



MATERIAL SENSOR DE GASES CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA: SÍNTESIS Y CONFORMADO DEL BaSnO_3

ING. YASSER HALIL OCHOA MUÑOZ

Universidad del Cauca

Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación

Popayán – Colombia

2014

MATERIAL SENSOR DE GASES CON ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA: SÍNTESIS Y CONFORMADO DEL BaSnO_3

ING. YASSER HALIL OCHOA MUÑOZ

Trabajo de investigación presentado como requisito para optar al título de:
Magister en Ingeniería Física

Director:

DR. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ

Línea de Investigación:

Ciencia e Ingeniería de los Materiales



Universidad del Cauca

Facultad de Ciencias Naturales, Exactas y de la Educación

Popayán – Colombia

2014

**MATERIAL SENSOR DE GASES CON
ESTRUCTURA TIPO PEROVSKITA:
SÍNTESIS Y CONFORMADO DEL**

BaSnO₃



Universidad
del Cauca

**ING. YASSER HALIL
OCHOA MUÑOZ**

NOTA DE ACEPTACIÓN

Dr. JORGE ENRIQUE RODRÍGUEZ PÁEZ

DIRECTOR

Dr. JOSÉ LUIS NARVAEZ SEMANATE

JURADO



Dr. Miguel A. Ponce
Investigador del CONICET

Dr. MIGUEL A. PONCE

JURADO

Fecha de sustentación: Popayán, 12 de diciembre de 2014

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis, más que un trabajo de grado tiene un significado profundo y sincero. Por eso, hay numerosas personas a las que quiero dar mis agradecimientos. Ellas Intervinieron de una u otra manera en el proceso de mi formación y en esta etapa de mi vida.

En primer lugar, a mi director de tesis, Dr. Jorge Enrique Rodríguez Páez, mi más amplio agradecimiento por haberme confiado este trabajo, por su valiosa dirección y apoyo para seguir este camino de tesis y llegar a la conclusión del mismo. Cuya experiencia y educación han sido fuente de motivación y de curiosidad durante estos años.

A la VRI de la Universidad del Cauca por la financiación del proyecto ID 3587 y su apoyo logístico. A la maestría, junto con sus profesores, compañeros de trabajo y estudio, gracias a sus esfuerzos y sus conocimientos, dentro y fuera de clase, haciendo posible que mi formación profesional se resuma en satisfacciones académicas.

Agradezco al Departamento de Superficies y Catálisis perteneciente al INTEMA de la Universidad Nacional de Mar del Plata – Argentina, especialmente al Dr. Miguel Ponce, por darme la oportunidad de visitar su laboratorio de investigación, darme su confianza y permitirme establecer una relación amigable y de cooperación. Sin ellos hubiera sido imposible realizar este trabajo. Gracias.

A los señores jurados, también hago extensivo el agradecimiento por haber asumido la importante tarea de la corrección y perfeccionamiento de este Trabajo.

Por último, la realización de esta Tesis tampoco hubiera sido posible sin el constante apoyo de mis seres más cercanos, de toda mi familia: mi mamá, mi papá, y mi hermano.

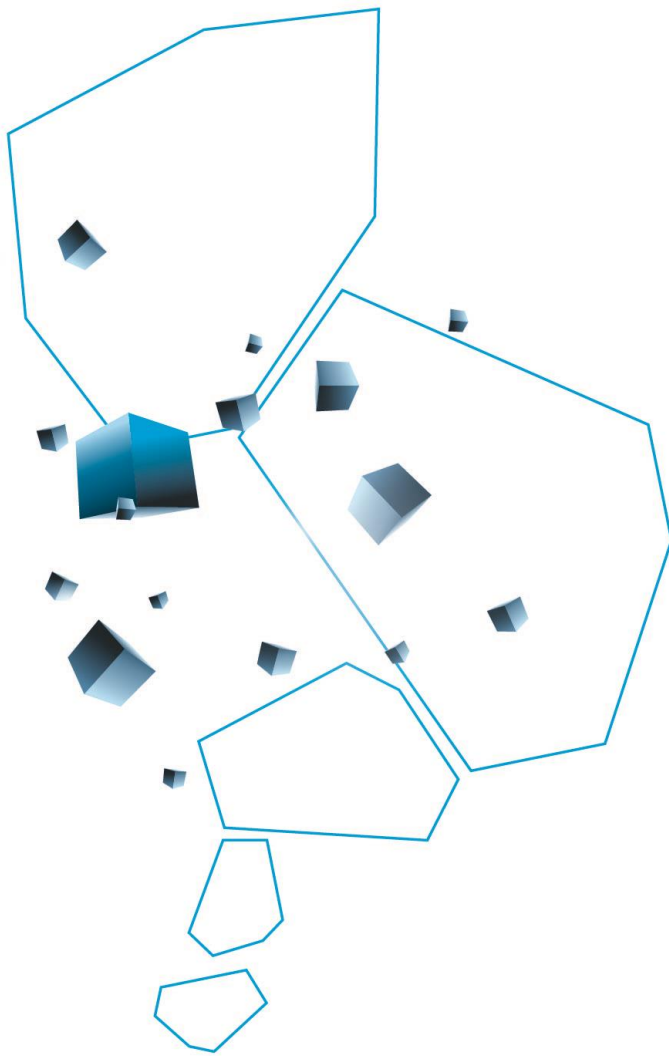
TABLA DE CONTENIDO

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| CAPITULO 1: ASPECTOS GENERALES DEL PROYECTO | 1 |
| 1.1 Planteamiento del problema de investigación y su justificación | 2 |
| 1.2 Estado del arte | 3 |
| 1.2.1 Generalidades del BaSnO ₃ | 3 |
| 1.2.2 Uso del BaSnO ₃ como sensor de gas..... | 5 |
| 1.2.3 Aplicaciones de los sensores de gas..... | 5 |
| 1.3 Bibliografía | 6 |
| | |
| CAPITULO 2: OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE PARTÍCULAS CERÁMICOS DE BaSnO₃ | 10 |
| 2.1 Métodos de químicos para obtener partículas de BaSnO₃ | 11 |
| 2.1.1 Método de precipitación controlada (MPC)..... | 11 |
| 2.1.1.1 Síntesis del BaSnO ₃ usando el MPC: comportamiento de la solución de cloruro de estaño al adicionarle el NH ₄ OH | 13 |
| 2.1.1.2 Síntesis del BaSnO ₃ usando el MPC: comportamiento de la solución de acetato de bario al adicionarle el NH ₄ OH | 17 |
| 2.1.2 Método de Precursor Polimérico (Pechini)..... | 17 |
| 2.2 Caracterización de las partículas obtenidas | 18 |
| 2.2.1 Comportamiento térmico..... | 18 |
| 2.2.2 Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)..... | 19 |
| 2.2.2.1 Estudio del efecto del lavado y del tratamiento térmico sobre las características de los polvos cerámicos | 21 |
| 2.2.3 Difracción de rayos x | 25 |
| 2.2.4 Evoluciones de fase en los precursores de bario y estaño..... | 28 |
| 2.2.4.1 Método de precipitación controlada | 29 |
| 2.2.4.2 Método Pechini | 31 |
| 2.2.5 Microscopia electrónica de barrido (MEB) | 35 |
| 2.3 Conclusiones | 37 |
| 2.4 Bibliografía | 38 |

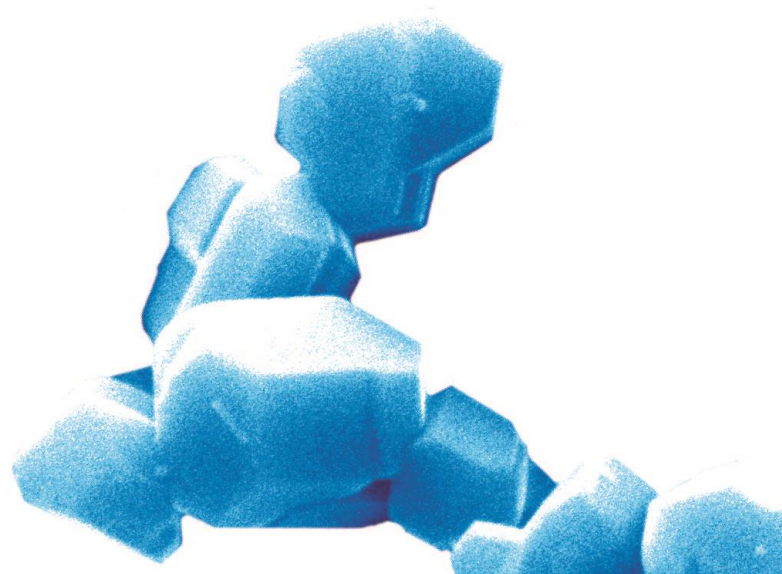
| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| CAPÍTULO 3: PROCESAMIENTO Y SINTERIZACIÓN DE PIEZAS CERÁMICAS DE BaSnO₃ | 41 |
| 3.1 Método de colado (“Slip Casting”) | 42 |
| 3.1.1 Obtención de suspensiones estables utilizando el BaSnO ₃ sintetizado..... | 46 |
| 3.1.2 Colado | 48 |
| 3.2 Sinterización de piezas cerámicas de BaSnO₃ | 49 |
| 3.2.1 Estudio de la sinterización de las piezas obtenidas por colado (“Slip Casting”) conformadas con polvos cerámicos de BaSnO ₃ sintetizados | 52 |
| 3.2.2 Caracterización microestructural de las piezas cerámicas de BaSnO ₃ | 56 |
| 3.3 Conclusiones | 59 |
| 3.4 Bibliografía | 60 |
| | |
| CAPÍTULO 4: CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LAS PELÍCULAS GRUESAS Y PIEZAS SINTERIZADAS | 65 |
| 4.1. Importancia de los defectos intrínsecos presentes en el material activo para la detección de gases | 67 |
| 4.2 Equipo utilizado para determinar la capacidad sensora de gases de películas gruesas y piezas de BaSnO₃ | 75 |
| 4.3 Efecto de la preparación de la muestra sobre el mecanismo de conducción en sensores de película gruesa de BaSnO₃ | 80 |
| 4.3.1 Deposición de la película: método de “screen printing” | 81 |
| 4.3.2 Pieza cerámica conformada por el método de colado o “slip casting” | 83 |
| 4.3.2.1 Respuesta eléctrica de piezas de BaSnO ₃ frente a la presencia de un gas: análisis de espectroscopia de impedancia compleja | 85 |
| 4.4 Respuesta de la película frente a la presencia de un gas | 95 |
| 4.4.1 Atmósfera de O ₂ | 96 |
| 4.4.2 Atmósfera de CO | 102 |
| 4.5 Sensibilidad de la película frente a la presencia de un gas | 104 |
| 4.6 Conclusiones | 107 |
| 4.7 Bibliografía | 109 |

1

CAPITULO



ASPECTOS GENERALES DEL PROYECTO



1.1. Planteamiento del problema de investigación y su justificación

Desde finales del siglo pasado se ha venido incrementando la preocupación sobre la conservación y mejoramiento del medio ambiente, previniendo y controlando los efectos nocivos que los procesos industriales y sus residuos pudieran generar; esto incluye a los gases nocivos que son expulsados hacia la atmósfera. Dentro de los avances en la Ciencia de Materiales se tiene un gran número de desarrollos, entre ellos de nuevos compuestos a usar como material activo en dispositivos sensores de gases, con el fin de detectar la presencia en la atmósfera de gases nocivos para la salud humana, NO_x y CO por ejemplo, y aquellos relacionados con el efecto invernadero, CO_2 y metano (CH_4), entre otros.

Por tal motivo, esta tesis de maestría se orientó hacia la obtención y caracterización de un material semiconductor a emplear en la detección de gases. Aunque el material más investigado con este objetivo ha sido el dióxido de estaño (SnO_2), material económico que posee una gran capacidad de detección de gases reductores, existe actualmente el interés de estudiar otras familias de materiales que brinden ventajas comparativas frente a los sensores del óxido de estaño, por ejemplo mejora en la sensibilidad, selectividad y/o estabilidad a ciertas atmósferas. En este sentido, se vienen investigando materiales que presentan otros tipos de estructuras cristalinas, diferente a la rutilo que posee el SnO_2 . Es el caso del estanato de bario (BaSnO_3), compuesto de la familia de estanatos con una estructura tipo perovskita, que ha sido un protagonista importante en estas investigaciones [1]. Esto ha motivado nuestro interés en conocer su sensibilidad, selectividad y estabilidad frente a gases relativamente comunes, como lo son el oxígeno y el CO , comportamiento que permitió vislumbrar su potencialidad de sensado de otros gases, especialmente tóxicos.

Para brindar información sobre las características del BaSnO_3 y comenzar a optimizar su uso como sensor de gas, surgió esta propuesta de investigación académica. El trabajo contempló diferentes etapas: la primera, la síntesis de polvos cerámicos de estanato de bario (BaSnO_3) utilizando métodos químicos, precipitación controlada y

precursor polimérico (Pechini). La segunda consistió en determinar las condiciones óptimas para conformar piezas cerámicas mediante el método coloidal (slip casting). En la tercera y última, se estudió el comportamiento de las piezas sinterizadas como material activo para el sensado de ciertos gases. Un problema que se abordó en este proyecto, fue el de determinar las condiciones óptimas de síntesis y el procesamiento cerámico de los polvos de BaSnO_3 , además de establecer el efecto del método de síntesis y del conformado de las piezas cerámicas sobre las propiedades sensoras del producto final.

1.2. Estado del arte

1.2.1. Generalidades del BaSnO_3

Los estudios de equilibrios de fase en el sistema $\text{BaO} - \text{SnO}_2$ indican la existencia de dos fases estables, BaSnO_3 y Ba_2SnO_4 [2] y de otra fase de composición $\text{Ba}_3\text{Sn}_2\text{O}_7$, identificada a 1400°C por Appendino y Romanda [3]. El BaSnO_3 es el compuesto más importante y cristaliza como perovskita cúbica, con parámetro de red de $a = 4,1163 \text{ \AA}$ [4]. Este óxido mixto presenta una fórmula general $\text{A}^{2+}\text{B}^{4+}\text{O}_3^{2-}$, donde A puede ser un elemento del grupo IIA o de metales de transición en el estado de oxidación +2, y B un metal de transición, Sn o Se, con estado de oxidación +4. La estructura de BaSnO_3 se muestra en la figura 1.1, donde los iones Ba^{2+} ($1,34 \text{ \AA}$) ocupan los vértices de la celda primaria, los iones Sn^{4+} ($0,71 \text{ \AA}$) el centro del cuerpo y los iones O^{2-} ($1,40 \text{ \AA}$) el centro de las caras. En esta estructura, el ión más grande, Ba^{2+} , y los iones O^{2-} forman la estructura de empaquetamiento compacto y una cuarta parte de los sitios intersticiales octaédricos estarán ocupados con cationes Sn^{4+} .

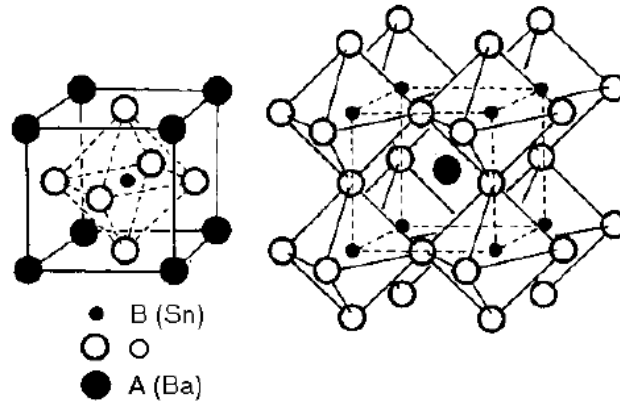


Figura 1.1. Estructura perovskita de BaSnO_3 [4].

El estanato de bario (BaSnO_3) pertenece a la familia de estanatos alcalino térreos (MSnO_3 donde $M = \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) los cuales son considerados semiconductores tipo n; concretamente el BaSnO_3 presenta un valor de energía del gap de 3,1 eV [5], muy adecuado cuando se considera su uso como fotodegradante [6]. Estudios realizados por Borse et al. [7] y Yuan et al. [8] sugieren una gran potencialidad de los sistemas con base en BaSnO_3 para aplicaciones fotocatalíticas. Dada su estabilidad química y térmica (punto de fusión 2060 °C [2]), se ha utilizado como recubrimiento protector o soporte de catalizadores. Debido a sus propiedades dieléctricas, el BaSnO_3 se ha empleado para conformar capacitores [9] tal que las soluciones sólidas de $\text{Ba}(\text{Ti}, \text{Sn})\text{O}_3$ se puedan considerar como sistemas modelo para las perovskitas libres de Pb que presentan transiciones de fase ferroeléctrica difusa [10].

Como es sabido, las propiedades dieléctricas de los cerámicos policristalinos, como es el caso BaSnO_3 , dependen del método de preparación del polvo cerámico, de la temperatura y de la atmosfera utilizada para su tratamiento térmico. Usualmente, los polvos cerámicos de BaSnO_3 se obtienen a través de la reacción en estado sólido entre el BaCO_3 y SnO_2 entre 1000 y 1200 °C [11, 12]. Otras técnicas que se han utilizado son: hidrotermal [13, 14], considerando el efecto de diferentes solventes [15], sol-gel [16], calentamiento autosostenible (SHS) [17], combustión modificada [18], el método de micela inversa [19], entre otros.

1.2.2. Uso del BaSnO₃ como sensor de gas

El estanato de bario es un semiconductor tipo n debido a la presencia de vacantes de oxígeno que actúan como donantes de electrones. En cuanto a su sensibilidad química se consideran dos aspectos: la función receptora, que reconoce o identifica un gas, y la función transductora, que traduce la señal química en una señal eléctrica de salida [5].

Cuando el BaSnO₃ es expuesto a una atmósfera de gas, a una temperatura de ~500 °C, pueden ocurrir dos procesos: (1) adsorción de moléculas del gas debido a la gran reactividad de la superficie del BaSnO₃ y/o (2) reacción de las moléculas de gas con las moléculas quimisorbidas en la superficie del óxido [5]. Estos procesos son determinantes de la capacidad que presentan los semiconductores como sensores de gases.

Estudios recientes indican que las películas gruesas de BaSnO₃ son dispositivos altamente prometedores para la detección de CO y CO₂ en el rango de 0 a 2500 ppm [20, 21]. Las características de detección de estos gases se investigan en un rango de operación a altas temperaturas 500–700 °C.

1.2.3. Aplicaciones de los sensores de gas

Los sensores semiconductores de gas se utilizan para cumplir su función de sensado de gases en motores de automóviles, como alarmas domésticas, en minas de carbón, en plantas industriales de acero, en lugares de estacionamiento subterráneos para automóviles, etc [22]. Otros grupos de investigación han venido realizando desarrollos relacionados con la funcionalidad de este óxido mixto en: (1) clasificación e identificación de vinos mediante la detección de vapores procedentes de líquidos, (2) diseño de sistemas de olfato electrónico constituidos, principalmente, por sensores químicos y actuadores [23].

Actualmente, la mayoría de los detectores de gases son dispositivos de naturaleza

óptica y electroquímica. Mientras los dispositivos ópticos son costosos y presentan problemas de integración, los sensores electroquímicos actuales son complejos de fabricar y tienen problemas de interferencia por la humedad. Por otro lado, los sensores de estado sólido, con base en semiconductores de óxidos metálicos, pueden ofrecer una alternativa atractiva, por su bajo costo, fácil fabricación, y tamaño pequeño [24, 25].

En conclusión, los sensores de estado sólido son dispositivos en los cuales el semiconductor es el material activo responsable del sensado y la reacción que se considera, como la que origina un cambio en la conductividad, es la adsorción del gas de interés sobre la superficie del material; estas moléculas del gas actúan como un centro que atrapa o dona electrones a la banda de conducción del semiconductor.

Específicamente, este proyecto de investigación se centró en la obtención y estudio de un material activo considerando su uso en un sistema sensor de gases. Entre los aspectos más novedosos de este trabajo se puede resaltar el análisis del proceso de conducción en un sólido de estanato de bario, en presencia de O_2 y CO a diferentes temperaturas de detección del gas problema, considerando el efecto de la microestructura del $BaSnO_3$ conformado por el método de colado, usando polvos sintetizados por rutas químicas, sobre la respuesta eléctrica del material activo.

1.3. Bibliografía

[1] Q. Madueno, L.C. Moreno, D.A. Landínez Téllez, J. Roa-Rojas, “Caracterización estructural de la perovskita $BaSnO_3$ sinterizada por diferentes métodos”, *Rev. Col. Fís.* Vol. 38 (2) (2006), 383–386.

[2] V.G. Wagner, H. Binder. “Untersuchung der binären system $BaO-SnO_2$ und $BaO-PbO_2$. II Kristallstrukturbestimmungen”, *Z. Anorg. Allg. Chem.* Vol. 298 (1959), 12–21.

- [3] P. Appendino, G. Ramonda, "Equilibri allo stato solido nel sistema ossido di bario-ossido di stronzio-biossido di stagno", *Ann. Chim. (Rome)*. Vol. 61 (1971), 54–60.
- [4] V. Vorgelegt, L. Wensheng. "Synthesis of nanosized BaSnO₃ powders". Tesis Doctoral en Ingeniería de las Ciencias Naturales, Facultad de Ingeniería de la Universidad de Saarlandes, Saarbrücken – Alemania (2002), pp. 1–2.
- [5] J. Cerda, J. Arbiol, G. Dezanneau, R. Díaz, J.R. Morante, "Perovskite-type BaSnO₃ powders for high temperature gas sensor applications", *Sens. Act. B*. Vol. 84 (2002), 21–25.
- [6] W. Zhang, J. Tang, J. Ye, "Structural, photocatalytic, and photophysical properties of perovskite MSnO₃ (M= Ca, Sr and Ba) photocatalysts", *J. Mater. Res.* Vol. 22:7 (2007), 1859–1871.
- [7] P.H. Borse, J.S. Lee, H.G. Kim, "Theoretical band energetic of (Ba(M_{0.5}Sn_{0.5})O₃) for solar photoactive applications", *J. Appl. Phys.* Vol. 100 (2006), 124915.
- [8] Y. Yuan, J. Lv, X. Jiang, "Large impact of strontium substitution on photocatalytic water splitting activity of BaSnO₃", *Appl. Phys. Lett.* Vol. 91 (2007), 094107.
- [9] Z. Zhigang, Z. Gang, "BTS: A new ferroelectric for multifunctional sensors", *Ferroelectrics*. Vol. 101 (1990), 43–54.
- [10] G.A. Smolensky, "Physical phenomena in ferroelectrics with diffused phase transition", *J. Phys. Soc. Japan*. Vol. 28 (supplement) (1970), 26.
- [11] T. Huang, T. Nakamura, M. Itoh, Y. Inaguma, O. Ishiyama, "Electrical properties of BaSnO₃ in substitution of antimony for tin and lanthanum for barium", *J. Mater. Sci.* Vol. 30 (1995), 1556–1560.

- [12] S. Upadhyay, O. Parkash, D. Kumar, "Solubility of lanthanum, nickel and chromium in barium stannate", *Mater. Lett.* Vol. 49 (2001), 251–255.
- [13] W. Lu, H. Schmidt, "Hydrothermal synthesis of nanocrystalline BaSnO₃ using a SnO₂.xH₂O sol", *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 25 (2005), 919–925.
- [14] W. Lu, H. Schmidt, "Synthesis of tin oxide hydrate (SnO₂.xH₂O) gel and its effects on the hydrothermal preparation of BaSnO₃ powders", *Adv. Powder Techn.* Vol. 19 (2008), 1–12.
- [15] W. Lu, H. Schmidt, "Lyothermal synthesis of nanocrystalline BaSnO₃ powders", *Ceram. Int.* Vol. 34 (2008), 645–649.
- [16] W. Lu, H. Schmidt, "Synthesis of nanosized BaSnO₃ powders from metal isopropoxides", *J. Sol–Gel Sci. Techn.* Vol. 42 (2007), 55–64.
- [17] A.M. Azad, L.L.W. Shyan, T.Y. Pang, C.H. Nee, "Microstructural evolution in MSnO₃ ceramics derived via self-heat-sustained (SHS) reaction technique", *Ceram. Int.* Vol. 26 (2000), 685–692.
- [18] A.S. Deep, S. Vidya, P.C. Manu, S. Solomon, A. John, J.K. Thomas, "Structural and optical characterization of BaSnO₃ nanopowder synthesized through novel combustion technique", *J. Alloy. Compd.* Vol. 509 (2011), 1830–1835.
- [19] J. Ahmed, C. K. Blakely, S. R. Bruno, V. V. Poltavets, "Synthesis of MSnO₃ (M = Ba, Sr) nanoparticles by reverse micelle method and particle size distribution analysis by whole powder pattern modeling", *Mat. Res. Bull.* Vol. 47 (2012), 2282–2287.
- [20] U. Lampe, J. Gerblinger, H. Meixner, "Carbon–monoxide sensors based on thin films of BaSnO₃", *Sens. Act. B.* Vol. 24–25 (1995), 657–660.

- [21] L.M. Cavanagh, P. Smith, R. Binions, “BaSnO₃ Thick Film as a Carbon Dioxide Sensor”, J. Elect. Soc. Vol. 159 (3) (2012), J67–J71.
- [22] J.L. Vélez, “Caracterización física y estudio de la respuesta eléctrica a diferentes gases del tungstato estannoso”, Universidad Nacional de Ingeniería, Facultad de ciencias, Lima–Perú. Informe trabajo de investigación (2000).
- [23] J.P. Santos, A.H. Cachero, J. Lozano, H. Vásquez, J.A. Agapito, M. A. Martín, J. González, “Clasificación e identificación de vinos mediante un sistema de sensores de estado sólido”, Revista ACE de enología. (2004), 1–6.
- [24] R. Jaaniso, O. Kiang Tan (Eds.), “Semiconductor gas sensors”, Woodhead Publishing. (2013), 576.
- [25] G. Eranna, “Metal oxide nanostructures as gas sensing devices”, CRC Press Taylor & Francis Group. LLC, Boca Ratón (2012), 336.

2

CAPITULO

**OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE
PARTÍCULAS CERÁMICOS DE BaSnO_3**



Dada la importancia tecnológica del estanato de bario, BaSnO_3 , y considerando sus potenciales aplicaciones es de gran interés optimizar las condiciones de síntesis para obtener las características predeterminadas de las partículas, tanto en tamaño como en forma.

En este capítulo no solo se describen adecuadamente los dos métodos de síntesis que se usaron para obtener el BaSnO_3 , sino que se proponen mecanismos que explicarían la formación de las partículas de este óxido mixto, esto con el fin de poder ejercer control sobre los mismos y garantizar su reproducibilidad, lo que permitiría obtener las propiedades y características deseadas en el producto final. Los polvos cerámicos obtenidos se caracterizaron utilizando análisis térmico diferencial y gravimétrico (ATD/ATG), espectroscopia infrarroja (FTIR), difracción de rayos X (DRX) y microscopia electrónica de barrido (MEB), tal que los resultados de caracterización, junto al estudio de la conformación y evolución de los precursores intermedios, permitieron estructurar un esquema que da idea de los mecanismos que llevarían a la formación del óxido mixto en cada caso.

2.1. Métodos de químicos de síntesis para obtener partículas de BaSnO_3

2.1.1. Método de precipitación controlada (MPC)

Para sintetizar el estanato de bario, BaSnO_3 , se prepararon independientemente soluciones acuosas, con 0,1M de HNO_3 (Carlo Erba 99% p/p), disolviéndose en una de ellas el precursor de estaño, $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (Mallinckrodt 99,6% de pureza), y en la otra el precursor de bario, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ (J.T. Baker). Las soluciones se agitaron constantemente a 300 rpm, a una temperatura de 50 °C, hasta que no se observaron partículas del precursor en suspensión ni sedimentadas; estas soluciones se dejaron enfriar hasta temperatura ambiente. Luego, a cada una se le adicionó hidróxido de amonio (NH_4OH –Mallinckrodt 28% de pureza) a una velocidad de 0,034 mL/s, empleando para ello un dosificador (Metrohm Dosimat 685). La variación del pH del

sistema, para cada solución, se registró con un pH-metro (Metrohm 744), con electrodo de vidrio, y la conductividad específica del sistema con un conductímetro (modelo MC126 marca Toledo). A medida que se adicionaba el NH_4OH , a cada solución, se registraron simultáneamente el pH y la conductividad específica del sistema para graficar los resultados en función del volumen adicionado de precipitante, NH_4OH , obteniéndose así las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica para los sistemas de estaño y bario. Estas curvas se utilizaron para determinar el valor más adecuado de pH al que se deberían llevar las soluciones para obtener los precipitados respectivos. Las suspensiones obtenidas se dejaron envejecer durante 1 día y posteriormente se mezclaron utilizando el ultraturrax T50. Se probó eliminar el solvente del sistema filtrando al vacío, utilizando para ello la bomba Buchi B-169, pero se perdía mucho precipitado por lo que se optó por calentar el sistema a una temperatura de 80°C para volatizar la fase líquida presente.

En este trabajo se usó un proceso que se denominó “proceso de lavado” el cual consistió en redispersar la suspensión coloidal obtenida en un solvente utilizado para tal fin, agua o alcohol. El objetivo principal de este proceso era el de eliminar impurezas o especies químicas no deseadas en el material, por ejemplo los aniones cloruro que acompañaban al Sn en el precursor; el lavado del sistema se realizó en varias ocasiones empleando para ello una solución acuosa de dietilamina.

Para el lavado con dietilamina (Merck), se preparó una solución acuosa con una concentración de 0,1M de este compuesto. En esta solución se redispersaron los precipitados que se obtuvieron después de adicionar NH_4OH a los sistemas precursor – agua – ácido, tanto del estaño como del bario, para llevarlos al pH de trabajo. Para ello se empleó un equipo de dispersión de alta cizalla, Ultraturrax T-50, a una velocidad de agitación de 4000 rpm, durante 5 minutos, obteniéndose al final una suspensión que se dejó envejecer 24 horas. La suspensión se calentó a 80°C , para eliminar el solvente y luego se le volvió a adicionar agua con dietilamina, se redispersó y se dejó envejecer nuevamente durante 24 horas; este proceso se repitió cuatro veces. Finalizada la etapa de lavado, el sólido seco se maceró en un mortero de ágata y el polvo obtenido se

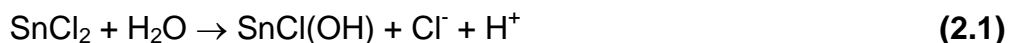
atacó químicamente con una solución de ácido clorhídrico, en una concentración de 0,1M, para eliminar el carbonato de bario que pudiera existir en las muestras, dada la alta reactividad que presenta el bario con el CO₂ del medio ambiente [1]. Este sólido seco fue el que se caracterizó para determinar las características fisicoquímicas del BaSnO₃ sintetizado.

2.1.1.1. Síntesis del BaSnO₃ usando el MPC: comportamiento de la solución de cloruro de estaño al adicionarle el NH₄OH

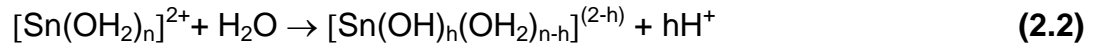
Con base en las curvas de valoración potenciométrica y conductimétrica, y usando referencias bibliográficas adecuadas y la observación directa del sistema se propone, a continuación, un mecanismo que explicaría la formación de las partículas sólidas en el seno de la solución cloruro de estaño – agua – ácido nítrico, proceso que se favoreció con la adición de hidróxido de amonio. Los resultados de esta actividad permitieron, además, determinar el pH óptimo al cual se puede obtener el compuesto de estaño precursor para la obtención del BaSnO₃.

Valoración potenciométrica de la solución de SnCl₂

La curva de valoración potenciométrica de la figura 2.1 se obtuvo al adicionar, de manera controlada, el agente precipitante NH₄OH a solución 0,3M de cloruro de estaño y, 0,1M de HNO₃. Considerando el cambio de pendiente de la curva, son evidentes cuatro zonas o regiones. En la zona A de la curva, el sistema presenta un valor de pH bajo debido tanto a la presencia de HNO₃ como a la disociación parcial del cloruro de estaño, lo cual genera, como producto del proceso, iones hidronio a través de la siguiente reacción [2, 3]:



Adicionalmente, la hidrólisis espontánea de los complejos de estaño que se encuentran en el sistema, entre ellos el complejo acuo, cuya reacción de hidrólisis se puede representar así [2]:



y de la que se obtiene como producto H^+ , también contribuiría al bajo valor inicial de pH del sistema.

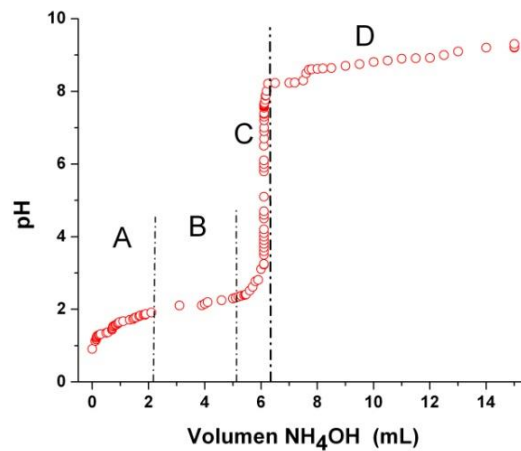
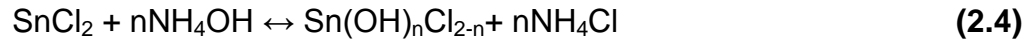


Figura 2.1. Curva de valoración potenciométrica del sistema SnCl_2 0.3M/0.1M HNO_3 .

