

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
Departament d'Enginyeria Electrònica Elèctrica i
Automàtica



**Desarrollo y fabricación de sensores basados en
nanotubos de carbono para la detección de gases tóxicos**

Tesis Doctoral presentada por:

Edwin H. Espinosa Piragua

Dirigida por:

Dr. Eduard Llobet Valero

Dr. Radu Ionescu

Julio 24 de 2008

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DESARROLLO Y FABRICACION DE SENSORES BASADO EN NANOTUBOS DE CARBONO
PARA LA DETECCION DE GASES TOXICOS
Edwin Herberth Espinosa Piragua
ISBN:978-84-691-9872-8/DL:T-128-2009

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DESARROLLO Y FABRICACION DE SENSORES BASADO EN NANOTUBOS DE CARBONO
PARA LA DETECCION DE GASES TOXICOS
Edwin Herberth Espinosa Piragua
ISBN:978-84-691-9872-8/DL:T-128-2009

Dedicada a la fuente de mi inspiración:

Dios Padre,

A mis Padres Wilma Piragua y Yesid

Espinosa, a mis Hermanos

Heimar y Ronald Espinosa,

y muy especialmente a mi Hijo

Julián Andrés Espinosa

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DESARROLLO Y FABRICACION DE SENSORES BASADO EN NANOTUBOS DE CARBONO
PARA LA DETECCION DE GASES TOXICOS
Edwin Herberth Espinosa Piragua
ISBN:978-84-691-9872-8/DL:T-128-2009

¿Para qué escribe uno, si no es para
juntar sus pedazos? Desde que entramos
en la escuela o la iglesia, la educación
nos descuartiza: nos enseña a divorciar el
alma del cuerpo y la razón del corazón.

Sabios doctores de Ética y Moral han de
ser los pescadores de la costa
colombiana, que inventaron la palabra
sentipensante para definir al lenguaje que
dice la verdad.

Eduardo Galeano: El libro de los abrazos

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DESARROLLO Y FABRICACION DE SENSORES BASADO EN NANOTUBOS DE CARBONO
PARA LA DETECCION DE GASES TOXICOS
Edwin Herberth Espinosa Piragua
ISBN:978-84-691-9872-8/DL:T-128-2009

Agradecimientos

Me gustaría agradecer a todas las personas que me han ayudado y han colaborado en la elaboración de esta tesis. En primer lugar, quiero dar las gracias a mi director Eduard Llobet. Muchísimas gracias por haberme transmitido todos los conocimientos, por ser un magnífico orientador y una excelente persona. Siempre abierto y dispuesto a intercambiar ideas, y sobretodo por la paciencia y ayuda. Eduard ha estat un veritable plaer haver treballat amb tu tots aquests anys. De igual forma quiero agradecer a mi codirector Radu Ionescu quien estuvo presente en todo el trabajo y planificación de la presente tesis, muchísimas gracias por la ayuda y por soportar mis ratos de impaciencia.

Estoy muy agradecido con todos los integrantes del grupo MiNoS que de una u otra forma me colaboraron durante este proceso, a Xavier Vilanova quiero darle las gracias puesto que fue mi tutor durante el primer año, por la ayuda en la elección de los cursos y su asesoría durante mi llegada, a Xavier Correig por los consejos y sugerencias. De igual forma estoy muy agradecido con los técnicos del departamento Maré, Badi, Jaume, Deosdad y Carmelo, muchas gracias por toda la colaboración y buena energía con la que siempre me recibieron.

Quiero dar un agradecimiento muy especial a Carla Bittencourt por su ayuda, generosidad y colaboración durante mi estancia en Namur, tú, Alex y Jean-Jacques fueron muy importantes para el desarrollo de mi tesis, por los análisis XPS, por la funcionalización y decoración de los nanotubos, y por todo el aporte a mi trabajo muchas gracias. Quiero agradecer a aquellas personas que también me colaboraron con la caracterización de los materiales. Mercè y Marina, por su colaboración con los análisis SEM y AFM, y a Francesc por haber efectuado los análisis XRD.

A los dos miembros honoríficos del club Mariona y Edgar, les quiero agradecer por el apoyo, concejos y grandes ratos que pasamos, y por esa amistad que nos une. A Raúl Calavia porque más que un técnico fue un amigo, por la ayuda prestada y su gran colaboración en todo momento. A los amigos Mariana y Trifon, Stella y Lukas, Belén y Thomas por su compañía y amistad, mis mejores momentos durante éstos años indudablemente están junto a ustedes.

También quiero dar las gracias a todos mis compañeros y amigos de los laboratorios de la URV que me han apoyado, acompañado y aconsejado durante mi estancia en Tarragona. No voy a nombrarlos a todos, por miedo a dejarme a alguno fuera. Sin embargo me permitiré nombrar a cuatro, a Alex y Fer por las tardes y fines de semana que pasamos, a Roser por toda la ayuda, y por haberme recomendado el concesionario y finalmente a Radouane por haberme colaborado en mis últimos experimentos.

