European Materials Research Society Meeting 2010, Strasbourg, France.

C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, F.M. Ramos, A. Cirera, Effect of nanostructured  $\text{WO}_3$  layers in the sensitivity to nitrogen monoxide in YSZ-based electrochemical sensors, Eurosensors 2010, Linz, Austria.

F. Afsar, M. Blanes, T. Carrasco, A. Cirera, J.M. Fernández-Sanjuán, F. Giordano, C. López-Gándara, J.M. López-Villegas, J.G. Macias, F.M. Ramos, J. Sieiro, N. Vidal, A low temperature cofired ceramic (LTCC) technology platform for heterogeneous integrated systems, Conferencia de Dispositivos Electrónicos 2011, Palma de Mallorca.

C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, F.M. Ramos, A. Cirera, Effect of nanostructured WO<sub>3</sub> layers in the sensitivity to nitrogen monoxide in YSZ-based electrochemical sensors, Conferencia de Dispositivos Electrónicos 2011, Palma de Mallorca.

C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, F.M. Ramos, A. Cirera, Can Three Phase Boundary Sites Be Quantified? A Theoretical and Experimental Approach to Validate Porous Electrodes, Eurosensors 2011, Athens, Greece.

C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, F.M. Ramos, A. Cirera, Estimation of the triple phase boundary length in porous electrodes of electrochemical cells before and after polarization, E-MRS Spring Meeting 2012, Strasbourg, France.

C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, F.M. Ramos, A. Cirera, How to test oxygen sensors? Influence of gas testing systems and experimental artifacts in exhaust gas sensors characterization, Eurosensors 2012, Krakow, Poland.

C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, M. Blanes, F.M. Ramos, A. Cirera, Modelling and optimization of diffusive layers in potentiometric and amperometric electrochemical gas sensors, Eurosensors 2012, Krakow, Poland.

J.M. Fernández-Sanjuán, N. Bonet, J.G. Rodríguez, F.M. Ramos, J. Sieiro, J.M. López-Villegas, N. Vidal, A. Cirera, Ceramic Capacitive Pressure Sensor based on LTCC Technology, IEEE 2013 Spanish conference on electron devices (CDE) 2013, Valladolid.

C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, X.G. Capdevila, F.M. Ramos, A. Cirera, Influence of porous layers in the behaviour of YSZ-based electrochemical exhaust gas sensors, Euromat 2013, Sevilla.



## *Vitae*

X.G. Capdevila, C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, M. Blanes, A. Cirera, F.M. Ramos, Electrical performance of cermet electrodes for gas sensors, Euromat 2013, Sevilla.

## ***Articles en publicacions científiques***

S. Nazarpour, C. López-Gándara, C. Zamani, J.M. Fernández-Sanjuán, F.M. Ramos, A. Cirera. Phase transformation studies on YSZ doped with alumina. Part 2: Yttria segregation, *Journal of Alloys and Compounds*, Vol. 505, 2, 2010, 534–541.





## Phase transformation studies on YSZ doped with alumina. Part 2: Yttria segregation

Soroush Nazarpour<sup>a,\*</sup>, Carlos López-Gándara<sup>a,b</sup>, Cyrus Zamani<sup>a</sup>, Josep M. Fernández-Sanjuán<sup>b</sup>, Francisco M. Ramos<sup>b</sup>, Albert Cirera<sup>a</sup>

<sup>a</sup>MINIYIN<sup>2</sup> UB, Departament d'Electrònica, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, Barcelona 08028, Spain

<sup>b</sup>FAE – Francisco Albero S.A. Rafael Barradas 19, L'Hospitalet de Llobregat 08908, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 8 March 2010

Received in revised form 17 May 2010

Accepted 28 May 2010

Available online 11 June 2010

#### Keywords:

Yttria deficiency

YSZ

Alumina oversaturation

Segregation

Tetragonality

Oxygen sensor

### ABSTRACT

Yttria and alumina segregations in annealed alumina-doped YSZ at 800 °C and 1000 °C for different annealing times were discussed. Segregation of yttria into the grain boundaries of YSZ was detected which leads to its deficiency in the YSZ grains. Low dopant concentration in YSZ grains may result in cubic and/or tetragonal to monoclinic phase transformation. Hence, variation of the mechanical and electrical properties of YSZ as a function of annealing temperature was studied. Finally, the material was studied as an oxygen sensor implemented in a real engine where it exposed to the exhaust gas for 50,000 h. Microstructural investigations show that these working conditions lead to the formation of monoclinic phase; cubic YSZ is fully removed whereas tetragonal phase is partially disappeared which confirms the proposed effect of yttria segregation upon the sensor lifetime. This study reveals the importance of considering the degradation of electrolyte material in the high temperature applications such as gas sensing.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

Pure (undoped) ZrO<sub>2</sub> ceramics exhibit a monoclinic (m) to tetragonal (t) phase transformation at 1170 °C and tetragonal to cubic phase transition at 2370 °C. Moreover, cubic to liquid phase transformation occurs at 2680 °C [1–3]. It is well known that a reversible athermal martensitic transformation from monoclinic to tetragonal occurs in pure zirconia during cooling, associated with a large shear strain due to a volume change of 5–10%. This transformation is destructive and leads to micro and macrocracks which could annihilate the ceramic and result in the formation of crumbled parts of pure zirconia. Dopants, such as Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, are usually added to the sintered powder for improving the high temperature stability of tetragonal and cubic phases. Fig. 1 depicts the ZrO<sub>2</sub>–Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase diagram together with T0-lines proposed by Yashima et al. [4]. Numerous phase diagrams correspond to YSZ could be found in the literature [5–7]. These phase diagrams represent the equilibrium phase diagram along with T0-lines for diffusionless transformations of cubic to tetragonal (c–t) and tetragonal to monoclinic (t–m). In fact, metastable equilibrium corresponds to the local minimum of the Gibbs energy function, while T0-line corresponds to the situation when the Gibbs energy of one phase is

equal to the other one. Hence, T0-line does not correspond to a minimum of Gibbs energy for two-component system. T0-line in Fig. 1 represents the solubility of the yttria into tetragonal phase in non-equilibrium states.

Perpendicular dashed line in Fig. 1 indicates the yttria concentration in the samples and the main phases at different temperatures. As the diffusion of the cations at low temperatures is limited, it is impossible to attain the true phase transformation using conventional heat treatments. Additionally, monoclinic, tetragonal and cubic phases may undergo diffusionless phase transitions and cause as well considerable discrepancies among the proposed phase diagrams. It can be concluded from these diagrams that at higher temperatures, tetragonal YSZ converts to cubic phase. Solid solution of zirconia stabilized with 4.5 mol% yttria is an important solid electrolyte material, particularly in ceramic based gas sensing applications. In fact, doping of oxides stabilizes the high-temperature cubic and tetragonal phases at room temperature. Stabilizing the high temperature phases at room temperature results in an enhancement in the density of the oxygen vacancies and enrichment in the oxygen-ion conductivity. Higher ionic conductivity facilitates to exploit this stabilized zirconia as an electrolytic material [4,8]. Y-TZP is an O<sup>2-</sup> ion-conducting material at temperatures above 300 °C. The conductivity requirement for the electrolyte determines the operating temperature of the gas sensors to be about 1000 °C. Hence, the stability and phase transformations of the YSZ electrolyte at 1000 °C are of great importance.

\* Corresponding author. Tel.: +34 934039174.

E-mail address: [nazarpour@ub.edu](mailto:nazarpour@ub.edu) (S. Nazarpour).

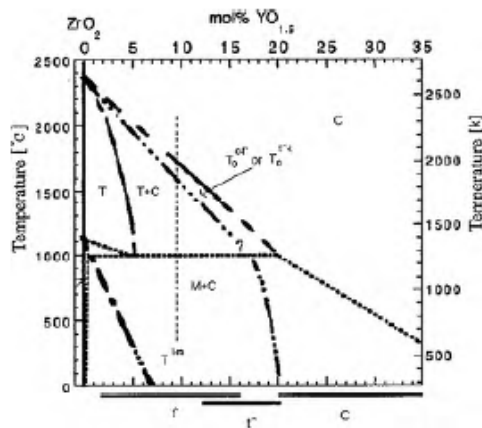


Fig. 1. Phase diagram of the YSZ. Phases illustrated in the figure are as follows: T, tetragonal; C, cubic and M, monoclinic.

An enhancement in mechanical properties with relatively constant ionic conductivity has been already reported after addition of alumina into YSZ [9]. However, oversaturation of alumina forms precipitates predominantly at grain boundaries [10] which scavenge the silicon rich second phase from grain boundaries. In one hand, scavenging the silicon phase from grain boundaries to triple point boundaries decreases the grain boundary resistance [11] due to diminishing their blocking effect. On the other hand, it could be expected that oversaturation of alumina introduces extra precipitates on the grain boundaries and increases the grain boundary resistance as a result of space charge layers around them [12]. The goal of this study on YSZ as electrolyte material in oxygen sensing application is to investigate the effect of high temperature exposure upon segregation of dopants (alumina and yttria). Segregation of dopants may introduce phase transformation inside the grain and at the grain boundaries of YSZ which directly affects the ionic conductivity and lifetime of the YSZ-based oxygen sensor.

## 2. Experimental

Specimens were made based on tape casting and multilayer planar ceramic technologies through sintering of 4.5 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 9.4 mol% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and zirconia (balance), as electrolyte [13–16]. The microstructure was examined by scanning electron microscopy (SEM) (ESEM Quanta 200 FEI), transmission electron microscopy (TEM) (Hitachi 800MT, 300 kV) and high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) (JEOL JEM 2100, 200 kV). Besides, nanoprobe energy dispersive spectroscopy (EDS) was conducted to investigate the segregation of dopants into the grain boundaries. Specimens for TEM observations were prepared via conventional preparation techniques, polishing, dimple grinding, and ion milling to obtain electron transparency.

All sensors were sintered at 1450 °C for 3 h. The crystalline structure was determined by X-ray diffraction (XRD) analysis in  $\theta$ - $2\theta$  scan by means of a 4-circle X-ray diffractometer with Cu K $\alpha$  radiation (MRD PHILIPS) (0.05° step size, 1 min scan time/step) and high accuracy XRD (Panalytical) (0.005° step size, 3 min scan time/step). Measurements were done at various temperatures in order to investigate the effect of temperature upon the phase structure of YSZ electrolyte with respect to the variation of  $c/(a\sqrt{2})$  ratio (tetragonality).

Additionally, Raman spectroscopy (Jobin Yvon T64000) was carried out to illustrate the structural properties of the as-produced and annealed samples.

Observations of the outer surface of samples by SEM allowed us both to determine their microstructure (mainly the grain size), and to accurately observe the indentation prints and the morphology of cracks. Vickers indentations were made on polished samples using a Galileo ISOSCAN hardness testing machine with a maximum load of 10 N held for 15 s. Each sample was tested for times with a spacing of about 2 mm.

Furthermore, a mixture of platinum and YSZ was deposited over YSZ by means of screen printing to serve as electrode [13–16]. To avoid any dependence on undesired

parameters, electrodes and heating elements had identical dimensions, composition and fabrication method in all the designed sensors [13]. Impedance spectroscopy (using both Solarton SI-1260 frequency response analyzer and a Gamry Potentiostat PCI4/750) was implemented to compare the electrolyte resistance, heated from 450 °C to 950 °C, always exposed to air. Three cycles of measurements were carried out in order to identify the effect of thermal cycles on the resistance of electrolyte. Afterwards, a series of YSZ specimens were annealed at 800 °C and 1000 °C for 1 h, 6 h, 24 h, and 48 h in air atmosphere. These annealing temperatures have been selected to cover the working temperature of YSZ lambda sensors. In our previous study, it was shown that addition of alumina into YSZ leads to appearance of  $t'$  metastable phases in the grain boundaries of sintered YSZ. Considering the operating temperature of oxygen sensors (800–1000 °C), investigation on the phase transformations and structural changes of YSZ after heat treatment at those mentioned temperatures is a must.

## 3. Results and discussion

### 3.1. Electron microscopy

Fig. 2(a) represents the morphology of the YSZ material, obtained by SEM revealing a porous structure with a grain size around 400 nm. Since alumina concentration is beyond the solubility limit of YSZ, alumina particles are expected to segregate in YSZ matrix. However, there is no clue for existence of alumina segregated particles in SEM image. Fig. 2(b) shows the TEM bright field image of YSZ sample. Alumina (shiny particles) is precipitated in the YSZ matrix which led to the formation of a glassy-like phase. This image simply confirms the segregation of alumina particles between YSZ grains. Fig. 2(c) corresponds to a triple grain boundary between two YSZ (101) grains and an alumina one. Without considering the Moire fringe which appeared in the grain boundary of YSZ and alumina, apparently a second phase raised up in the grain boundary between YSZ grains. The samples contain alumina particles which are segregated in the YSZ matrix as well as alumina and yttria particles which are segregated in the grain boundaries. It is already confirmed that by adding alumina into YSZ, the grain boundary structure becomes a mixture of tetragonal, cubic, and metastable  $t'$  phases whereas grain structure is mostly formed by tetragonal and cubic.

### 3.2. Thermodiffractionometry of the YSZ

Fig. 3 depicts the thermodiffractionometry of the as-received sintered YSZ powder at different temperatures. Temperature elevation process was done in vacuum environment, as shown in Fig. 3(a). XRD measurements were performed at room temperature in order to compare the structural variation with temperature. Since all XRD diffractions at room temperature are perfectly identical, it can be concluded that there is no structural variation during the thermodiffractionometry. Diffraction peaks were indexed and corresponding phases were identified in order to detect the main phases which are presented in YSZ samples [17,18].

As shown in Fig. 3(b), by increasing the temperature, no significant change in crystallographic direction of the YSZ is seen. Fig. 1 discloses the fact that above 2000 °C cubic phase is the dominant phase. At temperatures lower than 400 °C, YSZ should be a mixture of monoclinic and cubic phases. However, even at 100 °C and 400 °C, no monoclinic phase was observed. Moreover, alumina diffraction peaks were detected with low intensities. Presence of (400) crystal diffraction at  $2\theta$  of 74° confirms the existence of cubic phase [18]. Therefore, Fig. 3(b) shows that YSZ is structured by stable and metastable tetragonal phase and cubic phase.