Al adicionar el NH_4OH al sistema, el principal proceso que ocurre es la neutralización de las especies ácidas en solución, entre ellas la del HNO_3 , a través de la siguiente reacción:



produciendo nitrato de amonio. Por lo tanto, la zona A debe representar, principalmente, las reacciones de neutralización de las especies ácidas y la de hidrólisis de los complejos de estaño del tipo que se indica en la ecuación (2.1). Por otro lado, como el NH_4OH es una base débil puede favorecer la precipitación de cloruros básicos de estaño a través de reacciones del siguiente tipo [4, 5]:



En la zona B no se observan cambios apreciables del pH lo que indica un alto consumo del OH^- suministrado por el hidróxido de amonio. En esta zona debe propiciarse, principalmente, la formación de especies poli-nucleares del tipo $[\text{Sn}_2(\text{OH})_2]^{2+}$, $[\text{Sn}_3(\text{OH})_4]^{2+}$ y $[(\text{OH})_2\text{SnO}(\text{OH})_2]^{2-}$, como resultado del desarrollo de las reacciones de condensación de las especies de estaño hidrolizadas [4, 5].

Las especies poli-nucleares que se forman, principalmente en la región B, interactúan para dar origen a los embriones y núcleos de la fase sólida [6]. Es de esperar, según la literatura [7], que a un valor de pH 2 precipite el SnO pero como existen otras especies en el sistema el óxido debe formarse a un pH mayor; la casiterita, SnO_2 , se produciría a través de la siguiente reacción:



En la zona C de la figura 2.1, ocurre un incremento abrupto del pH que indica que la formación de complejos poli-nucleares, compuestos de estaño, y de los núcleos de fase sólida disminuye notablemente.

En la zona D se presenta la saturación del sistema. Los fenómenos más importantes que ocurren en esta zona son: redisolución de la fase sólida, formación de complejos a través de reacciones del siguiente tipo [4, 5]:



así como también la conformación de aglomerados de nanopartículas.

Valoración conductimétrica

En la figura 2.2 se muestra la gráfica que representa la variación de la conductividad específica del sistema en función del volumen de NH_4OH adicionado al sistema 0,3M de SnCl_2 . En ella se distinguen cuatro regiones. La región 1, relacionada con la zona A de la curva potenciométrica (figura 2.1), que correspondería a la neutralización del sistema.

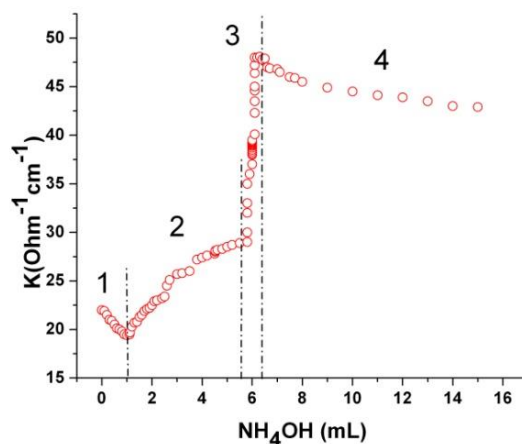


Figura 2.2. Curva de valoración conductimétrica del sistema SnCl_2 0,3M/ HNO_3 .

Considerando la forma que presenta la región 2 de la curva, ésta representaría la valoración de grupos superficiales de naturaleza ácido débil con una base débil. Ya que los compuestos intermedios de estaño, y por lo tanto los núcleos de la fase sólida, se formarían en esta región (zona B de la curva de valoración potenciométrica figura 2.1), el número de iones en disolución se incrementaría ocasionando un aumento de la conductividad. La región 3, relacionada con la zona C de la curva de valoración potenciométrica, debe contener información sobre el proceso de nucleación, y crecimiento de los núcleos, y disminución de las reacciones de policondensación. La región 4 estaría relacionada con la zona D de la curva de la figura 2.1 y representaría la valoración del exceso de la base adicionada (zona de saturación). De las regiones 2 y 3 se define el pH de trabajo más adecuado, debido a la reactividad de las partículas, que debería encontrarse en la zona C de la figura 2.1, o en la región 3 de la figura 2.2; se decidió tomar el valor de pH correspondiente a un volumen de 6.5 mL adicionado al sistema, es decir un valor de pH 4,2.

2.1.1.2. Síntesis del BaSnO_3 usando el MPC: comportamiento de la solución de acetato de bario al adicionarle el NH_4OH

Para entender cómo se comporta la solución de acetato de bario al adicionar el NH_4OH , se tomó como referente la información sobre la formación de una suspensión coloidal en el sistema acuoso de acetato de bario, que se encuentra en la referencia [1]. Los resultados de esta investigación permitieron determinar que el pH óptimo para obtener el precursor de bario, a utilizar en la síntesis del BaSnO_3 , era de 9.

2.1.2. Método de Precursor Polimérico (Pechini)

Para obtener el BaSnO_3 por el método Pechini, se mezclaron, inicialmente a $70\text{ }^\circ\text{C}$, etilenglicol (Mallinckrodt) – EG y ácido cítrico (Merck) – AC en ciertas cantidades considerando el cumplimiento de una relación 4:1, respectivamente, de estos reactivos. A la solución de etilenglicol y ácido cítrico, se le adicionaron el $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, a temperatura ambiente, en cantidades determinadas por la estequiometría del óxido mixto que se deseaba obtener. Se garantizó que la solución obtenida fuera totalmente transparente, condición que indicaba una mezcla uniforme de los diferentes reactivos y el favorecimiento de la formación del citrato. Luego, a la mezcla obtenida, se le adicionó NH_4OH para llevarlo a un pH 9, cuidando que no se formara un precipitado en el sistema. Después de la adición del hidróxido de amonio, el sistema fue llevado a una temperatura de $140\text{ }^\circ\text{C}$, bajo continua agitación, para favorecer las reacciones de poliesterificación y por lo tanto la conformación de la resina. La resina obtenida se precalcinó a una temperatura de $350\text{ }^\circ\text{C}$, durante dos horas, obteniéndose un sólido negro muy fino, con alto contenido de carbono. Este material pre-calcinado se sometió a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas para obtener el BaSnO_3 .

2.2. Caracterización de las partículas obtenidas

2.2.1. Comportamiento térmico

Se utilizaron análisis térmicos para conocer el efecto del tratamiento térmico y los diferentes eventos fisicoquímicos que ocurren sobre las partículas sintetizadas en todas las etapas del proceso. Estos ensayos también fueron útiles para analizar las variaciones en el comportamiento térmico de las muestras como consecuencia del método químico utilizado.

La Figura 2.3(a) muestra las curvas de ATD/ATG correspondientes a los polvos obtenidos por el método de precipitación controlada. La curva de ATG presenta, inicialmente, una pequeña pérdida de peso, de ~2% alrededor de los 100 °C, que podría deberse a la volatilización del agua fisisorbida que contenía la muestra y a la que le correspondería el pico endotérmico, que se observa a esta temperatura, en la curva de ATD. Una gran pérdida de peso, ~15%, es evidente entre 1000 y 1240 °C, la cual tiene asociado un pico exotérmico en la curva ATD alrededor de los 1100 °C; este evento fisicoquímico podría corresponder a la completa formación del óxido mixto, BaSnO_3 . Adicionalmente, en la curva de ATD, se observan picos exotérmicos a ~300 °C y un doblete muy intenso entre 800 y 1000 °C, los cuales pueden estar asociados a la descomposición completa de los precursores de bario – estaño, y formación de sus óxidos respectivos, así como la formación de compuestos del sistema binario BaO-SnO_2 , y a su descomposición, respectivamente.

Las curvas de ATD/ATG de la figura 2.3(b) corresponden a los resultados del análisis térmico realizado a polvos obtenidos por el método Pechini. La curva de ATG muestra una gran pérdida de peso en el intervalo de temperatura entre 350 y 550 °C, aproximadamente del 55%. En esta misma región térmica, en la curva de ATD, se observan varios picos exotérmicos que podrían estar asociados a la formación y descomposición de compuestos orgánicos de Sn–Ba, así como a la formación de compuestos del sistema binario BaO-SnO_2 . Finalmente, la curva ATD muestra un pico

exotérmico ancho entre 1000 y 1100 °C, asociado a una muy pequeña pérdida de peso, que podría indicar la completa conformación del BaSnO₃. El equipo que se utilizó para este estudio fue el ATD/TG Universal V3.0G TA Instruments de la Universidad Nacional de Mar del Plata – Argentina, el análisis se realizó en una atmósfera de aire seco con flujo de 7 L/min y a una velocidad de calentamiento de 3°C/min.

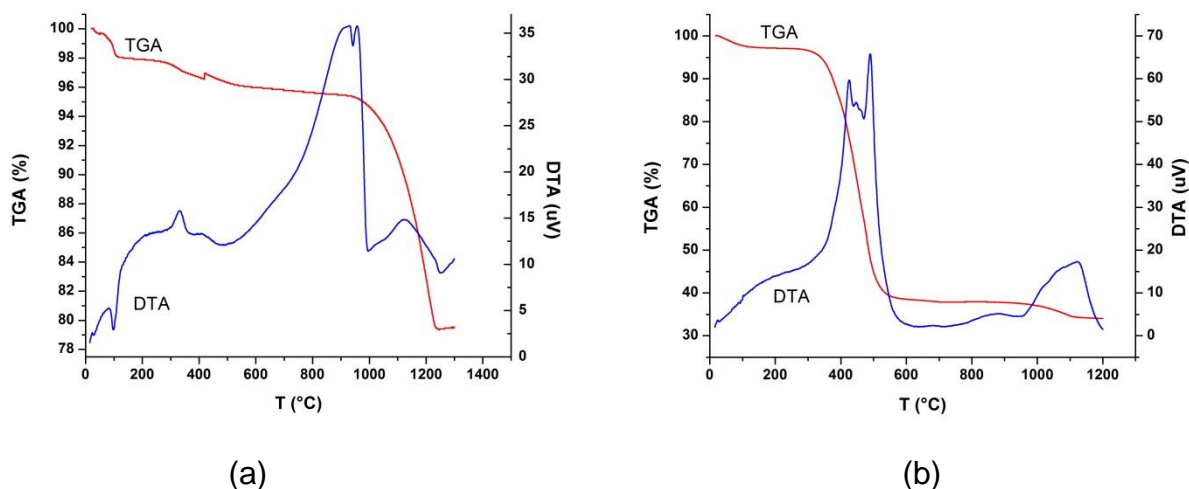


Figura 2.3. Curvas ATD/ATG correspondientes a muestras sólidas del sistema SnCl₂-Ba(CH₃COO)₂-H₂O-NH₄OH, sintetizadas por: método de precipitación controlada (a) y método de Pechini (b), tratadas térmicamente desde temperatura ambiente hasta 1300 °C a una velocidad de 3 °C/min.

En la figura 2.3 son evidentes las grandes diferencias que se presentaron en el comportamiento térmico de los sólidos obtenidos en este trabajo, al utilizar los dos métodos de síntesis: precipitación controlada (figura 2.3 (a)) y Pechini (figura 2.3 (b)), procesos que llevaron a la obtención del BaSnO₃.

2.2.2. Espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)

Esta técnica fue utilizada para identificar las bandas asociadas a los diferentes modos vibracionales de los grupos funcionales existentes en las muestras sintetizadas, lo que permitió verificar la formación de los compuestos cristalinos de estaño – bario que se identificaron posteriormente utilizando DRX. Las partículas obtenidas, empleando los

procesos de síntesis, precipitación controlada y Pechini, fueron caracterizadas utilizando un espectrómetro Termo Nicolet IR 200 de la Universidad del Cauca.

2.2.2.1. Estudio del efecto del lavado y del tratamiento térmico sobre las características de los polvos cerámicos

Durante el proceso de síntesis del BaSnO_3 , los polvos cerámicos precipitados, envejecidos en su líquido madre, fueron lavados con una solución 0,1M de dietilamina y posteriormente tratados térmicamente. En la figura 2.4 se observan los espectros IR correspondientes a muestras sólidas del sistema 0,3M de $\text{SnCl}_4\text{-Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, con 0,1N HNO_3 , lavadas cuatro veces con una solución acuosa 0,1M de dietilamina y posteriormente tratada térmicamente a 1250 °C. Los resultados muestran la presencia de hidroxilos en el sistema, bandas alrededor de 3300 cm^{-1} indicando la presencia de agua absorbida en las muestras, y la banda del NO_3^- ubicada entre 1385 y 1395 cm^{-1} [5]. En los espectros se puede observar la banda entre 618 y 627 cm^{-1} , correspondiente al enlace Sn-O [5, 8], que se define más con el tratamiento térmico a 1250 °C, siendo la banda más intensa en este espectro y que se podría utilizar para evidenciar la existencia del BaSnO_3 .

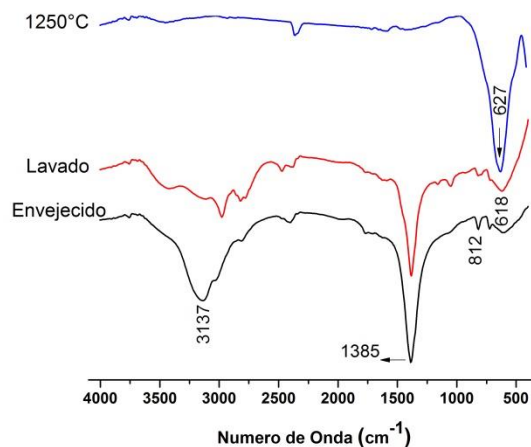


Figura 2.4. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas del sistema $\text{SnCl}_2\text{-Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$, envejecidas durante nueve días, lavadas con una solución de dietilamina 0,1M y posteriormente tratadas a 1250 °C.

Para tener información sobre la evolución de los grupos funcionales, durante la cristalización del polvo cerámico, los polvos secos obtenidos se caracterizaron empleando espectroscopia IR, en la etapa final del método de precipitación controlada. En la figura 2.5 se muestran los espectros IR correspondientes a muestras tratadas térmicamente a 100, 500, 800, 1000 y 1250 °C. Los resultados indican la presencia de hidroxilos, bandas alrededor de 3445 cm^{-1} , evidenciando la presencia de agua absorbida en las muestras, y NO_3^- , banda ubicada entre 1361 y 1395 cm^{-1} [9]. La banda más evidente es la ubicada a $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ que corresponde a un modo vibracional del grupo Sn–O en el del SnO_3^{2-} [8], y que indicaría la existencia del BaSnO_3 . La banda a 1422 cm^{-1} se asoció al BaCO_3 [9, 10] y su intensidad disminuyó a temperaturas altas. Esta banda está presente en la mayoría de los espectros indicando que el BaCO_3 se encontraba en las muestras como una fase adicional, no deseada, y fue necesario eliminarla.

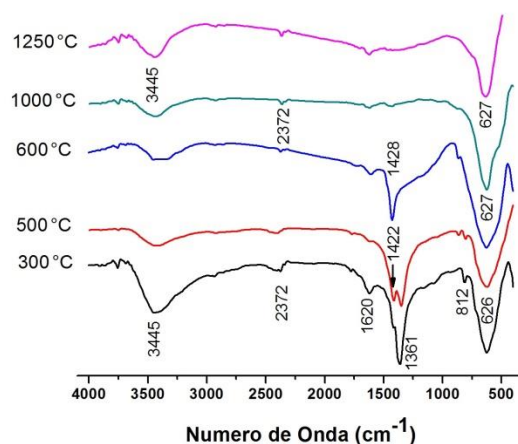
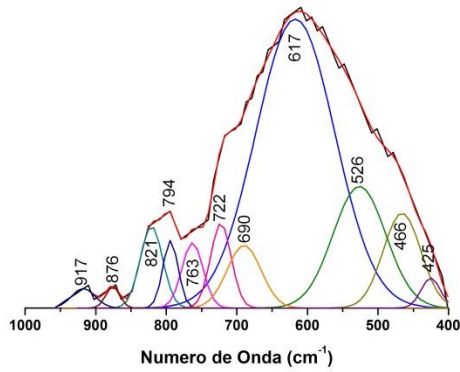


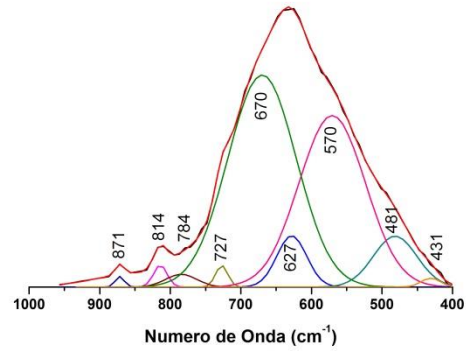
Figura 2.5. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas del sistema $\text{SnCl}_2\text{-Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$, método de precipitación controlada, tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

Con el fin de utilizar la información que brinda la espectroscopia IR sobre los fenómenos orden–desorden que pueden ocurrir a nivel local en un sólido [11], procesos que son importantes durante la conformación de los diferentes compuestos intermedios de Ba–Sn que llevan a la obtención del BaSnO_3 (figura 2.3(a)), se realizó la deconvolución de las bandas del espectro IR ubicadas entre 400 y 1000 cm^{-1} (figura

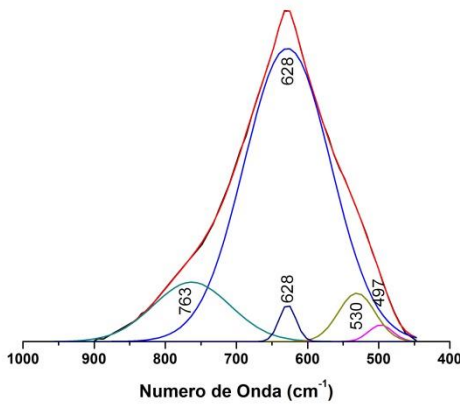
2.6). Se analizó esta zona del espectro porque es allí donde se ubican las principales bandas asociadas a los grupos funcionales Sn–O, Sn–C, Ba–O, C–O y Sn–O–Ba [8-11].



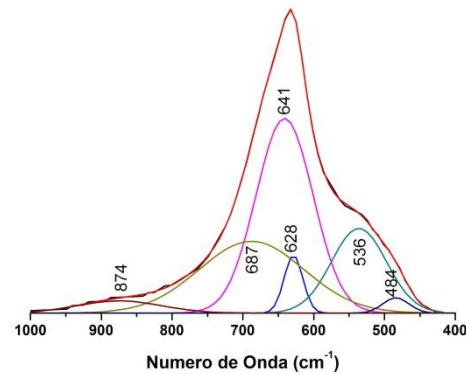
(a)



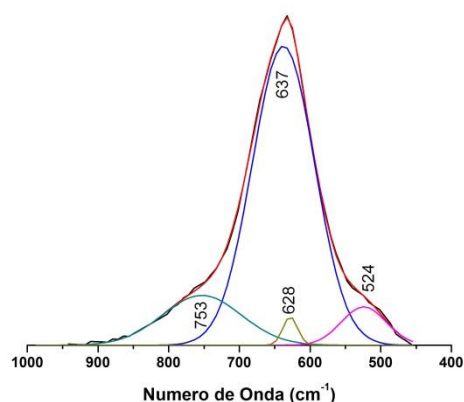
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 2.6. Deconvolución de los espectros IR, en la región entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondientes a sólidos del sistema $\text{SnCl}_2\text{-Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$ obtenidos por precipitación controlada, tratadas térmicamente a: (a) 100, (b) 500, (c) 800, (d) 1000 y (e) 1250 $^\circ\text{C}$.

Los espectros de la figura 2.6 ponen en evidencia la continua re-organización de los iones de Ba^{2+} y Sn^{4+} al interactuar con los aniones O^{2-} , CO_3^{2-} y OH^- , principalmente, a medida que avanzaban las reacciones que llevaron a la formación de los compuestos orgánicos e inorgánicos correspondientes. Es evidente, en la figura 2.6, el desplazamiento de bandas y la aparición – desaparición de las mismas por efecto de la temperatura, principalmente entre 1000 y 500 $^\circ\text{C}$. Si se considera que una banda característica del BaSnO_3 es la ubicada a $\sim 630 \text{ cm}^{-1}$, se puede concluir que este óxido mixto comienza a ser evidente, en la composición de la muestra, a partir de los 800 $^\circ\text{C}$, ver figura 2.6.

En la figura 2.7 se observan los espectros IR correspondientes a muestras sólidas obtenidas por el método Pechini, calcinadas a 350 $^\circ\text{C}$ (precalcinado) y posteriormente tratada térmicamente a 800 y 1000 $^\circ\text{C}$. Los espectros presentan una banda a 3440 cm^{-1} que se puede asociar al modo vibracional de tensión del H-O-H , mientras que la banda a 1630 cm^{-1} correspondería al modo de flexión del agua. La banda a 1430 cm^{-1} se podría asociar a la vibración de grupos orgánicos C-H residuales [9, 10]. En los

espectros se puede observar la banda a $\sim 630\text{ cm}^{-1}$, correspondiente al Sn–O [8], que se hace más evidente con el tratamiento térmico a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, banda que se viene considerando como característica del BaSnO_3 .

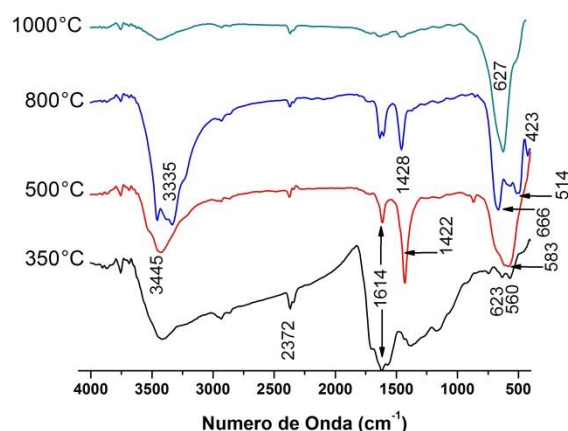


Figura 2.7. Espectros IR correspondientes a muestras sólidas del sistema $\text{SnCl}_2\text{-Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$, método Pechini, tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.

Al igual que para las muestras sintetizadas por el método de precipitación controlada (figuras 2.5 y 2.6), se deconvolucionó la región entre 400 y 1000 cm^{-1} de los espectros IR correspondientes a los sólidos obtenidos por Pechini (figura 2.7). Los resultados de la deconvolución se muestran en la figura 2.8. Como era de esperar, los procesos de re-organización de los iones Ba^{2+} y Sn^{4+} debido a las reacciones que ocurren al interior del sólido, propiciadas por el tratamiento térmico a que fueron sometidas las muestras, fueron muy diferentes a las que ocurrieron al interior de los sólidos obtenidos por el método de precipitación controlada (figura 2.6), justificando los resultados de ATD/ATG (figura 2.3). Para la etapa de calcinación del sólido, durante el proceso Pechini, la muestra era muy reactiva tal que a los $900\text{ }^\circ\text{C}$, aunque no se observa la banda a $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ característica del BaSnO_3 , no se puede descartar la presencia de este óxido mixto ya que aparece una serie de bandas entre 600 y 683 cm^{-1} lo que indicaría que localmente aún no está bien ordenada su estructura. Por otro lado, en el espectro del sólido tratado a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, la banda a $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ es la que más se destaca lo que indica que el BaSnO_3 es una fase importante en el sólido.

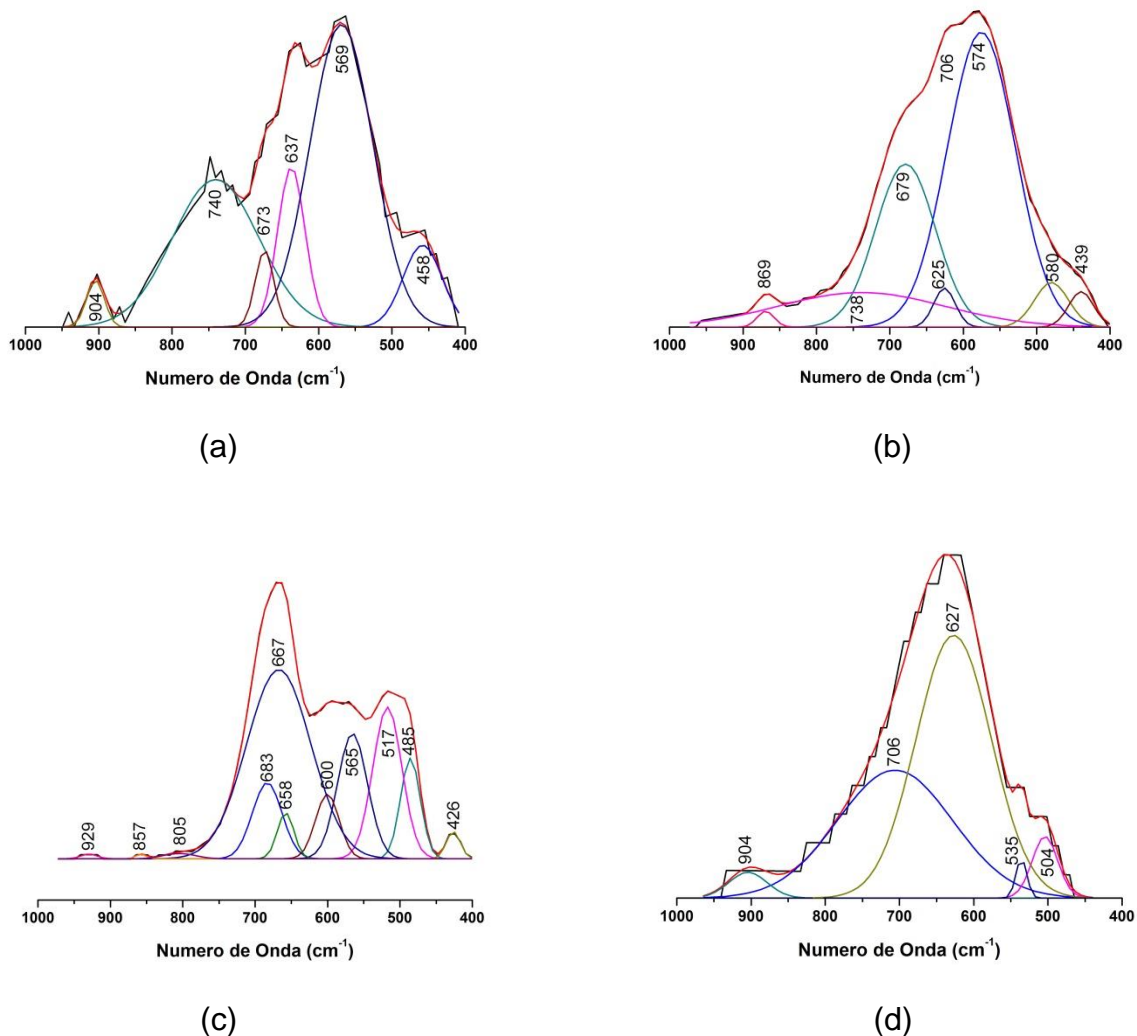


Figura 2.8. Deconvolución de los espectros IR, en la región entre 400 y 1000 cm^{-1} , correspondientes a sólidos del sistema $\text{SnCl}_2\text{-Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{-H}_2\text{O-NH}_4\text{OH}$ método de Pechini, tratadas térmicamente a: (a) 350, (b) 500, (c) 900 y (d) 1000 °C.

2.2.3. Difracción de rayos X

En este trabajo se utilizó la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) para estudiar la evolución de las fases cristalinas en los sólidos obtenidos en las diferentes etapas del proceso de síntesis, considerando los diferentes tratamientos químicos y térmicos. El equipo que se utilizó para este estudio fue el difractómetro X TEL-X-OMETER TEL. 580 de la Universidad del Valle con una fuente de Cu ($\lambda = 1,54\text{\AA}$) y a un voltaje de trabajo de 30 Kv.

Los difractogramas de la figura 2.9, correspondientes a las muestras obtenidas por el método de precipitación controlada, indican que a temperaturas menores a 1000 °C las muestras contenían como principal fase cristalina el SnO₂, casiterita (PDF 77-447), y que al tratarlas a una temperatura mayor, específicamente a 1250 °C, se obtuvo el BaSnO₃ puro (PDF 15-780).

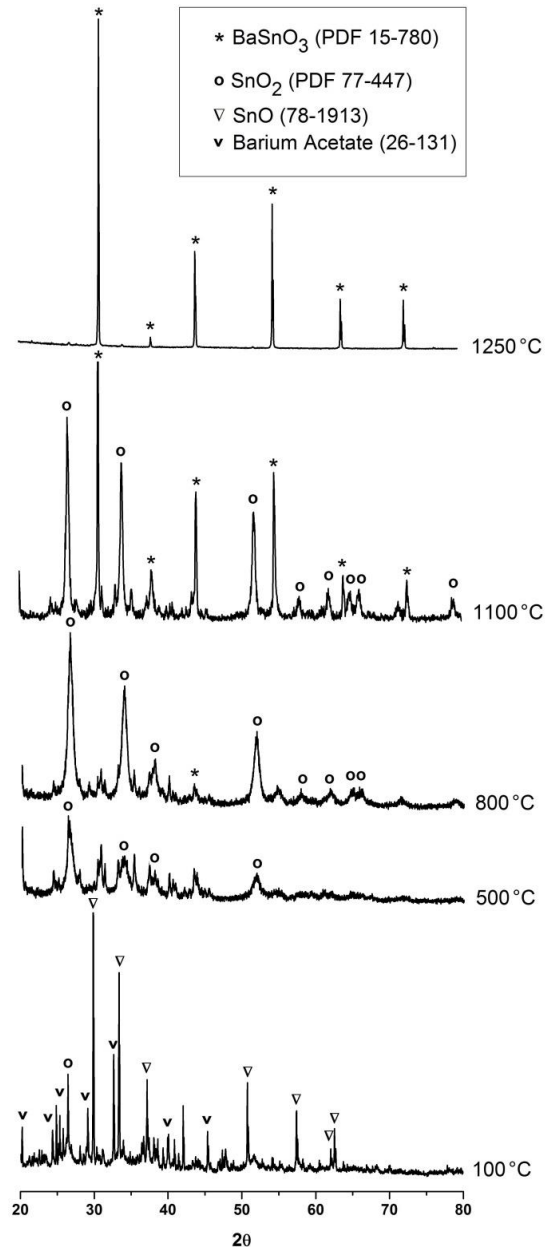


Figura 2.9. Difractogramas de rayos x correspondientes a muestras sólidas del sistema Ba-Sn obtenidas por método de precipitación controlada, secadas a 100 °C y tratadas térmicamente a 500, 800, 1100 y 1250 °C, durante 2 horas.

En los difractogramas, a bajas temperaturas, es evidente la presencia de romarchita, SnO , que se transformó a SnO_2 como lo indica el difractograma del sólido tratado a $500\text{ }^\circ\text{C}$, resultado que corrobora lo que se observó en la curva de ATG correspondiente (figura 2.3(a), con relación a la oxidación de la romarchita. Adicionalmente, es interesante mencionar que mientras en el difractograma de rayos x de la muestra tratada a $800\text{ }^\circ\text{C}$ no son evidentes los picos asociados al BaSnO_3 , el espectro IR deconvolucionado de esta muestra (figura 2.6(c)) indica su presencia (banda a $\sim 630\text{ cm}^{-1}$) por lo que o el óxido mixto está en baja concentración o aún está en estado amorfo.