Cuando llegué a Tarragona hubo dos personas que me acogieron como un miembro de su familia, María Isabel y Leidy Lorena, muchas gracias por esos años que compartimos en el mismo apartamento al que luego se unió Carrejo, con todos los tres estoy muy agradecido por las anécdotas e historias que compartimos.

Por último y de manera muy especial quiero agradecer a mis padres Wilma y Yesid, para mi ha sido todo un orgullo tenerlos como padres, muchas gracias por todo el amor que me han dado, por el apoyo y por haber infundido en mi la disciplina y los valores que me acompañan. A mis hermanos Heimar y Ronald también les quiero agradecer el apoyo, protección, generosidad y fraternidad. También quiero agradecer a toda mi familia a la cual no la puedo mencionar en su totalidad, abuela, tías, tíos y primos, en mis momentos de soledad siempre me acompañan en mi pensamiento, a Victoria le quiero dar las gracias, es una mujer maravillosa a quien adoro con todo mi corazón, doy gracias por estar junto a ti. A todos mis maestros en el plano espiritual y material muchísimas gracias por que su ayuda y orientación han sido fundamentales para ser la persona que hoy soy en esta vida, entre ellos quiero destacar a Herminia y Evelia quienes desde mi niñez han estado junto a mí, muchas gracias por tanta paciencia.

Finalmente quiero darle las gracias a la Universitat Rovira i Virgili y al grupo MiNoS por la beca predoctoral, por haberme acogido como miembro del grupo durante los años de mi tesis, a todos los miembros del DEEEA moltes gràcies.

Tabla de contenido

Summary	7
Resumen	11
1. Introducción	15
1.1.Motivación	16
1.2.Estructura de la tesis	19
1.3.Referencias	21
2. Estado del arte	23
2.1. Sensores de gases basados en óxidos metálicos	26
2.1.1. Sensores basados en óxido de Estaño	26
2.1.2. Sensores basados en óxido de Tungsteno	28
2.1.3. Sensores basados en óxido de Titanio	29
2.1.4. Sensores basados en otros óxidos metálicos	30
2.1.5. Principio de funcionamiento de los sensores de gases basados en óxidos metálicos	33
2.1.5.1. Conductividad en la superficie del óxido metálico	34
2.1.5.2. Dopantes en los óxidos metálicos	35
2.2. Nanotubos de carbono (CNT)	36
2.2.1. Conceptos básicos	37
2.2.2. Métodos de fabricación	39
2.2.2.1. Descarga de arco	39
2.2.2.2. Vaporización por láser	39
2.2.2.3. Deposición química en fase vapor	40
2.2.2.4. Procesos continuos de alta producción	41
2.2.3. Purificación	41
2.2.4. Funcionalización	42
2.2.5. Sensores de gases con CNT	43
2.2.6. Interacción de los gases y los CNTs	46
2.3. Materiales Híbridos óxidos metálicos/CNTs	48
2.4. Referencias	49
3. Parte experimental	61
3.1. Fabricación de CNTs.	62
3.2. Funcionalización de CNTs	62
3.3. Sustratos	63
3.3.1. Sustratos micro mecanizados	64
3.3.2. Sustratos de alumina con electrodos interdigitados	65
3.3.3. Sustratos de alumina encapsulados	66
3.3.4. Caracterización de los sustratos	66

3.4. Preparación de las capas activas híbridas	67
3.4.1. Mezcla de materiales utilizando el mortero	67
3.4.2. Mezcla de MWCNTs y una capa delgada de WO_3	68
3.4.3. Mezcla de MWCNTs y TiO_2 por sol-gel	68
3.5. Técnicas utilizadas en el proceso de fabricación de las capas activas.	69
3.5.1. Drop-coating	70
3.5.2. Depósito avanzado de gas reactivo	71
3.6. Caracterización de los materiales	72
3.6.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)	72
3.6.2. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)	73
3.6.3. Microscopio de fuerzas atómicas (AFM)	74
3.6.4. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)	75
3.6.5. Difracción por rayos X (XRD)	75
3.7. Sistemas de medida	76
3.7.1. Sistema de medida en flujo continuo	76
3.7.2. Sistema de medida por inyección	78
3.7.3. Sistema de medida utilizando un muestreador de espacio de cabeza	79
3.8. Referencias	80
4. Sensores basados en MWCNT funcionalizados en varios plasmas	81
4.1. Respuesta de las capas activas a trazas de gases	82
4.2. MWCNTs con tres diferentes funcionalizaciones	83
4.2.1. Resultados SEM	84
4.2.2. Resultados XPS	84
4.2.3. Respuesta ante trazas de gases	86
4.2.3.1. Respuesta a temperatura ambiente	86
4.2.3.2. Discusión	88
4.3. Óxido de tungsteno y nanotubos de carbono	91
4.3.1. Resultados SEM	91
4.3.2. Resultados XPS	92
4.3.3. Respuesta ante trazas de gases	93
4.3.3.1. Respuesta a temperatura ambiente	94
4.3.3.2. Respuesta a 150 y 250°C	95
4.3.3.3. Discusión	98
4.4. Mezclas de nanotubos funcionalizados con oxígeno y tres óxidos metálicos diferentes	99
4.4.1. Resultados SEM	100
4.4.2. Respuesta ante trazas de gases	100
4.4.2.1. Respuesta al NO_2	101
4.4.2.2. Respuesta al CO	102