Fig. 3(c) illustrates the coexistence of metastable  $t'$  and cubic phases. In our previous study, it was shown that addition of alumina into YSZ leads to the generation of  $t'$  phases in the grain boundaries of sintered YSZ. However, the grains of sintered YSZ are mostly constructed by tetragonal and cubic phases. Hence, transformation toughening may happen at the YSZ grains when YSZ exposed to

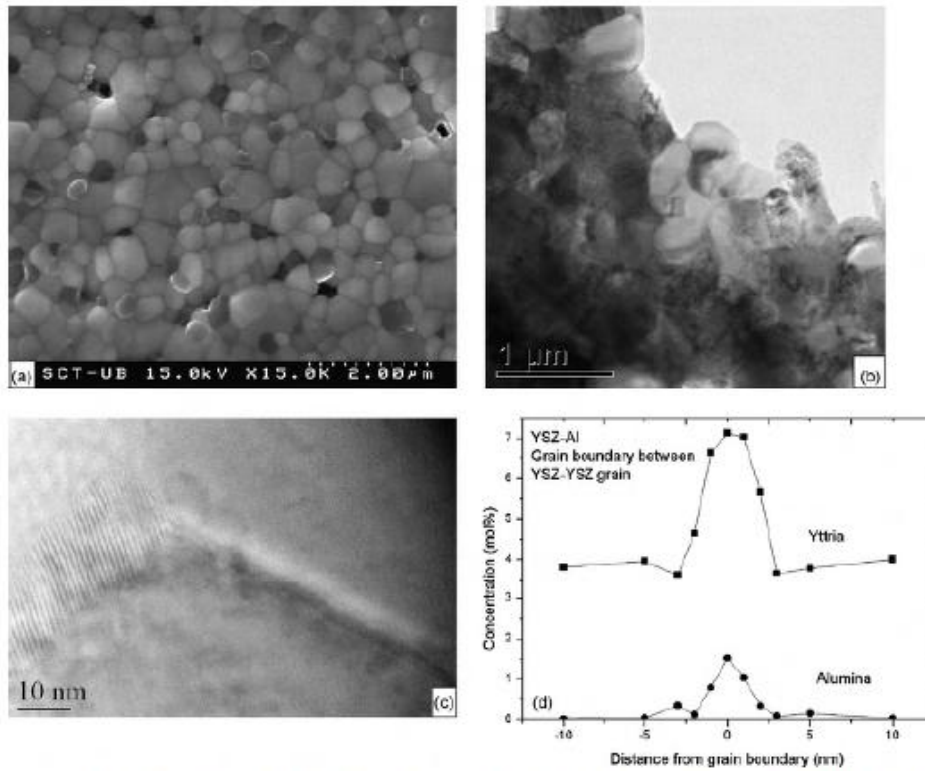


Fig. 2. SEM image of the YSZ doped with alumina shows the grain size variation (a). Segregated alumina (shiny particles) was detected by TEM image (b), HRTEM image of the grain boundaries between two YSZ grain and an alumina segregated grain (c). Second phase in the grain boundary was detected.

high temperatures for long period of time. No martensitic phase was detected for short annealing time (50 h).

### 3.3. Heat treatment of YSZ

#### 3.3.1. Lattice variation

Sintered YSZ specimens were annealed at 800 °C and 1000 °C for 1 h, 6 h, 24 h, and 48 h in air to simulate working temperature of YSZ-based gas sensors. As it was already indicated in Fig. 1, above 2000 °C, cubic phase is the dominant while at temperature between 800 °C and 1000 °C, YSZ would be a mixture of tetragonal and cubic phases. Therefore, any segregation of yttria and/or alumina might be possible.

On one hand, the driving force for segregation of  $Y^{3+}$  ions in YSZ has been discussed previously from the view point of elastic energy relaxation [19] and electric neutrality at the grain boundaries [20]. On the other hand, Matsui et al. [21] proved the segregation of  $Y^{3+}$  along the grain boundaries leading to appearance of cubic phase

inside the tetragonal grains along with the grain boundaries. Calculation of the lattice parameters based on XRD patterns is an effective way to detect any probable segregation. In fact, any segregation of yttria and/or alumina decreases the lattice size and the lattice parameter merges to pure zirconia lattice parameter, assuming that the generated stress because of particle segregation is negligible. Therefore, lattice parameters were measured from d-spacing of (1 0 1) and (1 1 0) crystallographic planes by means of Bragg's law for tetragonal lattice. As it is shown in Table 1, *a* and *c* parameters of the lattice relatively reduced after annealing at 800 °C and 1000 °C whereas tetragonality remains constant. Viazzi et al. [18] presented the relation between the domain stability of different tetragonal forms of YSZ and the ratio of their cell parameters. By considering the limited solubility of alumina in zirconia, YSZ samples are positioned in the transformable tetragonal region. Since the grain boundaries mostly consist of *t'* phase, the grain boundary structure is non-transformable. This might be the origin of desirable high temperature mechanical properties of alumina-doped YSZ.

Table 1  
Lattice parameter and tetragonality variation after annealing for different times at 800 °C and 1000 °C.

	As-produced	1 h		6 h		24 h		48 h	
		1000 °C	800 °C	1000 °C	800 °C	1000 °C	800 °C	1000 °C	800 °C
<i>a</i>	3.6052	3.6037	3.6014	3.6034	3.5980	3.6034	3.5968	3.6015	3.5943
<i>c</i>	5.1882	5.1866	5.1974	5.1839	5.1903	5.1838	5.1888	5.1804	5.1887
Tetragonality	1.0177	1.0176	1.0204	1.0172	1.0200	1.0172	1.0200	1.0171	1.0207

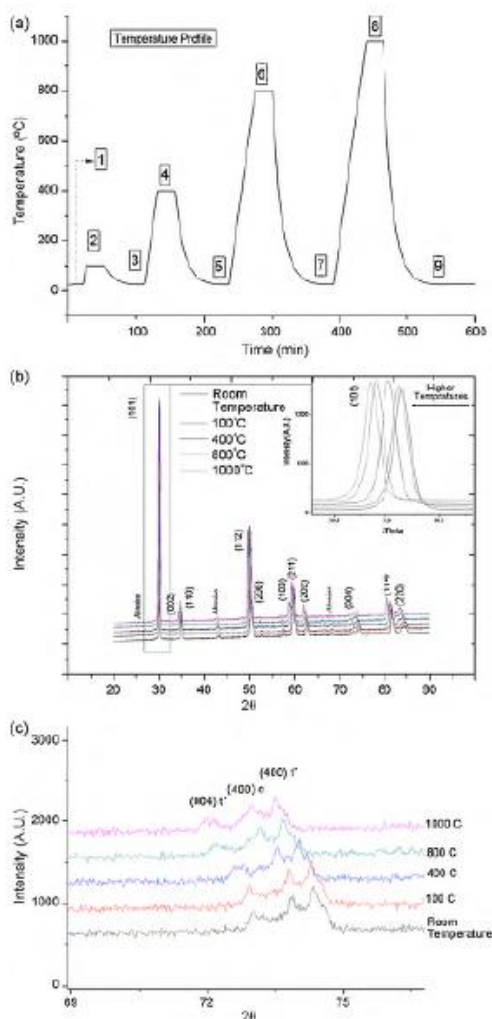


Fig. 3. In situ XRD results of oversaturated YSZ at different temperatures; temperature profile versus time (a), in situ XRD results at different temperatures (b), variation of  $t'$  parameter and tetragonality versus temperature (c) which indicates the presence of  $t'$  phase, and presence of cubic and  $t'$  metastable phase (d).

SEM images of the annealed YSZ samples show that the grain size did not vary by annealing at different temperatures (Fig. 4(a)–(c)) and it is constant around 400 nm. In high temperature devices, grain size variation is definitely important due to the fact that increasing grain size causes destabilization of tetragonal phase and attendant cracking. From SEM images of Fig. 4(a)–(c), it could be concluded that grain size remains constant after annealing and therefore, phase transformation induced by grain size variation is not expected.

XRD patterns of annealed samples at 1000 °C are shown in Fig. 5. The presence of  $t'$  phase at room temperature is significant while there is no evidence of monoclinic phase. Apparently, the peak corresponding to (400) plane of cubic phase is disappeared. However,

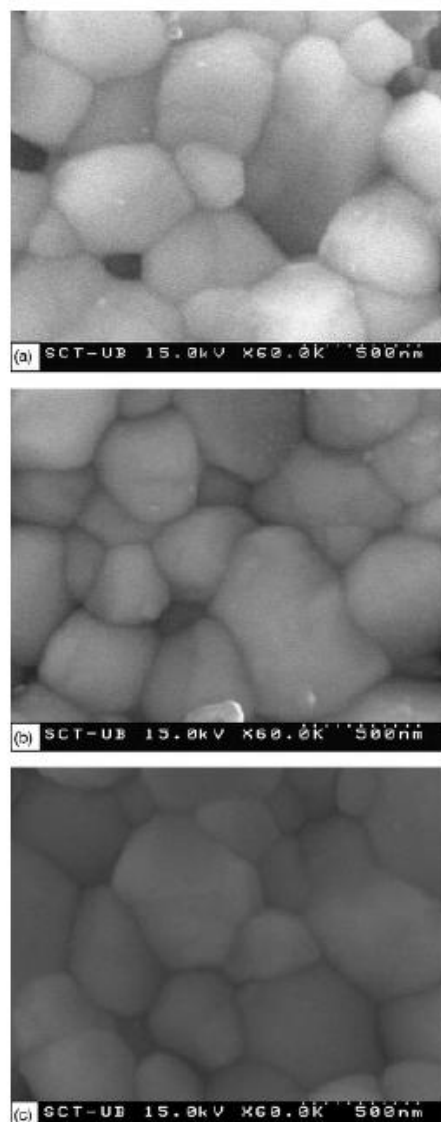


Fig. 4. SEM images of the sintered YSZ doped with alumina after annealing at 800 °C for 24 h (a) and at 1000 °C for 6 h (b) and 48 h (c). Grain growth has not been detected after heat treatment and grain size did not vary.

(202) diffraction of cubic phase still exists. One could conclude that the cubic phase is partially disappeared. Since there is no clue for existence of monoclinic phase, this cubic phase may have been transformed into tetragonal one. Segregation of yttria and/or alumina might be the reason of the mentioned transformation.

### 3.3.2. Raman spectroscopy

Raman scattering from tetragonal to monoclinic zirconia is eccentrically strong with unique spectrum, aiding identification

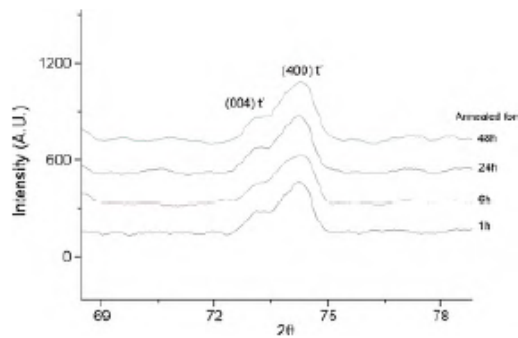


Fig. 5. XRD results showing the presence of  $t'$  metastable phase at room temperature after annealing and cooling process.

of complex systems containing many different materials [22]. As shown in Fig. 6(a), Raman spectra of the annealed sample at 1000 °C showed the tetragonal symmetry which has six active modes only. However, no evidence of monoclinic phase is observed which is in agreement with the XRD results. It can be seen that the center positions of high intense band at  $260\text{ cm}^{-1}$  has been shifted after annealing. However, Raman spectra are quite similar for different annealing times at 1000 °C, illustrating the difference between annealed and as-received samples (Fig. 6(b)). Additionally, the full width at half maximum (FWHM) of the band at  $260\text{ cm}^{-1}$  became narrower after annealing at 1000 °C. Lugh and Clarke [23] showed the Raman spectra of the 5 wt% yttria-stabilized zirconia at high temperatures. They indicated six band characteristics of tetragonal zirconia throughout the temperature range until 1100 °C with all the bands broadened and shifted toward lower wave number by increasing the temperature. They proved that the observed shift can be attributed to volumetric contribution due to the piezospectroscopic shift associated with the thermal expansion of the material. Hence, the shift of the Raman spectra to the higher wave numbers after annealing might be due to a decrease in the lattice dimensions.

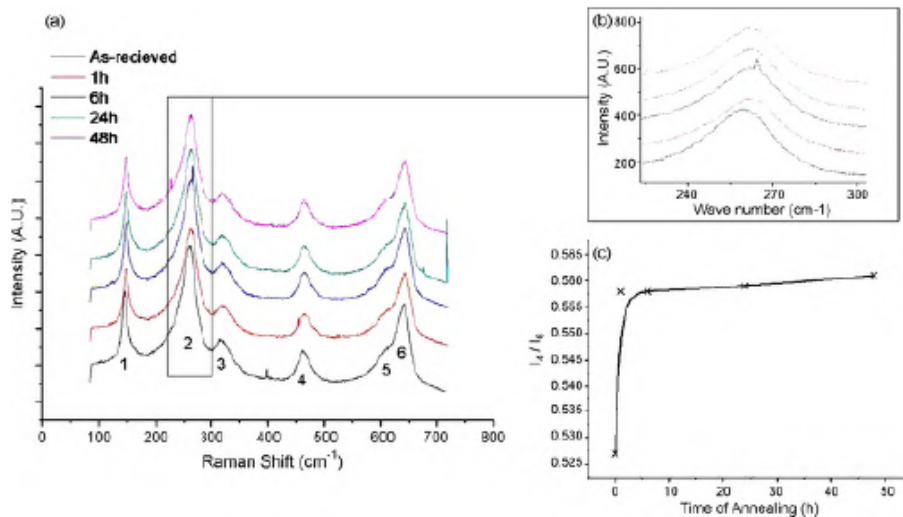


Fig. 6. Raman spectra for different annealing times at 800 °C (a), magnified main active mode (b), and variation of  $I_4/I_6$  versus time of annealing at 800 °C (c).

This is in agreement with the variation of  $a$  and  $c$  lattice parameters obtained by XRD (Table 1). It is noteworthy that the intensity ratio  $I_4/I_6$  (Fig. 6(c)) increased for longer annealing times at 800 °C. It has been found previously that with increasing the  $\text{Y}_2\text{O}_3$  concentration, the intensity ratio ( $I_4/I_6$ ) decreases. This explains the lower oxygen displacement at higher concentrations of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  [4]. The variation of  $I_4/I_6$  ratio could be due to the deficiency of yttria and/or alumina in YSZ. This deficiency may arise because of the segregation of dopants within the grain boundaries. Considering the fact that alumina solubility in zirconia is limited, its segregation would be negligible. Hence, yttria may partly migrate from cubic YSZ toward grain boundaries which may theoretically lead to transformation of cubic to tetragonal phase.

### 3.3.3. Grain boundary composition of YSZ after thermal treatment

Fig. 7 presents the grain boundary composition of yttria and alumina measured by means of EDS nanoprobe. Fig. 7(a) and (b) corresponds to annealed YSZ at 1000 °C for 6 h and 48 h, respectively. By comparing Fig. 7(a) and (b) with part 1 of this article, it could be concluded that alumina concentration did not vary after annealing at 1000 °C. However, at the same temperature, yttria concentration in grain boundaries increases for longer annealing times. Besides, yttria concentration within the grains reduces from 4 mol% to around 3 mol% (Fig. 7(b)) by annealing. This confirms the segregation of yttria after heat treatment which leads to the deficiency of yttria in YSZ. Similar phenomenon was observed after annealing at 800 °C, though the segregation rate was slower. This is due to the fact that diffusion is a thermally activated phenomenon. Therefore, it could be concluded that by long time annealing at high temperature, cubic phase of alumina-doped YSZ transforms into tetragonal along with the possibility of monoclinic phase formation. In addition, grain boundaries become slightly wider (from 4–5 nm to 5–6 nm) after segregation of yttria.