Los difractogramas de rayos x de la figura 2.10 corresponden a sólidos obtenidos por el método Pechini y que fueron sometidos a tratamientos térmicos a diferentes temperaturas, durante 2 horas. En la muestra precalcina se observa un pico característico del BaCO_3 y ya en la muestra tratada a $900\text{ }^\circ\text{C}$ el BaSnO_3 (PDF 15–780) es la principal fase cristalina

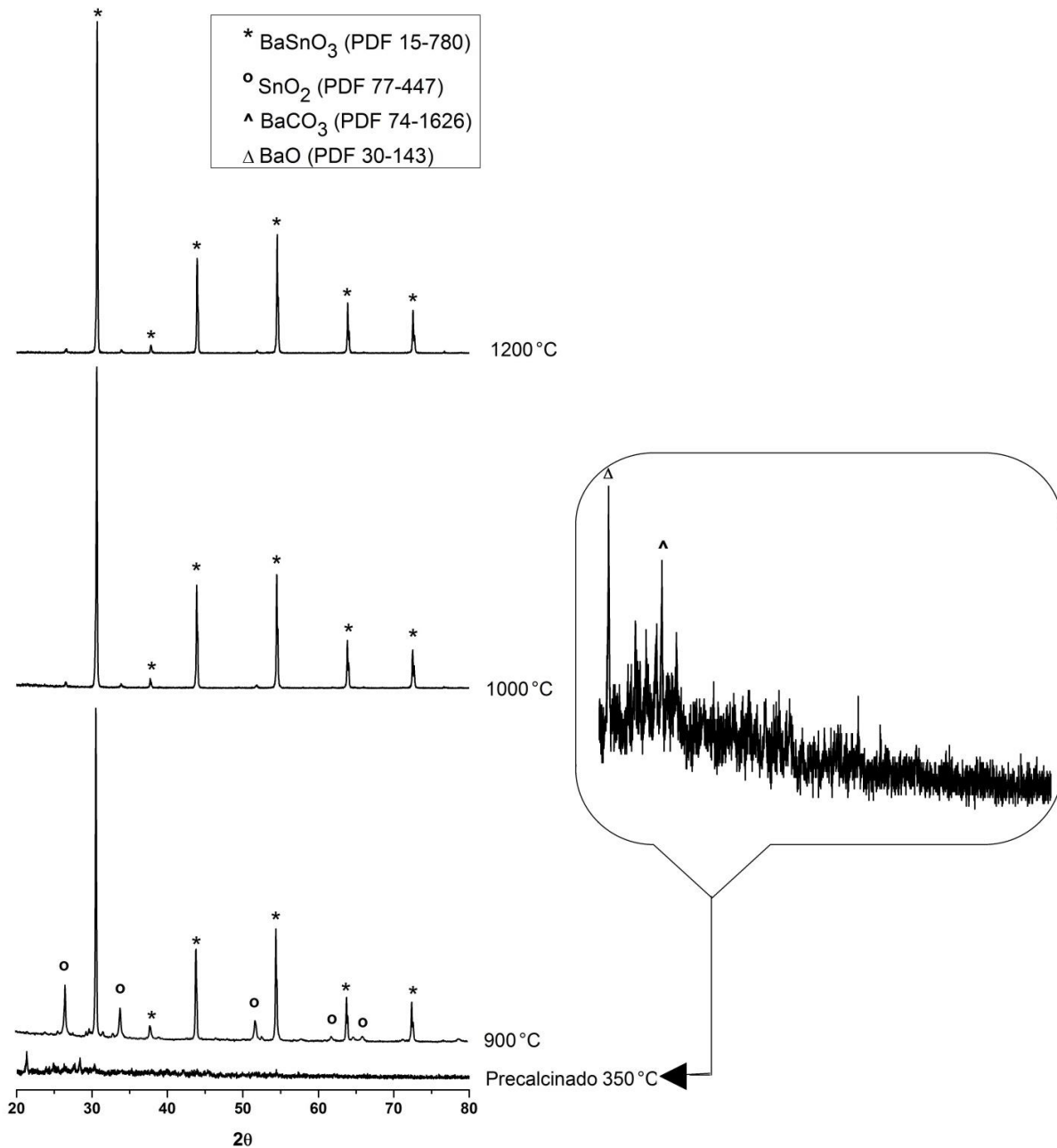


Figura 2.10. Difractogramas de rayos x correspondientes a muestras sólidas del sistema Ba-Sn obtenidos por el método de precursor polimérico (Pechini) tratadas a diferentes temperaturas.

2.2.4. Evoluciones de fase en los precursores de bario y estaño

Para considerar el proceso de descomposición del precursor del BaSnO₃, durante el desarrollo de los métodos químicos de síntesis utilizados en este trabajo, se proponen a

continuación mecanismos que indican cómo se conformaría el correspondiente precursor, en cada uno de los casos.

2.2.4.1. Método de precipitación controlada

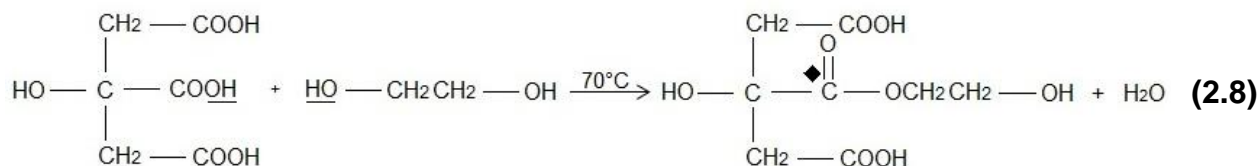
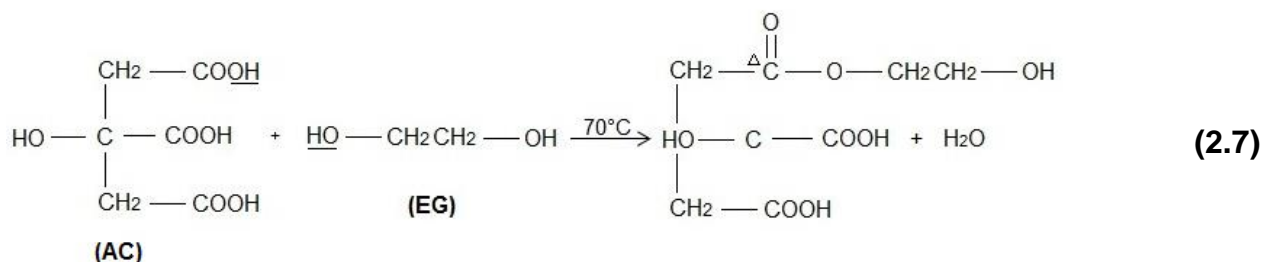
La obtención del precursor intermedio del BaSnO_3 , utilizando este método, se realizó preparando por separado dos soluciones acuosas que contenían, individualmente y de manera independiente, los correspondientes precursores de bario y estaño, tal como se indicó en la descripción del proceso (ítem 2.1.1). Para el caso de la suspensión que contenía el cloruro de estaño, al utilizar la metodología indicada, se debió favorecer la formación de abhurita ($\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$), cloruros hidratados de estaño ($\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})$), romarchita (SnO) y casiterita (SnO_2), tal como lo referencia Ararat et al. en su artículo [5]. Por otro lado, en la solución acuosa acidificada con HNO_3 0,1 M se debió de favorecer, después de la adición del NH_4OH , la presencia en el sistema de nitrato de bario ($\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$), ya que el intercambio del ligando NO_3^- por el CH_3OO^- es muy eficiente, $\text{Ba}(\text{NO}_3)\text{OH}$, $\text{NH}_4\text{CH}_3\text{OO}$, CH_3COOH , NH_4NO_3 y $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ no disociado, como lo indican Fernández et al. en su trabajo [12]. Después de dejar envejecer estas suspensiones, de manera separada durante un día y de mezclarlas posteriormente utilizando el dispersor de alta cizalla (Ultraturrax T50), se obtuvo un precipitado que contenía una mezcla heterogénea de partículas finas tal que la composición de cada partícula, con respecto a los diferentes iones metálicos y aniones presentes en ella, diferían una de la otra. Esta fase sólida resultado del proceso de coprecipitación, a pesar de la naturaleza heterogénea del precipitado, permitió obtener un polvo precursor sólido después de calentar el sistema a $80\text{ }^\circ\text{C}$, para volatilizar la fase líquida presente; este polvo estaría conformado por partículas finas, muy probablemente del orden de los nanómetros. Por lo tanto, la muestra sólida utilizada para obtener las curvas ATD/ATG de la figura 4(a) contendría, principalmente, una mezcla de compuestos del tipo: $\text{Sn}_3\text{O}(\text{OH})_2\text{Cl}_2$, $\text{SnCl}(\text{H}_2\text{O})_2\text{SnCl}_3(\text{H}_2\text{O})$, SnO , SnO_2 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 y BaCO_3 ; este último compuesto se produce por la reacción del Ba^{2+} con el CO_2 del medio ambiente, carbonato que se eliminó, posteriormente, sometiendo el polvo sintetizado a la acción del HCl .

La muestra con la composición indicada fue la que se sometió a tratamiento térmico para obtener el BaSnO_3 . Observando las curvas de la figura 2.3(a), la curva ATG muestra, inicialmente, una pérdida de peso de $\sim 2\%$ que, como se indicó en su momento (ítem 2.2.1), debe corresponder a la liberación de agua por parte de la muestra, proceso al que se le puede asociar el pico endotérmico ubicado a los ~ 100 °C, como lo indica la curva ATD. Otro proceso fisicoquímico de interés, que ocurre en el sólido, es la oxidación de la romarchita remanente que éste contiene, evento que se evidencia por un leve incremento en el peso de la muestra, a los ~ 400 °C, y al que se le pueden asociar los picos exotérmicos ubicados entre ~ 320 y ~ 400 °C, intervalo de temperatura en la que ocurre, normalmente, la transformación romarchita – casiterita [5, 13].

Entre ~ 500 y ~ 1000 °C, figura 2.3(a), se presentó una serie de eventos de naturaleza exotérmica, destacándose los que ocurren a ~ 900 y ~ 960 °C, que deben corresponder a procesos fisicoquímicos que generan una gran pérdida de peso en la muestra, del $\sim 16\%$, entre los que se destacarían los correspondientes a la descomposición de los compuestos de estaño y bario anteriormente mencionados, así como a reacciones con poca o nula producción de compuestos volátiles; en este último grupo de procesos debe considerar la formación del BaSnO_3 , y su cristalización, debido a la reacción del SnO_2 con los compuestos de bario presentes en el sólido, $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ y BaCO_3 por ejemplo, a través de procesos de interdifusión de los iones constituyentes. Como se indicó anteriormente, el precursor como sólido en polvo obtenido contendría, principalmente, partículas finas (sub-micrónicas), lo que ocasionaría una reducción de las distancias de interdifusión de los iones con relación a la ruta de reacción en estado sólido normal, propiciando tiempos más cortos de reacción y/o disminución en los valores de temperatura requeridos para que ocurra la reacción. Este comportamiento del sistema, que se evidencia en las curvas de ATD/ATG, se corrobora con los resultados de espectroscopia IR (figuras 2.5 y 2.6), por los cambios en la ubicación e intensidad de las bandas, y DRX (figura 2.9), evolución de las fases cristalinas, durante el proceso. Finalmente, el pico exotérmico ancho, centrado en 1100 °C, correspondería a la completa formación y cristalización del BaSnO_3 . Como lo indican los resultados de DRX, figura 2.9, la formación del BaSnO_3 ocurre sin la presencia de fases intermedias como el Ba_2SnO_4 .

2.2.4.2. Método Pechini

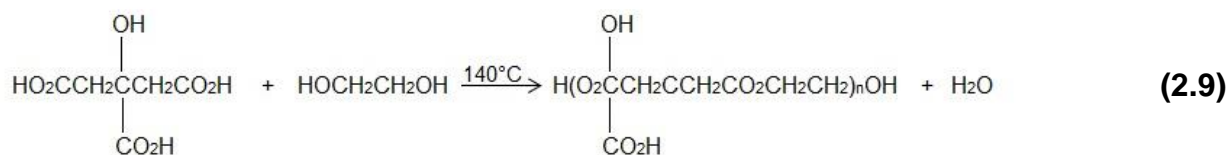
El primer paso que se realiza, durante el proceso, es la disolución del ácido cítrico (AC) en etilenglicol (EG) a una temperatura de 70 °C (ver numeral 2.1.2), favoreciéndose las siguientes reacciones [14]:



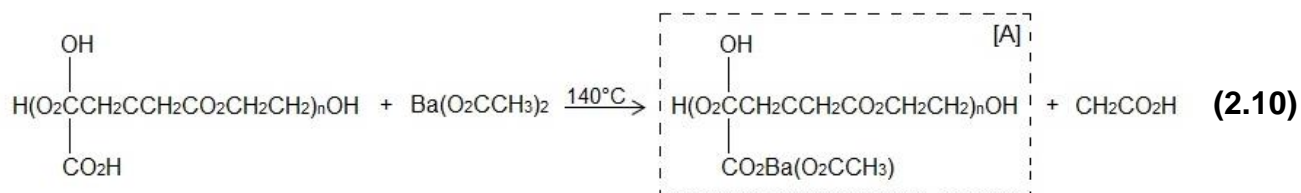
discutidas ampliamente por Kakihana en su artículo [14].

Después de enfriar la disolución AC – EG, agregarle los precursores de bario (acetato de bario) y estaño (cloruro de estaño), y someter la mezcla a un tratamiento térmico a 140 °C, se favorecerían, principalmente, las siguientes reacciones:

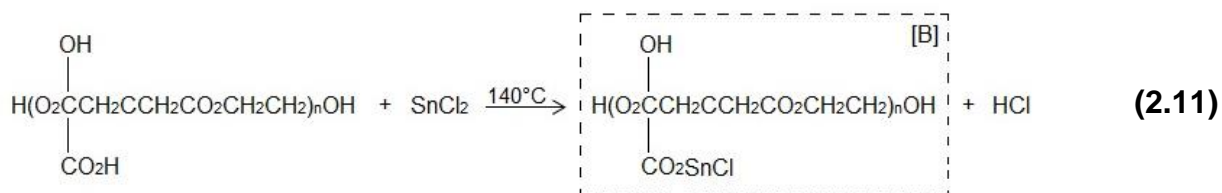
(a) Esterificación del ácido cítrico con el etilenglicol [14, 15]



(b) Quelación del acetato de bario



(c) Quelación del cloruro de estaño



Otras reacciones que podrían ocurrir durante este tratamiento térmico, a 140°C, llevarían a la conformación de complejos de citratos de bario – estaño – amonio estabilizados en EG, que se formarían por la adición de NH₄OH a la mezcla original (precursores de Ba y Sn–AC–EG) para adecuar el pH de trabajo (pH básico), así como de glicolatos de bario – estaño (BSG), por ejemplo BaSn(C₂H₄O₂)₃.4C₂H₆O₂.H₂O y [Ba(C₂H₆O₂)₄][Sn(C₂H₄O₂)₃] [16-18], y citratos de bario – estaño (por ejemplo BaSn(C₆H₆O₇)₃.nH₂O)), complejos cuya formación se favorecería si las reacciones (2.7) y (2.8) no se desarrollan de forma completa, quedando en AC y EG sin reaccionar, y/o por la evaporación del EG.

El calentamiento prolongado de la mezcla original, a 140 °C durante 5 horas, promovería la reacción de esterificación (Ec. 2.9) y la conformación de complejos quelatantes estables de Ba–Sn (Ecs. 2.10 y 2.11) tales como complejos de Ba–Sn–AC; como lo indica Kakihana [14], muchos de estos complejos citratos de Ba–Sn pueden ser solubles y estables en EG y agua. Por otro lado, los cálculos teóricos realizados por Tai y Lessing [19] indican que la composición crítica de la mezcla EG/AC, para favorecer la gelación, es de 60/40 (radio mol), cálculo realizado bajo la hipótesis de que una simplificada poliesterificación entre el AC y el EG ocurre. Esta composición crítica difiere considerablemente de la utilizada en este trabajo, EG/AC = 80/20 y que fue propuesta en la patente original por Pechini [20], por lo que la esterificación del AC, tanto libre como acompañado, ocurriría en presencia de EG; el exceso

de EG actuaría como solvente incrementando la solubilidad de las diferentes sales metálicas durante las primeras etapas del proceso.

Durante las 5 horas de tratamiento térmico a 140 °C, a que se somete la mezcla original, se favorecería el desarrollo de las reacciones indicadas anteriormente, las cuales estarían acompañadas por la evaporación del exceso de EG, promoviéndose la esterificación y por lo tanto la obtención de una resina polimérica transparente, tal como ocurrió. Dada la alta estabilidad térmica de los Ba–Sn citratos, a la temperatura de trabajo (140 °C) [14], ellos deberían quedar congelados en la red polimérica manteniéndose la razón estequiométrica inicial de los cationes de bario y estaño. Es de esperar que esta resina polimérica contenga moléculas poliméricas ramificadas al azar a través de las cuales los cationes se dispondrían uniformemente, tal como se muestra en la figura 2.11, donde “A” y “B” representan los complejos que se indican en las reacciones 2.10 y 2.11.

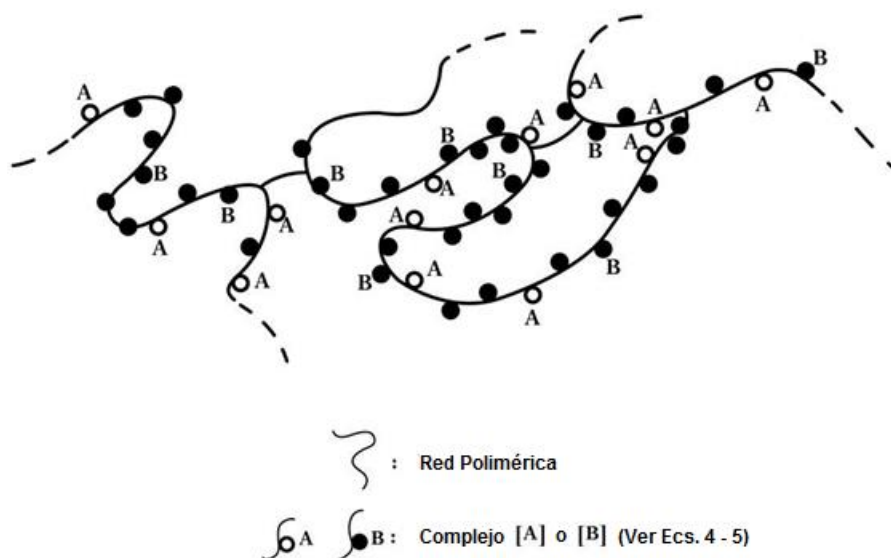
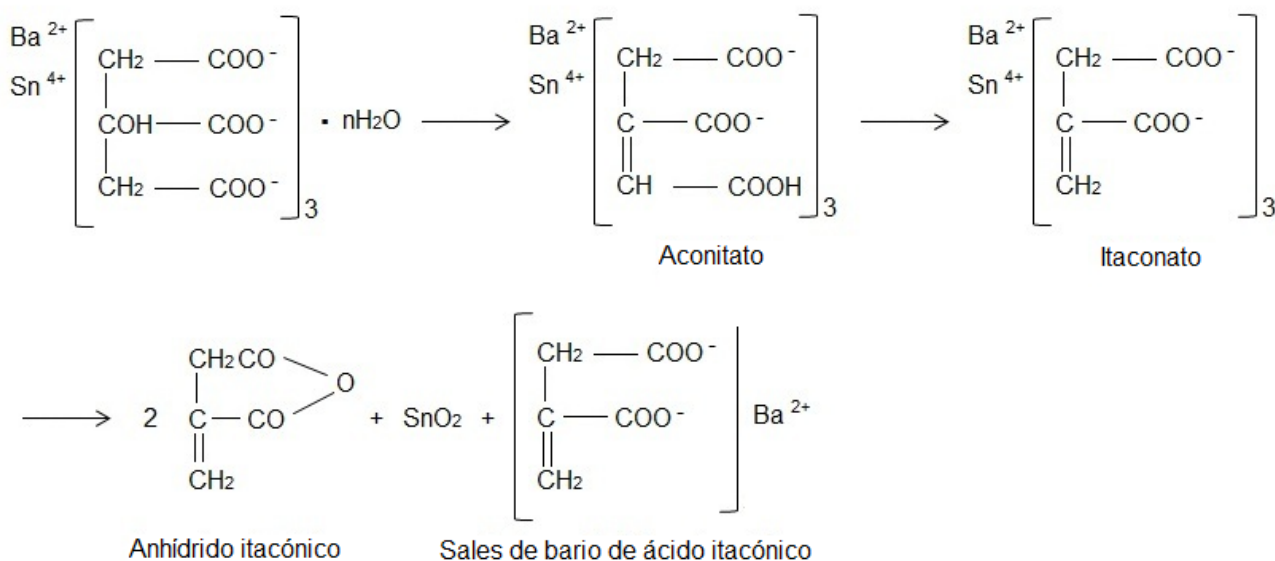


Figura 2.11. Esquema que ilustra la conformación de la resina durante el proceso Pechini [14].

Al calcinar la resina polimérica a 350 °C, durante 2 horas, se propiciaría el rompimiento del polímero y ya que son los complejos de citratos de Ba–Sn los que deberían predominar en la resina, es de esperar que estos compuestos se descompongan térmicamente de una manera análoga a como ocurre en otros sistemas [21, 22], a través de reacciones del siguiente tipo:



Estas reacciones se desarrollarían durante el tratamiento térmico realizado a la resina, desde temperatura ambiente hasta 350 °C, y mantenerla a esta última temperatura durante 2 horas. Por lo tanto, es de esperar que la muestra calcinada de color negro, que se utilizó para obtener las curvas de ATD-ATG (figura 2.3(b)), podría contener, principalmente, Ba-Sn itaconato, anhídrido itacónico, óxido de estaño amorfo y sales de bario de ácido itacónico, ya que el bario es más básico que el estaño.

En la figura 2.3(b) se muestra como se descompone térmicamente el precursor del BaSnO₃, sólido que contendría los compuestos anteriormente mencionados. Las curvas de ATD/ATG obtenidas, para este precursor, muestran una gran pérdida de peso, con tres eventos exotérmicos importantes, en el intervalo entre ~330 y ~540 °C. Los picos exotérmicos entre ~420 y ~500 °C se podrían asociar, principalmente, a la completa descomposición de la doble sal carboxílica Ba-Sn (itaconato de Ba-Sn) y a la combustión del anhídrido itacónico en el aire. El pico exotérmico a ~530 °C debería dar información de la descomposición de la sal de bario de ácido itacónico y la cristalización del SnO₂ amorfo, que debería existir en la muestra considerando las reacciones propuestas anteriormente. Entre ~750 y 900 °C, figura 4(b), se observa un pico exotérmico ancho y pequeño que daría información sobre la cristalización del BaSnO₃, coincidiendo con lo enunciado por Kofenstein en su trabajo [17]. Finalmente, entre ~950 y ~1200 °C hay un pico exotérmico, bastante evidente (figura 2.3(b)), que indicaría la completa formación y cristalización del BaSnO₃.

Las curvas de ATD/ATG de la figura 2.3 son diferentes dependiendo del método de síntesis utilizado para obtener el BaSnO_3 ; por un lado, tratando térmicamente el precursor de Ba–Sn obtenido por precipitación, se tendría la reacción entre partículas de diferente composición que conforman una mezcla física heterogénea de materiales en “bulk”, figura 2.3(a), y por otro lado, para el precursor de Ba–Sn obtenido por Pechini, ocurriría la descomposición de sales dobles (figura 2.3(b)), principalmente citratos, tal como se indica en las reacciones propuestas. Para el caso de la mezcla física de material del “bulk” está constituida por partículas individuales las cuales no están íntimamente mezcladas. Las reacciones entre estas partículas se puede describir utilizando las leyes de velocidad de difusión; estas características del proceso de síntesis ocasionan que el BaSnO_3 se forme a altas temperaturas, en el presente caso por encima de los $800\text{ }^\circ\text{C}$, siendo la única fase cristalina a los $1250\text{ }^\circ\text{C}$ (ver figuras 2.6 y 2.9). Por otro lado, la descomposición de las sales dobles, principalmente de la sal de bario de ácido itacónico, genera una mezcla íntima altamente reactiva de compuestos de Ba^{2+} y Sn^{4+} , Ecs. (2.10) y (2.11), que propicia la formación del BaSnO_3 , como principal fase cristalina, a una temperatura relativamente baja, $\sim 1000\text{ }^\circ\text{C}$ (ver figuras 2.8 y 2.10).

2.2.5. Microscopia electrónica de barrido (MEB)

La caracterización microestructural de los polvos sintetizados se realizó usando microscopia electrónica de barrido (MEB), técnica que permitió observar la microestructura de las partículas de BaSnO_3 .

En la figura 2.12 se muestran las micrografías obtenidas con MEB de polvos cerámicos de BaSnO_3 tratados térmicamente a $1250\text{ }^\circ\text{C}$, obtenidos por el método de precipitación controlada. En ellas se observa la presencia de partículas grandes, mayores a $50\text{ }\mu\text{m}$, con formas cúbicas y bordes bien definidos (figura 2.12(a)). También se observan aglomerados más pequeños, mayores a $5\text{ }\mu\text{m}$, constituidos por partículas menores a $1\text{ }\mu\text{m}$ (sub-micrónicas), que presentaron, principalmente, formas poliedrales (figura 2.12(b)).

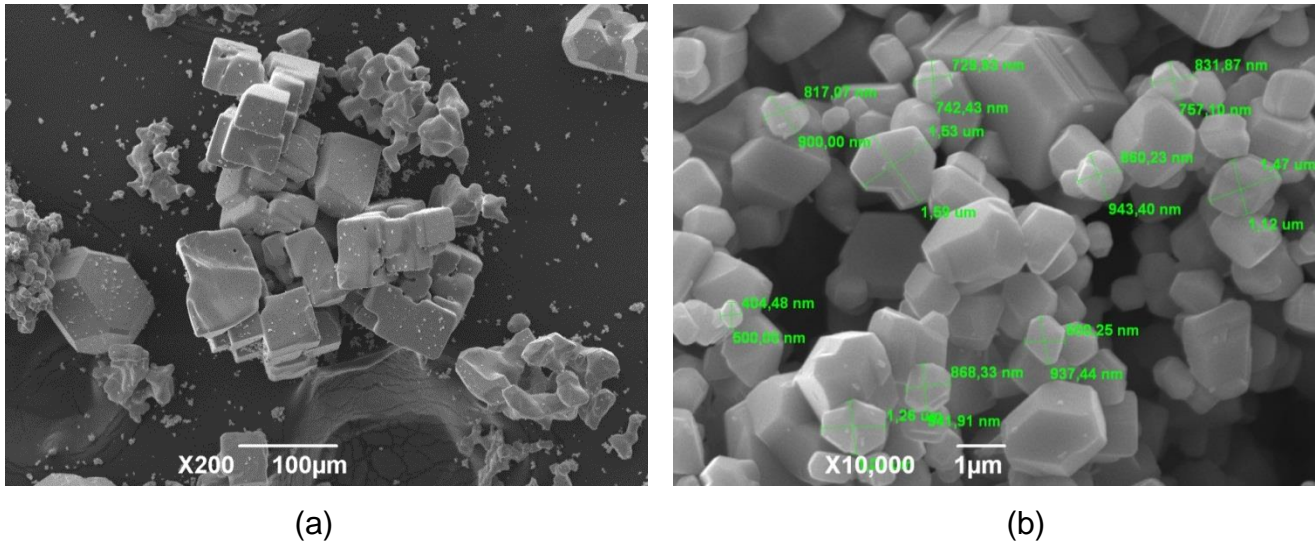
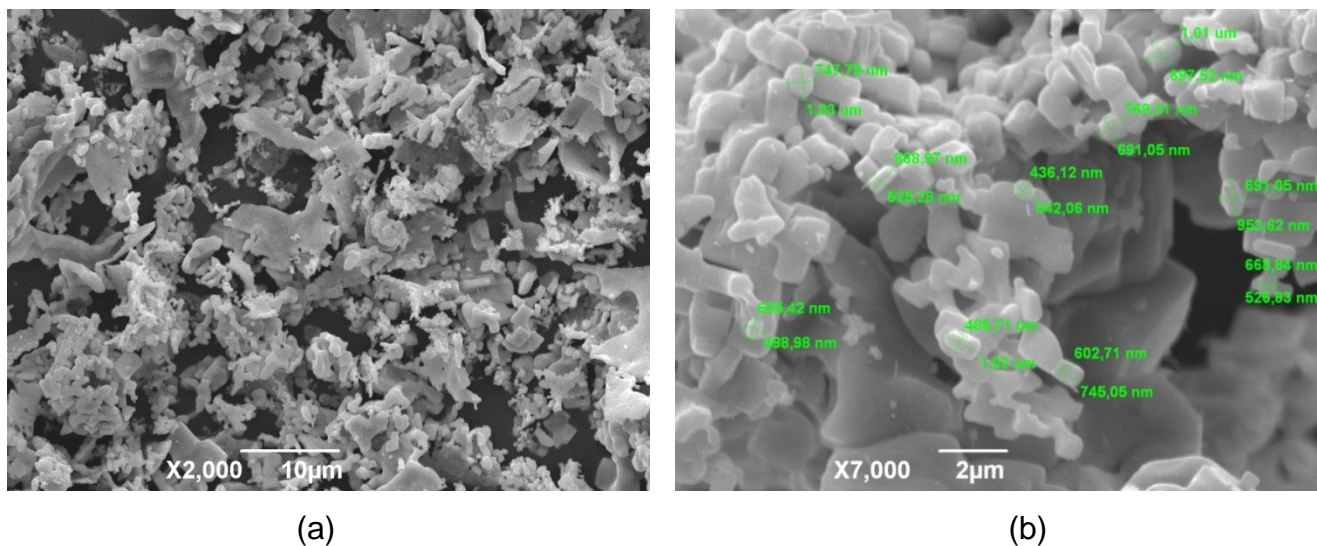
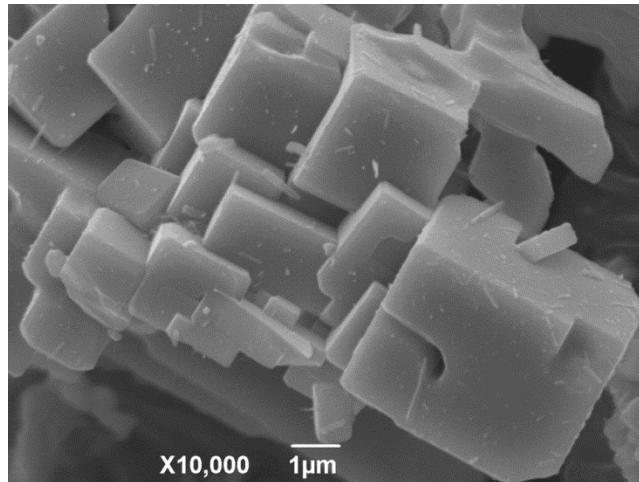


Figura 2.12. Fotografías obtenidas con MEB de polvos de BaSnO_3 sintetizados por el método de precipitación controlada a $1250\text{ }^\circ\text{C}$, aumento X200 (a) y X10000 (b).

En la figura 2.13 se muestran micrografías obtenidas con MEB de polvos cerámicos de BaSnO_3 , tratados térmicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, obtenidos por el método de Pechini. En ellas se observa la presencia de aglomerados menores a $10\text{ }\mu\text{m}$, con formas irregulares (figura 2.13(a)). Usando una mayor magnificación, figura 2.13(b), se observa la presencia de cuellos evidenciando la sinterización entre partículas primarias, menores a $1\text{ }\mu\text{m}$, y con bordes bien definidos. También se observan aglomerados muy grandes, mayores a $5\text{ }\mu\text{m}$, que presentan, principalmente, formas cúbicas (figura 2.13(c)).





(c)

Figura 2.13. Fotografías obtenidas con MEB de polvos de BaSnO_3 sintetizados por el método de precursor polimérico (Pechini) y tratadas térmicamente a $1000\text{ }^\circ\text{C}$: aumento X2000 (a), X7000 (b) y (c) X10000.

2.3. Conclusiones

- Utilizando las rutas de síntesis propuestas en este trabajo, precipitación controlada y Pechini, se pudieron obtener polvos de BaSnO_3 de manera controlada. Los resultados de DRX mostraron que los sólidos obtenidos por los métodos de precipitación controlada y Pechini, tratados a 1250 y $1000\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente, presentaron como única fase cristalina el BaSnO_3 de interés.
- Por otro lado, en los espectros IR correspondientes a estas muestras fue evidente una banda ubicada entre $618\text{--}630\text{ cm}^{-1}$, asociada a un modo vibracional del grupo Sn–O en el SnO_3^{2-} , que se podría utilizar para evidenciar la existencia del BaSnO_3 .
- El tratamiento térmico al que fueron sometidas las muestras favoreció la formación de aglomerados con un tamaño $< 10\text{ }\mu\text{m}$, para las sintetizadas por el método de precipitación controlada, y $< 5\text{ }\mu\text{m}$, para las obtenidas por el método Pechini. En este capítulo se proponen mecanismos que permitirían explicar cómo se formarían las partículas del óxido

mixto, considerando reacciones químicas que podrían ocurrir al ir avanzando en el proceso y que serían favorecidas por el tratamiento térmico.

2.4. Bibliografía

- [1] C.P. Fernández, E. Rivera, “Conformación de termistores con coeficiente positivo de temperatura”, Trabajo de grado programa Ingeniería Física, Universidad del Cauca, pp. 22–26, 2007.
- [2] J.P. Jolivet, “Metal oxide chemistry and synthesis”, Jhon Wiley and Sons, ltd. 2000.
- [3] Ch. Baes, R. Mesmer, “The hydrolysis of cations”, Mc. Graw–Hill. 1988.
- [4] C.J. Aguilar, Y.H. Ochoa, J.E. Rodríguez–Páez, “Obtención de óxido de estaño en el sistema $\text{SnCl}_2\text{-2H}_2\text{O}$: mecanismo de formación de las partículas”. Rev. Latin Am. Metal. Mat. Vol. 33 (1) (2013), 1–8.
- [5] C. Ararat Ibarquen, A. Mosquera, R. Parra, M.S. Castro, J.E. Rodríguez–Páez, “Synthesis of SnO_2 nanoparticles through the controlled precipitation route”, Mat. Chem. and Phys. Vol. 101 (2007), 433–440.
- [6] W. Stumm, J.J. Morgan, “Aquatic chemistry”, Jhon Wiley & sons Ltd, 1996.
- [7] N.N. Greenwood, A. Earnshaw, “Chemistry of the elements”, Butterworth – Heinemann Ltd, 1984.
- [8] D. Amalric–Popescu, F. Bozon–Verduraz, “Infrared studies on SnO_2 and Pd/SnO_2 ”. Catal. Today, Vol. 70 (2010), 139–154.
- [9] G. Socrates, “Infrared and Raman characteristic group frecuencias: tables and charts”, John Wiley & Sons Ltd. 3th edition, West Sussex, 2001.