4.4.2.3. Derivas temporales	104
4.4.2.4. Discusión	104
4.5. Óxido de tungsteno evaporado sobre MWCNTs	105
4.5.1. Resultados SEM	106
4.5.2. Resultados XPS	107
4.5.3. Resultados AFM	111
4.5.4. Respuesta ante trazas de gases	112
4.5.4.1. Respuesta al NO ₂	112
4.5.4.2. Respuesta al CO y NH ₃	113
4.5.4.3. Derivas temporales	115
4.5.4.4. Respuesta al dimethyl methylphosphonate (DMMP)	116
4.5.4.5. Discusión	117
4.6. Mezcla de TiO ₂ y MWCNTs por sol-gel	118
4.6.1. Resultados SEM	119
4.6.2. Resultados XPS	120
4.6.3. Resultados XRD	122
4.6.4. Respuesta ante trazas de gases	122
4.6.4.1. Respuesta al O ₂	123
4.6.4.2. Respuesta al CH ₄ y SO ₂	124
4.6.4.3. Discusión	125
4.7. Referencias	126
5. Sensores basados en MWCNTs con nanoclusters metálicos	129
5.1. Nanotubos de carbono con cluster metálicos	130
5.1.1. Resultados TEM	130
5.1.2. Resultados XPS	131
5.1.3. Respuesta ante trazas de gases	133
5.1.3.1. Respuesta al NO ₂	133
5.1.3.2. Respuesta al CO, etanol y etileno	134
5.1.3.3. Derivas temporales	134
5.1.3.4. Discusión	135
5.2. Nanotubos con cluster metálicos mezclados con óxidos metálicos	135
5.2.1. Resultados SEM	136
5.2.2. Respuesta a trazas de gases	136
5.2.2.1. Respuesta a los gases	137
5.2.2.2. Discusión	140
5.3. Referencias	141
6. Conclusiones	143
Anexo1: Listado de contribuciones	151
Anexo2: Contribuciones en revistas internacionales	155

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DESARROLLO Y FABRICACION DE SENSORES BASADO EN NANOTUBOS DE CARBONO

PARA LA DETECCION DE GASES TOXICOS

Edwin Herberth Espinosa Piragua

ISBN: 978-84-694-9872-8 / D.L. F. 128/2009

Desarrollo y fabricación de sensores basados en MWCNT para la detección de gases tóxicos

Summary

The world-wide concern for environmental safety demands the monitoring of the emission of hazardous gases into the atmosphere. In this context, metal oxide-based sensors could be a key device, provided their power consumption could be dramatically reduced. Semiconductor oxides that can be produced by mature thin or thick-film technologies have been widely studied and employed as low-cost sensing elements for the detection and monitoring of hazardous gases. They show high sensitivity to a wide spectrum of gases, fast response time and fair long-term stability.

The detection mechanism involves changes in the electrical conductivity of metal oxides in the presence of toxic gases and oxygen due to catalytic reduction/oxidation reactions occurring at the metal oxide surface. These catalytic reactions are controlled by the electronic structure of the oxide system used, as well as by the chemical composition, crystal structure and morphology of the oxide surface exposed to gases. Improvements in metal oxide-based sensors such as ameliorating their sensitivity and selectivity to target gases, reducing their response time or lowering their operating temperature have been achieved by adding small amounts of catalytically active metals into the oxide matrix. However, an array of such sensors is still too power hungry for wireless sensor networks. Therefore, an important and not yet reached objective would be the detection of gases with metal oxide-based sensors operated at room temperature.

Among the existing metal oxides, TiO_2 , SnO_2 and WO_3 have proved to be promising for gas sensing applications. Several studies have shown that it can be used for the detection of nitrogen oxides (NO and NO_2), hydrogen sulphide, carbon monoxide, ammonia vapours, hydrocarbons and oxygen. The addition of metal additives such as palladium, platinum, gold and silver has been found to

improve the selectivity and sensitivity and to lower the optimal operating temperature.