### 3.3.4. Hardness and mechanical properties

The Vickers microhardness (HV) was deduced from the diagonal length ( $2a$ ) of the indentation print and the contact load ( $P$ ) by the



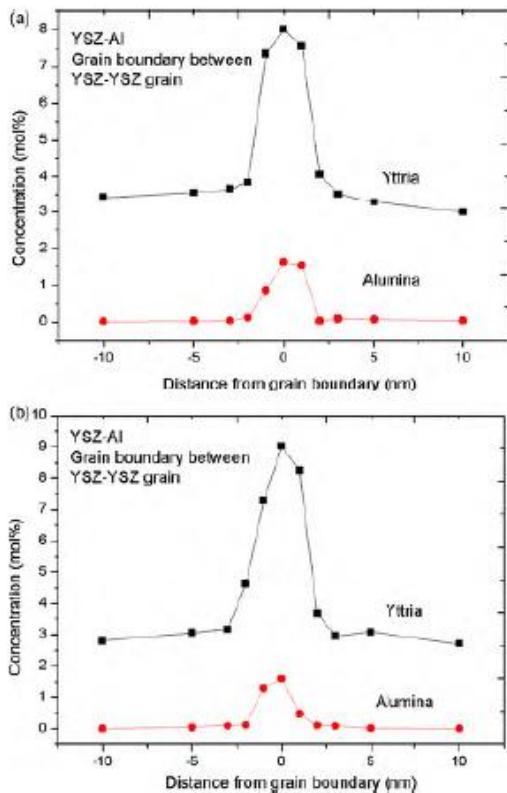


Fig. 7. Yttria and alumina concentration profile in the YSZ–YSZ grain boundary after annealing at 1000 °C for 6 h (a) and 48 h (b).

following equation [24]:

$$HV = 1.854 \frac{P}{(2a)^2} \quad (1)$$

For fracture toughness ( $K_{IC}$ ) calculations, a maximum load of 10 N was used in order to produce cracks. The average crack length ( $c$ ) was measured with SEM images (Fig. 8(a)). The distance between indents was selected to be of the order of 2 mm.  $K_{IC}$  was derived from the equation proposed by Anstis et al. [25] for half-penny cracks:

$$K_{IC} = 0.0154 \left( \frac{E}{HV} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (2)$$

where  $E$  is the elastic modulus of the material, which is assumed to be constant after annealing the samples.

Fig. 8(b) presents the variation of hardness and fracture toughness after heat treatment at 800 °C for different annealing times. It can be seen that hardness decreases until 24 h of annealing while it increases afterwards. Surprisingly, this variation is in agreement with variation of tetragonality obtained by XRD (Table 1). It can be suggested that as much yttria goes out of the lattice, the hardness value becomes smaller. However, there is no clear reason for further increase of hardness and tetragonality after long time annealing (>24 h). One possible explanation is, since YSZ is oversaturated with alumina, alumina may diffuse in the octahedral sites of the lattice and compensate the deficiency of yttria in the lattice partially. This

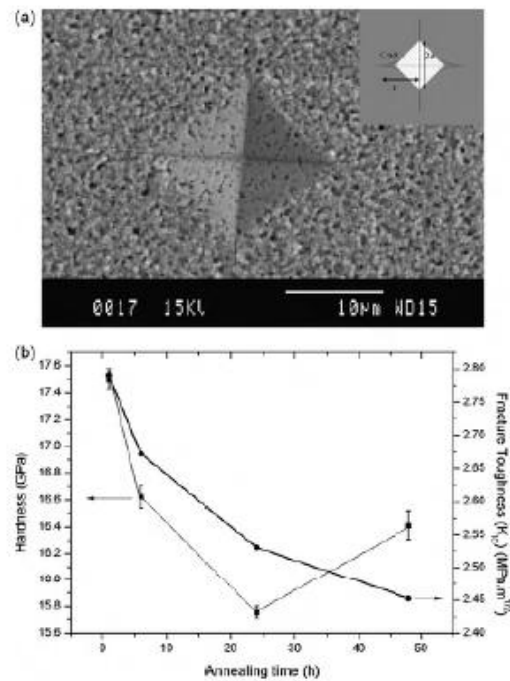


Fig. 8. SEM image of indentation area by hardness test of the YSZ doped with alumina after annealing at 800 °C for 6 h (a), the parameters to measure hardness and fracture toughness were schematically shown in top right image of (a). Variation of hardness and fracture toughness versus annealing time at 800 °C were presented in (b). The average hardness was considered for fracture toughness measurement.

results in an increase in the tetragonality and hardness as well. However, there is no clue about the onset of this compensation (24 h annealing) and about the continuing of this trend for longer annealing times. Besides, high porosity of the YSZ may affect upon the accuracy of the hardness measurement as well.

Moreover, fracture toughness reduces by increasing the annealing time. This means that the ability of YSZ which contains cracks to resist against fracture is decreased. Mathematically, fracture toughness slope is getting horizontal at higher annealing time. Particularly for 48 h annealing, increase in the hardness has been compensated by higher crack length. Higher crack length represents brittleness of the annealed sample at higher annealing time. A possible explanation is the segregation of yttria toward the grain boundaries of YSZ. This segregation essentially introduces stacking faults and dislocation around the grain boundaries which makes YSZ more brittle.

#### 3.4. Impedance spectroscopy at different temperatures

Fig. 9 shows the typical impedance curves of YSZ at different temperatures in order to identify the effect of thermal cycles on the resistance of YSZ as electrolyte. Measurements were carried out with two platinum electrodes deposited on YSZ which may bring redundant overlapping in the electrode impedance loop. However, as electrolyte resistance has been intended, it is reasonable to waive the overlapping effects. This experiment was designed to simulate temperature variation of YSZ gas sensor in the engine. YSZ heated up not beyond 950 °C due to the fact that nominal temperature of

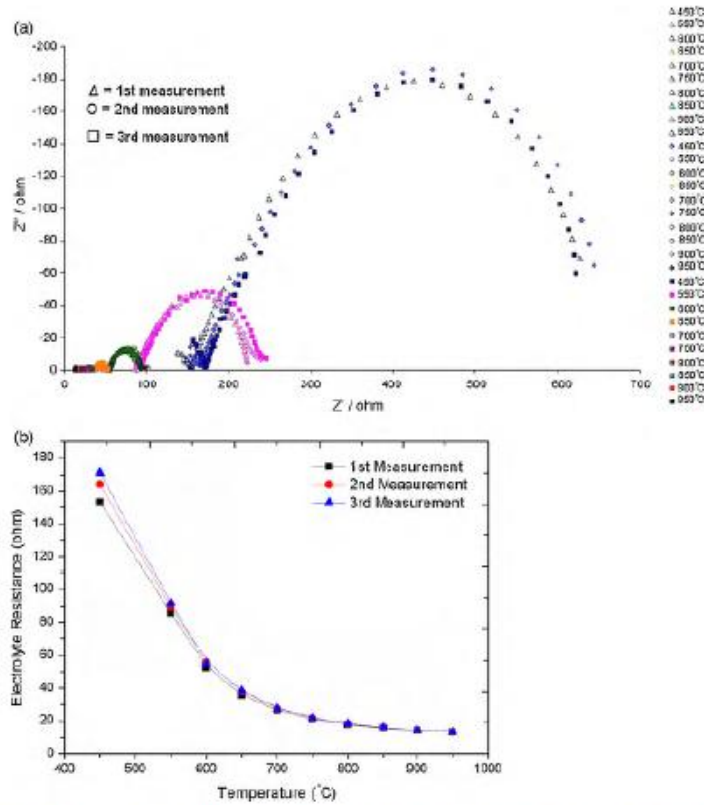


Fig. 9. Impedance spectra of sintered YSZ doped with alumina at different temperatures (a), and the plot of YSZ resistivity versus temperature (b).

the YSZ-based gas sensors does not exceed 1000 °C. Besides, the minimum temperature of sensor functionality was set to be 450 °C to assess the suitable ionic conductivity. The experiment was performed in three cycles during which YSZ heated up from 450 °C to 950 °C and then cooled down in air atmosphere. Impedance spectroscopy has been done respectively in different temperatures from 450 °C with 50 °C temperature increment.

As shown in Fig. 8(a), it could be seen that second cycle of measurements shows electrolyte resistance higher than the initial value. Moreover, the third cycle of measurements showed also a slight increase in the electrolyte resistance. These results have been summarised in Fig. 8(b) whereas difference between plots could be detected for lower quantities. However, a significant difference could be seen around 450 °C. Higher resistance is due to segregation of yttria into the grain boundaries. After each cycle, the concentration of yttria slightly increases in the boundaries. Besides, higher concentration of yttria in the grain boundaries means yttria deficiency in YSZ grains. Therefore, ionic conductivity of the grains is reduced and resistivity is increased correspondingly. In addition, widening the grain boundaries raises the resistivity of the YSZ as well, as a result of space charge layers around grain boundaries [12]. By considering numerous cycles that occur during operation of the YSZ-based oxygen sensors, electrolyte resistance increases in each cycle and thus, sensor lifetime is strongly dependent on this yttria deficiency.

### 3.5. Real YSZ-base oxygen sensor after 50,000 h working in the engine

YSZ-based oxygen sensor was fabricated by means of tape casting and multilayer planar ceramic technologies and implemented

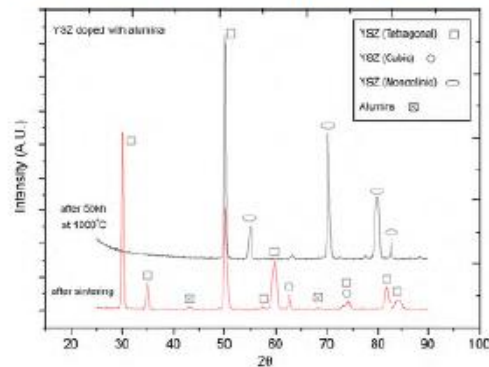


Fig. 10. XRD diffractions of YSZ doped with alumina after sintering and after 50,000 h at 1000 °C.

in the engine to work in real ambient. The fabrication process and experimental design is already described [13]. Fig. 10 depicts to XRD results of YSZ electrolyte after 50,000 h working in the engine. The examined area is far away from electrodes and is a part of the sensor's body. It can be seen that after long time exposure to high temperature and realistic conditions, cubic phases disappeared and monoclinic diffractions appeared in the XRD patterns. This confirms the vital effect of yttria segregation upon sensor lifetime. Although life time of this sensor is extremely longer than commercially available sensors, further study is necessary to enhance this property.

#### 4. Conclusions

In conclusion, segregation of yttria in YSZ doped with alumina was detected by various characterization methods. Yttria concentration decreases in the YSZ grains as a result of annealing at 1000 °C. Although after annealing (50 h), the main phases in the samples were tetragonal and cubic, very long annealing time (50,000 h) resulted in the transformation of cubic and/or tetragonal phase to monoclinic phase due to the yttria deficiency in the structure. Besides, segregation of yttria brings about widening of the grain boundaries which may increase the resistivity of YSZ. Furthermore, segregated alumina was detected in the as-received YSZ. However, there is no clue for further segregation of alumina even though alumina content is significant in the YSZ material. Moreover, the effect of yttria segregation on the mechanical and electrical properties of YSZ was described. To confirm the proposed effect of yttria segregation on the lifetime of YSZ-based oxygen sensor, a sensor was fabricated and implemented into the engine to work for 50,000 h in real conditions. Appearance of monoclinic phase and disappearing of the cubic phase and partly tetragonal phase confirms the proposed effect of yttria segregation upon sen-

sor lifetime. This study reveals the importance of considering the degradation of electrolyte material in the high temperature applications of YSZ.

#### References

- [1] R. Stevens, An Introduction to Zirconia: Zirconia and Zirconia Ceramics, Magnesium Electron, 2nd ed., Twickenham, 1986.
- [2] B. Basu, J. Vleugels, O. Van Der Biest, *Mater. Sci. Eng. A* 366 (2004) 338.
- [3] E.H. Kisi, C.J. Howard, *Key Eng. Mater.* 1–36 (1998) 153–154.
- [4] M. Yashima, T. Mitsuhashi, H. Takashina, M. Kakihana, T. Ikegami, M. Yoshimura, *J. Am. Ceram. Soc.* 78 (1995) 2225.
- [5] H.G. Scott, *J. Mater. Sci.* 10 (1975) 1527.
- [6] M. Cheng, B. Hallstedt, L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* 170 (2004) 255.
- [7] O. Fabrichnaya, F. Aldinger, *Z. Metallkde* 95 (2004) 27.
- [8] M. Yashima, T. Hirose, S. Katano, Y. Suzuki, M. Kakihana, M. Yoshimura, *Phys. Rev. B* 51 (1995) 8018.
- [9] K. Oe, K. Kikkawa, A. Kishimoto, Y. Nakamura, H. Yanagida, *Solid State Ionics* 74 (1994) 157.
- [10] L.M. Ross, W.M. Rainforth, D.W. McComb, A.J. Scott, R. Brydson, *Scripta Mater.* 45 (2001) 653.
- [11] L. Gremillard, T. Epicier, J. Chevalier, G. Fantozzi, *Acta Mater.* 45 (1997) 5275.
- [12] J. Maier, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* 90 (1986) 26.
- [13] C. Lopez-Gandara, F.M. Ramos, A. Cirera, A. Cornet, *Sens. Actuators B*, doi:10.1016/j.snb.2009.04.066.
- [14] F. Snijkers, A. de Wilde, S. Mullens, J. Luyten, *J. Eur. Ceram. Soc.* 24 (2004) 1107.
- [15] Z. Wang, J. Qian, J. Cao, S. Wang, T. Wen, *J. Alloys Compd.* 437 (2007) 264.
- [16] P. Timakul, S. Jinawath, P. Aungkavattana, *Ceram. Int.* 34 (2008) 867.
- [17] M. Yashima, S. Sasaki, M. Kakihana, Y. Yamaguchi, H. Arashi, M. Yoshimura, *Acta Crystallogr. Sect. B: Struct. Sci.* 50 (1994) 663.
- [18] C. Viazzzi, J.P. Bonino, F. Ansart, A. Barnabe, *J. Alloys Compd.* 452 (2008) 377.
- [19] P. Thavorniti, Y. Ikuhara, T. Sakuma, *J. Am. Ceram. Soc.* 81 (1998) 2927.
- [20] N. Shibata, F. Oba, T. Yamamoto, Y. Ikuhara, *Philos. Magn.* 84 (2004) 2381.
- [21] K. Matsui, H. Yoshida, Y. Ikuhara, *Acta Mater.* 56 (2008) 1315.
- [22] V. Lughi, D.R. Clarke, *J. Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 2552.
- [23] V. Lughi, D.R. Clarke, *J. Appl. Phys.* 101 (2007) 53524.
- [24] F.A. McClintock, A.S. Argon, *Mechanical Behaviour of Materials*, Addison-Wesley Publishing Company, Massachusetts, USA, 1966.
- [25] G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn, D.B. Marshall, *J. Am. Ceram. Soc.* 64 (1981) 539.

C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, F.M. Ramos, A. Cirera, Role of nanostructured WO<sub>3</sub> in ion-conducting sensors for the detection of NO<sub>x</sub> in exhaust gases from lean combustion engines, *Solid State Ionics*, Vol.184, 1, 2011, Pàgs. 83–87.