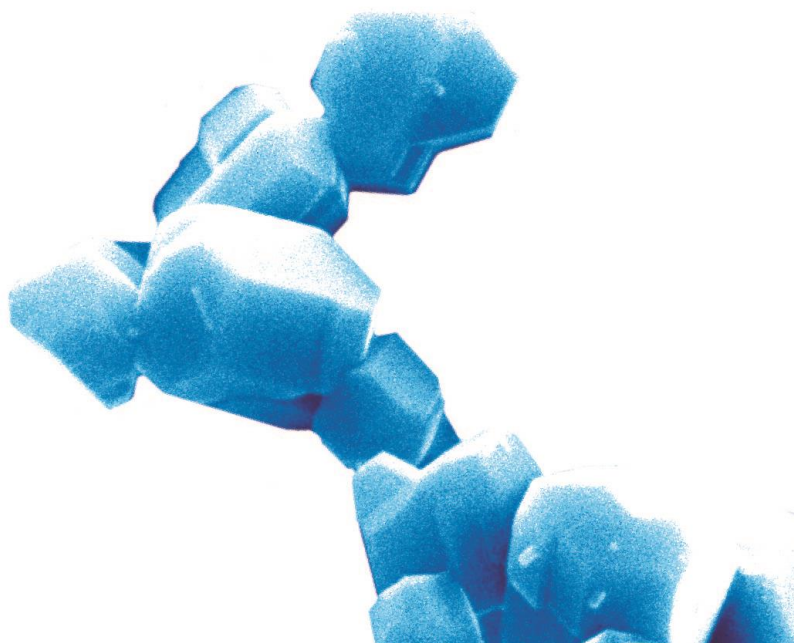
- [10] K. Nakamoto, "Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds", Part A, B. John Wiley & Sons Inc. 5th edition, New York, 1997.
- [11] W.B. White, "Order – disorder effects", chapter 6 in "The infrared spectra of minerals", V.C. Farmer (Ed.). Mineralogical Society monograph 4. Mineralogical Society, London, 1974.
- [12] C. Fernández Perdomo, E. Rivera Figueroa, J.E. Rodríguez-Páez, "BaTiO₃ obtained by coprecipitation method", *Dyna*, Vol. 75 (156) (2008), 223–230.
- [13] H.A. Ávila, J.E. Rodríguez-Páez, "Solvent effects in the synthesis process of tin oxide", *J. Non-Crystall. Sol.* Vol. 355 (2009), 885–890.
- [14] M. Kakihana, "Sol–Gel" preparation of high temperature superconducting oxides", *J. Sol-Gel Sci. Techn.* Vol. 6 (1996), 7–55.
- [15] M.S. Thompson, G.H. Wiseman, "Synthesis and microstructure of gel – derived varistor precursor powders", *Ceram. Int.* Vol. 15 (1989), 281–288.
- [16] L. Jäger, V. Lorenz, T. Müller, H.P. Abicht, M. Rössel, H. Görls, "Barium stannate powders from hydrothermal synthesis and by thermolysis of Barium–Tin(IV)–glycolates. Synthesis and structure of [Ba(C₂H₆O₂)₄][Sn(C₂H₄O₂)₃] and [Ba(C₂H₆O₂)₂][Sn(C₂H₄O₂)₃].CH₃OH", *Z. Anorg. Allg. Chem.* Vol. 630 (2004), 189–195.
- [17] R. Köferstein, H.P. Abicht, J. Woltersdorf, E. Pippel, "Phase evolution of a barium tin 1,2-ethanediolato complex to barium stannate during thermal decomposition", *Thermochemica Acta.* Vol. 441 (2006), 176–183.
- [18] R. Köferstein, L. Jäger, M. Zenkner, S.G. Ebbinghaus, "Nano-sized BaSnO₃ powder via a precursor route: comparative study of sintering behavior and mechanism of fine and coarse-grained powders", *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 29 (2009), 2317–2324.

- [19] L.W. Tai, P.A. Lessing, “Modified resin – intermediate processing of perovskite powders: Part I. Optimization of polymeric precursors”, *J. Mater. Res.* Vol. 7 (2) (1992), 502–510.
- [20] M.P. Pechini, U.S. patent N° 3330, 697, july 1967.
- [21] D. Hennings, W. Mayr, “Thermal decomposition of (BaTi) citrates into Barium Titanate”, *J. Solid State Chem.* Vol. 26 (1978), 329–338.
- [22] N.S. Gajbhiye, U. Bhattacharya, V. S. Darshane, “Thermal decomposition of zinc – iron citrate precursor”, *Thermochimica Acta.* Vol. 264 (1995), 219–230.

3

CAPITULO

PROCESAMIENTO Y SINTERIZACIÓN
DE PIEZAS CERÁMICAS DE BaSnO_3



El procesamiento cerámico contempla un conjunto de operaciones por las que, a partir de uno o más polvos de partida, se obtienen piezas con la forma y la estructura deseada. En todas las etapas del procesamiento, desde la síntesis, conformación, secado y sinterización, existe la posibilidad de que se genere heterogeneidad en el material que, a su vez, puede afectar la microestructura de los productos finales, dificultando su posterior aplicación [1], y es por esto que cada paso del procesamiento debe ser cuidadosamente controlado.

3.1 Método de colado (“Slip Casting”)

En la ciencia cerámica moderna, un conformado adecuado es fundamental para obtener piezas sinterizadas con alta densidad, adecuada microestructura y propiedades mecánicas aptas para cada aplicación. Actualmente, se realizan esfuerzos para incrementar la homogeneidad de la microestructura de las piezas en verde y su densificación, y para ello se utilizan diferentes técnicas, entre ellas la de colado o “slip casting”; ésta fue la motivación para usar esta técnica en este trabajo. En la técnica de colado se usan suspensiones coloidales constituidas por pequeñas partículas estabilizadas en un solvente, comúnmente agua, empleando para ello un defloculante. La barbotina, suspensión coloidal, se obtiene modificando las características fisicoquímicas de la misma para estabilizarla (evitar su defloculación). Las adecuadas condiciones para colar piezas cerámicas exigen, además, una cierta inestabilidad en la suspensión y es preciso encontrar, por lo tanto, una adecuada dosificación de la misma considerando los aditivos y el sólido, procurando obtener, simultáneamente, una barbotina lo suficientemente estable con buenas propiedades reológicas para el colado de las piezas. Aunque el conformado coloidal es una técnica ampliamente utilizada [2–5], dada su versatilidad, recientemente se ha comenzado a emplear, con grandes posibilidades, en la conformación de suspensiones que contienen nanopartículas [6–9].

El interés de estos nanofluidos, líquidos que contienen nanopartículas, no solo está en su aplicación tecnológica sino en la posibilidad de aumentar los conocimientos en campos como: ciencia de los coloides, fisicoquímica de las superficies, mecánica de

fluidos y ciencia de los materiales en general [10]. Cuando las nanopartículas se dispersan en un líquido base, el estado de las mismas estará determinado por la interacción entre ellas y el fluido. La teoría que estudia la estabilidad del coloide en el agua es la denominada DLVO (Deryagin–Landau–Verwey–Overbeck) [11], aunque, recientemente, se han propuesto otros conceptos que complementan la teoría DLVO, y permiten describir mejor la estabilidad de los nanofluidos [12]. Normalmente, al dispersar las nanopartículas cerámicas en el seno de un líquido, éstas se aglomeran y, según la teoría básica DLVO, las fuerzas que se deberían considerar, inicialmente, para estudiar la estabilidad de las suspensiones serían: la atracción tipo Van der Waals y la repulsión producida por la acción de la doble capa eléctrica que es consecuencia de la carga superficial que adquieren las partículas dentro del solvente. El potencial de interacción de tipo Van der Waals depende, principalmente, de la distancia entre las superficies de las partículas y de la constante de Hamaker, cantidad que considera las propiedades de la partícula y del medio de dispersión (siendo de $1,5 \times 10^{-19}$ J para el agua y de $0,5 \times 10^{-19}$ J para el CCl_4 , por ejemplo) [13]; esta interacción describe la atracción entre las partículas.

Por otro lado, cuando las partículas dispersadas en el medio adquieren carga superficial se forma una doble capa eléctrica a su alrededor [14], cuyo espesor se caracteriza con una cantidad denominada longitud de Debye. Esta configuración da origen a una interacción de repulsión entre las partículas que es muy importante para prevenir la agregación de las mismas, compensando o superando la atracción de Van de Waals que ellas experimentan. Si se observa más cuidadosamente la expresión que describe el potencial de interacción de repulsión entre las partículas con carga superficial, dado por la expresión [10, 12–14]:

$$V_R = \frac{\epsilon a \psi_0^2}{2} \ln[1 + \exp(-kh)] \quad (3.1)$$

donde " ϵ " es la constante dieléctrica del medio, " ψ_0 " es el potencial superficial de la partícula cargada, " a " el radio de la partícula, " h " la separación entre las superficies de

las partículas que interactúan y " k " el recíproco de la longitud de Debye, definida como [10]:

$$K = \left(\frac{8\pi e^2 n z^2}{\epsilon k T} \right)^{1/2} \quad (3.2)$$

donde " e " es la carga elemental del electrón, " n " el número de iones por cm^3 y " z " la valencia del ion principal de la partícula, es evidente la importancia del tamaño de partícula, dado por " a " (radio de la partícula), sobre la estabilidad de la suspensión coloidal. Si la estabilidad de una suspensión aparentemente simple, como lo es una pintura donde partículas de tamaño micrométrico se dispersan en agua, es un proceso complejo y que requiere de dispersantes poliméricos comerciales (Dow's TamoTM, AcumerTM y OratonTM, por ejemplo) para lograrlo, la estabilización de nanopartículas en un nanofluido debe ser más difícil ya que, en este nuevo sistema, las partículas son, por lo menos, dos órdenes de magnitud más pequeñas.

Una estrategia frecuentemente utilizada para estabilizar suspensiones coloidales, y entre ellas a los nanofluidos, es la de recubrir las partículas con una capa de una sustancia cuya naturaleza sea principalmente orgánica y que actúe como dispersante [8, 10, 15, 16]. A este tipo de estabilización se le denomina estérica y es posible que el "recubrimiento" colocado a la partícula además, posea, una carga eléctrica que permitiría aumentar la repulsión electrostática entre las partículas y por lo tanto favorecer su estabilización [2, 3, 5, 14].

La experiencia ha mostrado que al considerar las diferentes variables involucradas en el proceso coloidal, tales como: la concentración en sólidos, la naturaleza del solvente y del defloculante y la viscosidad, entre otros parámetros, la mejor barbotina no corresponde, necesariamente, a la máxima estabilidad reológica de la misma. Por otro lado, las barbotinas que propician mejores resultados, en la producción de piezas cerámicas, tienen un determinado grado de tixotropía (recuperación gradual de la estructura de la suspensión a nivel micro y macroscópico). Los valores de viscosidad, y por lo tanto de tixotropía, no sólo dependen de la cantidad total de defloculante

adicionado a la suspensión sino de la proporción relativa de cada una de las componentes del sistema (sólido – solvente – defloculante); la tixotropía de una barbotina es menor cuanto mayor es la cantidad de defloculante empleado [17]. Considerando estos requerimientos es necesario realizar un estudio reológico cuidadoso de las suspensiones ya que las diversas variables, entre ellas la viscosidad y el tiempo de sedimentación, incidirán sobre la calidad del cerámico que se conforme empleando estas barbotinas.

Para obtener las piezas utilizadas en este trabajo, empleando este método de conformado, inicialmente se realizó el cálculo para determinar la proporción de agua y material sólido requerida, considerando ciertas condiciones “ideales” en la suspensión. Los cálculos se realizaron tomando como densidad de la barbotina $2,0 \text{ g/cm}^3$ (teórica [18]), y las densidades respectivas del solvente (agua) y del sólido; estos permitieron determinar que era posible conformar suspensiones con un 57,6% en peso de sólidos, siendo éstos los polvos cerámicos sintetizados por los métodos de precipitación controlada o precursor polimérico (Pechini).

Debido a que la inestabilidad de la barbotina depende, entre otros aspectos, de la naturaleza química del sólido y la cantidad que de él se utilice, se registraron las curvas de defloculación de la misma considerando la variación de viscosidad de la suspensión con respecto a la cantidad de defloculante adicionado. Las curvas se obtuvieron utilizando un viscosímetro Brookfield serie LV, empleando aproximadamente 23 g de BaSnO_3 , en polvo, en 17 mL de agua para conformar la barbotina. El material fue suspendido en agua y posteriormente se le agregó, por goteo, el defloculante (poliacrilato de amonio – PAA), considerando que cada gota contenía 0,05 mL de PAA; la suspensión se mantuvo en agitación continua y se registraron los cambios de viscosidad que ella presentó con la adición del PAA [19]. La estabilidad de la suspensión se realizó usando poliacrilato de amonio (PAA), defloculante orgánico, debido a que este compuesto es el más empleado para estabilizar óxidos en agua, por ejemplo.

3.1.1 Obtención de suspensiones estables utilizando el BaSnO₃ sintetizado

La estabilización de las suspensiones de BaSnO₃ se realizó optimizando el valor de viscosidad de las mismas, condición que se consiguió adicionando pequeñas cantidades de PAA. La figura 3.1 muestra la curva de evolución de la viscosidad de una suspensión concentrada de BaSnO₃, 57,6% en sólidos en agua, en función de la cantidad de defloculante PAA adicionada, tanto para muestras sintetizadas por precipitación controlada como para las obtenidas por Pechini. La curva de la figura 3.1(a) muestra la variación de la viscosidad del sistema, desde el inicio del ensayo hasta una adición de 26 mL (65%) de poliacrilato de amonio (PAA), valor relativamente alto con relación a la cantidad de PAA usada en otros sistemas reportados en la literatura [20]; esto se podría justificar si se consideran los grandes aglomerados obtenidos en el polvo empleando este método de síntesis. El mínimo valor de viscosidad, 0,200 N.s/m² (200 cP), se obtuvo adicionando 18 mL (45%) de defloculante a 40 mL de barbotina, condición que propició una adecuada estabilidad de la barbotina y fue la dosificación que se empleó para conformar la suspensión que se utilizó para colar las piezas.

En el caso de la suspensión conformada con polvos sintetizados por el método Pechini (figura 3.1(b)), la curva indica que con 7,2 mL (18%) de PAA era posible obtener una barbotina estable con un valor de viscosidad de 0,100 N.s/m² (1000 cP). Para este caso se observó que, con adiciones superiores a 10 mL (25%) de defloculante, la suspensión presentó un alto grado de floculación lo que no permitió un buen colado de las piezas.

Comparando los valores de viscosidad obtenidos, para los dos sistemas de interés, se observa que para la suspensión conformada con polvos sintetizados por precipitación controlada, figura 3.1(a), este fue, aproximadamente, un orden de magnitud menor que el obtenido para el sistema que contenía polvos sintetizados por Pechini (figura 3.1(b)).

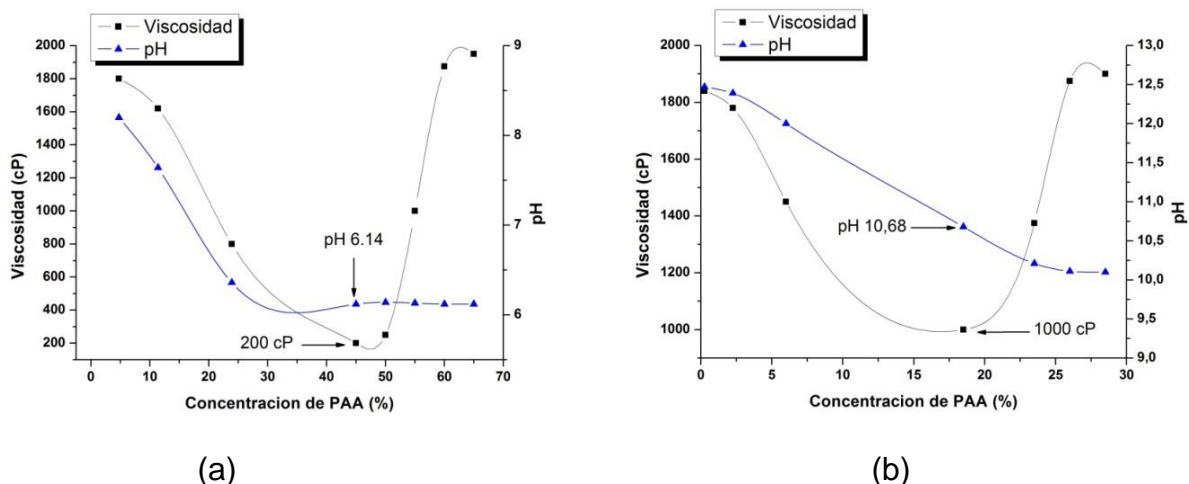


Figura 3.1. Curvas de variación de la viscosidad y pH al adicionar PAA a suspensiones de BaSnO_3 (57,6% en sólidos), 40 mL (100%) de las mismas, y que contenían polvos sintetizados por precipitación controlada (a) y Pechini (b).

Otro resultado interesante que brindó este estudio fue el relacionado con la variación del pH de la suspensión al adicionarle el PAA (figura 3.1). Se observó que, inicialmente, el pH del sistema disminuyó hasta alcanzar su mínimo valor, el cual coincidió con su mínimo valor de viscosidad; para una mayor adición de PAA el pH se mantuvo constante.

3.1.2 Colado

No hay que olvidar que la acción del defloculante, durante el tiempo que permanezca la barbotina en el molde, es que ésta no flocule. Obtenidos los valores óptimos de viscosidad y el porcentaje de defloculante a utilizar, se procedió a preparar una cantidad suficiente de suspensión estable para conformar piezas con un volumen aproximado de 50 mm^3 . Conformadas las suspensiones con el mínimo valor de viscosidad, para cada tipo de mezcla, éstas se sometieron a un proceso de dispersión, durante 2 horas, utilizando para ello un agitador digital IKA modelo RW-20DS1, lo que favoreció la acción del defloculante y la eliminación de las burbujas presentes en la suspensión, que si no se eliminan pueden generar defectos estructurales en la pieza final. Una vez terminado el proceso de dispersión, la barbotina se vació en un molde de

pasta con formas cubicas, cuya base de yeso se conformó tomando 75 g de agua por 100 g de yeso (consistencia 75), según los requerimientos expuestos en las normas internacionales [21]. Vaciada la barbotina en el molde, se esperó hasta que se consolidó la pieza en verde, se dejó secar a temperatura ambiente y se desmoldó. La metodología empleada para obtener las piezas en verde, descrita anteriormente, se esquematiza en la figura 3.2.

Es importante resaltar que, debido a la interacción entre la barbotina y la pared de pasta y principalmente con la base de yeso del molde, durante el proceso, si se adiciona demasiado defloculante es posible que la pieza se adhiera fuertemente al molde. Para evitar o reducir al máximo este efecto, se utilizó la cantidad de defloculante correspondiente al punto de mínima viscosidad, figura 3.1, evitando así el exceso de este compuesto en la suspensión que pudiera reaccionar con el molde [22].

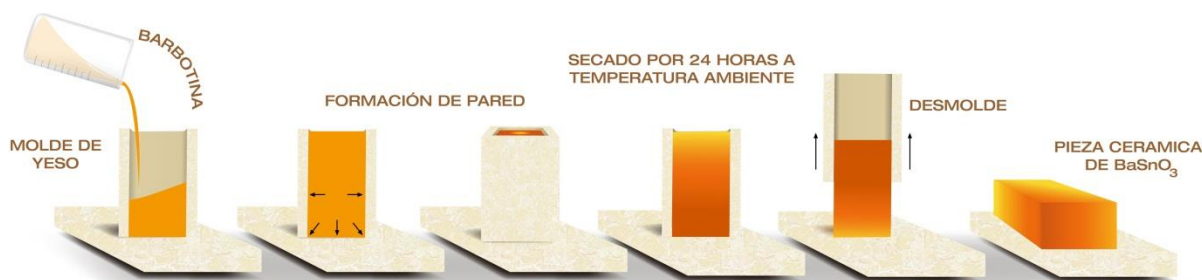


Figura 3.2. Esquema del método de colado, “Slip Casting”, utilizado para obtener piezas cerámicas.

3.2 Sinterización de piezas cerámicas de BaSnO₃

Las piezas conformadas fueron tratadas térmicamente en un horno para consolidar su microestructura, aumentar su densidad y de esta manera definir sus propiedades finales. Este proceso denominado sinterización, contempla principalmente tres períodos: (a) reacciones previas a la sinterización que incluyen eliminación de ligantes o productos volátiles de la descomposición de las materias primas; (b) la sinterización

propriadamente dicha, etapa donde ocurre, principalmente, la densificación o consolidación del material por la formación de cuellos, debido a mecanismos difusionales de masa, y reducción de la estructura de poros, y (c) el enfriamiento, etapa que favorece la estabilización de fases [23].

La sinterización ocasiona en los sólidos modificaciones significativas en las características de los productos cerámicos, tales como: reducción de la superficie específica del material, disminución en el volumen aparente de los poros (reducción de poros) y aumento en la resistencia mecánica, favoreciendo la conformación de un cuerpo denso [23, 24].

La velocidad de calentamiento, las temperaturas y tiempos de permanencia en ellas, durante el proceso de sinterización, así como el efecto que estas variables tienen sobre la naturaleza de los componentes de la cerámica, son factores que hay que tener en cuenta cuando se estructura el cronograma de sinterización a utilizar, considerando los procesos fisicoquímicos que pueden ocurrir durante el tratamiento térmico de la pieza. Las etapas que normalmente se consideran, para estructurar el programa de calentamiento para sintetizar las piezas cerámicas, son: un primer periodo donde los objetos son sometidos, durante un tiempo determinado, a una temperatura entre 200 y 700 °C, denominado precalentamiento, rango donde ocurren algunos procesos importantes como la eliminación del material orgánico y del agua residual [25], así como la eliminación del carbono absorbido por las piezas. Otra reacción importante, para el presente trabajo, es la consolidación de los enlaces Sn–O, lo que debe ocasionar una variación en el volumen de la pieza [25], situación por la cual el precalentamiento, para la sinterización de estas piezas, se debe realizar a una velocidad baja, por ejemplo de 3 °C/min, con el fin de evitar la formación de grietas en las piezas. En esta etapa, además, los cristales pierden su agua de constitución dando lugar a una disminución apreciable de peso de la pieza durante todo el proceso.

La segunda etapa comienza al finalizar el precalentamiento, ~700 °C, llegando hasta una temperatura de ~1000 °C, aproximadamente. En este periodo existen pocas

reacciones químicas y se destaca la estabilización del peso y los cambios dimensionales. La existencia de carbono en pequeñas proporciones, dentro de la muestra, debe eliminarse completamente a los 1000 °C, de no ser así se pueden producir protuberancias en las piezas [25]. En la tercera etapa, los cambios químicos están asociados a reacciones que ocurren a alta temperatura. Las piezas sometidas a sinterización son altamente estables, y químicamente complejas, y el proceso se realiza frecuentemente entre ~1000 y ~1500 °C dependiendo de la composición química del material, el tamaño de las partículas y su superficie específica de las materias primas, principalmente [23, 24].

Para estudiar la sinterabilidad de las piezas conformadas por colado, utilizando los polvos sintetizados en este trabajo, se obtuvieron las curvas correspondientes a: pérdida de peso; contracción $\frac{\Delta L}{L_0} \times 100\% = \frac{(L_f - L_0)}{L_0} \times 100\%$, siendo L_0 su dimensión inicial y L_f la final, y densificación en función de la temperatura. Para ello se utilizó el programa de calentamiento que se indica en la figura 3.3, sometiendo las piezas en verde, previamente conformadas por el método coloidal, a diferentes temperaturas, registrándose el peso y dimensiones de cada una de ellas, antes y después del tratamiento.

La sinterización de las piezas en verde se realizó en un horno Carbolite modelo RHF 1600 a las temperaturas de: 1350, 1450 y 1500 °C, durante 3 horas. Los datos dimensionales de las mismas así como su peso y volumen, antes y después del tratamiento, se graficaron tal como se registran en las figuras 3.4, 3.5 y 3.6, curvas de variación de peso, contracción longitudinal y densificación, respectivamente. Además, se determinaron las temperaturas de “gresificación”, para las diferentes piezas, utilizando los datos obtenidos de los ensayos de absorción de agua y contracción. Para el ensayo de absorción de agua se tomaron piezas sinterizadas, a las diferentes temperaturas, y se sumergieron durante 24 horas en agua destilada, registrándose los pesos antes y después de sumergir las piezas en el agua [26]. Los resultados de absorción de agua dan información sobre la porosidad de las muestras que al combinarlos con la curva de contracción de la pieza, el punto de corte de las dos curvas

da información sobre el valor de temperatura a la que la estructura de poros, de la muestra, comienza a colapsar, información importante para conocer aspectos de la sinterabilidad del estanato de bario.

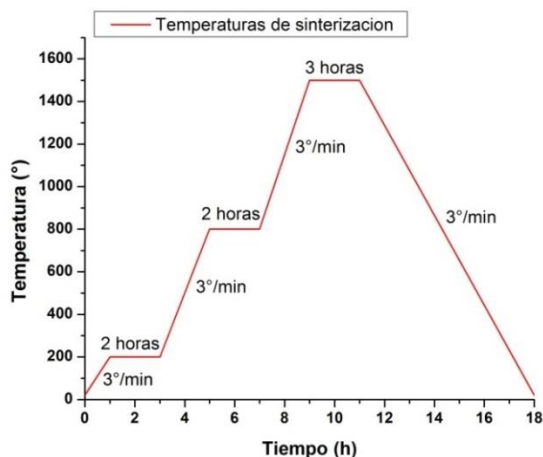


Figura 3.3. Programa de calentamiento utilizado para sinterizar las piezas cerámicas de BaSnO_3 conformadas por el método coloidal utilizando los polvos sinterizados en este trabajo.

Para cuantificar el grado de densificación de las muestras, se calculó la relación entre la densidad de la pieza obtenida por el método de Arquímedes y la densidad teórica del sistema (para el caso del BaSnO_3 $\sim 7,25 \text{ g/cm}^3$). La densidad de Arquímedes se determinó a partir de los valores de masa seca y masa sumergida de cada pieza, empleando para ello agua destilada.

3.2.1 Estudio de la sinterización de las piezas obtenidas por colado (“Slip Casting”) conformadas con polvos cerámicos de BaSnO_3 sintetizados

Al finalizar la etapa de secado de las piezas en verde durante 24 horas, éstas fueron sometidas a tratamientos térmicos utilizando el programa de calentamiento mostrado en la figura 3.3, a una velocidad de calentamiento de 3 °C/min . Poco se ha estudiado la sinterización de piezas de BaSnO_3 , por lo que no se encuentra información detallada sobre estos procesos en la literatura científica. Aunque por la naturaleza de este compuesto, estructura tipo perovskita donde prevalece el enlace covalente, es de

esperar que durante su sinterización deberían predominar los mecanismos de difusión superficial y evaporación – condensación, que propiciarían el “coarsening” de la estructura, y a muy altas temperaturas se favorezca su densificación.

La figura 3.4 muestra las curvas de pérdida de peso, en función de la temperatura, para las piezas obtenidas de las suspensiones de BaSnO_3 estabilizadas con poliacrilato de amonio (PAA), conformadas con los polvos cerámicos sintetizados por el método de precipitación controlada y Pechini. En el rango de temperatura entre 1350 y 1500 °C, las curvas muestran que las piezas conformadas por los dos métodos presentan una pérdida de peso muy similar: entre el 5 y el 12% dependiendo del valor de la temperatura de sinterización. Las pérdidas de peso observadas en este intervalo de temperatura se pudieron deber a procesos de deshidroxilación de la estructura, a la pérdida de las pequeñas cantidades de carbono que aún existiera en la muestra [27]; y no se puede descartar la posibilidad de que pequeñas cantidades de Ba^{2+} y el Sn^{4+} se volatilicen desorbando oxígeno, generándose tanto vacancias de cationes como V_{O} en la estructura.

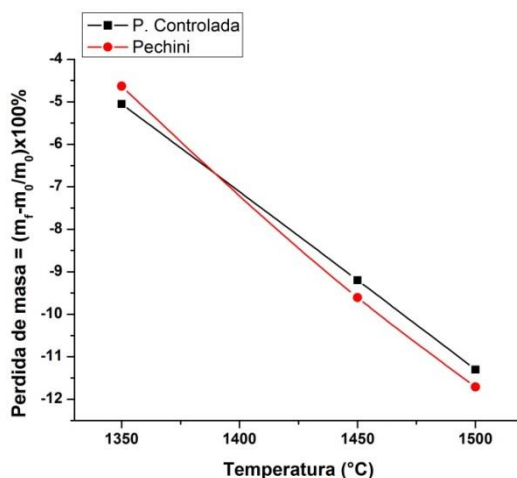


Figura 3.4. Curvas de pérdida de masa en función de la temperatura correspondientes a piezas cerámicas conformadas por el método coloidal, utilizando suspensiones de BaSnO_3 estabilizadas con PAA, y que contenían polvos sintetizados por: precipitación controlada (■) y Pechini (●).

Los tratamientos térmicos también ocasionan cambios dimensionales en las piezas, figura 3.5, cambios donde predomina la contracción. Este proceso se relaciona, principalmente, con la formación de cuellos entre las partículas, el acercamiento de los centros de los granos y a la reducción de la porosidad dando como resultado la formación de un material más denso, siendo más evidente en las piezas que se conformaron utilizando los polvos sintetizados por el método Pechini (figura 3.5).

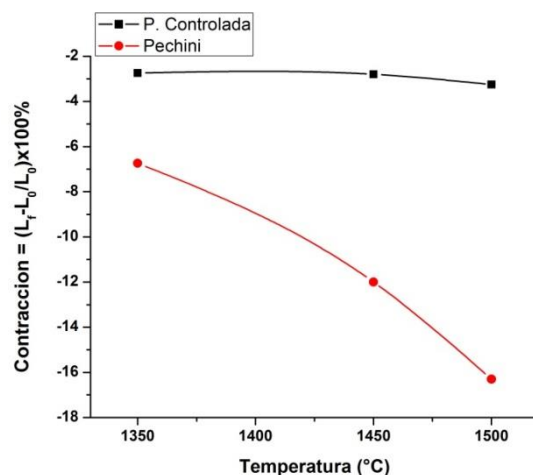


Figura 3.5. Curva de contracción de las piezas en función de la temperatura, muestras que fueron conformadas utilizando suspensiones de BaSnO_3 estabilizadas con PAA, y que contenían polvos sintetizados por: precipitación controlada (■) y Pechini (●).

La figura 3.5 muestra que existe una apreciable contracción de las piezas conformadas con polvos de BaSnO_3 sintetizados por Pechini, a partir de los 1350 °C, temperatura a la cual la retracción de la muestra comienza a ser importante, hasta un ~17% con respecto a su dimensión inicial al sinterizarla a 1500 °C. Por otro lado, las curvas de contracción de las piezas obtenidas empleando suspensiones que contenían BaSnO_3 sintetizado por el método de precipitación controlada, presentaron muy poca contracción durante el proceso lo que indica que el “coarsening” predominó frente a la densificación (los procesos difusionales de masa no favorecieron el acercamiento de los centros de los granos). Las muestras presentaron (precipitación controlada), en el rango de temperaturas entre 1350 y 1500 °C, reducción en su volumen, con un máximo valor de contracción del ~3,4%.

La figura 3.6 muestra las curvas de densificación de las piezas conformadas, en función de la temperatura, utilizando suspensiones que contenían polvos sintetizados por los dos métodos empleados. Las curvas de densificación, figura 3.6, indican que se presentó un aumento en la densidad de las piezas a partir de 1400 °C, siendo significativo o no dependiendo de la naturaleza de las muestras. Para las piezas conformadas con polvos de BaSnO_3 sintetizados por precipitación controlada, las densidades de las piezas sinterizadas fueron relativamente bajas, por ejemplo $3,7 \pm 0,2 \text{ g/cm}^3$ para la pieza sinterizada a la más alta temperatura (1500 °C). Por otro lado, los resultados de densificación para las piezas conformadas con polvos sintetizados por el método Pechini muestran un aumento significativo de la densidad, con relación a las anteriores, diferencia que pudo ser ocasionada por: una mejor dispersión de los sólidos en la barbotina, debido a su tamaño y forma, favoreciéndose un mejor empaquetamiento de las partículas durante el procesamiento coloidal [23]. Esta condición se evidenció en los resultados del estudio de reología que se les realizó a las correspondientes suspensiones (figura 3.1).

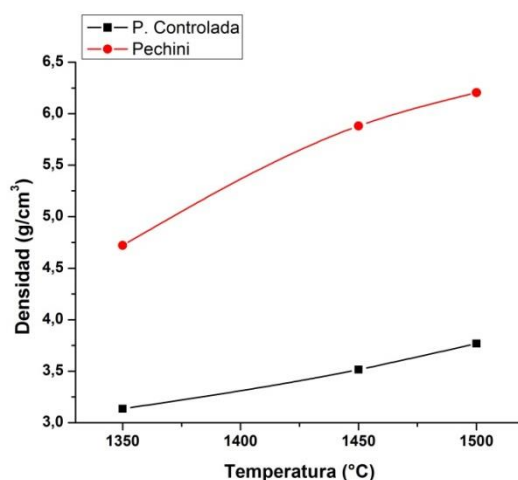


Figura 3.6. Curvas de densificación de las piezas cerámicas conformadas por colado en molde, en función de la temperatura, utilizando suspensiones de BaSnO_3 estabilizadas con PAA, y que contenían polvos sintetizados por: precipitación controlada (■) y Pechini (●).

Debido a que a través del procesamiento cerámico se obtienen piezas que presentan una estructura con un cierto grado de porosidad, la absorción de agua, por parte de las

muestras, da una medida indirecta de este parámetro [28]. Utilizando los resultados de contracción de las piezas (figura 3.5) y realizados los ensayos de absorción de agua, se superpusieron las curvas, y se determinó la temperatura a la que la estructura continua de poros, con los canales de comunicación entre ellos, presentó discontinuidad o colapso apreciable. La figura 3.7 muestra los valores de temperatura donde debió de presentarse una disminución apreciable en la porosidad de las piezas sinterizadas, ilustrada por el punto de intersección de las curvas, para cada una de las muestras de interés para este trabajo.