Carbon nanotubes (CNTs)-based gas sensors have proved to work well at room temperature, which reduces the power consumption of the device and enables the safer detection of flammable gases. Carbon nanotubes have attracted considerable attention the last decade since their discovery in 1991, due to their unique structure and properties. Carbon nanotubes have high mechanical and chemical stability, and thus may be used as building block in nano-technology. A specific property to render them interesting active materials for gas sensing is a result of their huge surface area that can be exposed to gases. The nanotubes are chemically connected through bonding networks forming a stable junction, the body of the tubular shell are thus mainly made of hexagonal rings (in a sheet) of carbon atoms.

The objective of this thesis has consisted in the design and fabrication of gas sensors for detecting gas traces (like NO_2 , CO , NH_3 y O_2 amongst others) operating the sensors at temperatures between 25 and 150°C . Carbon nanotubes, depending of their chirality and diameter, show an electronic structure that can be either metallic or semiconducting. In practice it is difficult to obtain only semiconducting nanotubes from as-grown samples, which are typically mixtures of both metallic and semiconducting CNTs.

Functionalisation of nanotubes with other chemical groups on the sidewalls is attempted to modify the properties required for an application in hand. For example, chemical modification of the sidewalls may improve the adhesion characteristics of nanotubes in a substrate and make functional composites. Uniform functionalisations either with oxygen or hydrogen were applied to the as-provided CNTs in order to graft functional groups at their surface and to improve their dispersion and surface reactivity. The treatments were performed at a pressure of 0.1 Torr, using a power ranging from 5 to 100 W, and processing time was adjusted between 5 and 30 min. In some of our works, previously-functionalised nanotubes were decorated with metal nanoclusters by thermally

evaporating gold or silver on the multi walls carbon nanotubes (MWCNTs) from a gold or silver wire, respectively. The objective is that upon the adsorption of a gas molecule at the nano-cluster, charge transfer occurs between the cluster and the molecule adsorbed. If this results in a charge transfer between the cluster of metal and the carbon nanotube, this will mean a change in the electrical conductivity of the nanotube that can be measured.

In this thesis, we study and compare the performance in gas sensing of hybrid materials consisting of functionalized multiwall carbon nanotubes dispersed in a metal oxide matrix. Three different metal oxides namely SnO_2 , WO_3 and TiO_2 were considered. An adequate mixture of the components was obtained by dissolving them in glycerol (employed as organic vehicle). The sensing films were dried in order to burn out the organic vehicle and after that annealed in ambient atmosphere.

The obtained materials were characterized by different techniques. The objective of these characterizations was to obtain information about the material structure that could be related to its detection properties. Scanning electron microscopy (SEM) was used to obtain details on the surface structure films. X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) analyses were performed in order to evaluate the chemical composition at the surface of the films. Atomic force microscopy (AFM) was used to obtain details on the film structure and the grain size and X-ray diffraction (XRD) was used to establish the phases present in the crystalline structure of the material and to determine the size of the crystallites in each material.

Plasma treatment was found to improve the sensing potential of MWCNT. Oxygen plasma functionalisation of MWCNT proved to play an important role in their responsiveness to ammonia and nitrogen dioxide. The presence of oxygen at the surface of MWCNT was found to increase their sensitivity to NO_2 , and CO (But did not exceed 20%). Nevertheless, nanotubes show a slow recovery process (especially when they work at room temperature), which can prevent their use in several situations.

It is well known that metal oxide sensors are usually operated at temperatures well above 250°C. In this thesis, we have shown that the addition of a suitable quantity of MWCNTs in a metal oxide film can lower the sensor operating temperature. Sensors based on SnO₂/MWCNTs hybrid films operated at room temperature showed the higher sensitivity towards NO₂ in the ppb range, among the different materials studied. The response mechanism is fully reversible, since the sensors can recover their baseline resistance after each exposure to pollutant gases. Our results suggest that there is an optimum amount of carbon nanotubes to be added to each particular metal oxide in order to enhance responsiveness.

The hybrid films can be considered as MWCNTs embedded in a metal oxide matrix. Since metal oxide behaves as an *n*-type semiconductor and MWCNTs can be considered to behave as *p*-type semiconductors the hetero-structure *n*- metal oxide/*p*-MWCNTs can be formed at the interface between metal oxide and carbon nanotubes. In such hybrid films, two different depletion layers (and associated potential barriers) can co-exist. The first type of depletion layer is located at the surface of the grains of the metal oxide film and the second type at the interface between MWCNTs and metal oxide films. While the first depletion layer is caused by the adsorption of ionized gas trace at the surface of metal oxide grains, the second one is caused by the metal oxide/ carbon nanotube heterojunction. Considering the gas sensing results presented in this thesis, it can be derived that the adsorption of gas traces at the surface of metal oxide grains modifies the width of the first depletion layer (i.e., the one at the surface of metal oxide grains), which in turn alters the depletion layer at the *n*- metal oxide/*p*-MWCNT hetero-structure. This implies a significant change in the resistance of the hybrid sensor (i.e. an amplification effect occurs in the change of resistance).