## Role of nanostructured WO<sub>3</sub> in ion-conducting sensors for the detection of NO<sub>x</sub> in exhaust gases from lean combustion engines

Carlos López-Gándara<sup>a,b,\*</sup>, Josep M. Fernández-Sanjuán<sup>a,b</sup>, Francisco M. Ramos<sup>a,b</sup>, Albert Cirera<sup>a</sup>

<sup>a</sup> MIND/IN2UB Electronics Department, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, Barcelona 08028, Spain

<sup>b</sup> FAE - Francisco Albero S.A. Rafael Barradas 19, L'Hospitalet de Llobregat 08908, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Received 15 May 2010

Received in revised form 29 August 2010

Accepted 6 September 2010

#### Keywords:

YSZ

WO<sub>3</sub>

NO<sub>x</sub> sensor

Potentiometric sensor

### ABSTRACT

Sensitivity to nitrogen monoxide (NO) is studied when implementing nanostructured tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) in the electrodes of potentiometric sensors for detecting exhaust gases in lean combustion engines. The sensors are made of an YSZ electrolyte covered by two catalytic electrodes. Several groups of sensors have been prepared with different materials over one of the electrodes: layers of nanostructured WO<sub>3</sub>, YSZ, WO<sub>3</sub> and YSZ mixed and Pt–YSZ ceramic electrodes are studied. Differences on sensing responses for each electrode configurations have been found when exposed to several NO concentrations in gas mixtures typical of exhaust gases from lean combustion engines. The role of each layer configuration has been attributed to a diffusive or a catalytic dominant behaviour. Maximum sensitivity to NO is found for electrodes made of thin layers of nanostructured WO<sub>3</sub> over Pt.

© 2010 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

The detection and control of nitrogen oxides (NO<sub>x</sub>) in exhaust gases emitted by combustion engines has been an important subject in the last decades. Regulations on vehicle emissions focus on the minimization of NO<sub>x</sub> in automotive exhaust gases, particularly in lean combustion exhaust gases (non-stoichiometric air–fuel mixtures with an excess of air, or lack of fuel). Fast response times and low crossed sensitivities in lean combustion environments are necessary to meet those regulations and help minimizing of NO<sub>x</sub> emissions.

Tungsten trioxide (WO<sub>3</sub>) has been widely used in gas sensors for NO<sub>x</sub> detection, in resistive [1,2] and in electrochemical sensors [3–5]. Electrochemical sensors consist in a ceramic ion-conducting electrolyte covered by two catalytic electrodes. When working as potentiometric sensors, an open circuit voltage is detected between the electrodes. This voltage depends on the difference of equilibrium partial pressures of the different gas molecular species between both electrodes [6,7]. If there is a mixed potential effect [8–10], those partial pressures may be different from the bulk gas mixture. WO<sub>3</sub> is frequently used as a catalytic electrode itself or as a diffusive layer put over one of the electrodes, both in microstructured [3,4,11] as well as in nanostructured forms [5]. Catalytic promotion of chemical reactions involving NO<sub>x</sub> makes WO<sub>3</sub> an interesting material for NO<sub>x</sub> sensing.

The objective of this work is comparing the behaviour of potentiometric gas sensors with different diffusive layers covering their measuring electrode. Most of the layer configurations contained nanostructured WO<sub>3</sub>. Responses in front of several nitrogen monoxide concentrations in different gas mixtures were studied and compared. Most of the tested gas mixtures were similar to typical exhaust gases from lean burn engines.

### 2. Experimental

Potentiometric gas sensors were designed, built and tested with their respective diffusive layer configurations. Sensors consisted in the following structure:

$$\text{(measured gas)/diffusive layer/electrode/electrolyte/electrode/(reference gas)} \quad (1)$$

Regarding the design and fabrication of the sensors, Fig. 1 shows a schematic structure and their real aspect. Monolithic ceramic planar technology [12] including tape casting, ceramic stacking and sintering was carried out to produce several yttria-stabilized zirconia (YSZ) films with 20 μm thickness. These films were superposed with appropriate holes, cavities, electrodes and electrical contacts to get the desired shape seen in Fig. 1. The obtained structures were sintered at 1450 °C for 30 min, thus resulting in YSZ-based sensors with dimensions of 55 mm × 4 mm × 1.5 mm. After sintering, the diffusive layer was implemented over one of the electrodes by printing there the desired material and heating again the structure up to 900 °C.

\* Corresponding author. MIND/IN2UB Electronics Department, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès 1, Barcelona 08028, Spain. Tel.: +34 93 261 85 00; fax: +34 93 261 84 85.

E-mail address: [c.lopez@fae.es](mailto:c.lopez@fae.es) (C. López-Gándara).

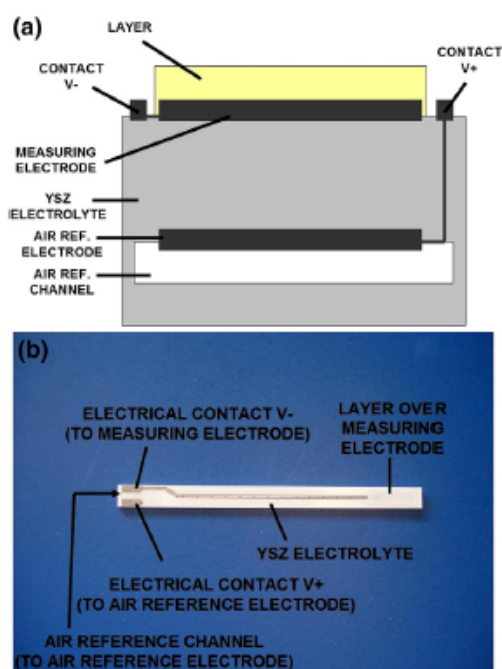


Fig. 1. (a) Cross sectional scheme of the structure of the sensor. (b) Top view of a real sensor with the presented structure.

The electrolyte was made of 4.5 wt%  $Y_2O_3$ -doped  $ZrO_2$  (YSZ 4.5Y). YSZ has an excellent  $O^{2-}$  ionic conductivity at high temperature [13], which is necessary for these devices to provide a gas sensing response. A ceramic–metal (cermet) composite of YSZ and Pt was used for both electrodes, as cermet electrodes increase the number of three phase boundary sites (TPB) in comparison to pure metal electrodes [14]. This should help to avoid possible current constrictions between the electrodes and the electrolyte. The same cermet YSZ–Pt was used for all the electric contacts and circuitry.

Different diffusive layers were prepared to be implemented over the electrolyte:

- Nanostructured  $WO_3$ . It had been obtained after a sol–gel chemical route [15], starting from tungstic acid dissolved in methanol and water. The solution was agitated for 20 h at 80 °C in air and dried for 5 h at 110 °C in air. The obtained powder was finally annealed between 400 °C and 700 °C for 5 more hours while exposed to an air flow of 50 mL/min. The resulting powder was nanocrystalline  $WO_3$ . Structural information was obtained from XRD, TEM and Raman spectroscopy. Details can be found at [16].
- Porous YSZ. YSZ 4.5Y mixed with graphite in a weight proportion of YSZ:graphite 8:1 had been prepared. After printing the mixture over the electrode and heating the sensor again up to 900 °C, graphite was burnt and pores were generated.
- Nanostructured  $WO_3$  mixed with porous YSZ. The mixture consisted in a weight proportion of  $WO_3$ :porous YSZ 9:1.
- Sensors with no layer. The measuring electrode was directly exposed to the tested gases.

Layers were printed with two different thicknesses: 20  $\mu$ m and 40  $\mu$ m. Gas diffusion effects were expected to be more important in the thickest layers. Therefore, testing two different layer thicknesses

should help separating pure catalytic effects of  $WO_3$  layers from diffusion transport effects. This led to a total of 7 different configurations for the sensors, regarding the composition of the diffusive layer (if present) and its thickness.

The samples were tested in a gas testing chamber connected to several gas reservoirs. Gas mixtures were regulated by mass flow controllers and computer control. This allowed selecting the composition of the desired synthetic gas mixture and the duration of each gas exposure. Available gases were  $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $C_3H_8$ , NO and CO. If desired, it was possible to produce synthetic gases containing all six components. Temperature in the chamber was stabilized at 600 °C. Further details of the system can be found at [17]. Experiments consisted in recording the open circuit voltage between the measuring electrode and the air reference electrode while exposing the sensors to different synthetic gas mixtures. For each one of the seven layer configurations, between 6 and 10 sensor samples were tested to verify that responses were repetitive, with a total of 58 tested samples. Stationary results were obtained by averaging the last ten seconds of each gas exposure.

Three series of measurements were carried out. First, the sensors were exposed to several binary mixtures NO– $N_2$ , just to verify that they were sensitive to NO when no other gas component was present. The remaining sets of measurements consisted in synthetic exhaust gases were similar to those produced in lean burn engines. Following Bretschneider equation for exhaust gases [18], the synthetic exhaust gases corresponded to an air–fuel ratio of around 15.4 (non-stoichiometric lean mixture, with 2.73%  $O_2$ , 12.7%  $CO_2$ , 1.82% CO, 2000 ppm  $C_3H_8$ , NO ranging from 10 ppm to 7200 ppm and rest  $N_2$ ) and 20.6 (very lean mixture, 8.3%  $O_2$ , 10.9%  $CO_2$ , 0.7% CO, 500 ppm  $C_3H_8$ , NO ranging from 10 ppm to 7200 ppm and rest  $N_2$ ). This wide range of NO concentrations should show if the sensors were NO-sensitive in lean mixtures. In all three groups of experiments, we restricted to study the sensitivity to NO, and not to  $NO_2$ , as responses to these two gases show similar qualitative behaviours but opposite sign in potentiometric sensors [3,5,19].

### 3. Results and discussion

Figs. 2 and 3 show the dynamic and stationary open circuit voltages in the case of the NO– $N_2$  mixtures. Nine different mixtures were tested, from 10 ppm NO to 5000 ppm NO, plus a 100%  $N_2$  measurement. One sample for each layer configuration is shown in Fig. 2 (temporary response), whereas average results and standard deviations for all samples are depicted in Fig. 3 (stationary). Stationary voltages were normalized to the 100%  $N_2$  voltage.

Figs. 4–6 show the responses in front of the two air–fuel ratios (15.4 and 20.6) with a wide range of NO concentrations, from 10 ppm to 7200 ppm. Only sensors with 20  $\mu$ m layers are depicted as no significant differences were found between thicknesses in these experiments. As in the case of the NO– $N_2$  mixtures, one sample for each layer is shown in Fig. 4 (temporary response), whereas average results and standard deviations for all samples are depicted in Figs. 5 and 6 (stationary voltages).

Temporary responses were sometimes noisy. The relatively high noise-to-signal ratio, particularly in the case of the multi-component gas mixtures, was mainly attributed to small mass flow fluctuations in the testing chamber and, also, to possible temperature fluctuations. However, when averaging the responses, standard deviations of the different samples seemed acceptable (Figs. 3, 5 and 6). This ensured the repeatability of the measurements.

In NO– $N_2$  mixtures (Fig. 3), sensors with no-layer or an YSZ layer showed a positive sensitivity in front of the NO concentration, whereas layers containing  $WO_3$  led to a negative sensitivity, i.e. decreasing the voltage when increasing the NO concentration. Sensors with  $WO_3$  layers showed the best sensitivity in front of NO in this experiment, whereas the no-layer sensors and sensors with YSZ layers

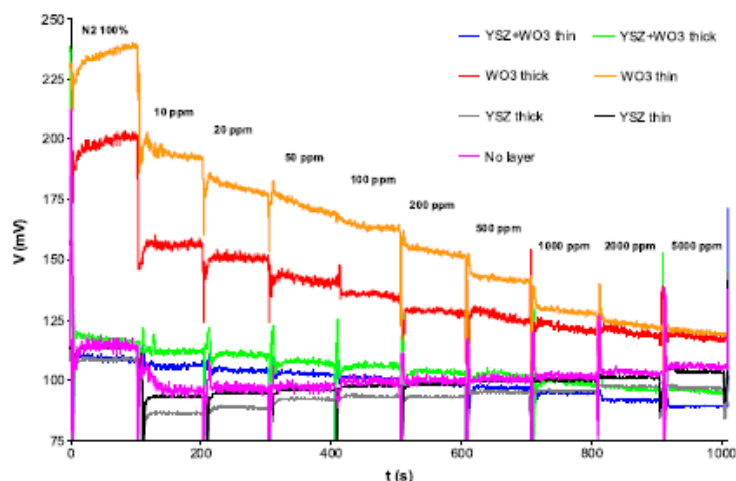


Fig. 2. Dynamic response of seven sensors with the different diffusion layer configurations in front of several NO–N<sub>2</sub> mixtures. T=600 °C. Peaks seen every 100 s in some samples appeared due to abrupt changes in the mass flow controllers when switching to a new NO–N<sub>2</sub> mixture.

provided an almost insensitive response. For WO<sub>3</sub> layers, higher sensitivities were achieved with 20 μm thickness than with 40 μm thickness. In the rest of the layers, the influence of the thickness on the sensitivity was much lower. In lean mixtures (Figs. 5 and 6), sensitivity to NO seemed to be strongly dependent on the layer over the electrode. Sensors with no WO<sub>3</sub> in their layer were not sensitive to NO. Layers made of WO<sub>3</sub> did show sensitivity and layers made of a mixture of WO<sub>3</sub> and YSZ showed an even higher sensitivity.

Sensitivities were lower than other works using nanostructured WO<sub>3</sub> layers over Pt electrodes [5] and similar to microstructured WO<sub>3</sub> [3,4,10], but response times were significantly better as tens of

seconds were necessary to get a stabilized, repeatable response instead of tens of minutes. Moreover, with the WO<sub>3</sub>±YSZ layers, it was possible to get a sensitive signal in front of NO despite the presence of reducing species such as carbon monoxide. It is usual to see changes in the sensitivity due to CO when using pure WO<sub>3</sub> layers, even with ppm loadings of CO in simulated exhaust gases [3,4].

To discuss results, and given that the samples were potentiometric sensors, the measured open circuit voltages must be attributed to the difference of equilibrium partial pressures of molecular species between the two electrodes. The equilibrium partial pressures of NO, O<sub>2</sub> and the rest of molecular species near the TPB sites shall be

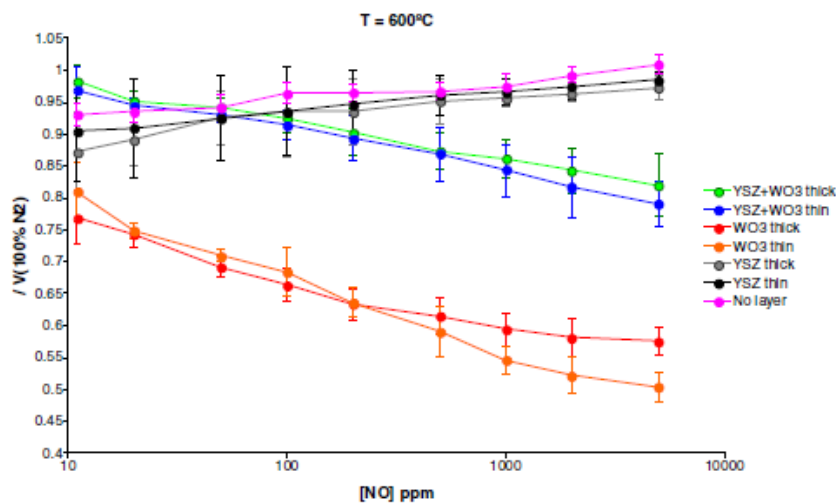


Fig. 3. Stationary response in front of several NO–N<sub>2</sub> mixtures. T= 600 °C. Responses are normalized to the V(100% N<sub>2</sub>) measurement. Error bars correspond to the standard deviation of the different tested samples for each layer configuration.