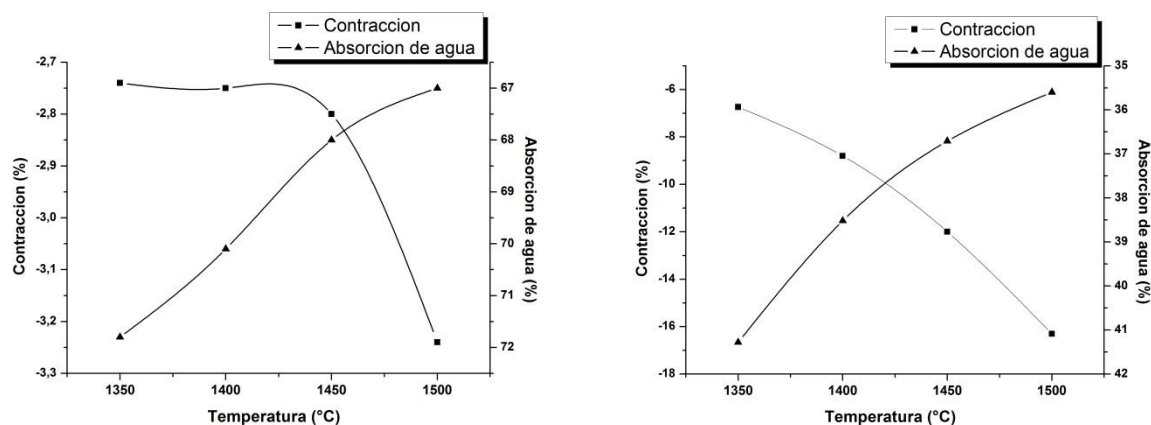


Figura 3.7. Curvas de contracción-absorción de agua, en función de la temperatura, correspondientes a muestras conformadas con polvos sintetizados por precipitación controlada (a) y Pechini (b).

Los resultados mostrados en la figura 3.7 indican que las piezas presentaron temperaturas características similares, relacionadas con el colapso de la estructura de poros de la muestra, resultados independientes del método de síntesis usado para obtener los polvos de BaSnO_3 : ~ 1450 °C para las piezas conformadas en este trabajo.

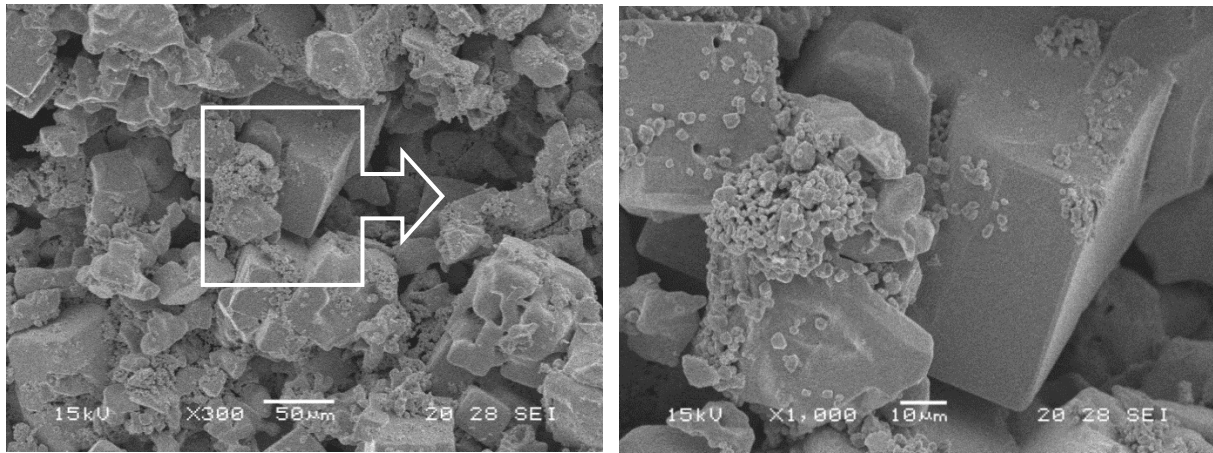
3.2.2 Caracterización microestructural de las piezas cerámicas de BaSnO_3

Las muestras sinterizadas, bajo las condiciones indicadas, se caracterizó su microestructura con Microscopía Electrónica de Barrido – MEB, determinándose la morfología y el tamaño de los granos, así como la evolución de la porosidad (en función de la temperatura de sinterización) presente en las piezas. Para ello el material

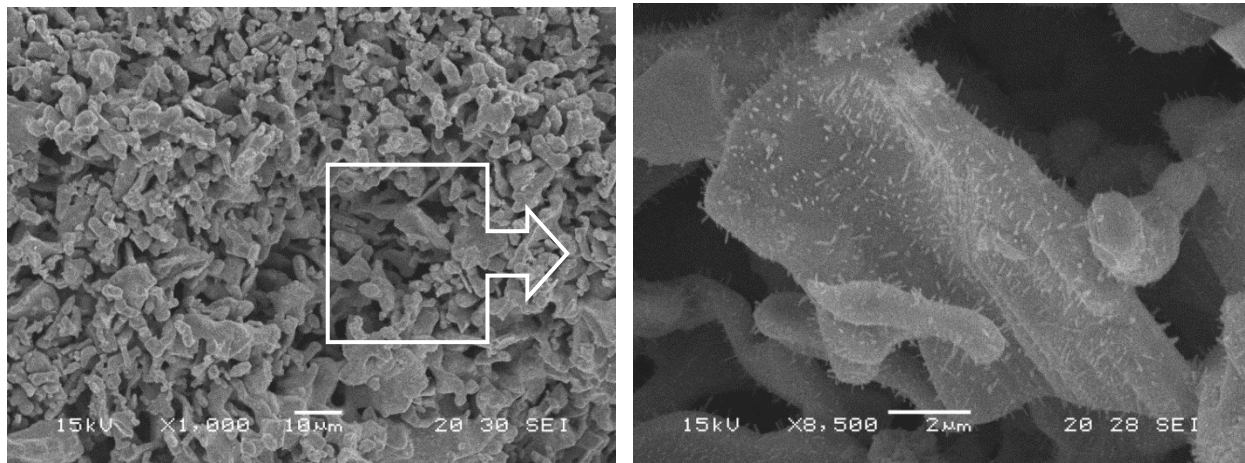
sinterizado se fracturó y se observó la superficie fracturada de las muestras. Los resultados obtenidos, permitieron conocer la microestructura de las piezas y justificar los resultados de densificación indicados en la figura 3.6. Este estudio se realizó utilizando el microscopio de barrido del Laboratorio de microscopía electrónica del centro de investigación INTEMA – CONICET, Mar del Plata – Argentina. Para la preparación de la muestra, concretamente para el electorado, se utilizó un sistema de «Sputtering», SCD005, y un dispositivo de evaporación, para depositar sobre las muestras los recubrimientos de oro.

En la figura 3.8(a) se observa la microestructura que presentaron las diferentes piezas cerámicas analizadas, conformadas por el método de colado, utilizando los polvos de BaSnO_3 sintetizados por precipitación controlada. Las piezas coladas, utilizando suspensiones estabilizadas con poliacrilato de amonio (PAA), y sinterizadas a $1350\text{ }^\circ\text{C}$ mostraron una superficie no homogénea, constituida por granos mayores a $10\text{ }\mu\text{m}$. En la fotografía de la figura 3.8(b), magnificación 1000X, es evidente la uniformidad de la microestructura que presenta esta muestra, con tamaños de grano entre 5 y $10\text{ }\mu\text{m}$. La presencia de aglomerados “duros” en el polvo cerámico de partida, figura 2.13, propiciaron tanto sinterización intra-aglomerados, conformándose granos con formas irregulares como las que se observan en las figuras 3.8 a 3.10, como inter-aglomerados, lo que ayudó a extender el tamaño de las láminas y la sinterización entre ellas.

Observando las microestructuras de la figura 3.8, la pieza conformada con los polvos de BaSnO_3 sintetizados por Pechini, y sinterizada a $1350\text{ }^\circ\text{C}$, presentó una microestructura fue más uniforme y homogénea, aunque con una apreciable porosidad; además, el tamaño medio de grano es más pequeño en esta muestra con relación a la que se conformó utilizando los polvos sintetizados por precipitación controlada (figura 3.8(a)).



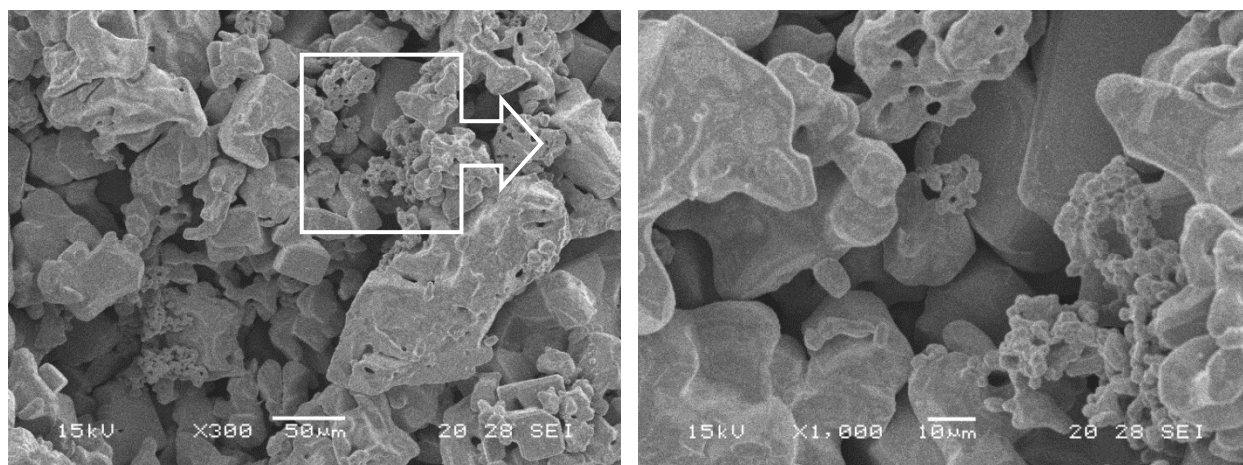
(a)



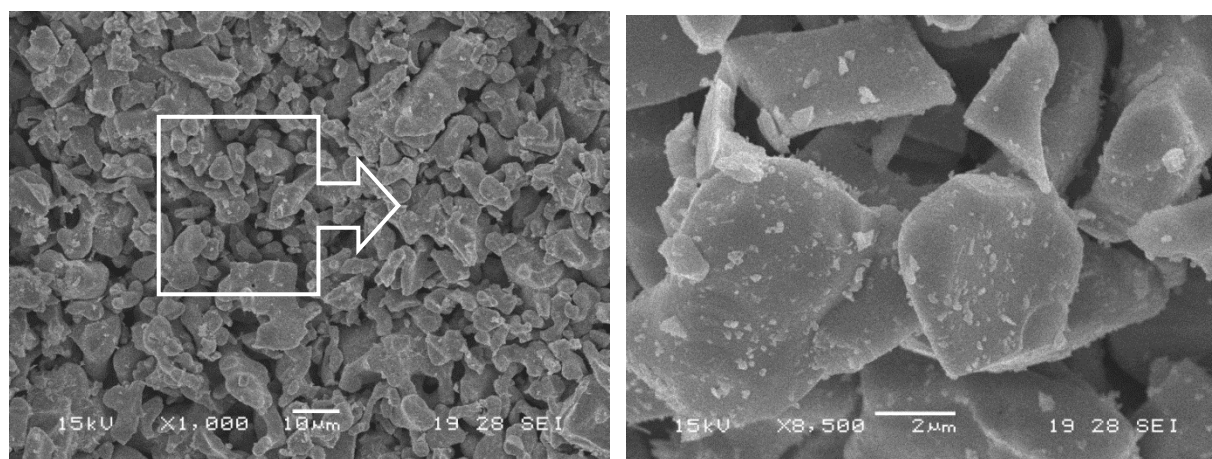
(b)

Figura 3.8. Fotografías obtenidas con MEB correspondientes a piezas sinterizadas a 1350 °C, conformadas con suspensiones de BaSnO_3 estabilizadas con PAA, y que contenían polvos sintetizados por: (a) precipitación controlada y (b) Pechini.

En la figura 3.9, nuevamente, la muestra conformada con polvos de BaSnO_3 sintetizados por Pechini, y sinterizada a 1450 °C (figura 3.9(b)), fue la que presentó una microestructura más uniforme, aparentemente con una mayor densificación cuando se comparó con la correspondiente muestra de este sistema pero sinterizada a 1350 °C (figura 3.8(b)).



(a)



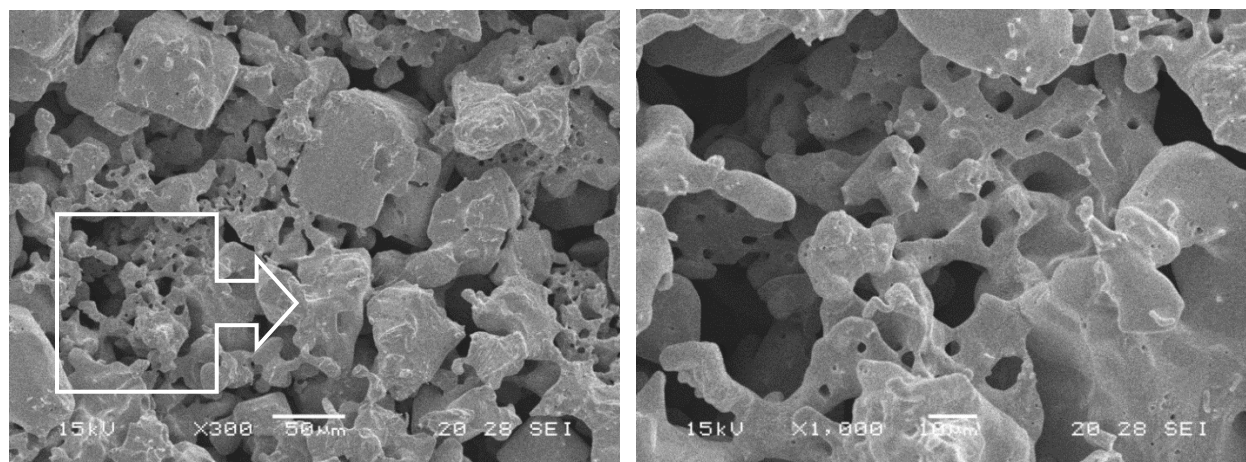
(b)

Figura 3.9. Fotografías obtenidas con MEB correspondientes a piezas sinterizadas a 1450 °C, conformadas con suspensiones de BaSnO₃ estabilizadas con PAA, y que contenían polvos sintetizados por: (a) precipitación controlada y (b) Pechini.

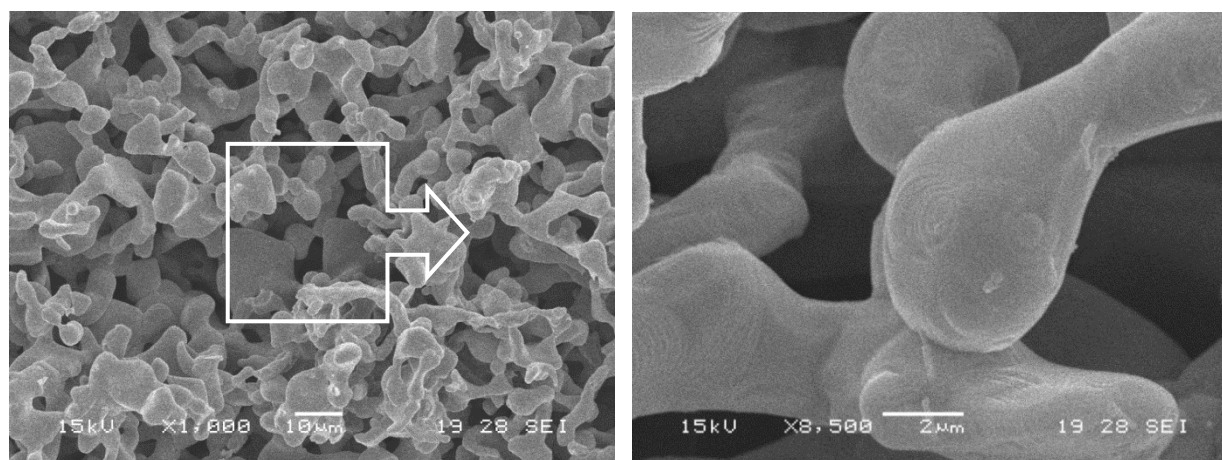
Para las microestructuras de la figura 3.10, la muestra conformada con los polvos sintetizados por Pechini, y sinterizada a 1500 °C (figura 3.10 (b)), presentó una mayor porosidad al compararla con sus equivalentes sinterizadas a 1350 °C (figura 3.8(b)) y 1450 °C (figura 3.10 (b)).

Finalmente, si se considera la funcionalidad del BaSnO₃ como sensor de gases, las microestructuras de las muestras mostradas en las figuras 3.8(b), 3.9(b) y 3.10(b)

serían muy adecuadas para este uso por su porosidad “uniforme” y el relativo pequeño tamaño de grano (entre 2 y ~5 μm).



(a)



(b)

Figura 3.10. Fotografías obtenidas con MEB correspondientes a piezas sinterizadas a 1500 °C, conformadas con suspensiones de BaSnO_3 estabilizadas con PAA, y que contenían polvos sintetizados por: (a) precipitación controlada y (b) Pechini.

3.3. Conclusiones

Se conformaron suspensiones concentradas estables de BaSnO_3 (57,6% en volumen), en agua, utilizando para ello una cantidad adecuada de defloculante, poliacrilato de amonio (PAA): tanto para las piezas que contenían polvos sintetizados por precipitación

como para las que contenían polvos obtenidos por Pechini. Las piezas conformadas con estas barbotinas alcanzaron una adecuada densificación y porosidad uniforme, mayor en las piezas que contenían polvos sintetizados por Pechini que en las que contenían polvos obtenidos por precipitación; la pieza mejor densificada, sinterizada a 1500 °C, fue del 85% de la densidad teórica ($\sim 7,25 \text{ g/cm}^3$). Las microestructuras de las muestras sinterizadas, conformadas con polvos obtenidos por el método Pechini, son muy adecuadas si se considera el uso del BaSnO_3 como membrana o sensor de gases.

3.4. Bibliografía

- [1] J.A. Lewis, "Colloidal processing of ceramics", J. Amer. Ceram. Soc. Vol. 83 (2000), 2341–2359.
- [2] R.J. Pugh, L. Bergstrom, "Surface and colloid chemistry in advanced ceramics processing, surfactant science series", Vol. 151, Marcel Dekkor Inc. New York, 1994.
- [3] R. Moreno–Botella, "Reología de suspensiones cerámicas", Consejo superior de investigaciones científicas, Madrid, 2005.
- [4] R.E. Mistler, E.R. Twiname, "Tape Casting, theory and practice", Amer. Ceram. Soc. Westerville, 2000.
- [5] M.N. Rahaman, Ceramic processing, Taylor y Francis Group, Boca Ratón, 2007.
- [6] W.J. Tseg, Ch.H. Wu, "Aggregation, rheology and electrophoretic packing structure of aqueous Al_2O_3 nanoparticle suspensions", Act. Mater. Vol. 50 (2000), 3757–3766.
- [7] W.J. Tseng, K.Lin, "Rheology and colloidal structure of aqueous TiO_2 nanoparticle suspensions", Mat. Sci. Eng. A, Vol. 355 (2003), 186–192.

- [8] Z. Shen, J. Chen, H. Zou, J. Yun, "Rheology of colloidal nanosized BaTiO₃ suspension with ammonium salt of polyacrylic acid as a dispersant", *Coll. Surf. A*, Vol. 244 (2004), 61–66.
- [9] A.U. Khan, A.U. Hag, N. Mahmood, Z. Ali, "Rheological studies of aqueous stabilized nano-zirconia particle suspensions", *Mater. Res*, 15 (1) (2012), 21–26.
- [10] Y. Rao, "Nanofluids: Stability phase diagram, rheology and applications", *Particuology*, Vol. 8 (2010), 549–555.
- [11] G. Overbeek, "Theory of the stability of lyophobic colloids", *J. Phys. Chem.* Vol. 51 (3) (1947), 631–636
- [12] M. Bostrom, V. Deniz, G. Granks, B. Ninham, "Extend DLVO theory: Electrostatic and non-electrostatic forces in oxide suspensions", *Advances in colloid and interface science* (2006), 123–125.
- [13] J.N. Israelachvili, "Intermolecular and surface forces", 3th ed., Academic press, Elsevier Inc. Amsterdam – Netherlands, 2011.
- [14] R.J. Hunter, "Foundations of colloid Science", Vol. 1, Oxford Science Publications, Oxford University Press Inc., New York, 1995.
- [15] C.H. Schilling, M. Sikora, P. Tomasik, Ch. Li, V. García, "Rheology of alumina nanoparticle suspensions: effects of lower saccharine and sugar alcohols", *J. Eur. Ceram. Soc.* Vol. 22 (2002), 917–921.
- [16] G. Tamjid, B.H. Guenther, "Rheology and colloidal structure of silver nanoparticles dispersed in diethylene glycol", *Powder Technology*, Vol. 197 (2010), 49–53.

- [17] P. Serrini, V. Briois, "Chemical composition and crystalline structure of SnO₂ thin films used as gas sensor", *Thin Solid Films*, Vol. 304 (1-2) (1997), 13–122.
- [18] R. Moreno. *Reología de Suspensiones Cerámicas*. 1st ed. Ed. Consejo Superior de Investigaciones Científicas. Madrid, España, pp. 27–277, 2005.
- [19] A. Cabot, A. Marsal, "Bi₂O₃ as a selective sensing material for no detection". *Sens. Act. B*, Vol. 99 (2004), 74–89.
- [20] S. Yi–hua, X. Wei–hao, L. Chen–hui, "Fabrication of ultrahigh density ZnO–Al₂O₃ ceramic composites by slip casting", *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, Vol. 20 (4) (2010), 624–631.
- [21] M.P. Groover, "Fundamentos de Manufactura Moderna: materiales, procesos y sistemas", Pearson, Prentice Hall, 1th ed. 1997.
- [22] J.C. Giuntini, W. Granier, J.V. Zanchetta, A. Taha, "Sol–gel preparation and transport properties of a tin oxide". *J. Non–Cryst. Solids*, Vol. 9 (1990), 1383.
- [23] M. Morelli, "Quema". *Memorias Centro de ciencias exactas y de tecnología*. Departamento de Ingeniería de Materiales. Universidad de Sao Carlos, pp.1–11, Brasil, 2005.
- [24] L.K. Suk–Joong, "Sintering: Densification, Grain Growth, and Microstructure". Elsevier Butterworth–Heinemann, 1th ed. 2005.
- [25] A.I. Avgustinik, *Cerámica*. Versión en español, 2da edición. Editorial Reverte, 1983.
- [26] E. Gippini, "Pastas Cerámicas". *Sociedad Española de Cerámica*. Madrid. 1979.

[27] C.A. Hencker, "Materiales dieléctricos y aislantes". Primera Parte. Boletín Técnico Gamma. No. 40, 2005.

[28] J.T. Jones, M.F. Berard, "Ceramics industrial procesing and testing" Second edition, Iowa State University, 1972.

4

CAPITULO

**CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA
DE LAS LAS PELÍCULAS GRUESAS
Y PIEZAS SINTERIZADAS**



En este capítulo se describen los resultados del estudio eléctrico que se le realizó tanto a piezas cerámicas conformadas por “slip casting” como a películas gruesas depositadas en un sustrato por “screen printing” usando los polvos de BaSnO_3 sintetizados en este trabajo. Estos análisis dan conocer la sensibilidad, reproducibilidad, selectividad y estabilidad de estas piezas frente a gases relativamente comunes, como lo son: el oxígeno y el CO, comportamiento que permitió vislumbrar su potencialidad de sensado de otros gases, especialmente tóxicos.

Ya que dentro de las diferentes técnicas utilizadas para el sensado de gases se utiliza el cambio que experimentan las características eléctricas del material activo, para explicar el comportamiento eléctrico del BaSnO_3 , se consideran tres modelos teóricos que permiten explicar el comportamiento de estos semiconductores [1]: el modelo de barreras dobles de Schottky, el modelo de cuellos, y el modelo de partículas ultrafinas; al respecto, se ha determinado que el tamaño de grano del material activo afecta apreciablemente el mecanismo de detección del gas y se ha encontrado que cuando el tamaño de grano es mayor que el ancho de la zona de deserción de las barreras intergranulares, los bordes de grano deberían controlar la conducción. Por otro lado, cuando el tamaño de grano es comparable al ancho de las dos zonas de agotamiento, la conducción sería controlada por la presencia de cuellos y, finalmente, cuando el tamaño de grano es menor al ancho de las dos zonas de agotamiento, la conducción es controlada por el grano.

Pocos trabajos referentes a la sensibilidad y selectividad del BaSnO_3 como sensores se han publicado recientemente. En la abundante literatura en el tema se discute, principalmente, la capacidad del SnO_2 que es el material activo que se usa usualmente en estos dispositivos. En este trabajo se realizó una serie de experimentos destinados a dilucidar aspectos básicos sobre los efectos de la exposición del material al vacío, aire y monóxido de carbono. En particular, se analizó la respuesta de películas gruesas de BaSnO_3 en presencia de atmósferas de aire y CO, inicialmente en vacío.

4.1. Importancia de los defectos intrínsecos presentes en el material activo para la detección de gases

En los semiconductores la presencia de defectos, intrínsecos y extrínsecos, define su comportamiento eléctrico. En el caso concreto de los defectos intrínsecos, la no estequiometría de oxígeno, como ocurre en el SnO₂, generando un material del tipo SnO_{2-δ}, propicia la presencia de $V\ddot{o}$ con compensación de carga a través del $S_{n_{Sn}}''$, dando origen a una conductividad tipo n. La vacancia de oxígeno se produce a través de la siguiente reacción [2]:



tal que el defecto compensante se generaría por la reducción en dos electrones de un átomo Sn (IV) a Sn (II), a través de la reacción:



En resumen, la reacción global considerando estos defectos, y garantizando la neutralidad de carga, estaría dada por:



La estabilidad de la asociación de defectos $V\ddot{o} + S_{n_{Sn}}''$ es debida a la pérdida de la coordinación de los iones de estaño vecinos a la vacancia, condición que los hace más susceptibles a su reducción al estaño Sn (II) [2]. Las vacancias de oxígeno $V\ddot{o}$ pueden, además, experimentar reacciones de ionización tal que [3]:



donde el $V\dot{o}$ puede transferir electrones a los iones de estaño para formar $V\ddot{o}$ a través de la reacción [2]:



Considerando las vacancias de oxígeno, éstas puedan generar los denominados niveles donores poco profundos (“Shallow”), $V\dot{o}/Vo^x$ y $V\ddot{o}/V\dot{o}$, que se ubican a 0,03 y 0,15 eV por debajo del mínimo de la banda de conducción [2, 4]; los investigadores [2, 4, 5] reiteran que las vacancias en el SnO_2 son realmente “Shallow” y no profundas, “deep” o trampas (“traps”), por lo que su actividad eléctrica podría ser controlada a través de la temperatura y el voltaje [6]. Trabajos recientes realizados con nanoestructuras de SnO_2 , utilizando catoluminiscencia [4], indican que podrían existir dos tipos de vacancias de oxígeno superficiales, en diferentes direcciones cristalográficas, las cuales dependerían fuertemente del método de síntesis y de los tratamientos térmicos a los que se sometía el material. En la figura 4.1, se muestra un esquema donde se indican los niveles “shallow” del “bulk”, así como las vacancias de oxígeno superficial, que existen en el “gap” del SnO_2 .

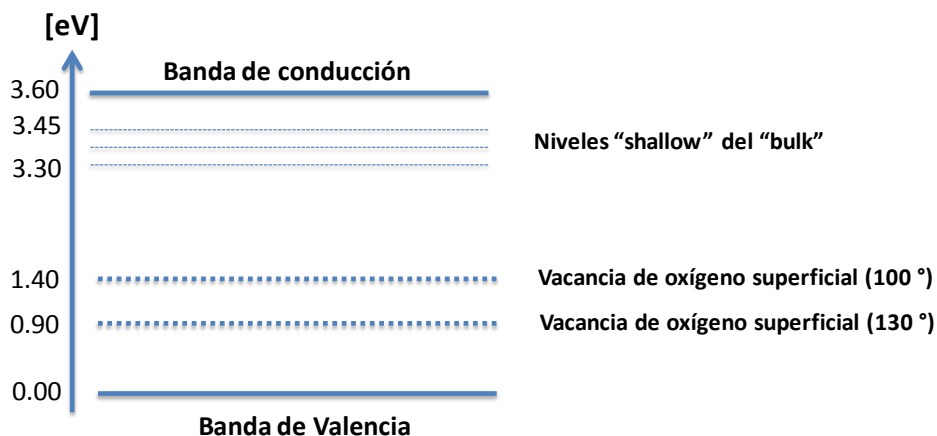
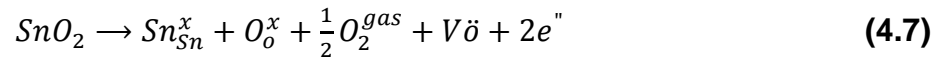


Figura 4.1. Representación esquemática de los niveles “Shallow” del “bulk” y de las vacancias superficiales de oxígeno [7]

Otro aspecto que se debe tener en cuenta es que en el SnO_2 se forman vacancias de oxígeno durante el tratamiento térmico, proceso que se puede expresar a través de la siguiente reacción [7]:



tal que la generación de vacancias de oxígeno, y por lo tanto de electrones libres, contribuirían al incremento de la conductividad del óxido de estaño.

Por otro lado, la presencia de defectos intrínsecos en el SnO_2 , y su estabilidad, depende de la presión parcial de oxígeno. A una baja presión de oxígeno, el defecto más estable es el $V\ddot{o}$, cuya carga es compensada por la reducción del ion Sn (IV) a Sn (II) (Sn_{Sn}'') y en la asociación de defectos ($V\ddot{o} + \text{Sn}_{\text{Sn}}''$), con carga neutra, la formación de la vacancia de oxígeno ocasionaría la reducción en la coordinación de tres iones de estaño vecinos próximos [8]. Concretamente, las propiedades eléctricas del SnO_2 , a nivel del “bulk” del material, para temperaturas mayores a los 550 °C dependen de la relación de la concentración de vacancias de oxígeno y conductancia con la presión de oxígeno [9]:

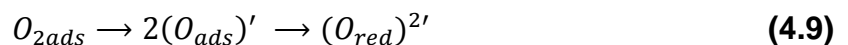
$$\sigma \propto (PO_2)^{-1/m} \quad (4.8)$$

con $m = 6$ (valor experimental) que corresponde a las vacancias de oxígeno doblemente ionizadas (\check{V}_o) y que actuarían como donores con un nivel de energía de 150 meV por debajo de la banda de conducción ($E_d \sim 0,15\text{eV}$), ubicándose por encima de la “mitad del gap” ($\sim 1,8\text{ eV}$). En el caso de las propiedades eléctricas en la superficie del material, cerca a temperatura ambiente, las vacancias de oxígeno están “congeladas” y los cambios isotermales de conductancia se deben a la quimisorción. La extracción e inyección de electrones, ocasionados por aceptores o donores superficiales respectivamente, están relacionados con la variación de la carga espacial, es decir, la concentración de electrones cerca de la superficie del semiconductor y varía con la

densidad de aceptores y donores en la superficie; en el sensor de gases, esta densidad de estados superficiales depende de las reacciones con los gases del entorno [8].

Otra característica microestructural del material que condiciona la conductividad eléctrica, para el caso de un semiconductor tipo n, es la frontera de grano; en esta región la posición del nivel de Fermi debe ser diferente a la que tiene en el “bulk” del material. Cuando, por ejemplo, el SnO₂ es expuesto a una atmósfera de gas, a temperaturas moderadas, pueden ocurrir dos procesos: (1) adsorción de gas debido a la gran reactividad de la superficie del SnO₂ y/o (2) reacción de las moléculas de gas con las moléculas quimisorbidas en la superficie del SnO₂ [10, 11, 12]. La adsorción de gas, entendida como una interacción química directa entre las moléculas de gas y la superficie del semiconductor, está acompañada por un intercambio de carga que, desde el punto de vista electrónico, se interpreta como la creación de un nivel de energía en la banda prohibida, “gap”, cuya probabilidad de ocupación viene dada por la función de distribución de Fermi–Dirac; su comportamiento como donador, o aceptor, dependerá del tipo de molécula adsorbida. Por lo tanto, gases que capturen electrones del “bulk” del SnO₂ crean niveles aceptores, mientras que gases que dan electrones al SnO₂, a través de la creación de una vacancia de oxígeno, introducen niveles donores.