Resumen

Hoy en día la monitorización del medio ambiente es una necesidad en todo el mundo, principalmente debido a la gran cantidad de gases tóxicos que emiten diariamente las industrias, como son óxidos de nitrógeno, dióxidos de azufre, vapores de benceno, y especies causantes de malos olores como los vapores de amoníaco o que indirectamente aumentan la concentración de ozono. Entre los dispositivos con capacidad de detectar trazas de gases se encuentran los sensores de gases de estado sólido, y sus principales ventajas se hallan en su tamaño reducido, su bajo coste comparado con las técnicas convencionales de detección de gases, la posibilidad de mostrar resultados en tiempo real y la portabilidad.

Los mecanismos de detección involucran cambios en la conductividad eléctrica del óxido metálico ante la presencia de un gas tóxico/combustible y oxígeno debido a las reacciones catalíticas oxidantes/reductoras que ocurren en la superficie del óxido metálico. Estas reacciones catalíticas son controladas por varias características del material utilizado, como puede ser la composición química, estructura cristalina y morfología de la superficie expuesta al gas. Mejoras en la temperatura de trabajo, sensibilidad, selectividad y tiempo de respuesta del material pueden realizarse adicionando pequeñas cantidades de metales catalíticos en el óxido. Aun así los consumos de potencia reportados en la actualidad para microsensores de óxidos metálicos se sitúan en niveles de 25 mW/microsensor. Este consumo es todavía demasiado elevado para aplicaciones en que se requiera miniaturización y/o wireless (alimentación por pequeñas baterías o por radiofrecuencia). Por lo tanto uno de los objetivos actuales es lograr la detección de gases tóxicos utilizando sensores basados en óxidos metálicos operando a temperatura ambiente.

Entre los óxidos metálicos existentes para la detección de gases tóxicos se cuenta el TiO_2 , SnO_2 y el WO_3 . Estos materiales permiten detectar trazas de óxidos de

nitrógeno (NO y NO_2), sulfuro de hidrógeno, monóxido de carbono, vapores de amoníaco, hidrocarburos y oxígeno. Las respuestas de estos óxidos pueden ser mejoradas mediante el dopado del material activo con ciertos metales como son el paladio, platino, oro o plata entre otros. Estos materiales mejoran la sensibilidad y selectividad así como permiten reducir considerablemente la temperatura óptima de detección. Sin embargo, cuando se trata de detectar estos gases utilizando los sensores a temperatura ambiente, los niveles de respuesta disminuyen drásticamente y los umbrales de detección ya no son tan bajos.

Uno de los nuevos materiales que se estudia desde hace relativamente poco tiempo para ser utilizado como capas activas en la obtención de sensores químicos de gases capaces de trabajar a bajas temperaturas son los nanotubos de carbono (CNTs). Éstos han generado un gran interés debido a sus excepcionales propiedades físicas: tamaño pequeño, baja densidad, alta dureza y alta solidez. Una de las características más importantes que hace que los CNTs sean adecuados para sensores de gases se encuentra en su gran proporción del tamaño con respecto a su superficie. Además, la estructura de los CNTs es bastante estable debido al patrón hexagonal de su superficie.

El objetivo principal de esta tesis fue fabricar sensores capaces de detectar trazas de gases (como fueron NO_2 , CO , NH_3 y O_2 entre otros) trabajando a bajas temperaturas. Para ello se utilizaron los nanotubos de carbono. Éstos han mostrado tener muy buenas propiedades físicas y electrónicas, por ejemplo, dependiendo de su quiralidad y diámetro pueden tener un comportamiento eléctrico tipo semiconductor o metálico.

Para mejorar la dispersión y sensibilidad de los nanotubos de carbono ante los gases, éstos se funcionalizaron aplicando una descarga de un plasma por radio frecuencia. Diferentes tipos de funcionalización fueron desarrolladas sobre los nanotubos empleados, entre los parámetros que se modificaron se encuentran: tipo de plasma (oxígeno o hidrógeno), potencia del reactor (entre 5 y 100 W) y tiempo de funcionalización (entre 5 y 30 min). Además de la funcionalización, nanoclusters de oro o plata se hicieron crecer sobre las paredes de los nanotubos,

con el objetivo de que cuando se produzca la adsorción de una molécula de un gas en el nanocluster, se produzca transferencia de carga entre el adsorbato y el cluster. Si esto resulta en una transferencia de carga entre el cluster de metal y el nanotubo de carbono que lo soporta, implicará una variación de la conductividad eléctrica del nanotubo que podrá ser medida.