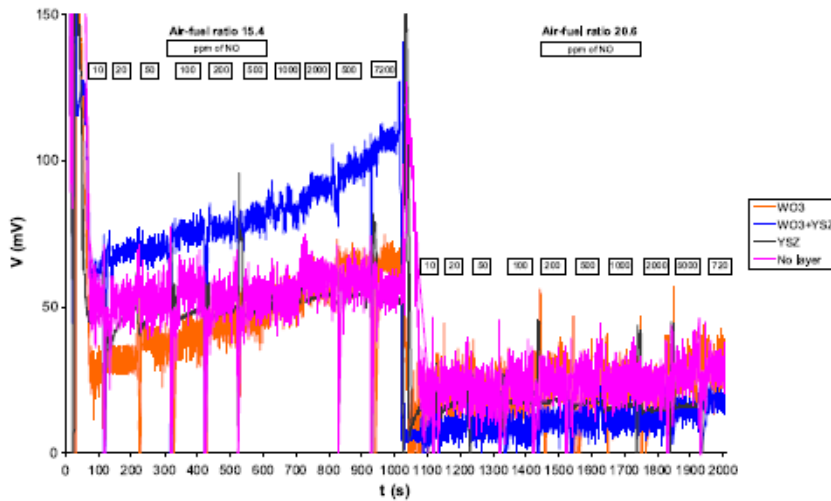


Fig. 4. Dynamic response of three different layers (all with 20  $\mu\text{m}$  thickness) and a no-layer sensor in front of two different air-fuel ratio mixtures. The NO content ranged from 10 ppm to 7200 ppm for both measurements.  $T = 600^\circ\text{C}$ . Responses of the first seconds of the measurement as well as peaks seen every 100 s in some samples appeared due to abrupt changes in the mass flow controllers when switching to a new gas mixture.

different from the bulk measured gas composition due to: (i) catalysis of hydrocarbons, CO, etcetera in the Pt electrode or layers containing  $\text{WO}_3$  [9], (ii) catalysis of NO due to layers containing  $\text{WO}_3$  [5] or (iii) differences in diffusivity of each molecular species through porous layers or thick layers before reaching the TPB sites [20]. In all three possible phenomena, the composition and thickness of the layers influence the equilibrium partial pressures and, subsequently, the open circuit response. Therefore, results could be interpreted as the competition of two phenomena in the layers and electrodes: diffusion and catalysis of nitrogen monoxide.  $\text{WO}_3$  promotes catalysis of NO, which leads to sensitive responses, whereas YSZ promotes diffusion, which gives almost no apparent advantage. With this

interpretation, differences of sensitivity between thick and thin  $\text{WO}_3$  layers could be attributed to a higher diffusion effect in the case of  $\text{WO}_3$  layer. In multi-component air-fuel ratio mixtures, diffusion promoted by porous YSZ could introduce an advantage as a physical filter [20] for some of the molecular species; this could justify the better behaviour of  $\text{WO}_3 \pm \text{YSZ}$  layers with respect of  $\text{WO}_3$  layers.

4. Conclusions

Several sensors were exposed to gas mixtures with different concentrations of nitrogen monoxide. Among the tested configurations, results show that adding a 20  $\mu\text{m}$  layer of  $\text{WO}_3$  and porous YSZ

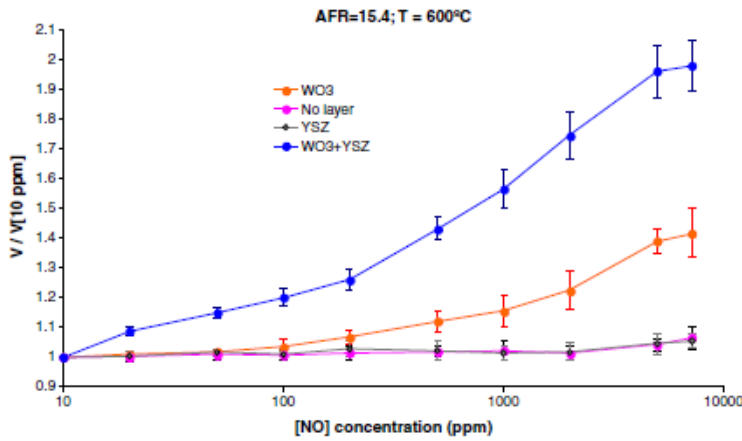


Fig. 5. Stationary responses for the air-fuel ratio of 15.4.  $T = 600^\circ\text{C}$ . Responses are normalized to the first measurement,  $V(10 \text{ ppm NO})$ . Error bars correspond to the standard deviation of the different tested samples for each layer configuration.

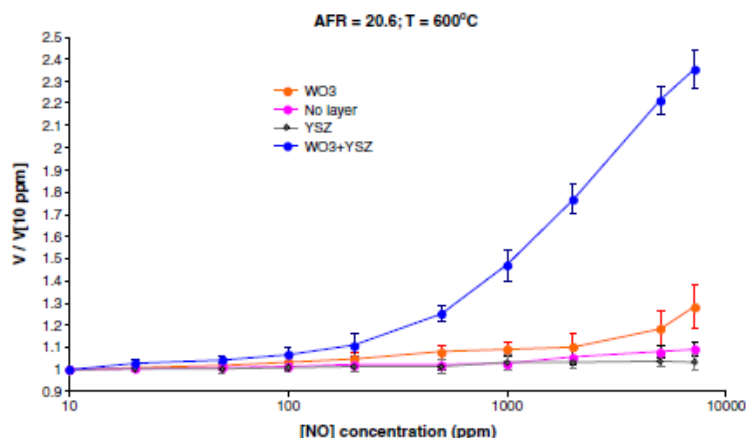


Fig. 6. Stationary responses for the air-fuel ratio of 20.6,  $T=600\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Responses are normalized to the first measurement,  $V(10\text{ ppm NO})$ . Error bars correspond to the standard deviation of the different tested samples for each layer configuration.

over the measuring electrode of an YSZ-based potentiometric sensor led to the most sensitive response in front of the NO content in a lean exhaust gas mixture. Compared with other nanostructured  $\text{WO}_3$  layers, sensitivities are lower than the state of the art but response times are in the order of tens of seconds and crossed sensitivities with CO in simulated exhaust gases are improved. Differences between responses were attributed to a superposition of diffusion and catalytic effects through the diffusive layers.

#### Acknowledgements

C.L.G. acknowledges his grant from the AGAUR (grants FIE) of the Generalitat de Catalunya.

#### References

- [1] W. Noh, Y. Shin, J. Kim, W. Lee, K. Hong, S.A. Akbar, J. Park, *Solid State Ionics* 152–153 (2002) 827.
- [2] I. Jiménez, J. Arbiol, G. Dezanneau, A. Cornet, J.R. Morante, *Sensors and Actuators B* 93 (1–3) (2003) 475.
- [3] J. Yoo, S. Chatterjee, E.D. Wachsman, *Sensors and Actuators B* 122 (2) (2007) 644.
- [4] J. Yoo, D. Oh, E.D. Wachsman, *Solid State Ionics* 179 (37) (2008) 2090.
- [5] J. Yang, P.K. Dutta, *Sensors and Actuators B* 136 (2) (2009) 523.
- [6] M. Metz, E. Siebert, in: T. Seiyama (Ed.), *Chemical Sensor Technology*, 2, 1991, p. 151.
- [7] E. Ivers-Tiffée, K.H. Härdt, W. Meneklou, J. Riegel, *Electrochimica Acta* 47 (5) (2001) 807.
- [8] W.J. Fleming, *Journal of the Electrochemical Society* 124 (1) (1977) 21.
- [9] S. Somov, G. Reinhardt, U. Guth, W. Göpel, *Sensors and Actuators B* 35–36 (1996) 409.
- [10] J.W. Fergus, *Sensors and Actuators B* 121 (2007) 652.
- [11] K.P.S.S. Hembram, R. Thomas, G. Rao, *Applied Surface Science* 256 (2) (2009) 419.
- [12] F.M. Ramos, C. López-Gándara, A. Grera, J.R. Morante, *Proceedings of the 2009 Spanish Conference on Electron Devices* 293–296, doi:10.1109/SCED.4800489.
- [13] X. Guo, R. Waser, *Progress in Materials Science* 51 (2) (2006) 151.
- [14] Y.L. Liu, C. Jiao, *Solid State Ionics* 176 (5–6) (2005) 435.
- [15] J.P. Jolivet, S. Cassaignon, C. Chanéac, D. Chiche, E. Tronc, *Journal of Sol-Gel Science and Technology* 46 (3) (2008) 299.
- [16] I. Jiménez (2003) *Tungsten oxide nanocrystalline powders for gas sensing applications*, PhD Thesis, University of Barcelona.
- [17] A. Cínera, A. Cabot, A. Cornet, J.R. Morante, *Sensors and Actuators B: Chemical* 78 (2001) 151.
- [18] S. d'Ambrosio, E. Spessa, A. Vassallo, *Journal of Engineering for Gas Turbines and Power* 127 (4) (2005) 869.
- [19] J. Gao, J. Vrinelle, C. Pijolat, P. Breuil, P. Vernoux, A. Boreave, A. Giroir-Fendler, *Proceedia Chemistry* 1 (1) (2009) 589.
- [20] K. Saji, H. Kondo, T. Takeuchi, I. Igarashi, *Journal of the Electrochemical Society* 135 (1988) 1686.



C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, F.M. Ramos, A. Cirera, Estimation of the electrodes' three phase boundary sites in electrochemical exhaust gas sensors before and after electric polarization, *Sensors and Actuators B: Chemical*, Vol.175, 2012, Pàgs. 225–233.





## Estimation of the electrodes' three phase boundary sites in electrochemical exhaust gas sensors before and after electric polarization

Carlos López-Gándara<sup>a,b,\*</sup>, Josep M. Fernández-Sanjuán<sup>a,b</sup>, Francisco M. Ramos<sup>a,b</sup>, Albert Cirera<sup>a</sup>

<sup>a</sup> MIND/INZUB Electronics Department, Universitat de Barcelona, Martí i Franquès, 1, Barcelona 08028, Spain

<sup>b</sup> FAE – Francisco Albero S.A.U., Rafael Barradas 19, L'Hospitalet de Llobregat 08908, Spain

### ARTICLE INFO

#### Article history:

Available online 7 August 2012

#### Keywords:

Exhaust gas sensor  
Electrochemical activation  
Three phase boundary  
Impedance model  
Ionic conductor

### ABSTRACT

A theoretical model for quantifying the number of three phase boundary sites using the impedance spectrum of porous electrodes is presented and validated in exhaust gas sensors. The sensing responses and impedance spectra are registered before and after polarizing the sensors at high temperatures under different atmospheres and elapsed times. After polarizing under an oxidant atmosphere, the sensors do not modify their output response neither their impedance spectra. When polarizing for 3 min at 680 °C and under a reducing atmosphere, the sensing parameters improve (higher sensitivity and lower response times) and the impedance spectrum of the sensors changes. In this case, fitting with the proposed impedance model suggests that the number of three phase boundary sites in the electrode increases after polarizing.

© 2012 Elsevier B.V. All rights reserved.

### 1. Introduction

A wide research on modelling, processing and experimenting with solid electrochemical gas sensors has been carried out in the last decades [1].

Some studies on electrochemical cells and, in particular, on electrochemical gas sensors, have observed that applying external polarizations to the cells may lead to changes in the catalysis of the electrodes [2,3] or on the density of chemisorbed gas molecules over the electrode [4,5]. There is a lack of research on consequences in the sensing response of electrochemical cells after applying a high external polarization.

We recently proposed an impedance model to quantify or, at least, estimate, the density of three phase boundary sites in porous electrodes. In this work, we apply this impedance model to electrodes of exhaust gas sensors before and after applying external polarizations. The objective of this work is to study changes in the sensing response of conventional exhaust gas sensors and to correlate with possible changes in the number of three phase boundary sites.

### 2. Background

The basic structure of a planar ceramic-based electrochemical gas sensor is

$$\text{(measured gas) | Electrode | Electrolyte | Electrode | (reference gas)} \quad (1)$$

In the particular case of exhaust gas sensor, the electrolyte is usually a thermally activated  $\text{O}^{2-}$  ion-conducting ceramic. It is in contact to two catalytically active electrodes. When exposed to two different atmospheres and assuming that both electrodes are identical, the classical Nernst equilibrium potential can be measured between both electrodes [6],

$$V = \frac{k_B T}{4e} \ln \frac{p_{REF}^*}{p_{MEAS}^*} \quad (2)$$

where  $k_B$  is Boltzmann's constant,  $T$  is the temperature,  $e$  is the elementary charge and  $p_{REF}^*$  and  $p_{MEAS}^*$  are the molecular oxygen's partial pressure in the reference and in the measuring electrode, respectively.

In the context of exhaust gas sensors, the combustion parameter  $\lambda$  indicates how far the combustion reaction from stoichiometric conditions is. It is defined as

$$\lambda = \frac{\text{air/fuel (real)}}{\text{air/fuel (stoichiometric)}} \quad (3)$$

In the particular case of using gasoline as fuel, the stoichiometric air/fuel volumes' ratio is 14.7 [7]. Thus,  $\lambda$  can be defined as

$$\lambda = \frac{\text{air-fuel ratio}}{14.7} \quad (4)$$

According to (4), lean exhaust gas mixtures, i.e. exhaust gases generated from a combustion with excess of air or lack of fuel, are characterized by a combustion parameter  $\lambda > 1$ . On the other hand, rich exhaust gas mixtures, i.e. exhaust gases from a combustion with lack of oxygen, are characterized by a combustion parameter

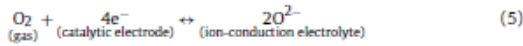
\* Corresponding author at: FAE – Francisco Albero S.A.U., Spain.  
Tel.: +34 932 618 500; fax: +34 932 618 588.  
E-mail address: c.lopez@fae.es (C. López-Gándara).

$\lambda < 1$ . The ideal case of a perfectly stoichiometric combustion would correspond to a combustion parameter  $\lambda = 1$ .

Details on the typical steady state response of a lambda sensor with the basic planar structure specified in (1) can be found elsewhere [8]. Rich mixtures lead to open circuit voltages of about 800–900 mV and lean mixtures lead to responses of less than 100 mV. An abrupt voltage switch from high to low voltages appears around the stoichiometric condition  $\lambda = 1$ .

Although their basic structure is apparently simple, several factors influence the dynamic and stationary behaviour of electrochemical exhaust gas sensors. For instance, the ionic conductivity of the electrolyte, the catalytic activity in the electrodes, the resistance to ageing, possible poisoning effects or the diffusive role of an optional porous layer covering one of the electrodes may, among other effects, modify the sensing response. The most notable sensing parameters which may easily change in lambda sensors are the open circuit voltage in rich mixtures ( $\lambda < 1$ ), the 10–90% transition time between two different exhaust gas mixtures and the voltage switch near  $\lambda = 1$ .