En el caso específico del SnO₂, por ser un semiconductor tipo n, permite que las especies que se adsorben sobre su superficie tiendan principalmente a tomar electrones del semiconductor. Esto implica que, en condiciones normales de trabajo, la superficie del SnO₂ está mayoritariamente cubierta por especies provenientes del oxígeno y del agua, por lo que estas especies son importantes para entender el comportamiento del material [13]. Por otro lado, las especies de oxígeno adsorbidas se transforman, en la superficie de un óxido, según el siguiente esquema general [13, 14]:



de hecho, a temperatura ambiente, el equilibrio entre la capa de O_{2ads} y el O₂ gaseoso se establece de manera lenta. Al aumentar la temperatura, el $(O_{2ads})'$ se convierte en

$2(O_{ads})'$ tomando un electrón del “bulk”, ocasionando así un aumento en la densidad de carga superficial. Por otro lado, el oxígeno se desorbe, de acuerdo a la especie superficial que se conforma y predomine, así: el O_2 fisisorbido se desorbe principalmente a 80 °C, el O_2^- a 150 °C y el O^- o O_2^- entre 400 y 500 °C; para temperaturas superiores a 600 °C tiene lugar la reducción térmica del SnO_2 , o sea que ocurre la liberación del oxígeno de la red cristalina [8].

Por otro lado, en ambientes muy ricos en oxígeno, presión parcial de oxígeno alta, en lugar del esperado O^{2-} intersticial (O_i'') se considera la incorporación del oxígeno y su desplazamiento hacia un oxígeno reticular para formar un anión peróxido (O_2^{2-}) que puede actuar como una trampa de cargas; este defecto no produce huecos libres en la banda de valencia por lo que no se puede considerar una conductividad intrínseca tipo p en el material. La interacción de SnO_2 con el oxígeno gaseoso se puede expresar así:



y la dependencia con la presión de oxígeno, PO_2 , estaría definida por la naturaleza del material: si el material, SnO_2 , es puro para condiciones de equilibrio termodinámico se tendría [3]:

$$[e'] = 2^{1/3}K_o^{-1/3}PO_2^{-1/6} \quad (4.11)$$

siendo K_o la constante de acción de masas y se garantiza que $[e'] = 2[V\ddot{o}]$ (Ec. 4.10). Para el caso en que el material contenga una alta densidad de impurezas donoras, por ejemplo vacancias de oxígeno, la concentración de e' es prácticamente constante por lo que [3]:

$$[e'] = d[D^{d\cdot}]K_oPo_2^0 \quad (4.12)$$

donde $D^{d\cdot}$ la densidad de donores.

Una reacción química importante, para este trabajo, es la que se presenta entre el monóxido de carbono, CO, con oxígenos superficiales del SnO₂, para formar CO₂ y vacancias de oxígeno neutras, a través de la siguiente expresión [8]:



que permitiría la formación de un defecto paramagnético a través de la reacción:



donde se produce un electrón que se ubicaría en la banda de conducción de naturaleza Sn5S, electrón que ha sido detectado utilizando resonancia paramagnética electrónica (EPR en inglés), por la resonancia a $g = 1,99$ [8].

En resumen, con el fin de interpretar y explicar las características eléctricas de los semiconductores tipo n, como es el caso del SnO₂, considerando los defectos intrínsecos que posee este óxido y la química de defectos por la presencia de diferentes atmósferas y variación de la temperatura, se ha consolidado un modelo con base en la formación de las barreras de potencial en los bordes de grano. Debido a la presencia de estados interfaciales, la región cercana a la unión está desprovista de electrones. Como se forman dos barreras tipo Schottky opuestas, una en el borde de cada grano, se usó el modelo denominado doble barrera tipo Schottky, el cual es ampliamente aceptado y utilizado entre los investigadores (figura 4.2) [15].

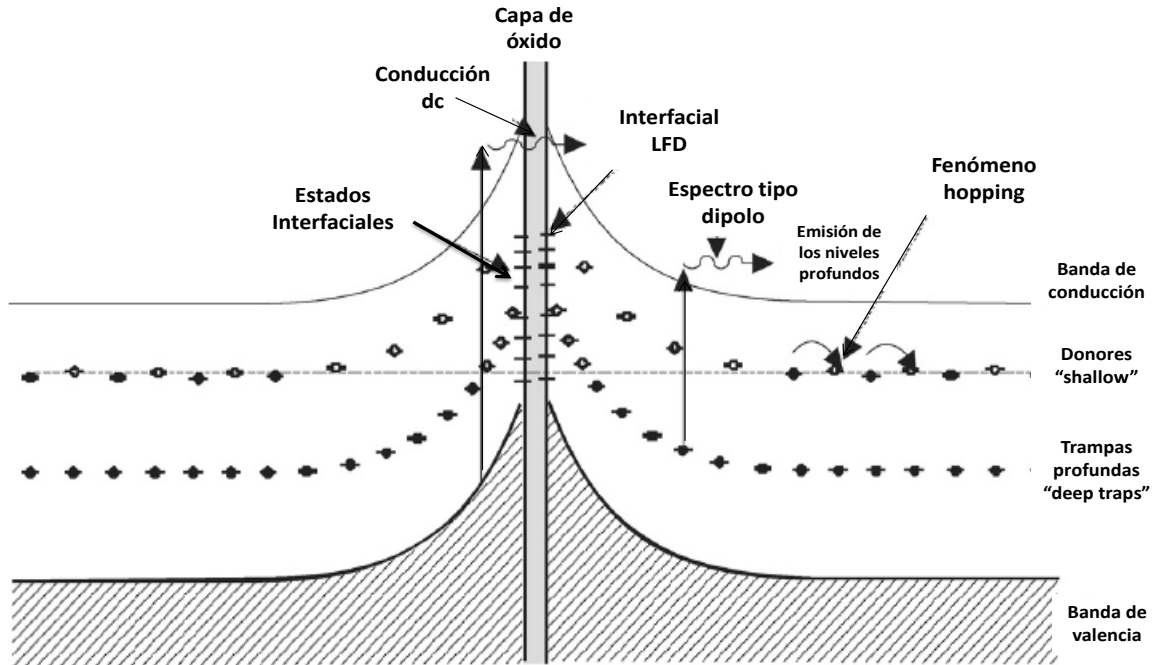


Figura 4.2. Representación de una doble barrera Schottky cuando se produce una unión metal - semiconductor policristalino [15].

Lo enunciado hasta el momento, con relación a la importancia de los defectos existentes en un material para la detección de gases se ha centrado en el SnO_2 porque es el compuesto más estudiado, para el sensado de gases, y del cual se tiene más información al respecto. Por otro lado, el estaño es uno de los elementos que constituye el BaSnO_3 por lo que su comportamiento en este óxido mixto estará mediado por el Ba^{2+} , así como por el O^{2-} , y que al interactuar con la atmósfera que rodee al BaSnO_3 se pueden presentar y desarrollar algunas de las reacciones indicadas anteriormente, para el caso concreto del óxido de estaño, o sea que ellas pueden servir de guía para entender el comportamiento del óxido mixto.

Como ya se indicó en los primeros capítulos de este documento, el BaSnO_3 presenta una estructura tipo perovskita cúbica ($Pm\bar{3}m$) y es un semiconductor tipo n con un gap de energía de 3,4 eV. Aunque no se cuenta con una amplia información sobre la estructura de defectos que presenta este óxido mixto, es de esperar que se presenten vacancias de oxígeno ($V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) que le darían el carácter de semiconductor tipo n. Esto

permite considerar al BaSnO_3 como un potencial conductor iónico de oxígeno a alta temperatura, sin embargo la experiencia ha mostrado que no es así. Estos óxidos tienen que ser dopados para promover la formación de más vacancias de oxígeno [16].

Estudios realizados utilizando varias perovskitas, e incorporando impurezas en los sitios A o B de la estructura ABO_3 , los investigadores encontraron que la conductividad iónica es predominante solo en un rango intermedio de la P_{O_2} ($\sim 10^{-6} - 10^{-16}$ atm), conclusión a la que llegaron utilizando los resultados de $\sigma(P_{\text{O}_2})$ para diferentes presiones de O_2 .

Por otro lado, también se ha encontrado, estudiando perovskitas dopadas, que es posible tener en el sitio "B" de la estructura elementos con valencia mezclada por ejemplo dopando el SrVO_3 con La^{3+} [17], tal que cationes con dos de sus estados de oxidación se encuentran en los sitios "B", de su estructura ABO_3 , más unos electrones atrapados los cuales se podría mover de un ión a otro. Este tipo de comportamiento se podría tener en el BaSnO_3 , concretamente con el Sn, al cambiar la temperatura del sistema o al modificar la atmosfera circundante, tal como se indicó anteriormente por medio de las ecuaciones 4.2 y 4.6. De acuerdo a los anterior es posible, para algunas condiciones de trabajo, tener el sitio "B" de la perovskita cationes Sn^{4+} y Sn^{2+} con un par de electrones atrapados que se podría mover, sin mucha dificultad, entre uno y otro catión de Sn. La aparición de esta mezcla de estado de valencia, como el efecto del incremento de la temperatura, es ilustrado con la perovskita LaCoO_3 [17], por lo que algo similar podría ocurrir en el BaSnO_3 . Al incrementar la temperatura del recinto, donde se encontraba el estannato de bario, es posible que se generaran pares electrón-hueco en el material y que algunos electrones fueran térmicamente excitados de la banda de valencia a la banda de conducción; es posible que se produzcan reacciones de disproporción que dan origen a la existencia, localmente, de estados de valencia intermedias del estaño [18].

Consideran la existencia de V_{O} , como defecto predominante en el BaSnO_3 , es posible que al variar la temperatura y la presión de oxígeno se favorezca un ordenamiento de

las vacancias, tal como sucede con la perovskita SrFeO_3 [17], permitiendo una alta difusión del ión oxígeno y propiciando una catálisis selectiva de oxidación.

Indudablemente, considerando lo mencionado, se requiere un estudio más cuidadoso para conocer la estructura de defectos, y su comportamiento para diferentes condiciones de trabajo, del BaSnO_3 , aunque ya se han realizado algunos estudios teóricos [19, 20].

4.2 Equipo utilizado para determinar la capacidad sensora de gases de películas gruesas y piezas de BaSnO_3

Los gases que se consideraron en este trabajo fueron aire (O_2) y monóxido de carbono (CO); este último, gas que se produce en diferentes procesos tecnológicos simples y complejos que hacen que se encuentre en un gran porcentaje dentro de la atmosfera terrestre. El tipo de tecnología con la que se trabajó involucró un material activo sólido, un material semiconductor de estanato de bario (BaSnO_3), y un sistema tipo “estanco”, de flujo “estático” no dinámico, donde el parámetro, o propiedad del material activo, que se monitoreo fue la variación de la resistencia del semiconductor; adicionalmente, se registraron medidas de impedancia compleja y de admitancia (resistencia y capacitancia en paralelo en función de la frecuencia).

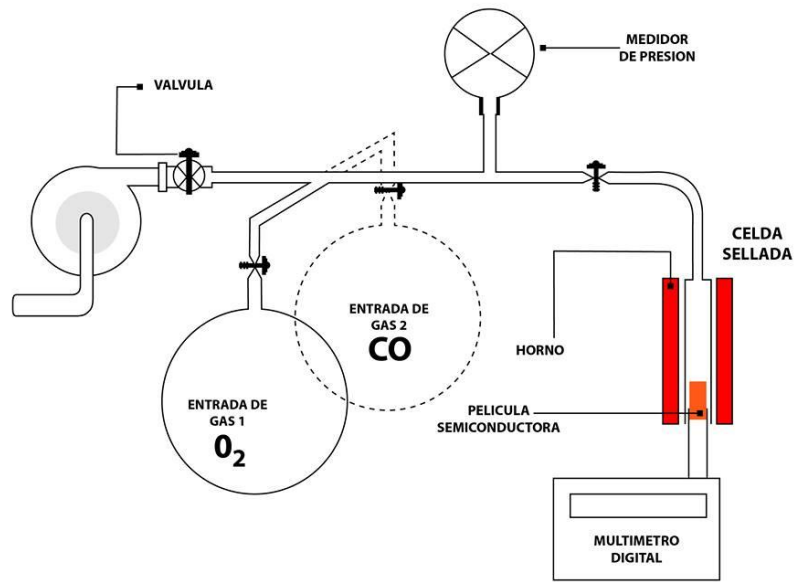
El equipo convencional que normalmente se utiliza para adelantar estas investigaciones sobre sensores de gases, figura 4.3, está constituido por diferentes componentes que proporcionan los requerimientos básicos para estudiar el fenómeno: sensado de gases utilizando un sólido semiconductor. En general, el montaje presenta cuatro elementos importantes:

- 1) Un adecuado portamuestra que permita determinar la capacidad sensora del semiconductor (BaSnO_3 para el presente proyecto).
- 2) Además, el portamuestra debe garantizar que el material activo solo tenga contacto con el gas de interés (gas objetivo).

- 3) Un sistema de controladores adecuados para garantizar las condiciones requeridas de temperatura y presión dentro del sistema.
- 4) Un sistema que permita obtener registros, de manera exacta y precisa, de la “información” que el sensor semiconductor transmite (cambio de su resistencia eléctrica en el presente caso).



(a)



(b)

Figura 4.3. (a) Fotografía del equipo convencional utilizado para determinar la capacidad sensora de gases de materiales activos (INTEMA – UNMdP/Argentina). (b) Esquema básico que indica los elementos de un equipo utilizado para determinar y analizar la capacidad detectora de gases por parte del material activo.

Además, este equipo tiene la versatilidad de que se podría utilizar para realizar el control de calidad de los dispositivos, sensores de gases, cuando se produzcan a nivel industrial. Es un sistema en vidrio, como el que se muestra en la figura 4.3, presenta cuatro partes esenciales:

- Un recinto o cavidad para ubicar el material activo en el cual se está interesado en determinar su capacidad para sensar gases.
- Un sistema calefactor con controlador (un pequeño horno), y un medidor de presión.
- Un sistema de medición (multímetro).
- Un sistema de vacío (bomba mecánica).

Este sistema requirió de una bomba para extraer el aire que existía en el recinto o cavidad donde se ubicó el semiconductor a analizar. Para ello se acondicionó un sistema aislado, recinto o cavidad para la muestra, que permitió la evacuación de cualquier gas que se encontrará dentro de él. Una vez alcanzado el vacío requerido en la cavidad, se procedió a introducir el gas de interés dentro de la cámara sellada para garantizar solo la presencia de este gas en contacto con el material activo, figura 4.4. Por otro lado, el control de temperatura en el recinto donde se encuentra el material activo, es un factor importante para optimizar el sensado de los gases debido a que este es un fenómeno térmicamente activado; por lo tanto, se requirió colocar el material activo en un recinto a una temperatura dada, normalmente mayor a la temperatura ambiente, y cuyo valor depende de la naturaleza del semiconductor que se utilice. Por este motivo fue necesario utilizar un sistema calefactor que permitió incrementar la temperatura dentro de la cámara donde se encontraba el material; en el equipo convencional se utilizó un pequeño horno tal como se indica la figura 4.3 y 4.4.

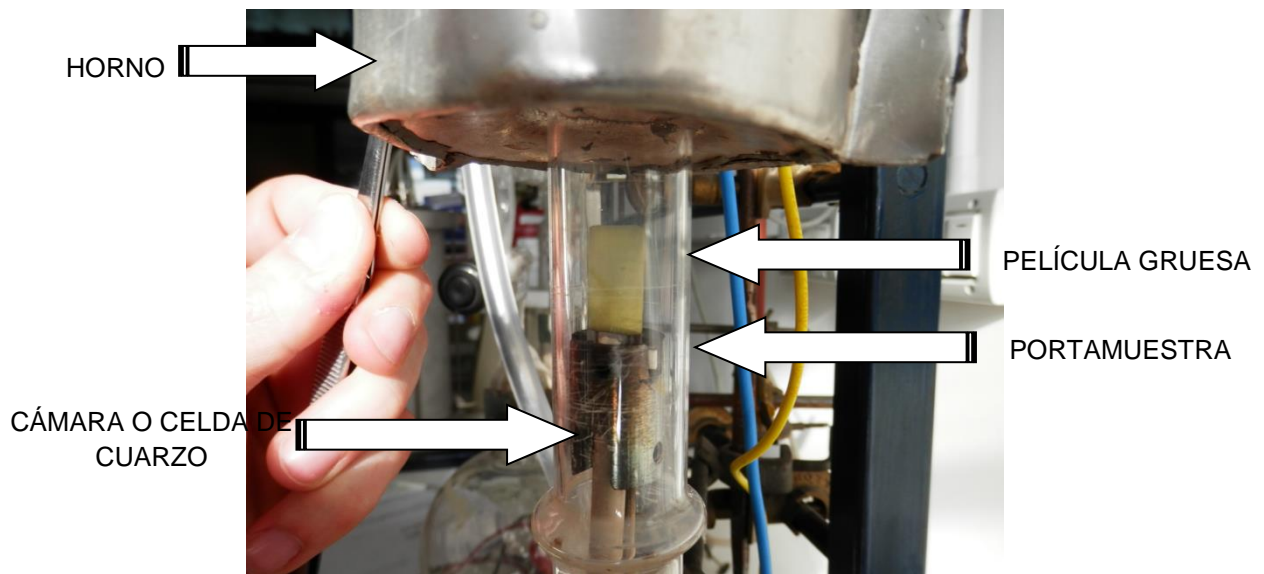


Figura 4.4. Fotografía del portamuestra dentro del horno que permitió determinar la capacidad sensora del BaSnO_3 , para el presente proyecto.

Además de garantizar las condiciones termodinámicas adecuadas para hacer más eficiente el sensado de los gases, por el material activo, es necesario recolectar y

registrar correctamente la información o señal que el sistema enviaba, así como las condiciones de trabajo. Por esta razón, los equipos utilizados para determinar la capacidad sensora de gases, para un material activo dado, emplean dos dispositivos adicionales: un sensor de presión, perfectamente adecuado para determinar la presión dentro de la cámara, y otro para determinar la respuesta eléctrica del semiconductor frente a la presencia de un gas, empleándose para ello un impedacímetro de alta sensibilidad con el fin de registrar las variaciones de la resistencia eléctrica y capacitancia en una película de BaSnO_3 ; el equipo utilizado para realizar tal función fue el Hewlett Packard 4284A, figura 4.5.



Figura 4.5. Fotografía del impedacímetro Hewlett Packard 4284A utilizado para determinar la respuesta eléctrica del BaSnO_3 debido a la presencia de un gas (INTEMA – UNMdP/Argentina).

Para transferir los datos de resistencia obtenidos con el impedacímetro, al computador personal, se utilizaron los puertos seriales del multímetro y del computador, requiriéndose de una interface para almacenar los cambios de resistencia eléctrica del sensor de estanato de bario, a través del tiempo, en la memoria del computador. El puerto serial es una interface de comunicación, para la transmisión de datos digitales, que permite transmitir información “bit” a “bit” entre dos dispositivos periféricos que posea este puerto; para realizar la transmisión de datos se utilizó el estándar RS-232 que permite la comunicación entre módems o dispositivos similares. Se empleó este tipo de comunicación debido a que es económica, sencilla y permite una buena

comunicación entre los dos dispositivos: impedancímetro y computador personal. El tipo de comunicación que se usó fue la denominada DUPLEX que tiene como característica central la comunicación entre los equipos en ambos sentidos.

Por otro lado, para comprender el funcionamiento de los sensores de gases de película gruesa, se debe tener en cuenta la importancia que tiene la difusión de los gases en la película sobre las características del sensado [21, 22]. Por esta razón, se realizó el estudio exponiendo el sensor solamente a una atmósfera de un gas, sea esta O_2 o CO . De esta manera se eliminó el problema de la reacción entre gases, por ejemplo el que observa en el caso de la exposición del sensor a una atmósfera reductora, como el H_2 o CO , donde el gas es consumido gradualmente por la adsorción y reacción con el oxígeno existente en la superficie de los granos. Para ello se consideraron solamente los fenómenos de adsorción y de difusión interfacial; además, para tener en cuenta los tamaños de poros existentes en la muestra, se planteó una difusión tipo Knudsen [23].

Con base en esta metodología se estudió la dependencia de la resistencia eléctrica de los sensores (tiempo de respuesta y sensibilidad del sensor) con la naturaleza de la atmósfera circundante (O_2 y CO), la distribución de porosidad en la película, temperatura y el valor de voltaje BIAS para modificar la altura de las barreras en los bordes de grano.

4.3 Efecto de la preparación de la muestra sobre el mecanismo de conducción en sensores de película gruesa de $BaSnO_3$

Los sensores de gases estudiados se conformaron de dos maneras: como una película o una lámina porosa de óxido semiconductor. Las muestras a estudiar se obtuvieron por método de “screen printing”, la película gruesa, y usando el método de colado (“slip casting”) para la lámina porosa; éste último método de conformado se usó con el fin de mejorar las condiciones de densificación de la película y su capacidad sensora.

4.3.1 Deposición de la película: método de “screen printing”

La técnica de “screen printing” permite preparar películas sensoras de gases a bajos costos, buena robustez química y gran reproducibilidad, siempre y cuando los polvos cerámicos utilizados para hacer la pasta, en el presente caso BaSnO_3 , presenten las características requeridas para esta funcionalidad [24]. La preparación de las películas gruesas, utilizando esta técnica, requirió de una selección previa del material de partida para la investigación: en este caso polvos de BaSnO_3 sintetizados por los dos métodos empleados. Posteriormente, se preparó una pasta, mezclando la materia prima con glicerol, y con esta pasta se pintaron substratos de alúmina a los que previamente se les había depositado electrodos de platino, mediante la técnica de sputtering (ver figura 4.6); el espesor de las películas depositadas variaron entre unos pocos micrómetros hasta el orden de los milímetros. Una vez depositada la película, las muestras fueron secadas en una estufa a $100\text{ }^\circ\text{C}$, durante 12 horas, para remover el material ligante. El enfriamiento de las películas se llevó a cabo de manera rápida, extrayendo directamente las muestras de la mufla y manteniéndolas luego para su enfriamiento a temperatura ambiente. La figura 4.7 ilustra las imágenes obtenidas con microscopía electrónica de barrido de las películas gruesas conformadas con polvos cerámicos de los sistemas BaSnO_3 , usando el método de “screen printing”.

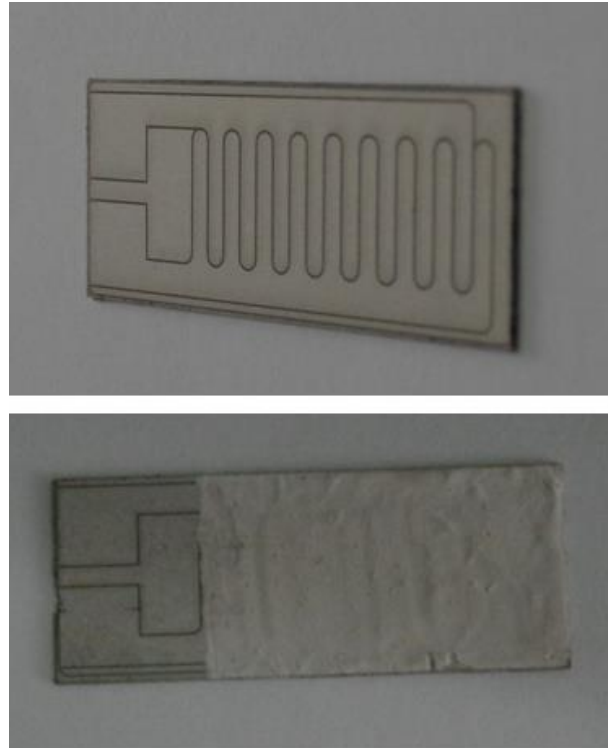
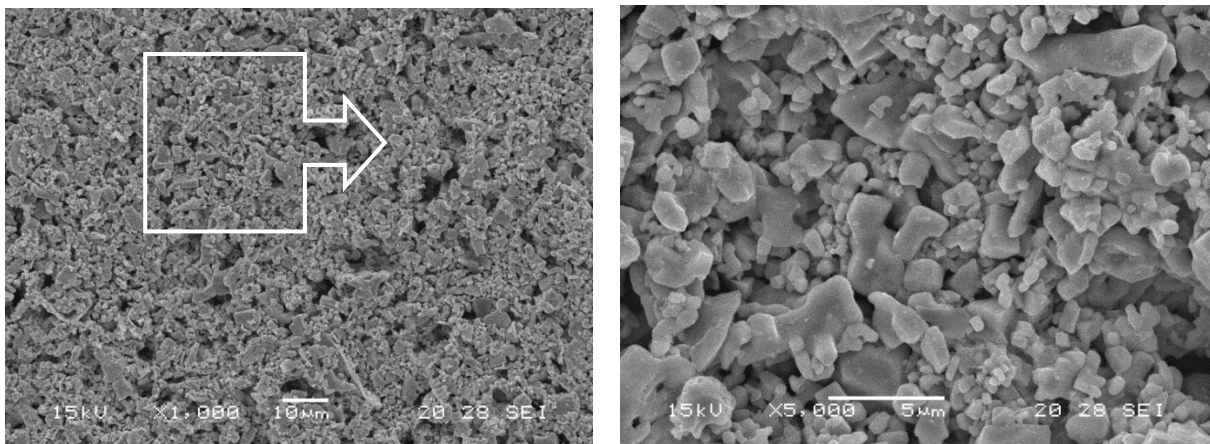


Figura 4.6. Sustrato de alúmina con electrodos de platino, sin y con película de BaSnO_3 .



(a)

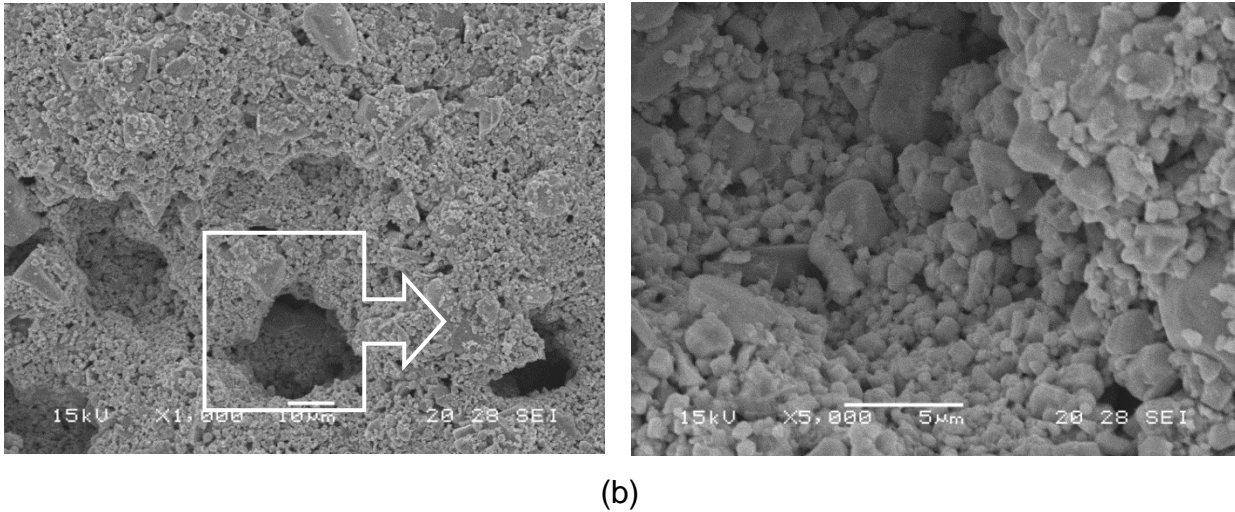


Figura 4.7. Fotografía obtenida con Microscopia electrónica de barrido, MEB, de la película conformada por el método de screen printing, con polvos cerámicos de BaSnO_3 sintetizados por: (a) precipitación controlada y (b) Pechini.

En las fotografías de la figura 4.7(a) y 4.7(b) se puede observar que no hay uniformidad en el tamaño de partícula, encontrándose partículas grandes rodeadas de unas más pequeñas, lo que deben influir, en el comportamiento eléctrico de estas películas gruesas.

4.3.2 Pieza cerámica conformada por el método de colado o “slip casting”

Por otro lado, se conformaron sensores utilizando piezas cerámicas en forma de películas gruesas que fueron obtenidas por el método “slip casting” descrito en el capítulo 3. Las piezas estudiadas se conformaron con polvos de BaSnO_3 sintetizados por precipitación controlada y Pechini, y posteriormente sinterizadas a 1350, 1450 y 1500 °C. A diferencia del método anterior, esta película se conformó como una pieza única, sinterizada, y no como una pasta, que contenía los polvos cerámicos sintetizados, adheridos a los electrodos.

En las fotografías de las figuras 3.8, 3.9 y 3.10, se observa que prevalece el fenómeno de formación de cuellos, condición que debe condicionar la respuesta eléctrica de las

películas conformadas por el método de “slip casting”. Realmente, las imágenes obtenidas con microscopía electrónica, de barrido de las piezas conformadas, hacen prever que las muestras presenten un comportamiento eléctrico que sería una mezcla de los dos regímenes: cuellos y bordes de grano (ver figuras 3.8, 3.9 y 3.10), siendo más pequeño el grano en la muestra sintetizada por Pechini. En la tabla 4.1 se indican las características estructurales de las piezas conformadas que se seleccionaron para caracterizarlas eléctricamente.

Tabla 4.1. Características microestructurales de piezas conformadas usando polvos cerámicos sintetizados.

| Medidas estructurales | Pechini | | Precipitación controlada | |
|-----------------------------------------------|---------|------|--------------------------|------|
| | S1 | S2 | S3 | S4 |
| Temperatura de sinterización (°C) | 1350 | 1450 | 1350 | 1450 |
| Área “S” (m ²) x 10 ⁻⁵ | 6,35 | 6,47 | 7,26 | 6,5 |
| Espesor bloque “d” (mm) | 1,05 | 1,3 | 1,35 | 1,2 |
| Tamaño de grano “z” (μm) | 5 | 10 | 30 | 30 |
| No. de granos en espesor “d” | 210 | 130 | 45 | 40 |

El estudio del comportamiento eléctrico de las piezas conformadas por “slip casting” se realizó en una cámara a una atmosfera oxidante, a 300 °C, ver figura 4.8. La cámara en aluminio, figura 4.8(a), presenta en su interior una base donde se situó la pieza cerámica que previamente se pintó con plata, en dos de sus caras, para utilizarlo como electrodos; posteriormente, se aprisionó la cara superior con un embolo móvil de aluminio, quedando la pieza cerámica asegurada entre dos placas, tipo sándwich (ver figura 4.8(b)).

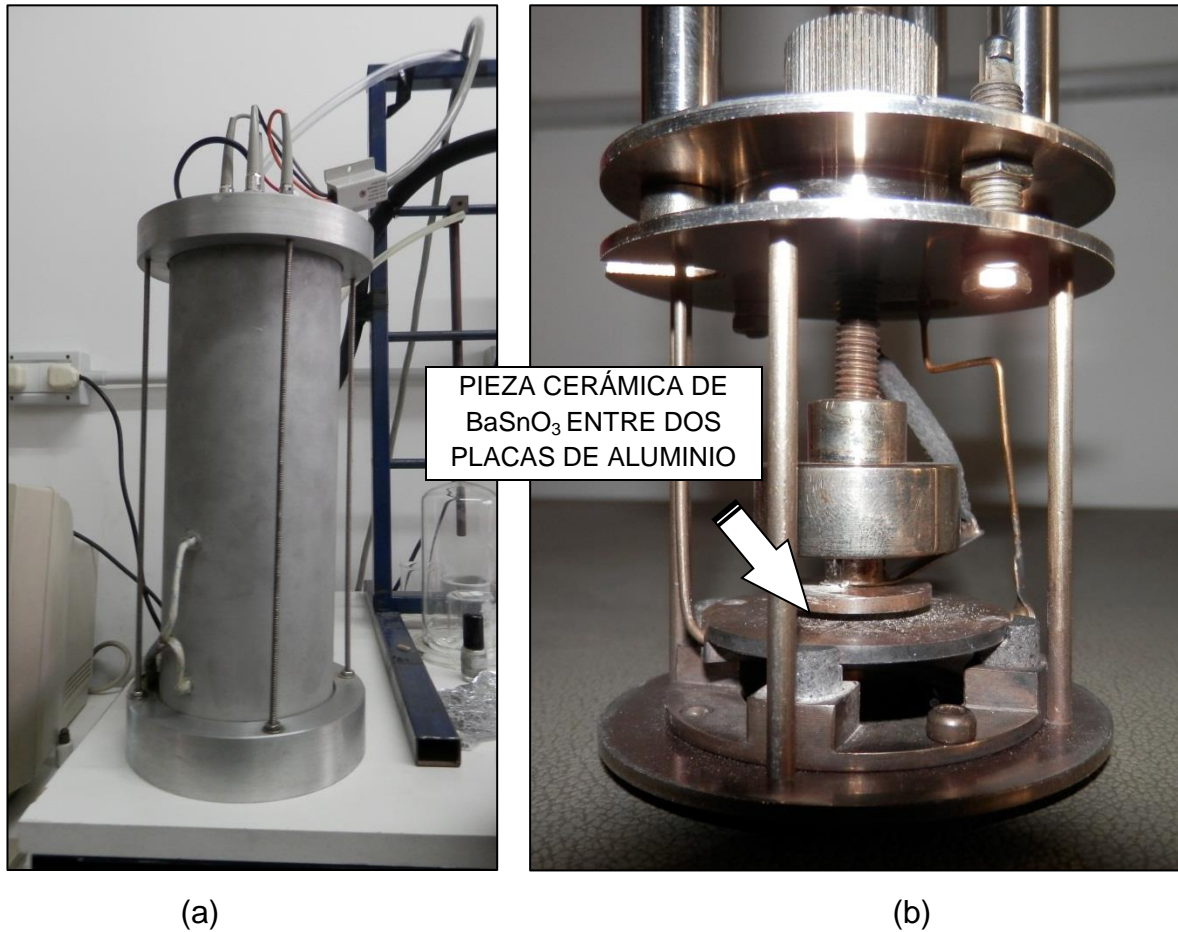


Figura 4.8. Fotografía de la celda que se utilizó para realizar las medidas de impedancia en las piezas de BaSnO₃ en presencia de O₂: (a) exterior de la celda y (b) interior de la celda.