Óxidos metálicos tales como el WO_3 , SnO_2 y el TiO_2 , fueron mezclados (a diferentes proporciones respecto al peso) con nanotubos de carbono funcionalizados; la temperatura de trabajo estudiada típicamente varió entre 25 y 150°C , utilizando como gas portador el aire. Los materiales utilizados como capas activas fueron obtenidos disolviéndolos o agitándolos en glicerol (utilizado como vehículo orgánico), luego se sometieron a un proceso de secado y recocido, y finalmente fueron depositados sobre sustratos para evaluar sus propiedades de sensado ante diferentes trazas de gases tóxicos. Dos métodos de depósito de capas fueron utilizados. El primero de ellos fue el drop-coating. Éste es un método que se emplea en el depósito de capas gruesas de óxidos metálicos. La evaporación térmica es el segundo método y hace posible depositar capas finas de óxidos metálicos sobre un sustrato con tamaños de grano muy pequeño.

Para observar la estructura y morfología de los materiales y capas activas empleadas en los sensores, los materiales fueron depositados sobre sustratos de silicio. Las técnicas de caracterización más utilizadas en esta tesis fueron el microscopio electrónico de barrido (SEM), el microscopio electrónico de transmisión (TEM), el microscopio de fuerzas atómicas (AFM), la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) y la difracción por rayos X (XRD).

Las capas activas que contaron únicamente con nanotubos de carbono de paredes múltiples (MWCNTs) funcionalizados con oxígeno como material sensitivo fueron capaces de detectar trazas de gases de NO_2 y CO operando a temperatura ambiente, aunque cuando estos nanotubos contaron con nanoclusters en sus paredes, las sensibilidades mejoraron ligeramente (aunque no fueron superiores al 20 %). El inconveniente que estos materiales tienen radica en la velocidad de

respuesta y de recuperación, especialmente cuando trabajan a temperatura ambiente.

Entre los aportes más interesantes de esta tesis se encuentra el mostrar que las capas híbridas nanotubos de carbono / óxido metálico (WO_3 , SnO_2 o TiO_2) tienen una gran sensibilidad a diferentes trazas de gases operando a temperatura ambiente. Las mejores respuestas fueron obtenidas utilizando los materiales híbridos MWCNTs/ SnO_2 . La cantidad de nanotubos mostró ser muy importante, debido a que si la proporción de nanotubos con respecto al óxido metálico es muy alta, la resistencia de la capa activa del sensor es muy baja y los cambios de resistencia debido a la detección del gas no son muy apreciables. Por el contrario, si la proporción es muy baja, el aporte de los nanotubos en la detección del gas es poco significativa, por lo cual se hace necesario tener una proporción en peso muy cercana a 1/500.

La malla de nanotubos que queda integrada dentro de la matriz del óxido metálico crea regiones con dos comportamientos eléctricos tipo semiconductor (tipo p y tipo n) de modo que cuando la superficie de la capa activa adsorbe el gas contaminante se produce un aumento o reducción de portadores de carga en el material; esto genera un cambio en las barreras de potencial inter-grano en el óxido metálico que a la vez se reflejan en cambios en las regiones de carga espacial asociadas a éstas. Al producirse este tipo de cambios en la superficie, se inducen cambios en las regiones de carga espacial en las heterouniones n -óxido metálico/ p -MWCNTs (afectados principalmente por la distribución y la cantidad de nanotubos que hay dentro de la capa del óxido metálico). Estos cambios encadenados pueden explicar la mejora en la respuesta que muestran los sensores híbridos.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DESARROLLO Y FABRICACION DE SENSORES BASADO EN NANOTUBOS DE CARBONO
PARA LA DETECCION DE GASES TOXICOS
Edwin Herberth Espinosa Piragua
ISBN:978-84-691-9872-8/DL:T-128-2009

Introducción

1.1. Motivación

Desde mediados de los años noventa se vienen haciendo avances en la protección del medio ambiente, pero el panorama general en Europa sigue siendo complejo aunque las políticas ambientales han mejorado muchos ámbitos y reducido el incremento de la contaminación. Con estas políticas se han producido reducciones significativas en la emisión de sustancias que tienden a eliminar la capa de ozono, también se han reducido las emisiones de gases tóxicos a la atmósfera, se ha mejorado la calidad del aire y la calidad de vertidos en las aguas.

Estos avances se han logrado especialmente a través de la regulación de determinados productos (como la presencia de plomo en la gasolina, el azufre en los combustibles líquidos/ sólidos o la generalización de los catalizadores en los automóviles), la mejora de los procesos de producción (como las emisiones de centrales eléctricas, industrias y la incineración de residuos) y de la protección de entornos naturales. Estos ámbitos están amparados por una legislación europea y en muchos casos también están directa o indirectamente enmarcados en convenios internacionales. La ejecución y cumplimiento de las políticas ambientales sigue siendo tarea específica de cada región.

Día a día se crean políticas para que Europa pueda garantizar una adecuada protección del medio ambiente y cumplir sus objetivos de integración sectorial y desarrollo sostenible. El panorama general en términos de integración sectorial presenta un aumento en el desarrollo de marcos políticos, especialmente en la mayor parte de la unión europea, y también cada vez más en muchos países en proceso de adhesión a ésta. Sin embargo, hasta ahora sólo se ha constatado un avance limitado en el desarrollo y puesta en marcha de iniciativas demasiado básicas, y en muy pocos casos se ha producido una importante disociación entre el crecimiento económico y las presiones ambientales que le acompañan.