One of the most important elements which may influence the behaviour of the electrode and, subsequently, the sensing response is the density of three phase boundary sites. In an oxygen reaction in the interface between a catalytic electrode and an ionic conductor,



molecular oxygen from the measured atmosphere reacts with electrons from the electrode and provides (or extracts) the oxygen ions in the electrolyte. This reaction may only take place in regions of the interface electrode–electrolyte where there is a coexistence of catalytic metal, electrolyte and outer atmosphere. For this reason, porous electrodes made of a catalytic metal mixed with the same ion-conducting material the electrolyte is made of (cermet electrodes) are expected to contain more reaction sites than solid electrodes with low porosity and no ion-conducting material presence. The three phase boundary (TPB) is the set of regions of the interface electrode–electrolyte where there is that coexistence of pore, metal and electrolyte. Electrodes with a high number of TPB sites are expected to provide faster sensing responses and better resistance to ageing.

The number of TPB sites is strongly influenced by the electrode morphology. There are also other electrode effects which may influence the behaviour of sensors. For example, surface migration of electrode material [9], formation of bubbles, crackings, solid state reactions [10], oxidation or reduction of the electrode material [11,12], accumulation of impurities [12], etc. Some of these effects may be directly or indirectly caused by applying external polarizations to the sensors. For instance, it has been shown that polarizing electrochemical structures under certain controlled atmospheres and temperatures cause an increase or decrease of the density of absorbed impurities in the electrode surface [4]. Other authors have studied the consequences of electrochemical promotion of catalysts, i.e. improving (or worsening) the catalytic properties of electrodes in electrochemical cells after some polarization [13–15].

Trying to account or, at least, estimate the number or the size of TPB regions is difficult. Some works have claimed that they have been able to see the shape of the TPB length [16], or have reconstructed the TPB regions by means of FIB–SEM [17], but a more direct and non-destructive technique is hard to find.

Transmission line models have been widely proposed for describing the impedance of porous electrodes [18–20], and trying to correlate impedance spectra with charge exchange regimes. They consist in a ladderred, recursive structure of basic electric components such as resistances, capacitances or constant phase elements, which simulate impedance connections between regions

of the electrode–electrolyte interface. We propose the adaptation of the usual transmission line model to a particular impedance structure which may be useful to quantify or estimate the number of TPB sites in an interface electrode–electrolyte. Let us consider a porous cermet electrode and an interface electrode–electrolyte with just two triple points, as shown in Fig. 1(a). Let us assume that each one of those two reaction sites can be electrically modelled as a resistance  $r_E$  in parallel to a constant phase element with impedance  $z_E$ . Let us suppose that both reaction sites are connected by a  $Z_M$  impedance, through the catalytic metallic component of the electrode, and by a  $Z_I$  impedance, through the ion-conducting component of the electrode. By generalizing this structure to  $N$  triple points instead of two (Fig. 1(b)), we will get  $N$  identical resistances  $r_E$  parallel to constant phase elements  $z_E$ . We will also get  $N - 1$  series metallic impedances  $Z_M$ , with values

$$Z_M = \frac{Z_M}{N - 1} \quad (6)$$

and  $N - 1$  series ion-conducting impedances  $Z_I$ , with values

$$Z_I = \frac{Z_I}{N - 1} \quad (7)$$

By generalizing this model to  $N$  triple points, we are assuming as hypothesis that all triple points are identical ( $N$  identical parallel structures  $r_E||z_E$ ) and equispaced (identical  $Z_M$ ,  $Z_I$  impedances between each pair of reaction sites). Let us additionally assume that the impedance of a highly conductive metal is very low compared to the rest of impedance components of the model, and subsequently  $Z_M = Z_M = 0$ . Finally, we assume that the possible capacitive component of the ionic conductor impedance  $Z_I$  is very low compared to the capacitive effect of each one of the reactions sites and, therefore, the ionic conductor impedance can be assumed as just a resistance  $r_I$ :

$$r_I = z_I = \frac{R_I}{N - 1} \quad (8)$$

With a bit of algebra, and in analogy to other transmission line models [18,19], it can be shown that the electric structure modelled in Fig. 1(b) has an equivalent impedance of

$$Z = \sqrt{r_I(r_E||z_E)} \cdot \text{ctgh} \left( N \sqrt{\frac{r_E||z_E}{r_I}} \right) \quad (9)$$

where  $r_E||z_E$  is the abbreviated expression of the impedance of the resistance  $r_E$  parallel to the constant phase element  $z_E$ :

$$r_E||z_E = \frac{1}{(1/r_E) + (1/z_E)} = \frac{1}{(1/r_E) + q_E(j \cdot 2\pi f)^n} \quad (10)$$

In Eq. (10),  $f$  is the frequency and  $q_E$  and  $n$  are parameters of the constant phase element. Using Eqs. (8) and (9), the modelled impedance is finally

$$Z = \sqrt{\frac{R_I(r_E||z_E)}{N - 1}} \cdot \text{ctgh} \left( N \sqrt{(N - 1) \frac{r_E||z_E}{R_I}} \right) \quad (11)$$

Fig. 2 shows the qualitative aspect of the impedance spectra predicted by the presented model, with arbitrary values of  $N$ ,  $r_E$ ,  $q_E$ ,  $n$  and  $R_I$ . The behaviour is not far from a more classical model with just a resistance parallel to a constant phase element, but slight differences can be seen. In particular, the total width of the impedance arc decreases as the value of  $N$  increases. As it uses  $N$  as a parameter, this transmission line model can be useful for getting an estimation of the TPB density in a porous electrode and comparing electrodes with similar dimensions but different expected TPB densities.

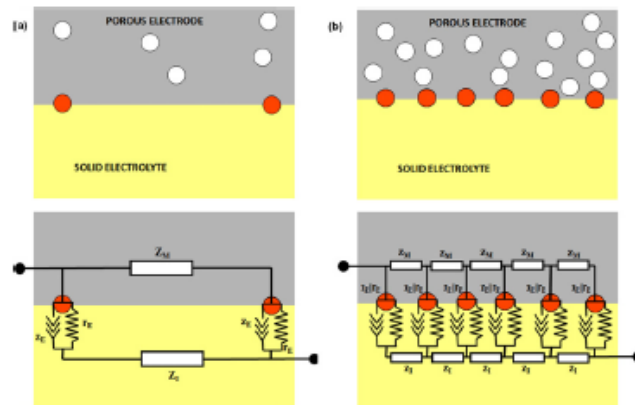


Fig. 1. (a) Aspect and equivalent electric structure of an interface electrode–electrolyte with only two three phase boundary sites. (b) Aspect and equivalent electric structure of an interface electrode–electrolyte with  $N$  three phase boundary sites.

### 3. Experimental

The experimental procedure consisted in:

- (i) preparing 48 electrochemical exhaust gas sensors,
- (ii) acquiring their sensing parameters in front of some exhaust gas mixtures,
- (iii) acquiring their impedance spectra,
- (iv) polarizing the sensors under certain controlled conditions,
- (v) acquiring again their sensing parameters and
- (vi) acquiring again their impedance spectra.

This experimental procedure should let us detect possible changes in the sensing response and in the impedance after polarization. Impedance could then be fitted with the proposed model and it would be possible to detect if there were variations in the parameter  $N$ .

The sensors were made of an yttria-stabilized zirconia (YSZ) electrolyte and a porous cermet platinum/YSZ electrode. Sensors were made following a monolithic ceramic process which included tape casting, punching, screen printing, blanking, laminating and sintering. Details on the fabrication process and characteristics of the components of the sensors can be found at [21,22]. A porous layer was printed over the measuring electrode to prevent from poisoning and act as a diffusive barrier when polarizing the sensor [23]. Therefore, the final planar structure was:

$$\begin{aligned} & \text{(Measured gas)/Layer/Pt-YSZ electrode/YSZ/Pt} \\ & \text{-YSZ electrode/(Reference gas)} \end{aligned} \quad (12)$$

Final dimensions of the devices were  $55 \text{ mm} \times 4 \text{ mm} \times 1.5 \text{ mm}$ . The electrodes sections were identical as well ( $7.6 \text{ mm} \times 1.7 \text{ mm}$  after sintering) and were one exactly in front of the other, separated by the YSZ electrolyte. The electrodes were connected by Pt tracks to two Pt contacts in one of the extremes of the outer foil of the

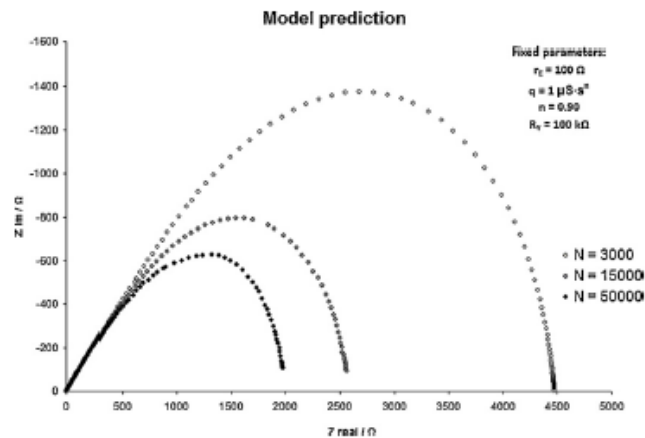


Fig. 2. Nyquist impedance plot of the presented model with arbitrary parameters for  $R_e$ ,  $Z_c$  and  $T_c$ . The impedance spectrum is very similar to the obtained with more classical models considering the electrode as a resistance parallel to a constant phase element, although some asymmetries regarding the shapes of the impedance arc at high and low frequencies can be seen with our proposed model. As  $N$  increases, the size of the impedance arc decreases.



sensors. To avoid undesired noises or interferences, an insulating  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ink was printed before printing the Pt contacts and tracks. This ensured that electrodes were the only element containing platinum which was in contact to the YSZ electrolyte. A third Pt contact was present in the outer foil of the sensors to work as a contact reference.

For measuring the sensing response, a synthetic gas testing system was used to characterize the sensors. Sensors were placed in a thermally insulated testing chamber. The testing chamber was a closed volume, externally heated by a high temperature dissipation resistor. An inlet and an outlet pipe were connected to the chamber. Six gas bottles containing, respectively, nitrogen, oxygen, carbon dioxide, carbon monoxide, nitrogen monoxide and propane were driven by Bronkhorst mass flow controllers (MFCs) and connected to the inlet pipe through a gas buffer. With MFCs, it was possible to select the desired gas flow for each possible gas component and, subsequently, expose the sensors to a controlled mixture. A thermocouple was also inside the testing chamber to monitor the temperature and be able to control it by means of a heating resistor. Following Brettschneider equation [8], it was possible to link the different mass flows or partial pressures of nitrogen, oxygen, carbon dioxide, etc., to different combustion parameters  $\lambda$ . A wide range of  $\lambda$  parameters was simulated in the testing chamber, thus finally exposing the sensors to 16 different  $\lambda$  parameters ranging from  $\lambda = 0.8$  (very rich mixture) to  $\lambda = 1.2$  (very lean mixture). Sensors were exposed to each one of those equivalent combustion parameters for 60 s. Their open circuit voltage was registered and the response of the last 5 s of each measurement was averaged and taken as stationary output response in front of  $\lambda$ . Finally, the 10–90% transition time between the mixtures  $\lambda = 0.8$  and  $\lambda = 1.2$  was considered as the response time of the sensors. More details on the exhaust gas testing system can be found elsewhere [24].

The impedance spectroscopy was performed with the sensors also allocated in the gas testing chamber. All impedance spectra were recorded with the mass flow controllers turned down with no synthetic gas flowing through the chamber in order to control the temperature, and, if desired, the gas composition. The electrode covered by a layer was used as working electrode. The electrode exposed to the air reference was the counter electrode. The Pt contact was used as reference electrode. Impedances were always registered at 600 °C. Temperature fluctuations were less than 8 °C during each impedance measurement according to thermocouples data.

All impedance spectra shown in this work were measured at least twice and impedance differences were less than 5% between both measurements. The presented impedance plots resulted from averaging both measurements. Impedance spectroscopies were performed with a 20 mV ac signal over the open circuit voltage. Frequencies ranged between 31.6 mHz and 1 MHz, with 20 samples per decade.

After acquiring the sensing response and impedance spectra of the sensors, an external voltage was applied to each sensor, with the reference atmosphere electrode working as anode and the measuring atmosphere electrode acting as cathode. In other words, oxygen ions were pumped from the measuring atmosphere to the air reference atmosphere. The voltage was applied at a controlled temperature of 680 °C and with the measuring electrode exposed to a certain controlled atmosphere. The  $I(V)$  characteristics of a typical exhaust gas sensor with the presented planar structure is depicted in Fig. 3. After a linear ohmic behaviour for low polarizations, a limiting current is obtained due to the presence of the porous layer over one of the electrode [21]. At higher voltages, this limiting current is exceeded and another current regime is achieved. This third regime has sometimes been attributed, among other phenomena, to  $\text{O}_2$  cracking [8,25], electronic contributions [26–28] or to changes in the phase stability of the electrolyte [29,30].

**Table 1**  
Polarization conditions in each group of sensors.

Samples group	Number of tested sensors	Exposed gas while applying the 3V polarization	Duration of the polarization process
A	12	Air	10 min
B	12	100% $\text{N}_2$	10 min
C	12	5% CO–95% $\text{N}_2$	10 min
D	12	5% CO–95% $\text{N}_2$	3 min

The external polarization applied to the sensors was a constant voltage of 3 volts in all cases. Although it is a very high voltage compared to other usual experiments with this kind of sensors, the objective was to ensure that we were working above the typical limiting current regime and getting always the third current regime. Four groups of sensors were separated, each one of them being polarized under different conditions of exposed atmosphere (air, 100%  $\text{N}_2$ , 5% CO–95%  $\text{N}_2$ ) and duration of the polarization (3 min or 10 min). Table 1 specifies polarization conditions and number of tested samples in each group of sensors. It should be noted that only one polarization was applied to each sensor, i.e. there was no sensor with two different external voltages, one after the other.

A chronoamperometric  $I(t)$  measurement was carried out while polarizing the sensors at 3V. After polarization, sensors were exposed to air at 600 °C for 5 min to stabilize their behaviour and eliminate some possible transient effects due to the long polarization time. Later, their sensing responses and impedance were registered again. Those final measurements were carried out immediately after the chronoamperometry for each sensor, with no more intermediate experiments or cooling/heating cycles. No studies on how the sensing response and/or impedance spectra evolved through time were prepared for this work. Finally, the proposed impedance model was fitted to the obtained spectra before and after polarizing.

## 4. Results

Results are presented following this sequence: (i) chronoamperometry during the polarization of sensors, (ii) open circuit voltages before and after polarization and (iii) impedance measurements before and after polarization. This is not the order which was followed in the experimental procedure, but it may provide more clearance in the discussion of the results.

### 4.1. Chronoamperometry

Chronoamperometric measurements for three sensors, one from group A (3V applied for 10 min while exposing to air), another from group B (3V applied for 10 min while exposing to nitrogen) and another one from group C (3V applied for 10 min while exposing to 5% CO–95%  $\text{N}_2$ ), are presented in Fig. 4. Sensors from group D (3V applied for 3 min while exposing to 5% CO–95%  $\text{N}_2$ ) had the same chronoamperometry as group C but, obviously, the polarization was stopped after 3 min.