4.3.2.1 Respuesta eléctrica de piezas de BaSnO₃ frente a la presencia de un gas: análisis de espectroscopia de impedancia compleja

Las propiedades eléctricas de los óxidos metálicos, regularmente, se modelan usando un circuito equivalente RC [25]. En trabajos previos [26] se muestra que un circuito simple no reproduce la respuesta en frecuencia de impedancia y que un modelo más sofisticado puede ser considerado. Un modelo que incluye los efectos del electrodo (R_e , C_e), el “bulk” (R_b , C_b), las trampas profundas del bulk (R_{traps} , CPE1) y los bordes de grano (R_{gb} , C_{gb}) se muestra en la figura 4.9.

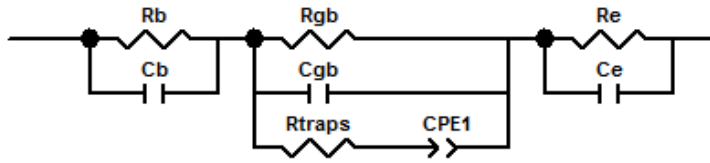


Figura 4.9. Circuito equivalente que incluye cuatro contribuciones diferentes a la impedancia total (para el rango en frecuencias): borde de grano, bulk, trampas profunda del bulk y contactos del electrodo: R_{gb} y C_{gb} representan la resistencia y la capacitancia del borde de grano, respectivamente; R_b y C_b la resistencia y la capacitancia del bulk; R_e y C_e a los elementos del electrodo son, mientras que un elemento de fase constante (CPE – abreviación en inglés) se utiliza para modelar las trampas a granel profundas del bulk.

La capacitancia total, considerando la frecuencia, estaría fuertemente afectada por la presencia de las trampas profundas del bulk. Más específicamente, las trampas profundas esperadas, con una distribución de energías de activación, se podrían representar usando un elemento de distribución de impedancia o de fase constante (CPE), elemento de distribución simple que refleja las inhomogeneidades microscópicas de los materiales, y que tiene un ángulo de fase constante en el plano complejo [27]. Un CPE considera una función de impedancia empírica que tiene la siguiente forma:

$$Z_{CPE} = \frac{1}{A(j\omega)^\alpha} \quad (4.15)$$

La constante A determina el módulo de la impedancia y el exponente α el ángulo de impedancia. En el caso especial de $\alpha = 1$, el CPE actúa como un condensador, con A igual a la capacitancia. El CPE también puede comportarse como una inductancia, $\alpha = -1$, o una resistencia, $\alpha = 0$.

A bajas frecuencias, la capacitancia equivalente del circuito de la figura 4.9 está dada por:

$$C_p = C_{gb} + \frac{A \cdot \text{sen}(\alpha\pi / 2)}{\omega^{1-\alpha}} \quad (4.16)$$

que muestra una pendiente que depende del parámetro α . Para valores de alta frecuencia, la ecuación (4.16) se reduce a

$$C_p|_{\omega \rightarrow \infty} = C_{gb} \quad (4.17)$$

Estudiando los cambios de capacitancia en el borde de grano, se encontró que, para el presente caso, una frecuencia de 100 kHz lleva a que $C_p \approx C_{gb}$ (suponiendo que los granos presentan barreras de potencial tipo Schottky). Además, los efectos de los electrodos en la impedancia y la capacidad total, para la frecuencia de trabajo que fue de 20 Hz, se pueden despreciar [28]. Por lo tanto, se analizó el comportamiento de la capacitancia eléctrica de las posibles barreras en el contorno o borde de grano, a 100 kHz como una función de polarización externa: desde 0 a 40 voltios (ver figura 4.10).

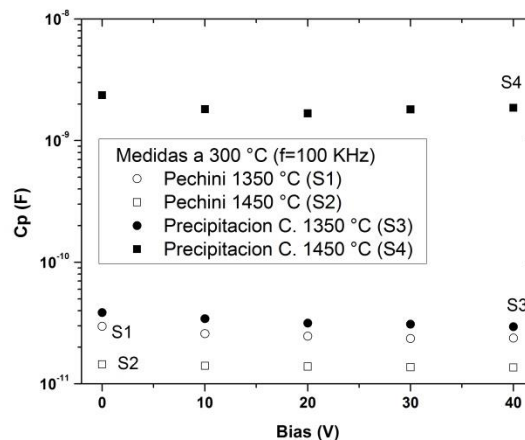


Figura 4.10. Capacitancia en función de la tensión bias aplicada para las muestras S1, S2, S3, y S4.

En la figura 4.10 se puede observar que para las diferencias de tamaño de grano (véase Tabla 4.1) no hay una correlación directa y clara con los cambios de C_p (a 100 kHz) para las muestras S1, S2 y S3, sin embargo, si se observa un fuerte aumento de la capacidad eléctrica ($C_p = C_{gb}$) para la muestra S4 que se conformó con polvos obtenidos por el método de precipitación controlada y sinterizada a 1450 °C. La figura 4.10 también indica una leve dependencia de la capacitancia con el bias para el método Pechini (S1 y S2) y precipitación controlada (S3); para la muestra S4 se observa un cambio de pendiente (C_p vs Bias) entre 0 y 20 V lo que evidencia la formación de barreras en el borde de grano. En la Tabla 4.2 se indican los valores de la capacitancia del borde de grano (sin “bias”).

Tabla 4.2. Capacitancia eléctrica en paralelo (C_p), a 100 kHz sin “bias”, para muestras sinterizadas a diferente temperatura, conformadas con los polvos sintetizados en este trabajo.

| Piezas medidas a 0 bias | Pechini | | Precipitación controlada | |
|-----------------------------------|---------|---------|--------------------------|-----------------|
| | S1=1350 | S2=1450 | S3=1350 | S4=1450 |
| Temperatura de sinterización (°C) | | | | |
| (C_p a f=100 kHz) (pF) | 12,4 | 10,9 | 22,6 | $C_{gb} = 1260$ |

Con la información dada en la Tabla 4.1, se puede calcular la capacidad de la muestra teniendo en cuenta que se trata de un material homogéneo:

$$C_{piezas} = \epsilon_r \epsilon_0 \frac{S}{d} \quad (4.18)$$

donde $\epsilon_r = 18$ [29]. Usando la ecuación (4.18) se obtiene que la capacitancia experimental del borde de grano debe ser de aproximadamente 10 pF; un valor experimental significativamente más grande indicaría la presencia de barreras de potencial intergranulares y una región mayor en el centro de los granos. Por otro

lado, el gran valor de capacitancia que presentaron las muestras sinterizadas a 1450 °C, conformadas con polvos cerámicos obtenidos por el método de precipitación controlada, es una fuerte evidencia de que, para este caso, las barreras de potencial no se solaparon y en consecuencia se espera, además, una menor resistencia eléctrica. De hecho, este parámetro se midió en el intervalo completo de bias para las muestras conformadas con polvos obtenidos por el método de precipitación (figura 4.11).

Considerando que se formaron vacancias de oxígeno en las muestras debido al aumento de la temperatura, durante la sinterización de las piezas conformadas con polvos cerámicos sintetizados por el método de precipitación controlada, se puede estimar la altura y el ancho de las barreras, y la concentración de los donantes haciendo uso de los datos de capacitancia obtenidos para estas muestras, como se demostrará más adelante, el aumento de la conductividad y la capacitancia en S4 es debido a un dopaje suficiente que impide el solapamiento de barreras (figuras 4.10 y 4.11).

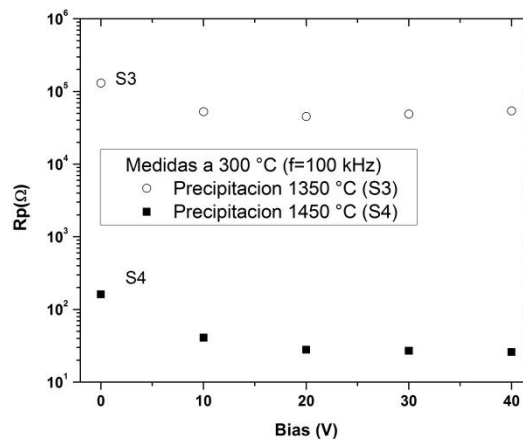


Figura 4.11. Resistencia en función del voltaje para las muestras S3 ($T_{\text{sint}} = 1350$ °C) y S4 ($T_{\text{sint}} = 1450$ °C).

Cuando no hay solapamiento de barreras de potencial, la capacitancia intergranular es resultado de la acción de dos barreras Schottky en serie. En una aproximación unidimensional, la capacitancia resultante cuando las barreras no se

solapan (C_{no}), al relacionarla con la correspondiente muestra con barreras solapadas (C_o), se puede expresar como [28]:

$$\frac{C_{no}}{C_o} = \frac{z}{2\Lambda} \quad (4.19)$$

donde z es el tamaño de grano y Λ es el ancho de la capa de agotamiento. Para las muestras conformadas con polvos obtenidos por el método de precipitación controlada, después de la sinterización, la capacitancia de las piezas de $BaSnO_3$ cambió considerablemente en el intervalo de temperatura de sinterización explorado. De hecho, la relación entre las capacitancias de las piezas a 1450 °C y 1350 °C fue de ~56, utilizando los resultados de la figura 4.10 o en la Tabla 4.2. Este cambio se puede justificar usando la Ec. (4.19) considerando que los anchos de la capa de agotamiento eran más estrechos que el radio de grano en la muestra S4, debido a un dopaje “superior”. De la Ec. (4.19), considerando que S4 tiene barreras en su mayoría no solapadas, la capa de agotamiento se puede estimar como:

$$\Lambda = \frac{z}{2} \left(\frac{C_o}{C_{S4}} \right) \cong 1,19 \times 10^{-7} \text{ m} \quad (4.20)$$

En una barrera Schottky, la altura ϕ y ancho Λ están directamente relacionados a través de la relación [30, 31]:

$$\phi = \frac{eN_d}{2\epsilon} \Lambda^2 \quad (4.21)$$

donde N_d es la densidad de donores. (Estrictamente, ϕ se refiere a la banda de flexión en las ecuaciones 4.21–4.24.). En Ec. (4.21) la concentración de donores N_d puede estimarse considerando a los valores típicos de altura de la barrera de 0,65 eV (valor que se confirmará más adelante) con

$$N_d = \frac{2\varepsilon\phi}{e\Lambda^2} \quad (4.22)$$

La concentración de dopantes también se puede determinar considerando la capacitancia para “n” intergranos en serie, expresión dada por [28]:

$$\frac{1}{C_{gb}} = 2 \left(\frac{2\phi n^2}{e\varepsilon N_d S^2} \right)^{1/2} \quad (4.23)$$

donde ϕ se da en V y “S” es el área del “bloque”. La ecuación (4.23) está de acuerdo con la capacitancia obtenida a partir de mediciones que se muestran en la figura 4.12(a). N_d puede calcularse a partir C_{gb} como:

$$N_d = C_{gb}^2 \phi \left(\frac{8n^2}{q\varepsilon_0\varepsilon_r S^2} \right) \quad (4.24)$$

La ecuación (4.24) se puede emplear para determinar el valor de la concentración de dopantes obteniéndose un valor de $N_d = 1,22 \times 10^{23} \text{ m}^{-3}$, resultado bastante cercano al determinado usando la Ec. (4.22).

Para dar más fortaleza al análisis anterior sobre las mediciones de capacitancia, se calculó la corriente total considerando tanto la corriente túnel como la de emisión termoiónica. La densidad de corriente total, sobre y a través de una barrera, se puede expresar como [32]:

$$J = \frac{AT}{k} \int_0^V f(E)P(E)dE + AT^2 \exp(-e\phi/kT) \quad (4.25)$$

El primer término corresponde a la corriente de efecto túnel y el segundo a la corriente termoiónica, A y k son las constantes de Richardson y Boltzmann, y $f(E)$ es la distribución de Fermi–Dirac. $P(E)$, la probabilidad de transmisión para una barrera Schottky inversa, con un voltaje “bias” aplicado (que es la etapa limitante, como lo explicó Castro et al. [32]), y viene dada por:

$$P(E) = \left\{ \exp - \left[\frac{4\pi V_s}{qh} \left(\frac{m\varepsilon}{N_d} \right)^{1/2} \ln \left(1 - \frac{(1-\beta)^{1/2}}{\beta^{1/2}} \right) \right] \right\} \quad (4.26)$$

donde m es la masa efectiva del electrón, ε la permitividad eléctrica ($\varepsilon_r = 18$ para BaSnO_3 [33]), h es la constante de Planck y β es E/ϕ .

La densidad de corriente experimental (J_{exp}) se calculó a partir de la resistencia del borde de grano (figura 12(b)) usando la siguiente relación [28]:

$$J = V / SR_{gb(20\text{Hz})} \quad (4.27)$$

donde V es el voltaje aplicado durante las mediciones de espectroscopia de impedancia, S el área del bloque ($6,5 \times 10^{-5} \text{ m}^2$) y R_{gb} es la resistencia del borde de grano medido a bajas frecuencias. Entonces, se utilizó un par de valores N_d y ϕ para el ajuste experimental con la ec. (4.27). Cálculos iterativos se llevaron a cabo hasta que la corriente total calculada (corriente túnel y termoiónica) se aproximó adecuadamente al valor obtenido con la ec. (4.27). En la Tabla 4.3 se indican los valores de los parámetros involucrados en las estimaciones anteriores.

Tabla 4.3. Valores de densidad de corriente, altura de barreras, ancho de barreras, y concentración donores obtenidos de las medidas experimentales.

| Piezas medidas a 0 Bias | Precipitación controlada | |
|------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Temperatura de sinterización (°C) | 1350 | 1450 |
| C_p (pF) | 22,6 | $C_{gb} = 1260$ |
| R_{gb} (kΩ)= R_p | 131,101 | 0,142 |
| J_{total} (A/m ²) | 0,11 | 108,34 |
| $J_{túnel}$ (A/m ²) (modelo) | Barreras de Potencial solapadas $C = \epsilon S/d$ $J = V / SR_{gb(20Hz)}$ | ~56 |
| $J_{termoionica}$ (A/m ²) (modelo) | | ~52 |
| Altura de barrera $e\phi$ (eV) | | 0,67 |
| Concentración de donores (1/m ³) | | $1,22 \times 10^{23}$ |
| Ancho de la capa de agotamiento (nm) | | 119 |

Con el fin de comparar el efecto de los dos métodos de síntesis sobre el comportamiento eléctrico de las muestras, se determinó la respuesta eléctrica capacitancia y resistencia en función de la frecuencia, a 300 °C y 0 tensión Bias, para muestras sinterizadas a 1450 °C (S2 y S4). Los resultados de este estudio se presentan en las figuras 4.12(a) y 4.12(b), respectivamente.

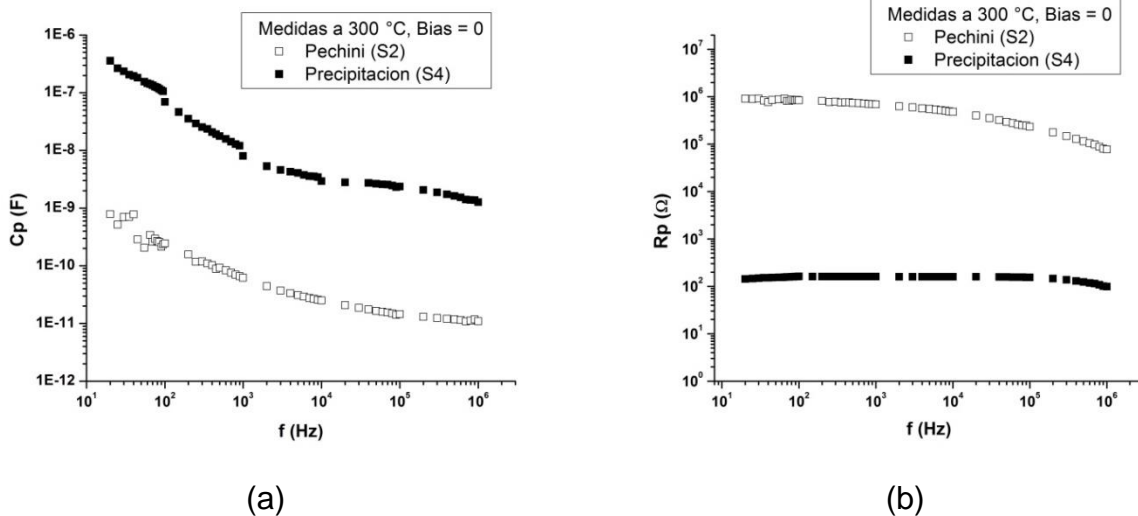


Figura 4.12. Capacitancia (a) y resistencia (b) como una función de la frecuencia para las muestras S2 y S4.

El comportamiento eléctrico de las piezas a bajas frecuencias se puede describir con el modelo eléctrico mostrado en la figura 4.9. En este circuito, la resistencia R_{traps} y el CPE simulan el efecto de las trampas profundas [34, 35]. El mayor valor de C_p a bajas frecuencias, figura 4.12(a), se puede deber a la presencia de trampas profundas del bulk en todas las muestras. Por otra parte, para explicar los datos de la figura 4.9(b) las diferencias de tamaño de grano no pueden ser las únicas responsables del enorme cambio en la resistencia, adicionalmente se podría considerar la formación de estrechas barreras intergranulares que facilitarían la conducción.

En la figura 4.13 se ilustra la respuesta de impedancia compleja de piezas de BaSnO_3 obtenidas por el método coloidal, sinterizadas a 1350 y 1450 °C (piezas conformadas usando polvos sintetizados por precipitación controlada y Pechini), al someterlas a vacío y posteriormente exponerlas a una atmósfera de 30 mmHg de aire, a una temperatura de 300 °C, temperatura que se justifica más adelante con los resultados de sensibilidad. Para cada una de las muestras se le realizó una variación de voltaje “bias” aplicado de 0, 10, 20, 30 y 40 V, tal como se observa en la figura 4.13. Después de la exposición a una atmósfera oxidante, se observa un incremento en la resistencia del borde de grano, para todas las muestras, fenómeno que se puede atribuir a la adsorción de oxígeno en la superficie del grano [36]. Como resultado, la conducción eléctrica estaría determinada por las barreras en el borde de grano cuyas características dependerían de la cantidad de oxígeno quimisorbido. El oxígeno quimisorbido de la atmosfera formaría especies cargadas y suministraría electrones que quedarían atrapados en los bordes de grano, modificando la barrera de potencial interfacial [37].

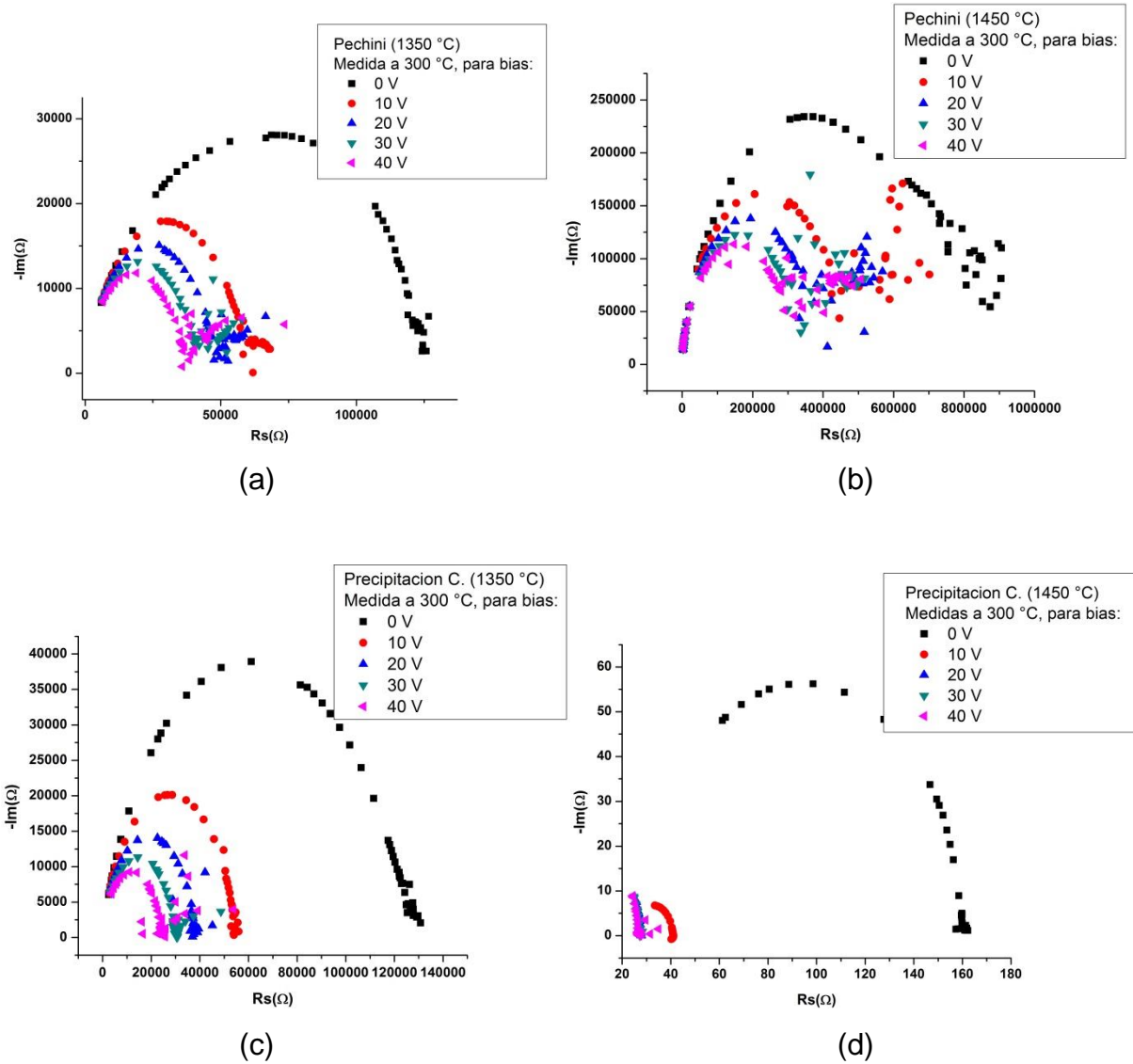


Figura 4.13. Curvas de impedancia compleja, a 300 °C, para muestras sometidas a vacío inicial, atmósfera de aire (30 mmHg) y posterior vacío: piezas Pechini (a) y (b) – piezas precipitación controlada (c) y (d).

4.4 Respuesta de la película frente a la presencia de un gas

En esta parte del proyecto se estudió la diferencia de comportamiento eléctrico entre las películas de $BaSnO_3$ conformadas utilizando el método de “screen printing”, sobre un sustrato de alúmina con electrodo de platino, usando polvos sintetizados por precipitación controlada y Pechini. Con base en los resultados de

variación de la resistencia eléctrica en función del tiempo de exposición, para las atmosferas de interés (oxígeno y CO), se seleccionaron las muestras a las que se les realizó el estudio más detallado de comportamiento eléctrico haciendo uso de la técnica de impedancia compleja cuyos resultados se indicaron en el numeral anterior.

Para realizar las mediciones de resistencia en función tiempo, la película de BaSnO_3 se dejó estabilizar en vacío a una temperatura determinada en el rango de 150 a 540 °C. La resistencia eléctrica en función del tiempo, de la película, se midió al cambiar la atmósfera de vacío (10^{-4} mmHg) a oxígeno (10 a 40 mmHg) y luego de alcanzada la saturación se pasó nuevamente a vacío. Luego se realizaron ensayos cíclicos, vacío – oxígeno, para los cuales se midió la resistencia en función de la temperatura, elevando y descendiendo la temperatura en distintos rangos, y se determinó la admitancia en función de la temperatura bajo una atmósfera de oxígeno. Un proceso similar se realizó modificando la atmosfera circundante, cambiando de oxígeno a CO.

4.4.1 Atmósfera de O_2

Hay diferentes eventos elementales que hay que considerar cuando se utilizan los sensores para reconocer la presencia de un gas y que dependen, entre otros parámetros, de la temperatura. Estos eventos incluyen, en primer lugar, reacciones superficiales como las de adsorción y generación de defectos, por ejemplo vacancias de oxígeno (V_{O}), así como reacciones similares en las fronteras de grano [12]. En todas estas reacciones participan especies de oxígeno cargadas negativamente que se encuentran adsorbidas, ya sea como especies moleculares (O_2^-) o atómicas (O^-), así como grupos hidroxilo (OH^-). Esto lleva a que se debe tener un estricto control sobre la temperatura de trabajo ya que los cambios que ocurren en la conductividad del sensor, por la presencia de distintos gases, presenten un comportamiento especial en función de la temperatura [14].

Las curvas de las figuras 4.14 muestran el comportamiento eléctrico de las películas conformadas utilizando el método de “screen printing” con polvos de BaSnO_3 sintetizados por los métodos de precipitación controlada, figuras 4.14(a) y 4.14(b), y Pechini, figuras 4.14(c) y 4.14(d), en función del tiempo de exposición a varias atmósferas oxidantes (O_2), tal que los ensayos se realizaron a las temperaturas de 150, 230, 290, 450 y 540 °C. En ellas se observa que la muestras, independiente del método de síntesis, presentan una respuesta rápida a altas temperaturas, figuras 4.14(b) y 4.14(d), lo que indica una rápida estabilidad de la resistencia relativa para tiempos menores a 5 minutos.

Las curvas de resistencia eléctrica en función del tiempo, a baja temperatura, para películas conformadas con polvos de BaSnO_3 , método de precipitación (figura 4.14(a)), presentaron una resistencia baja frente a las conformadas por los polvos obtenido por Pechini (figura 4.14(c)). Esta variación que se podría justificar considerando el proceso de difusión del oxígeno hacia el interior de los granos, teniendo en cuenta la menor superficie específica de las muestras sintetizadas por precipitación debido a la presencia de agregados, lo que le propició una menor reactividad a los polvos.

El “ruido” presente en las curvas es debido a un mal contacto de los electrodos y al ruido generado por la bomba mecánica. En todas las curvas se presentó, inicialmente, un incremento de la resistencia con el tiempo, al exponer las muestras a una atmósfera de aire, alcanzando después de cierto tiempo una condición de saturación, algo similar a lo que se observó para las muestras expuestas a diferentes concentraciones de oxígeno (figura 4.14).

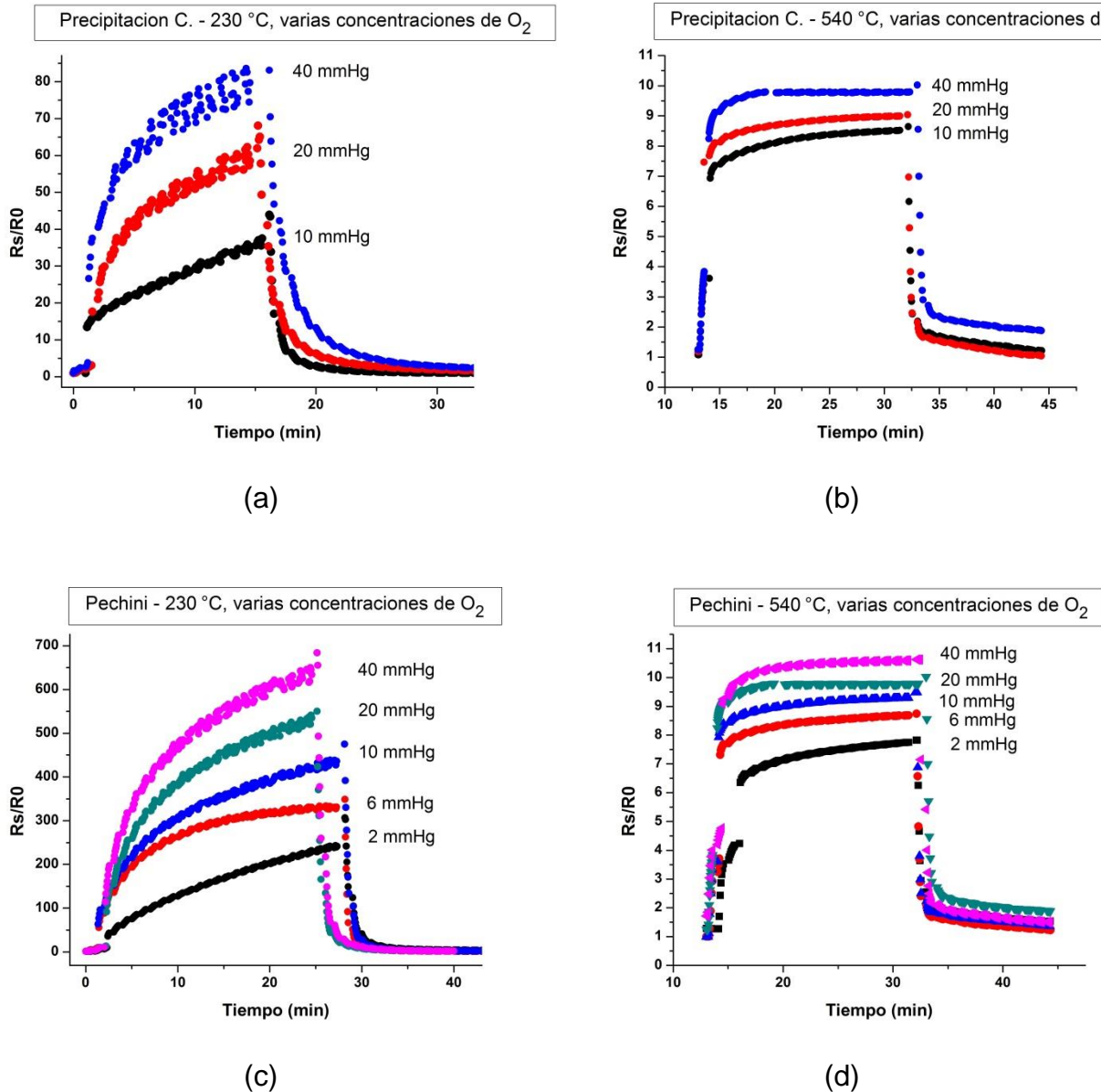


Figura 4.14. Variación de la resistencia eléctrica en función del tiempo, correspondiente a películas conformadas por “screen printing”, usando polvos de $BaSnO_3$ obtenidos por los métodos de precipitación controlada, (a) y (b), y Pechini, (c) y (d). expuestas a varias atmósferas de oxígeno, a las temperaturas de 230 y 540 °C.

La figura 4.15 muestra las curvas de variación de la resistencia eléctrica del sólido en función del tiempo de exposición a oxígeno, a distintas temperaturas de trabajo. Estas curvas muestran que la respuesta eléctrica del sensor, ante la presencia de

una atmósfera de aire, depende fuertemente de la temperatura de trabajo; en ellas se observa que la resistencia máxima alcanzada disminuyó con el aumento de la temperatura de trabajo poniendo en evidencia la naturaleza semiconductor del material. Las curvas presentaron un incremento inicial de la resistencia, alcanzando una condición de saturación después de un cierto tiempo, condición dependiente de la temperatura.

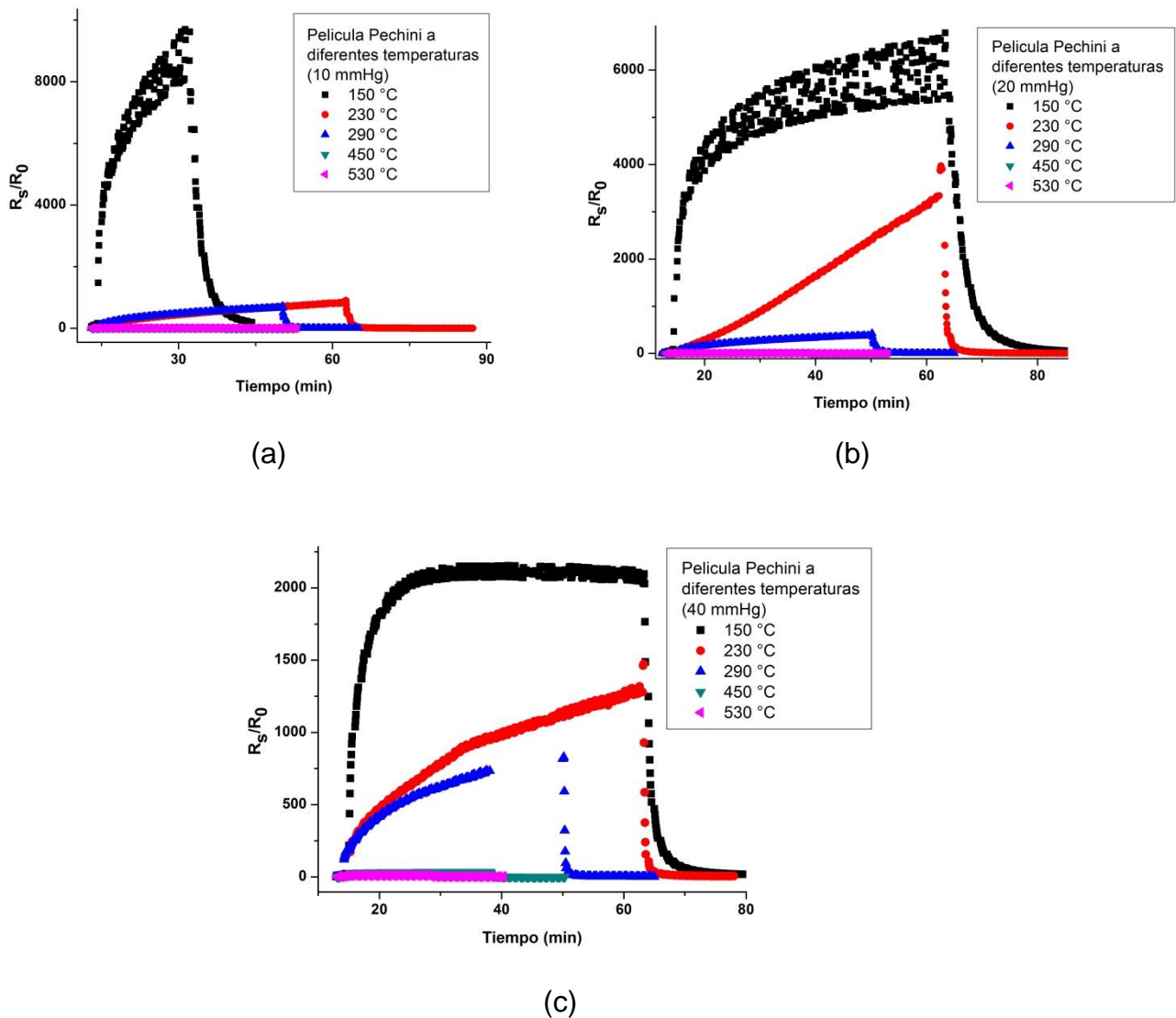


Figura 4.15. Variación de la resistencia eléctrica en función del tiempo, correspondiente a películas conformadas por “screen printing”, usando polvos de BaSnO_3 obtenidos por el método de Pechini expuestas a varias concentraciones de O_2 , a diferentes temperaturas.