El consumo total de energía (el cual es la principal fuente de emisiones de gases de efecto invernadero) y las presiones relacionadas con este consumo ejercidas sobre el medio ambiente se redujeron en Europa durante la década de los noventa, pero las repercusiones del uso de la energía sobre el cambio climático están aumentando en forma vertiginosa, por lo que se hace necesario disminuir el consumo de combustibles fósiles y que se produzcan importantes mejoras en la eficiencia económica. Las medidas para aumentar la eficiencia e incrementar el uso de energías renovables siguen ayudando a reducir las repercusiones ambientales, pero será preciso incrementar el esfuerzo si se produce la proyectada

reducción de la energía nuclear. Las emisiones a la atmósfera de contaminantes acidificantes por parte del sector energético se han reducido de un modo significativo gracias a la adopción de combustibles más limpios, al tratamiento de los gases de combustión y a la reestructuración económica. Europa está en disposición de lograr sus objetivos para el 2010 en materia de emisiones para este tipo de contaminantes.

La experiencia de la Unión Europea demuestra que las normativas ambientales sobre vehículos y combustibles han ayudado a reducir significativamente ciertos impactos por unidad de transporte, especialmente la contaminación del aire. Pero estas mejoras en eficiencia ecológica no han sido suficientes para mitigar el impacto del rápido crecimiento del transporte y las infraestructuras sobre las emisiones de gases de efecto invernadero, el ruido y la fragmentación de los hábitats. Además de soluciones tecnológicas, se necesitan planes estratégicos de transporte y medio ambiente mejor integrados para limitar el aumento del tráfico y promover el uso de sistemas más respetuosos con el medio ambiente, dos de los objetivos de la Estrategia de Desarrollo Sostenible de la UE.

El Protocolo de Kioto se inscribe dentro del Convenio Marco de la ONU sobre cambio climático. Pide que los países industrializados —excepto los EE.UU., que no participan— reduzcan sus emisiones de gases que contribuyen al calentamiento del globo en aproximadamente un 5% por debajo de los niveles de 1990 para el período 2008-2012. El Protocolo de Kioto no contiene ningún compromiso nuevo para los países en desarrollo más allá de los alcanzados en la convención de la ONU sobre el clima, celebrada en 1992, ya que se acordó que los países industrializados, como emisores principales de los gases que causan el calentamiento del globo, deberían ser los primeros en adoptar medidas para controlar las emisiones.

El Acuerdo de Bonn (2001) sobre el Protocolo de Kioto fue un hito político en las lentas negociaciones internacionales. Los ministros de unos 180 países llegaron a un acuerdo global que incluía normas y procedimientos sobre diversos asuntos que afectan a los países en desarrollo (fondos, traspaso de tecnología, capacitación, adaptación a los impactos del cambio climático), los mecanismos de Kioto (Comercio de Emisiones, Aplicación Conjunta y Mecanismo de Desarrollo Limpio, Sumideros) y su cumplimiento. En su conjunto, el acuerdo creó la arquitectura fundamental básica para que los países ratificasen y pusiesen en práctica el Protocolo, y para que negociasen futuros recortes de emisiones más estrictos.

Los gases tóxicos de mayor relevancia que emiten diariamente las industrias son: óxidos de nitrógeno, dióxidos de azufre, vapores de benceno, ozono y especies causantes de malos olores como los vapores de amoníaco. En la actualidad se están utilizando técnicas muy costosas para monitorizar el medio ambiente, tales como espectroscopia de masas, cromatografía de gases, fotoluminescencia, etc., que no son capaces de dar resultados en tiempo real y requieren además de un personal altamente cualificado. El desarrollo de los sensores de gases de estado sólido ha intentado solventar estos inconvenientes, y entre sus principales ventajas se encuentran el tamaño reducido, su bajo coste comparado con las técnicas convencionales, la posibilidad de mostrar resultados en tiempo real y la portabilidad.

Desde hace tres décadas, se trabaja continuamente para mejorar la sensibilidad de los sensores de gases, y sobre todo, su selectividad hacia distintos gases de interés, así como en la eliminación o compensación de las derivas temporales que suelen presentar y en reducir su tamaño. Los recientes avances que se han producido en el diseño de agrupaciones integradas de sensores de gases permitirán incrementar sus campos de aplicación gracias a su miniaturización y portabilidad. Sin embargo, eso se producirá a condición de que los sensores sean de bajo costo y de bajo consumo [1-3]. Bajo esta perspectiva los sensores de tipo semiconductor basados en óxidos metálicos podrían jugar un papel importante a condición de que su consumo de energía fuese reducido de forma considerable. Las tecnologías que se emplean para fabricar sensores de óxidos metálicos de capa gruesa y de capa delgada han sido ampliamente estudiadas y algunos de los métodos empleados tienen costes ajustados, lo que permitiría su industrialización. Estos sensores han mostrado una alta sensibilidad a una amplia gama de gases (incluyendo gases tóxicos y combustibles), su respuesta (teniendo en cuenta el sistema de muestreo) es del orden de decenas de segundos y constan de una aceptable estabilidad térmica a largo plazo.