Regarding sensors which were polarized while exposing the measuring electrode to air, the current was approximately constant and equal to 33 mA after a transient behaviour in the first minutes. In sensors from group B ( $\text{N}_2$  exposure), the current started increasing from 15 to 28 mA in the first 2 min and later stabilized. Sensors from group C (5% CO) had a higher current increase than group B during the first minutes of chronoamperometry and, later, a sudden and noisy current increase appeared. Some small current peaks were also visible. The moment when this new current regime appeared was different in each one of the 12 samples from group C, ranging between a minimum of 3 min 50 s and a maximum of 6 min 40 s after the start of the polarization. Note that

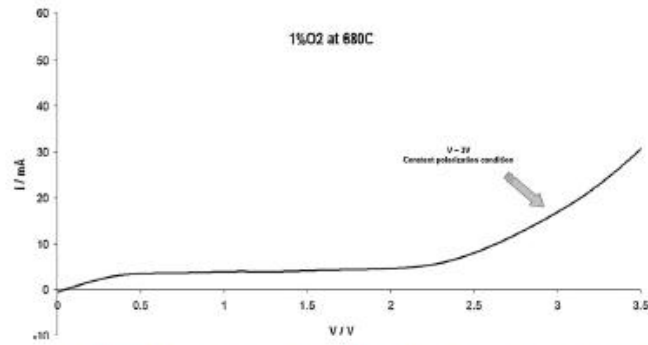


Fig. 3. Typical current–voltage characteristics in the particular case of an exposition to a 1% O<sub>2</sub>–99% N<sub>2</sub> atmosphere. Oxygen ions is pumped from the measuring electrode through the air reference electrode. Three current regimes can be observed: a linear behaviour at low polarizations, a limiting current region which is proportional to the oxygen concentration in the exposed gas, and a third current region where the limiting current is highly exceeded. Our polarization process was applied at 3 V. At this voltage, current always exceeded the limiting current region, with no dependence on the exposed gas.

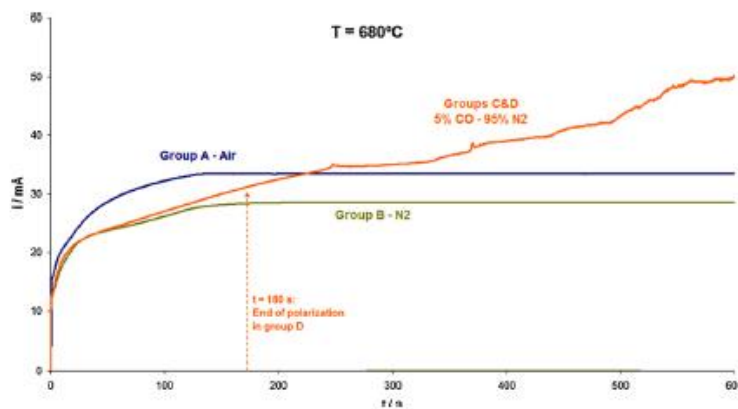


Fig. 4. Chronoamperometry of sensors from groups A, B and C at 680 °C. External voltage was 3 V.

sensors from group D were polarized for 3 min and, subsequently, did never reach that noisy current increase regime. After polarization, all sensors from all groups showed some brown or black shapes in some zones of their electrolyte ceramics (Fig. 5), even in

zones which were expected to undergo weak potential gradients, i.e. not in between the two polarized electrodes. The intensity and size of those darkened areas were different in each sensor, and no characteristic size or intensity could be unequivocally assigned to a single group of sensors.



Fig. 5. Darkened aspect of the solid ceramic of one of the sensors after applying the external polarization.

#### 4.2. Sensing response

Fig. 6 depicts the starting open circuit voltage of a non-polarized sensor in front of the combustion parameter  $\lambda$ . All 48 samples showed the same behaviour before polarizing. Error bars represent the standard deviation for each group of samples.

Fig. 6 shows the responses after polarizing as well. The average responses of the four groups of sensors (see Table 1) are included. In the case of sensors which were polarized in air or nitrogen, no significant change was detected in the response, although a slight decrease of the open circuit voltage at rich mixtures ( $\lambda < 1$ ) could be seen in sensors from group B. The cases of sensors polarized under the 5% CO–95% N<sub>2</sub> mixture were completely different. Whereas sensors from group C (10 min polarization) lost almost all their sensitivities and showed an almost-flat behaviour in front of any value of  $\lambda$ , sensors from group D (3 min polarization) showed an increase in the rich mixture voltage, a decrease in the low mixture voltage,

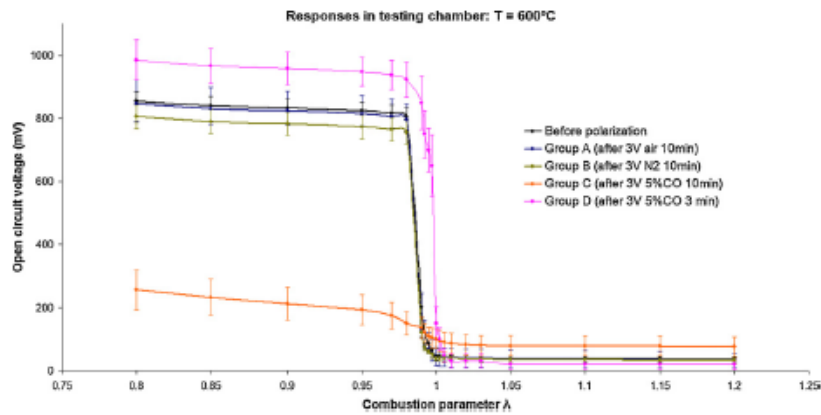


Fig. 6. Steady state voltage in front of the combustion parameter  $\lambda$  before and after polarization for the four groups of sensors. Only one response before polarization is shown as all of them were very similar. Error bars represent the standard deviation in of the different tested sensors.

a better centred voltage switch around  $\lambda = 1$  and a more step-like aspect after polarization. All these measured stationary voltages suggested that, depending on the conditions of the external polarization (atmosphere and duration of the polarization), the sensing behaviour could improve or worsen.

Regarding the response time, Table 2 shows the 10–90% elapsed time between the compositions  $\lambda = 0.8$  and  $\lambda = 1.2$ , before and after the polarization process. Non-polarized sensors took about  $330 \pm 40$  ms to change their output voltage. This time slightly increased after polarizing under air or nitrogen. The response time decreased after polarizing under a 5% CO atmosphere for 3 min and clearly increased after polarizing under a 5% of CO for 10 min.

#### 4.3. Impedance spectroscopy

Electrochemical impedance spectroscopy was applied in the range of frequencies from 1 MHz to 31.6 mHz. In this range, not only the Pt–YSZ cermet electrode impedance contribution was expected to be visible, but also the YSZ electrolyte bulk and grain boundary contributions could be seen [31,32]. For more clearness and in order to restrict to phenomena which were observed in the electrodes, only the electrode contributions are presented in Nyquist diagrams in the figures of this section, thus erasing the highest frequencies contributions (bulk and grain boundary YSZ). Each plot indicates the range of frequencies the depicted points correspond to.

Fig. 7 shows the impedance of the measuring electrode in sensors from groups A to D before and after applying the external polarizations. Our proposed impedance model appears fitted to each one of the impedance measurements as well. Sensors from groups A and B do not show significant differences before and after polarization. In the case of sensors polarized while exposed

to nitrogen (group B), the impedance arc increased its size and its low-frequency cut with the horizontal axis (i.e. its total resistance increased [32]). Sensors that were polarized under CO atmospheres showed two opposite behaviours depending on the duration of the polarization: an increase (group C) and a lowering (group D) of the impedance arc after polarization. Also, group C clearly shifted to higher real impedance values after polarization.

#### 5. Discussion

The performed experiments showed differences in the sensing response and in the impedance spectra before and after polarizing the devices. The magnitude of the observed changes depended on the gas exposure and the duration of the polarization. Also, the proposed transmission line model was verified by fitting the impedance spectra. Possible correlations between sensing responses, polarization conditions and the fitted values for the three phase boundary sites were studied.

Regarding the application of the external voltage, the chronoamperometric measurements were clearly different depending on the composition of the exposed gas (Fig. 4). In the case of air, it was clear that at least a part of the pumped current was provided by the  $O_2$  reaction at the electrode following Eq. (5). However, in the case of  $N_2$  and 5% CO exposures, there was no oxygen in the testing chamber. Subsequently, some additional current source, apart from the usual direct pumping of molecular oxygen from the exposed atmosphere, might be present.

It is possible to discuss the cause of the additional current source. Some evidences of changes in morphological or electrochemical characteristics in the electrode and in the electrolyte due to polarization of solid YSZ-based cells have been previously described by other works. These changes could lead to an increase of the conductivity and/or an increase of the charge exchange in the interface electrode–electrolyte. For instance, regarding effects in the electrolyte, the brown-colour darkening in some zones of the YSZ electrolyte (Fig. 5) has been identified as a consequence of electroreduction and a subsequent irreversible band-gap increase in YSZ crystals [33–35]. (For interpretation of the references to colour in text, the reader is referred to the web version of this article.) Under high-applied voltages, the possible appearance of an electronic conducting phase in the electrolyte has been described [26–28,36,37]. A phase transformation due to yttria segregation in YSZ grains during polarization has been described in the recent

Table 2  
10–90% response time between the combustion parameters  $\lambda = 0.8$  and  $\lambda = 1.2$  before and after polarization. Average and standard deviation values are indicated for each group of samples.

Sensors	Response time 10–90% between $\lambda = 0.8$ and $\lambda = 1.2$
All samples before polarizing	$330 \pm 40$ ms
Group A after polarizing	$350 \pm 40$ ms
Group B after polarizing	$360 \pm 50$ ms
Group C after polarizing	$2030 \pm 440$ ms
Group D after polarizing	$260 \pm 50$ ms

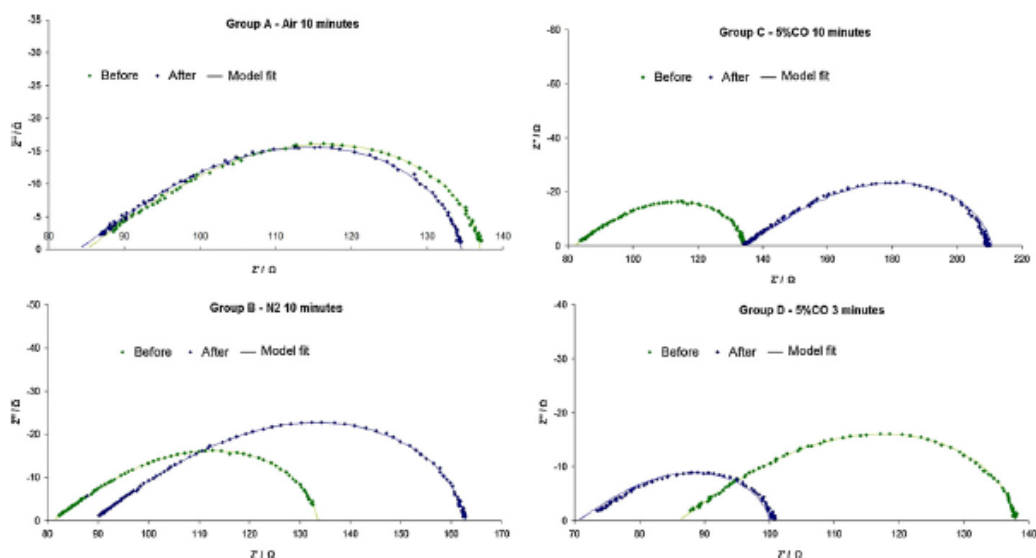


Fig. 7. Impedance spectra before and after the polarization process. (a) Group A. (b) Group B. (c) Group C. (d) Group D. Real and imaginary components of the impedance from Eq. (11) were fitted to the impedance spectra. Table 3 specifies the fitted parameters of the model.

years as well [29,30]. In the case of exposing the sensors to reducing atmospheres, the cathode side of the electrolyte can be reduced by the excess polarization, and this may result in an increase in the area of the TPB [38]. Regarding the interface electrode–electrolyte, it has been shown that possible traces of chemisorbed atomic oxygen on the interface Pt–YSZ can be removed by polarizing the Pt/YSZ/Pt cells under atmospheres without oxygen [4]. In an opposite way, chemisorbed oxygen can be promoted by polarizing under atmospheres containing oxygen. Another possible phenomenon could be an irreversible morphology change in the Pt/YSZ interface due to the high current density [39], which could modify the length of the three phase boundary and drop to an even higher pumping current. Finally, an acceleration of solid state reactions has even been described as a possible effect due to the application of an external electric field to electrochemical cells [40].

Many of the mentioned effects could be present in our experiments and explain the observed currents in Fig. 4. Apart from the YSZ electroreduction and subsequent electrolyte darkening, the fact that current increase was different depending on the exposed atmosphere suggests a possible oxygen removal from the electrodes surface and a subsequent increase of the available reaction sites to promote charge exchange in the interface electrode–electrolyte. Finally, the noisy current observed in the sensors group C could indicate the existence of irreversible changes in the Pt/YSZ interface morphology and/or a severe degradation of the electrolyte.

There were also changes in the sensing responses. Initially, the sensors showed the typical output voltage of binary lambda sensors (Fig. 6). As expected, the transition times were in the order of hundreds of milliseconds. Before polarization, the abrupt voltage drop did not appear as a perfectly centred switch at  $\lambda = 1.0$ , as it was slightly shifted to  $\lambda = 0.98$ . Although ideal exhaust gas sensors are expected to show the voltage switch exactly at the stoichiometric point [8], real gas sensors have been described with a possible slight shift, as non-ideal electrodes may not have an optimum catalytic efficiency [1,41]. The output voltages  $V(\lambda)$  from Fig. 6

were equilibrium open circuit voltages, with no dependence on the ionic conductivity of the electrolyte: Nernstian open circuit voltages depend on the difference between oxygen partial pressures in the nearby of TPB sites in both electrodes, and oxygen partial pressures are conditioned by the local equilibrium of reaction (5) and the catalytic activity of electrodes. Subsequently, the observed changes in the equilibrium response after applying polarizations to the different groups of sensors should be attributed to some phenomenon in the interface electrode–electrolyte. Changes in the conductivity of the bulk electrolyte could be compatible but they would have no influence on the equilibrium response.

The behaviour of sensors from group C after polarization (an almost insensitive response) is consistent with the possible irreversible morphology changes in the Pt/YSZ interfaces, as these changes could lead to a worse catalytic efficiency and much higher transition times. The response could also be an indication of an important degradation of the electrolyte and a subsequent modification of the electrochemical potentials along the whole Pt/YSZ/Pt cell. The behaviour of sensors from group D after polarization (more abrupt response and lower response time) is consistent with a possible oxygen removal of the interface electrode–electrolyte: after polarizing under a reducing atmosphere and cleaning the electrode of chemisorbed oxygen, new three phase boundary sites could be generated as more platinum sites would be available to promote reactions, thus modifying the catalytic efficiency of the electrode and lowering the response time. As a result of the observed behaviours in the sensing responses and chronoamperometric measurements of the different sensors families, the estimated number of three phase boundary sites in some sensors (essentially, groups C and D) could have changed after polarization.