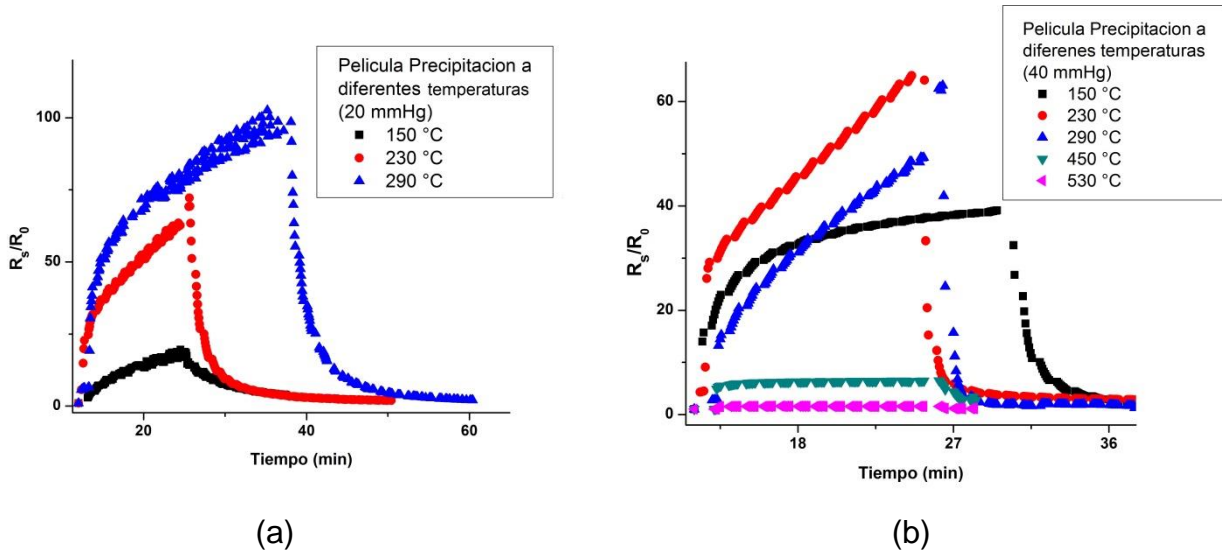


Figura 4.16. Variación de la resistencia eléctrica en función del tiempo, correspondiente a películas conformadas por “screen printing”, usando polvos de BaSnO₃ obtenidos por el método de precipitación controlada expuestas a varias concentraciones de O₂, a diferentes temperaturas.

El incremento de la resistencia eléctrica (figura 4.15) que presentaron las películas de BaSnO₃, se puede justificar considerando la interacción del oxígeno de la atmósfera circundante con la superficie de la película, lo que ocasiona la transferencia de electrones desde el interior de la muestra a los oxígenos adsorbidos. Posteriormente, el oxígeno ionizado como O^{2-} , difundiría hacia el interior del grano disminuyendo la concentración de las vacancias de oxígeno, ocasionando que la zona de deserción o de agotamiento se ensanche; como consecuencia de este proceso, la altura de la barrera y el ancho de la zona de agotamiento aumentan. Debido al ensanchamiento de las barreras tipo Schottky, se reduciría la corriente túnel y la conductividad de la muestra sería menor. Este mecanismo permitiría justificar el aumento de la resistencia con el tiempo de exposición [24].

En la figura 4.16 se observa el efecto sobre las curvas resistencia en función del tiempo al exponer muestras a una atmósfera de aire, con concentraciones de oxígeno de 20 y 40 mmHg, y someterlas a diferentes temperaturas de trabajo. Por

un lado, la presencia del aire produce, inicialmente, un aumento en la resistencia de las muestras para cortos tiempos de exposición; este comportamiento indica que el equilibrio químico, entre la atmósfera del gas y la superficie del sólido, se va dando de manera progresiva. Como se mencionó anteriormente, este efecto puede ser atribuido al incremento en la altura de la barrera al irse alcanzando el equilibrio con la atmósfera de aire. Adicionalmente, hay que considerar la naturaleza semiconductor del BaSnO_3 , por lo que la conducción debe aumentar con la temperatura; por lo tanto, la conducción en la película, se debe incrementar tanto por el paso de electrones de la banda de valencia a la de conducción, naturaleza semiconductor, así como por el flujo de portadores a través y por encima de la barrera, considerando la componente de corriente termoiónica, siendo estos mecanismos los que predominan a altas temperaturas. Posteriormente, en la región de la saturación, se observa una disminución en la resistencia con el tiempo de exposición, comportamiento que puede asociarse a la difusión interna de oxígeno dentro de los granos de estannato de bario ocasionando un aumento en el ancho de la zona de agotamiento. Se propone que la difusión de oxígeno, dentro de los granos, afectaría la concentración de vacancias de oxígeno y en consecuencia el ancho de la barrera de Schottky, mecanismos de difusión interna sugerida por Ionescu y colaboradores [38]. Considerando que en las muestras estudiadas se pudo presentar un solapamiento de las bandas, por el relativo pequeño tamaño de grano, es de esperar que la resistencia del elemento sensor disminuya. En este trabajo se observó que este efecto era más importante a medida que la temperatura de trabajo se incrementaba. A bajas temperaturas, cuando la difusión interna no es tan alta, las barreras no se solaparían y una reducción en la concentración de donores (V_{O}) implicaría una mayor resistencia debido a que el transporte de electrones a través de la barrera sería más difícil. Por otro lado, una reducción en la concentración de V_{O} , cuando las barreras se encuentran solapadas (alta temperatura de trabajo), eleva el fondo de la banda de conducción en el interior de los granos, efecto que facilita el transporte de electrones debido a que ellos no pueden ocupar estados de baja energía [12].

4.4.2 Atmósfera de CO

Se realizaron medidas de resistencia en función del tiempo a películas obtenidas por el método de “screen printing” usando polvos de BaSnO_3 ; cambiando la atmósfera de vacío (10^{-4} mmHg) a una presión de CO de, aproximadamente 10, 20 y 40 mmHg, al alcanzar la saturación se regresó a vacío. Estos ensayos fueron realizados manteniendo constante la temperatura del sistema. Finalmente, se obtuvieron curvas de resistencia en función de la temperatura realizando ciclos en los cuales se aumentó y disminuyó la temperatura, desde temperatura ambiente hasta 290 °C y 530 °C a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, mientras la muestra se mantenía en un atmósfera de CO.

En la figura 4.17 se observa como varía la resistencia de las películas conformadas con polvos de BaSnO_3 , sintetizados por Pechini, al exponerlas a diferentes presiones de CO, a las temperaturas de 290 y 530 °C. Las curvas correspondientes a la temperatura de trabajo de 290 °C (figura 4.17(a)) muestran, a los primeros 20 minutos de exposición, un pequeño incremento de la resistencia, luego se redujo y se mantuvo constante para luego volverse a incrementar la resistencia. En este último incremento de la resistencia, las curvas presentan un cambio de pendiente lo que indicaría una variación del mecanismo responsable de la conductividad en la película. Por otro lado, para la temperatura de trabajo de 540 °C, figura 4.17(b), inicialmente se presentó un abrupto cambio en la resistencia de la película, luego una reducción de la misma y finalmente, nuevamente, un aumento de la resistencia eléctrica; éste comportamiento es más evidente en la muestra expuesta a una atmosfera de CO de 10 mmHg.

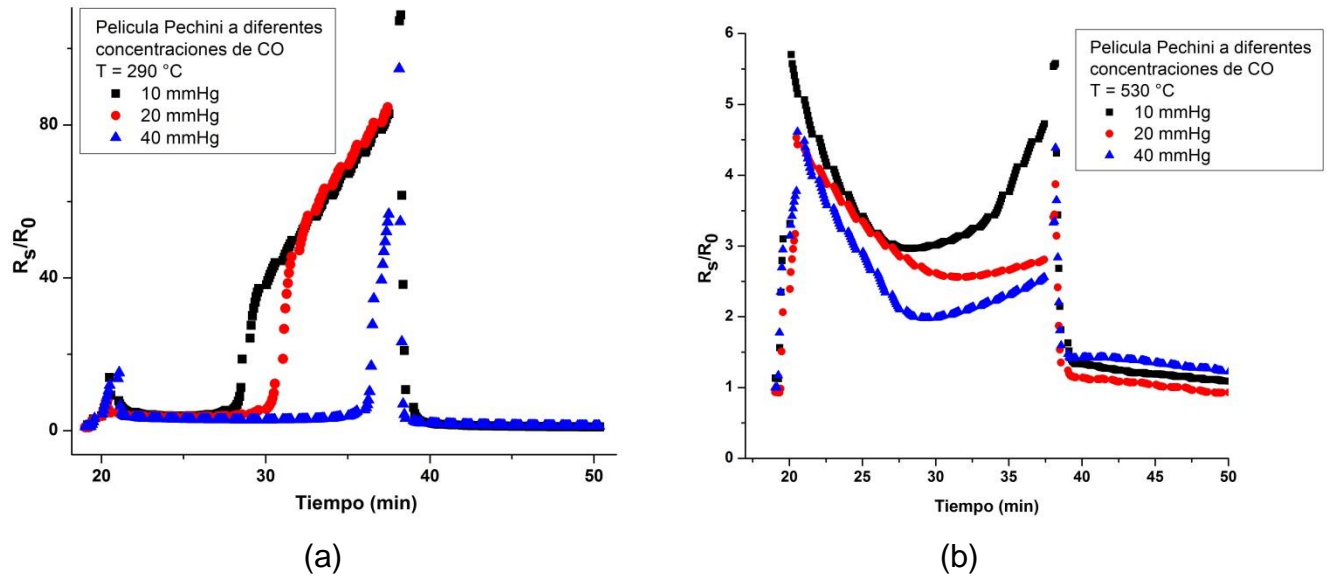


Figura 4.17. Variación de la resistencia eléctrica de películas conformadas por “screen printing”, usando polvos de BaSnO_3 obtenidos por el método de Pechini, al exponerlas diferentes concentraciones de CO, a las temperaturas de: (a) 290 y (b) 530 °C.

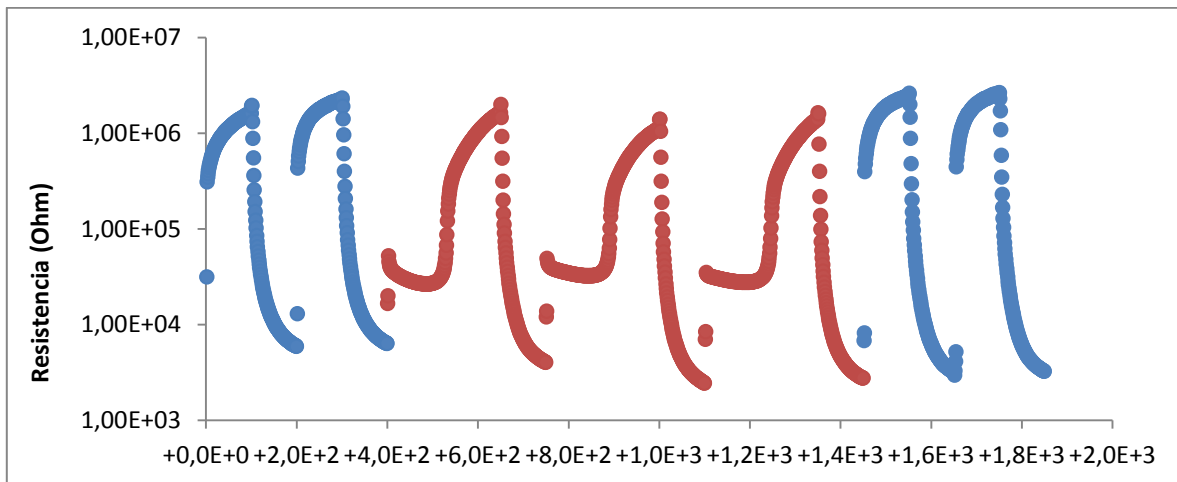
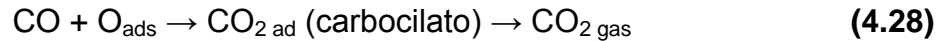


Figura 4.18. Ciclos consecutivos de oxígeno (rojo) y CO (azul) que muestra la reproducibilidad de las mediciones.

Para justificar el comportamiento que presentó el material activo, BaSnO_3 , al exponerlo a CO, se debe considerar la siguiente reacción:



Tal que el oxígeno ubicado en la superficie debido de donar sus dos electrones a la banda de conducción, después de desplazarse desde su sitio reticular, generándose una $V_{\dot{o}}$ en la red y ubicándose en la superficie un ion O^{2-} . Los dos electrones donados aportaron a la conductividad del material, lo que ocasionó una disminución de la resistencia eléctrica de la película; este comportamiento se observó levemente a la temperatura de trabajo de 290 °C (figura 4.17(a)) y fue mucho más evidente para la que se ensayó a 540 °C (figura 4.17(b)).

Por otro lado, otra reacción que pudo ocurrir en el material activo fue la reducción del SnO_2 a SnO por la presencia del CO, gas reductor, tal que:



reacción que ocurriría principalmente en la superficie. Los dos electrones requeridos para que esta reacción ocurra se pudieron tomar directamente de la banda de conducción o ser donados por el O^{2-} que alcanzó la superficie del BaSnO_3 transformándose en el O_{ads} [39]. Los electrones que se utilizan para reducir el estaño pueden hacer que la conductividad se reduzca o sea que se incremente la resistencia de la película, tal como se observa en algunos tramos de las curvas de la figura 4.17. Estos dos mecanismos se pueden utilizar para justificar el aumento de la resistencia eléctrica en la película, reducción del estaño Sn^{4+} , y la disminución de la misma, reacción del CO con el O_{ads} formándose CO_2 y vacancias de oxígeno en la red, que se observan en la figura 4.17 al exponer la película de BaSnO_3 a CO.

4.5 Sensibilidad de la película frente a la presencia de un gas

La sensibilidad de las películas gruesas de BaSnO_3 se determina a partir de 230 a 540 °C. Se calcula como la resistencia en una atmósfera gaseosa, dividido por la

resistencia de los sensores en el vacío. Las concentraciones de oxígeno y CO se variaron ajustando la presión a valores entre 2 y 40 mmHg para ambos tipos de muestras, Pechini y precipitación controlada. La figura 4.19 muestra la sensibilidad de las muestras al oxígeno. Aunque ambos métodos mostraron una buena sensibilidad a 300 °C, las muestras por Pechini presentan una mejor respuesta. Para estas muestras, la sensibilidad aumenta con la concentración de gas entre el intervalo de 230 a 540 °C.

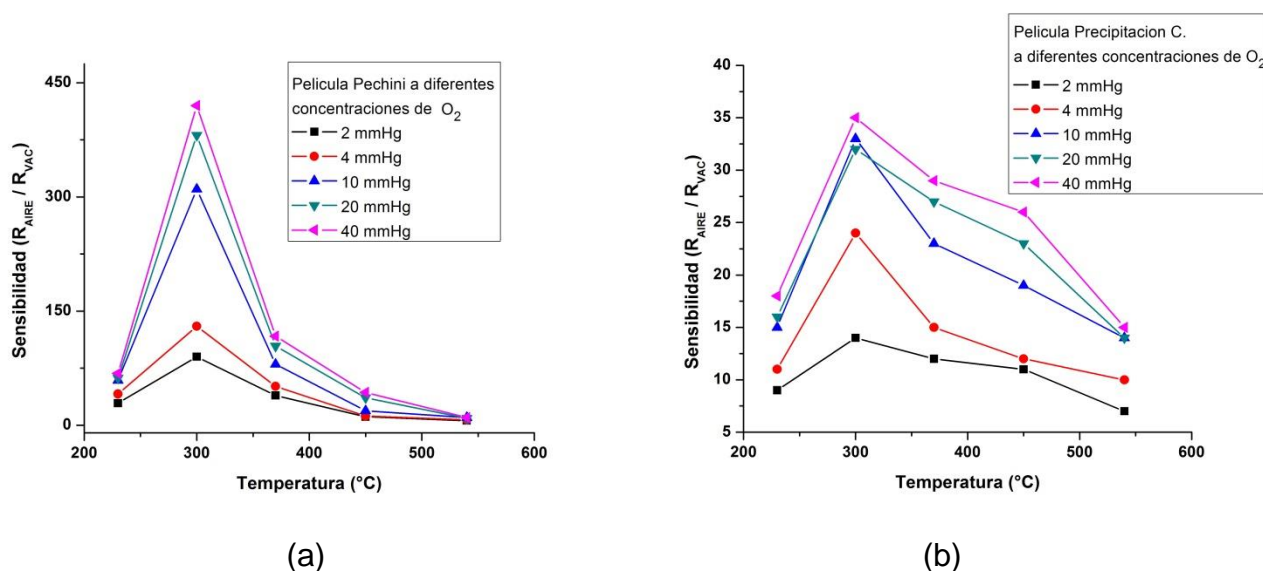


Figura 4.19. Curvas de sensibilidad para a diferentes concentraciones de oxígeno: (a) método Pechini; (b) método de precipitación controlada.

A partir de los gráficos, podríamos determinar que las películas con Pechini presentaron una mejor reproducibilidad, y la mejor temperatura de operación para el oxígeno detección es de alrededor de 300 °C. Esta es una diferencia notable que tenemos respecto encontrado que otros autores que han reportado temperaturas más altas para la máxima sensibilidad a O_2 [40, 41].

En el siguiente paso, el gas CO fue incorporado en la cámara variando la presión de 2 a 40 mmHg. Sólo las muestras presentaron con Pechini evidencia una apreciable sensibilidad y respuestas reproducibles. De nuevo, una mejor la sensibilidad se encontró en las muestras con Pechini, ver figura 4.20. El valor

máximo sensibilidad fue detectado a 450 °C. No hay más cambios en el comportamiento eléctrico encontrado durante la exposición a concentraciones de gases de más de 40 mmHg.

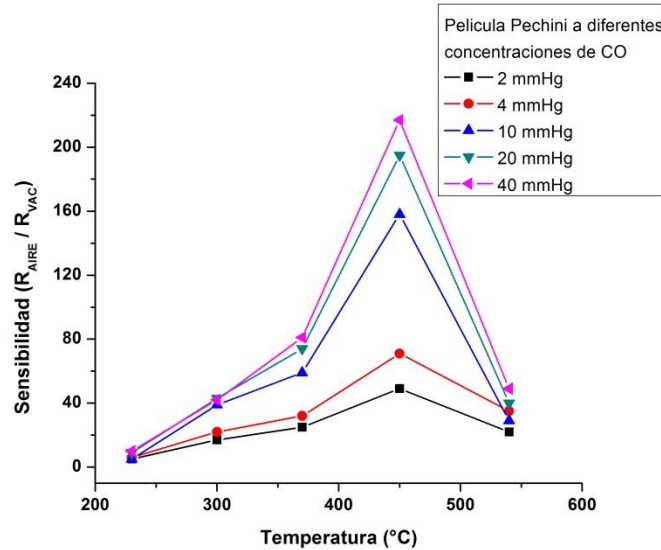


Figura 4.20. Curvas de sensibilidad obtenidas para diferentes concentraciones de monóxido de carbono con muestras fabricadas usando partículas obtenidas por el método Pechini.

Con el fin de analizar el comportamiento eléctrico de las muestras con Pechini, asumimos, como es generalmente aceptado, que la formación de barrera entre granos es responsable de la conductividad del sensor y que tienen una naturaleza de tipo Schottky. Con el fin de determinar la energía de activación de los iones, se llevó a cabo mediciones de la resistencia frente a las de temperatura. La energía de activación efectiva obtenida fue $E_{Pechini} = 0,52$ eV. Esta energía de activación se encontró con la muestra en vacío y teniendo en cuenta que i) la no adsorción de gas/desorción tiene lugar durante los procesos de calentamiento y enfriamiento, y que ii) la no difusión de oxígeno dentro o fuera de los granos se produce durante el calentamiento o enfriamiento dentro de la rango de temperatura del estudiado [42, 43].

Además, las medidas de capacitancia se llevaron a cabo con las muestras con Pechini a 530 °C en una atmósfera de oxígeno y vacío. Un ambiente rico en

oxígeno disminuirá la cantidad de vacantes de oxígeno que amplían las barreras de potencial. Esto puede conducir a posibles barreras solapadas. Así, para un tamaño medio de grano de 1 μm , la capa de agotamiento se puede estimar con la ec. (4.20):

$$\Lambda = \frac{z}{2} \left(\frac{C_{\text{solapada}}}{C_{\text{no-solapada}}} \right) \cong 1.63 \times 10^{-7} \text{ m}$$

Por otro lado, en una barrera Schottky, la altura (ϕ) y ancho (Λ) están directamente relacionados por la ec. (4.21) [44, 45]:

$$\phi = \frac{eN_d}{2\varepsilon} \Lambda^2$$

donde N_d es la densidad de donores. Con la energía de activación calculada anteriormente y el ancho de la capa de agotamiento, la densidad de los donores pudo ser estimada

$$N_d = 3.9 \times 10^{22} \text{ 1/m}^3.$$

La respuesta eléctrica de las piezas conformadas por “slip casting” no se realizó por que la cámara, donde se realizaba el ensayo no estaba operativa.

4.6 Conclusiones

- Los resultados obtenidos en este estudio indican que tanto los métodos de síntesis utilizados para obtener partículas de BaSnO_3 así como de método de conformado de las piezas, “slip casting” o “screen printing”, determinaron el comportamiento eléctrico de las muestras resultantes. El método de síntesis utilizado es entonces importante para determinar la morfología de las partículas, así como las propiedades eléctricas de las piezas conformadas con ellas.

- Las propiedades eléctricas de las películas conformadas por el método de "screen printing", con polvos de BaSnO_3 sintetizados por Pechini y precipitación controlada, se observa que, independiente del método de obtención, exhiben una rápida respuesta a la presencia del oxígeno, a altas temperaturas, mostrando una rápida estabilidad de la resistencia relativa, entre 1 y 5 minutos. A bajas temperaturas, las películas conformadas usando los polvos cerámicos sintetizados por el método de precipitación controlada presentaron baja resistencia eléctrica comparada con las que contenían las partículas sintetizadas por Pechini. Por otro lado, las películas que presentaron mayor selectividad a una temperatura relativamente baja, ~ 300 °C, fueron las conformadas con polvos cerámicos obtenidos por Pechini.
- En cuanto a la respuesta a la presencia de monóxido de carbono, sólo las películas preparadas con polvos cerámicos sintetizados por el método Pechini presentaron un cambio apreciable en la resistencia y por ello se concluyó que son películas muy adecuadas para sensor CO. Es importante señalar que la respuesta máxima a la presencia del gas se logró con las películas conformadas con polvos sintetizados usando el método Pechini: a 300 °C para el oxígeno y a 450 °C para el monóxido de carbono. Estas temperaturas son inferiores a lo reportado por otros autores en la literatura científica y comparables con las del sensor tradicional de SnO_2 .
- Los datos experimentales obtenidos en este trabajo se han venido utilizando para enriquecer modelos teóricos que vienen estructurando investigadores argentinos e italianos. Los datos experimentales que se han tomado previamente, se registraron usando películas delgadas o gruesas pero no hay reporte conocidos de información, donde se hayan utilizado piezas cerámicas conformadas por "slip casting" como se hizo en este trabajo.

4.7 Bibliografía

- [1] A. Montenegro, M. Ponce, M. Castro, J.E. Rodríguez-Páez, “SnO₂–Bi₂O₃ and SnO₂–Sb₂O₃ gas sensors obtained by soft chemical method”, *J. Eur. Cera. Soc.* Vol. 27 (2007), 4143–4146.
- [2] K. Godinho, A. Walsh, G. Watson, “Energetic and electronic structure analysis of intrinsic defects in SnO”, *J. Phys. Chem C.* Vol. 113 (2009), 439–448.
- [3] J. Maier, W. Göpel, “Investigations of the bulk defect chemistry of polycrystalline Tin (IV) oxide”, *J. Solid State Chem.* Vol. 72 (1988), 293–302.
- [4] J.D. Prades, J. Arbiol, A. Cirera, J.R. Morante, M. Avella, L. Zanotti, E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, “Defect study of SnO₂ nanostructures by cathodoluminescence analysis: Application to nanowires”, *Sens. Act. B.* Vol. 126 (2007), 6–12.
- [5] I. Robertson, “Defect levels of SnO₂”, *Phys. Rev. B.* Vol. 30 (6) (1984), 3520–3522.
- [6] J.C. Phillips, G. Lucovsky, “Bonds and bands in semiconductors”, 2nd edition, Momentum Press, New York, 2010.
- [7] E.C. Rodrigues, P. Olivi, “Preparation and characterization of Sb- doped SnO₂ films with controlled stoichiometry from polymeric precursors”, *J. Phys. Chem. Solids*, Vol. 64 (2003), 1105–1112.
- [8] D. Khol, “Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-bases device”, *Sens. Act. B.* Vol. 18 (1989), 71–113.

- [9] L. Hozer, "Semiconductors ceramics, grain boundary effects", Polish scientific publishers, Warsaw, Poland, 1994.
- [10] M.A. Ponce, "Preparación y evaluación de sensores de gases de SnO₂" Pre-tesis de Doctorado en Ciencia de Materiales, Universidad Nacional de Mar del Plata, 2003.
- [11] F. Huamán, L. Reyes, "Detección de vapor de etanol por modificación de la conductividad eléctrica del dióxido de estaño", Universidad Nacional de Ingeniería Lima – Perú, TECNIA, Vol. 8 (1998), 77–83.
- [12] N. Barsan, U. Weimar, "Conduction model of metal oxide gas sensors", J. Electroceram. Vol. 7 (2001), 143–167.
- [13] P.J. Smith, "Chemistry of Tin", Chapman and Hall, London, 1998.
- [14] K. Ihokura, J. Watson, "The stannic oxide gas sensor". CRC Press, Boca Raton, Florida, 2000.
- [15] P. Bueno, J. Varela, E. Longo, "Admittance and dielectric spectroscopy of polycrystalline semiconductors", J. Eur. Cera. Soc. Vol. 27 (2007), 4313–4320.
- [16] O.T. Sorensen, "Nonstoichiometric oxides", Materials Science Series, Academic Press, New York, 1981, pp 226, 328.
- [17] R.J. Tilley, "Principles and applications of chemical defects", Stanley Thornes (publishers) ltd, Cheltenham, UK, 1998, pp 136,155, 216.
- [18] H. Giefers, F. Porsch, G. Wortmann, "Kinetics of the disproportionation of SnO", Solid State Ionics, Vol. 176 (2005), 199–207.

- [19] Y.Z. Wang, E. Bevillon, A. Chesnaud, G. Geneste, G. Dezanneau, "Atomic simulation pure and doped BaSnO₃", J. Phys. Chem. C, Vol. 113 (2009), 20486–20492.
- [20] D.O. Scanlon, "Defect engineering of BaSnO₃ for high – performance transparent conducting oxide applications" Physical Review B, Vol. 87 (2013), 161201.
- [21] Y. Shimizu, M. Egashira, "Basic concepts and challenges of semiconductor gas sensors". MRS Bulletin, Vol. 24, 18–24, 1999.
- [22] D. Khol, "Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂–bases device", Sens. Act. B, Vol. 18 (1989), 71–113.
- [23] M. Knudsen, Ann. Phys. (Leipzig) 333, 75, 1909.
- [24] M.A. Ponce, "Comportamiento eléctrico de sensores de gases de SnO₂". Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales. Universidad Nacional de Mar del Plata, Argentina, 2005.
- [25] V.F. Lvovich, "Impedance spectroscopy: Applications to electrochemical and dielectric phenoma", Jhon Wiley & Sons, Inc. New Yersey, 2012.
- [26] M.A. Ponce, R. Parra, R. Savub, E. Joanni, P.R. Bueno, M. Cilense, J.A. Varela, M.S. Castro, "Impedance spectroscopy analysis of TiO₂ thin film gas sensors obtained from water–based anatase colloids", Sens. Act. B, Vol. 139, (2) (2009), 447–452.
- [27] J. Ross Macdonald, "Impedance spectroscopy, emphasizing solid materials and systems". John Wiley & Sons Inc. publications, Canada; 1987.

- [28] M.A. Ponce, M.S. Castro, C.M. Aldao, "Capacitance and resistance measurements of SnO₂ thick-films, J. Mater. Sci: Mat. Electron. Springer Ed. Vol. 20, 2009, pp. 25–32.
- [29] G. Blatter, F. Greuter, "Electrical Brekdown at semiconductor grain boundaries", Phys. Rev. B, Vol 34, (12) (1986), 8555–8572.
- [30] Z. Shen, J. Chen, H. Zou, J. Yun, "Rheology of colloidal nanosized BaTiO₃ suspension with ammonium salt of polyacrylic acid as a dispersant", J. Coll. Surf. A, Vol. 244 (2004), 61–66.
- [31] A.U. Khan, A.U. Hag, N. Mahmood, Z. Ali, "Rheological studies of aqueous stabilized nano-zirconia particle suspensions, J. Mater. Res. Vol. 15, (1) (2012), 21–26.
- [32] M.A. Ponce, M.A. Ramírez, R. Parra, C. Malagú, M.S. Castro, "Influence of degradation on the electrical conduction process in ZnO and SnO₂-based varistors", J. Appl. Phys. Vol. 108 (2010), 074505.
- [33] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 87th Ed. D. R. Lide. Boca Raton, FL; 2006; Ch.12, pp.44.
- [34] B.S. Chiou, M. C. Chung, "Admittance spectroscopy and trapping phenomena of ZnO based varistors", J. Elec. Mater. Vol. 20 (1991), 885.
- [35] G. Blatter, F. Greuter, "Electrical Brekdown at semiconductor grain boundarie", Phys. Rev. B; Vol. 34, (12) (1986), 8555–8572.
- [36] G. Sakai, N. Matsunaga, K. Shimano, N. Yamazoe, "Theory of gas-diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor", Sens. Act. B, Vol. 80 (2001), 125-131.

- [37] M. Kanamori, K. Suzuki, Y. Ohya, Y. Takahashi, *Jpn. J. Appl. Phys.* Vol. 33 (1994), 6680.
- [38] N.B. Arsan, R. Grigorovici, R. Ionescu, M. Motronea, A. Vancu, “Mechanism of gas detection in polycrystalline thick film SnO₂ sensors”, *Thin Solid Films*, Vol. 171 (1989), 53–63.
- [39] V.E. Henrich, P. A. Cox, “The surface science of metal oxide”. Cambridge University Press, 1996.
- [40] M.J. Madou, S.R. Morrison, *Chemical Sensing with Solid State Devices*, Academic Press, New York, 1989, Ch. 3.
- [41] J. Cuervo Farfán, J. Arbey Rodríguez, F. Fajardo, E. Vera López, D.A. Landínez Téllez, J. Roa Rojas, “Structural properties, electric response and electronic feature of BaSnO₃ perovskite”, *J. Phys. B*, Vol. 404 (2009), 2720–2722.
- [42] C.M. Aldao, D.A. Mirabella, M.A. Ponce, A. Giberti, and C. Malagù, “Role of intragrain oxygen diffusion in polycrystalline tin oxide conductivity”, *J. Appl. Phys.* Vol. 109 (2011), 063723.
- [43] M.A. Ponce, M.S. Castro, C.M. Aldao, “Influence of oxygen adsorption and diffusion on the overlapping of intergranular potential barriers in SnO₂ thick films”, *Mater. Sci. Eng. B*, Vol. 111 (2004), 14–19.
- [44] S.M. Sze, *Physics of semiconductor devices*, 3rd Edition, John Wiley & Sons, New Jersey, 1981.
- [45] K.C. Kao, *Dielectric Phenomena in Solids*, Elsevier Academic Press, 1st Edition, New York, 2004.