The proposed model showed a good fit with experimental data. Table 3 indicates the fitted parameters for each case. As the validity of transmission line models for porous electrodes has been widely discussed elsewhere [18–20], let us focus directly on how, in our proposed impedance structure, the fit of estimated number  $N$  of TPB reaction sites changed in each group of sensors,  $N$  was always

**Table 3**  
Model fit. Fitted parameters for the sensors depicted in Fig. 7.

Samples group	Before polarization				After polarization			
	$R_f$	$\tau_c$	$Q_c, n$	$N$	$R_f$	$\tau_c$	$Q_c, n$	$N$
A	132 k $\Omega$	94.6 $\Omega$	8.52 $\mu\text{S s}^{0.92}$	25,500	110 k $\Omega$	95.5 $\Omega$	8.33 $\mu\text{S s}^{0.91}$	25,400
B	113 k $\Omega$	100.2 $\Omega$	6.36 $\mu\text{S s}^{0.91}$	26,900	113 k $\Omega$	105.2 $\Omega$	6.56 $\mu\text{S s}^{0.90}$	22,400
C	114 k $\Omega$	90.0 $\Omega$	8.05 $\mu\text{S s}^{0.92}$	25,200	554 k $\Omega$	113.9 $\Omega$	6.18 $\mu\text{S s}^{0.86}$	42,100
D	121 k $\Omega$	102.5 $\Omega$	7.82 $\mu\text{S s}^{0.90}$	26,100	109 k $\Omega$	93.3 $\Omega$	3.12 $\mu\text{S s}^{0.87}$	94,200

around 25,000–27,000 in all the presented cases before polarizing. This value did not seem to change significantly in the case of group A, but was lowered in group B ( $N = 22,400$  after polarizing). The fitted number of TPB sites appeared to increase in group C and, particularly, in group D ( $N = 42,100$  after polarizing under 5% CO during 10 min and  $N = 94,200$  after polarizing during 3 min). After fitting the impedances of all the 48 tested samples, it was seen that this pattern in the changes of the fitted values of  $N$  was identical in each group of samples.

By comparing to the sensing responses before and after polarization, it seems that an improvement of the sensing response (increasing the rich mixture voltage, centring the abrupt voltage switch near  $\lambda = 1$  and lowering the response time) was linked to an increase of the fitted value of  $N$ . As an exception, sensors from group C (5% CO, 10 min) showed a notable increase in the fitted number of TPB sites but a dramatic worsening of the sensing response. Probably, the noisy current regime seen in Fig. 4 could indicate a phase transition in the electrolyte or irreversible damaging in the sensor which turned its sensing properties down due to a modification of the electrochemical potential along the whole Pt/YSZ/Pt cell, whatever the densities of TPB sites were.

## 6. Conclusions

- The proposed impedance model includes the number of TPB sites in the interface electrode–electrolyte as a parameter. Impedance fittings seem to be in agreement with experimental data.
- The sensing response of the exhaust gas sensors was measured before and after applying different polarization conditions. It was found that applying a 3 V external polarization at 680 °C under a 5% CO–95% N<sub>2</sub> gas mixture for 3 min improved the sensing response.
- Changes in the sensing response seemed to correlate with changes in the density of TPB sites in the interface electrode–electrolyte, except in the case of sensors polarized under a 5% CO–95% N<sub>2</sub> mixture for 10 min. In this case, and due to the high-applied voltage under the reducing atmosphere for that elapsed time, sensors seemed to enter a different current regime which could be an indication of an irreversible phase transition or a significant change on the Pt/YSZ interface morphology.
- Additional research would be necessary to optimize polarization conditions for improving the sensing response. A more precise exploration of the different physicochemical phenomena involved during polarization would be necessary as well.

## Acknowledgement

Albert Cirera acknowledges the support from the Institutió Catalana de Recerca i Estudis Avançats (ICREA).

## References

- [1] W.J. Fleming, Physical principles governing nonideal behavior of the zirconia oxygen sensor, *Journal of the Electrochemical Society* 124 (1) (1977) 21–28.
- [2] S. McIntosh, S.B. Adler, J.M. Vohs, R.J. Gorte, Effect of polarization and implications for characterization of LSM–YSZ composite cathodes, *Electrochemical and Solid-State Letters* 7 (5) (2004) A111–A114.

- [3] A.V. Virkar, J. Chen, C.W. Tanner, J. Kim, The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells, *Solid State Ionics* 131 (1–2) (2000) 189–198.
- [4] O. Sze Nga Sum, E. Djurado, T. Pagnier, N. Rosman, C. Roux, E. Siebert, Raman investigation of the O<sub>2</sub>/Pt/YSZ electrode under polarization, *Solid State Ionics* 176 (35–36) (2005) 2599–2607.
- [5] B.A. Boukamp, B.A. van Hassel, I.C. Vinke, K.J. De Vries, A.J. Burggraaf, The oxygen transfer process on solid oxide/noble metal electrodes, studied with impedance spectroscopy, dc polarization and isotope exchange, *Electrochimica Acta* 38 (14) (1993) 1817–1825.
- [6] J. Riegel, H. Neumann, H. Wiedenmann, Exhaust gas sensors for automotive emission control, *Solid State Ionics* 152–153 (2002) 783–800.
- [7] L.L. Smith, H. Karim, M.J. Castaldi, S. Etemad, W.C. Pfefferle, Rich-catalytic lean-burn combustion for fuel-flexible operation with ultra low emissions, *Catalysis Today* 117 (4) (2006) 438–446.
- [8] E. Ivers-Tiffée, K.H. Härdel, W. Menesklou, J. Riegel, Principles of solid state oxygen sensors for lean combustion gas control, *Electrochimica Acta* 47 (5) (2001) 807–814.
- [9] J. Nielsen, T. Jacobsen, Three-phase-boundary dynamics at metal/YSZ microelectrodes, *Solid State Ionics* 178 (33–34) (2008) 1769–1776.
- [10] M. Backhaus-Ricoult, Interface chemistry in LSM–YSZ composite SOFC cathodes, *Solid State Ionics* 177 (2006) 2195–2200.
- [11] E. Mutoro, B. Luerßen, S. Günther, J. Janek, Structural, morphological and kinetic properties of model type thin film platinum electrodes on YSZ, *Solid State Ionics* 179 (2008) 1214–1218.
- [12] E. Mutoro, S. Günther, B. Luerßen, I. Valov, J. Janek, Electrode activation and degradation: morphology changes of platinum electrodes on YSZ during electrochemical polarisation, *Solid State Ionics* 179 (33–34) (2008) 1835–1848.
- [13] F. Dorado, A. de Lucas-Consuegra, P. Vernoux, J.L. Valverde, Electrochemical promotion of platinum impregnated catalyst for the selective catalytic reduction of NO by propene in presence of oxygen, *Applied Catalysis B: Environmental* 73 (2007) 42–50.
- [14] M.N. Tsampas, F.M. Sapountzi, C.G. Vayenas, Electrochemical promotion of CO oxidation on Pt/YSZ: the effect of catalyst potential on the induction of highly active stationary and oscillatory states, *Catalysis Today* 146 (3–4) (2009) 351–358.
- [15] D. Poulidi, M.E. Rivas, I.S. Metcalfe, Controlled spillover in a single catalyst pellet: rate modification, mechanism and relationship with electrochemical promotion, *Journal of Catalysis* 281 (1) (2011) 188–197.
- [16] J. Nielsen, T. Jacobsen, Three-phase-boundary dynamics at Pt/YSZ microelectrodes, *Solid State Ionics* 178 (13–14) (2007) 1001–1009.
- [17] J.R. Wilson, W. Kobsiriphat, R. Mendoza, H.Y. Chen, J.M. Hiller, D.J. Miller, Three-dimensional reconstruction of a solid-oxide fuel-cell anode, *Nature Materials* 5 (2006) 541–544.
- [18] J. Bisquet, G. García-Belmonte, F. Fabregat-Santiago, A. Compte, Anomalous transport effects in the impedance of porous film electrodes, *Electrochemistry Communications* 1 (9) (1999) 429–435.
- [19] J. Bisquet, A. Compte, Theory of the electrochemical impedance of anomalous diffusion, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 499 (1) (2001) 112–120.
- [20] S. Giménez, H.K. Dunn, P. Rodenas, F. Fabregat-Santiago, S.G. Miralles, E.M. Barea, R. Trevisan, A. Guerrero, J. Bisquet, Carrier density and interfacial kinetics of mesoporous TiO<sub>2</sub> in aqueous electrolyte determined by impedance spectroscopy, *Journal of Electroanalytical Chemistry* 668 (2012) 119–125.
- [21] C. López-Gándara, F.M. Ramos, A. Cirera, A. Cornet, A model of the behavior of the limiting current oxygen sensors, *Sensors Actuators B: Chemical* 140 (2) (2009) 432–438.
- [22] C. López-Gándara, J.M. Fernández-Sanjuán, F.M. Ramos, A. Cirera, Role of nanostructured WO<sub>3</sub> in ion-conducting sensors for the detection of NO<sub>x</sub> in exhaust gases from lean combustion engines, *Solid State Ionics* 184 (1) (2011) 83–87.
- [23] S. Nazarpour, C. López-Gándara, C. Zamani, F.M. Ramos, A. Cirera, Modification of the oxygen diffusivity in limiting current oxygen sensors, *Sensors Actuators B: Chemical* 155 (2) (2011) 489–499.
- [24] A. Cirera, A. Cabot, A. Cornet, J.R. Morante, CO–CH<sub>4</sub> selectivity enhancement by in situ Pd-catalysed microwave SnO<sub>2</sub> nanoparticles for gas detectors using active filter, *Sensors and Actuators B: Chemical* 78 (2001) 151–160.
- [25] J. Gopaul, W.C. Maskell, K.E. Pitt, Planar oxygen sensor part I: effect of crazing of a zirconia thick film on an alumina substrate, *Journal of Applied Electrochemistry* 129 (1) (1999) 93–100.
- [26] R. Ramamoorthy, P.K. Dutta, S.A. Akbar, Oxygen sensors: materials, methods, designs and applications, *Journal of Materials Science* 38 (2003) 4271–4282.
- [27] K. Schindler, D. Schmeisser, U. Vohrer, H.D. Wiemhöfer, W. Göpel, Spectroscopic and electrical studies of yttria-stabilized zirconia for oxygen sensors, *Sensors and Actuators B* 17 (3–4) (1989) 555–568.

- [28] K.R. Sridhar, J.A. Blanchard, Electronic conduction in low oxygen partial pressure measurements using an amperometric zirconia oxygen sensor, *Sensors Actuators B: Chemical* 59 (1) (1999) 60–67.
- [29] S. Nazarpour, C. López-Gándara, F.M. Ramos, A. Cirera, Structural and electrical properties of Y-doped zirconia induced by electrical polarization, *Solid State Ionics* 184 (1) (2011) 19–22.
- [30] S. Nazarpour, C. López-Gándara, F.M. Ramos, A. Cirera, An enhancement in thermal stability of alumina doped YSZ by applying an electric field, *Materials Science and Engineering A* 528 (16–17) (2011) 5400–5404.
- [31] J.T.S. Irvine, D.C. Sinclair, A.R. West, Electroceramics: characterization by impedance spectroscopy, *Advanced Materials* 2 (3) (1990) 132–138.
- [32] N. Balakrishnan, T. Takeuchi, K. Nomura, H. Kageyama, Y. Takeda, Ageing effect of 8%mol YSZ ceramics with different microstructures, *Journal of the Electrochemical Society* 151 (8) (2004) A1286–A1291.
- [33] M. Kleitz, E. Siebert, in: T. Seiyama (Ed.), *Chemical Sensor Technology*, vol. 2, Elsevier, Amsterdam, 1990, pp. 262–272.
- [34] V.R. PaiVerneker, A.N. Petelin, F.J. Crowne, D.C. Nagle DC, Color-center induced bandgap shift in yttria-stabilized zirconia, *Physical Review B* 40 (12) (1989) 8555–8557.
- [35] I. Kosacki, V. Petrovsky, H.U. Anderson, Band gap energy in nanocrystalline  $ZrO_2:16\%Y$  thin films, *Applied Physic Letters* 74 (1999) 341–343.
- [36] B.C. Nyugen, T.A. Lin, D.M. Mason, Electrochemical reactivity of hydrocarbons on a zirconia electrolyte surface, *Journal of the Electrochemical Society* 133 (9) (1986) 1807–1815.
- [37] X.J. Chen, K.A. Khor, S.H. Chan, Identification of  $O_2$  reduction processes at yttria-stabilized zirconia doped lanthanum manganite interface, *Journal of Power Sources* 123 (1) (2003) 17–25.
- [38] T. Hibino, A. Hashimoto, T. Inoue, J.I. Tokuno, S. Yoshida, M. Sano, A low-operating-temperature solid oxide fuel cell in hydrocarbon-air mixtures, *Science* 288 (2000) 2031–2033.
- [39] H. Pöpke, E. Mutoro, B. Luerßen, J. Janek, The potential of in situ-scanning electron microscopy – morphology changes of electrically polarized thin film  $Pt(O_2)/YSZ$  model electrodes, *Solid State Ionics* 189 (1) (2011) 56–62.
- [40] C. Korte, B. Franz, D. Hesse, Electric field driven solid state reactions – reaction kinetics and the influence of grain boundaries on the interface morphology in the system  $MgO/MgIn_2O_4/In_2O_3$ , *Physical Chemistry Chemical Physics* 7 (2) (2005) 413–420.
- [41] E. di Bartolomeo, M.L. Grilli, E. Traversa, Sensing mechanism of potentiometric gas sensors based on stabilized zirconia with oxide electrodes, *Journal of the Electrochemical Society* 151 (5) (2004) H133–H139.

## Biographies

**Carlos López-Gándara** received his B.S. degree in Physics (2006) and M.S. degree in Physics Engineering (2007) at the University of Barcelona. He is currently studying for a Ph.D. degree at the Department of Electronics, University of Barcelona. His current research interests include modelling and optimizing the behaviour of electrochemical gas sensors at the company FAE – Francisco Albero S.A.

**Josep M. Fernández-Sanjuán** graduated in Mechanical Engineering (2001) and received a Materials Science degree (2004) and a M.S. degree in Nanoscience and Nanotechnology (2008). He is currently studying for a Ph.D. degree at the Electronics Department of the University of Barcelona. He currently works at the R&D in advanced materials at the company FAE – Francisco Albero S.A., where he has focused on optimizing the monolithic multilayer ceramic fabrication process and preparing catalytic materials. He has developed gas sensors for automotive applications as well.

**Francisco M. Ramos** received his B.S. degree in industrial engineering from Polytechnical University of Catalunya (1996) and MS degree in nanoscience and nanotechnology from University of Barcelona (2008). He is manager of R&D in advanced materials at the company FAE – Francisco Albero S.A., where he has been working on the development of monolithic ceramic technology and nanotechnologies for sensing applications in high and low temperature cofiring ceramics and semiconducting solid electrolytes. He is currently studying for a Ph.D. degree at the Department of Electronics, University of Barcelona.

**Albert Cirera** graduated in physics in 1996. He received his Ph.D. in 2000 with Extraordinary Award. Since 2005 is professor at the Department of Electronics, University of Barcelona. He has published about 70 papers with more than 1000 cites, more than 100 conferences, 5 book chapters and 5 patents. His scientific activity is carried at the Nanoscience and Nanotechnology Institute of the University of Barcelona in the MIND (Micro and Nano Technologies for Electronic Devices) research team. Current interests involve material interaction at the nanoscale for sensing applications, modelling of nanoelectronics and sensing devices by DFT and engineering ceramics and its applications. He has managed more than 15 scientific or industrial projects. Updated information available at [https://webgrec.ub.edu/webg/04824\\_ANG.html](https://webgrec.ub.edu/webg/04824_ANG.html).