Los mecanismos de detección involucran cambios en la conductividad eléctrica del óxido metálico ante la presencia de un gas tóxico/combustible y oxígeno debido a las reacciones catalíticas oxidantes/reductoras que ocurren en la superficie del óxido metálico. Estas reacciones catalíticas son controladas por varias características del material utilizado, como puede ser la composición química, estructura cristalina y morfología de la superficie expuesta al gas. Mejoras en la temperatura de trabajo, sensibilidad, selectividad y tiempo de respuesta del material pueden realizarse adicionando pequeñas cantidades de metales catalíticos en el óxido [4]. Otra estrategia para bajar el consumo de energía del sensor consiste en diseñar transductores micromecanizados en donde

los electrodos y el elemento calefactor son colocados en una membrana de bajas pérdidas térmicas [5]. Sin embargo, una matriz de muchos sensores consume una considerable cantidad de energía, ya que éstos necesitan ser calentados a temperaturas que se sitúan normalmente por encima de los 250°C o incluso, en algunos casos, por encima de 400°C. Las elevadas temperaturas de trabajo son necesarias para que se produzcan las reacciones redox entre el material activo del sensor y el gas a detectar. Los consumos de potencia reportados en la actualidad para microsensores de óxidos metálicos se sitúan en niveles de 25 mW/microsensor. Este consumo es todavía demasiado elevado para aplicaciones en que se requiera miniaturización, portabilidad y/ o ubicuidad (alimentación por pequeñas baterías o por radiofrecuencia). Por lo tanto uno de los objetivos actuales es lograr la detección de gases tóxicos utilizando sensores basados en óxidos metálicos operando a temperatura ambiente.

En la actualidad hay una gran variedad de óxidos metálicos que han sido estudiados para la detección de diferentes tipos de gases, entre estos óxidos metálicos se encuentran el SnO_2 , WO_3 y TiO_2 . Estos materiales permiten detectar trazas de óxidos de nitrógeno (NO y NO_2), sulfuro de hidrógeno, monóxido de carbono, vapores de amoniaco e hidrocarburos [6-13] entre otros. Las respuestas de estos óxidos pueden ser mejoradas mediante el dopado del material activo con ciertos metales catalíticamente activos como son el paladio, platino, oro o plata [14-20]. Estos materiales mejoran la sensibilidad y selectividad así como permiten reducir considerablemente la temperatura óptima de detección. Sin embargo, cuando se trata de detectar estos gases utilizando los sensores a temperatura ambiente, los niveles de respuesta disminuyen drásticamente y los umbrales de detección ya no son tan bajos.

Entre los nuevos materiales que se estudian desde hace relativamente poco tiempo para ser utilizados como capas activas en la obtención de sensores químicos de gases capaces de trabajar a bajas temperaturas (incluso temperatura ambiente) se destacan los nanotubos de carbono [21-23].

1.2. Estructura de la tesis

El objetivo principal de esta tesis fue desarrollar sensores capaces de detectar trazas de gases trabajando a bajas temperaturas. Para ello se utilizaron los nanotubos de carbono. Éstos han mostrado tener muy buenas propiedades físicas y electrónicas, como una gran área de superficie respecto a su tamaño y

dependiendo de su quiralidad y diámetro pueden tener un comportamiento eléctrico tipo semiconductor o metálico [24]. Las paredes de los nanotubos de carbono fueron modificadas mediante la funcionalización en diferentes plasmas, los materiales fueron depositados en diferentes tipos de sustratos con el fin de evaluar sus capacidades de variar la resistencia ante diferentes tipos de gases. Óxidos metálicos tales como el WO_3 , SnO_2 y el TiO_2 , fueron mezclados con nanotubos de carbono funcionalizados en diferentes plasmas y la temperatura de trabajo estudiada típicamente varió entre 25 y 150°C, utilizando como gas portador el aire. La estructura de la tesis consta de las siguientes partes:

En el capítulo 2 se hace un estado del arte de los sensores de gases que trabajan con óxidos metálicos especialmente enfocado a los óxidos que se utilizaron en esta tesis. De igual forma se hace un estado del arte de los nanotubos de carbono y de su utilización como capa activa en los sensores que detectan trazas de gases y, por último, se muestran algunos trabajos que han utilizado híbridos entre óxidos metálicos y nanotubos de carbono como capas activas.

En el capítulo 3 se explica la forma como los nanotubos de carbono fueron funcionalizados, de igual forma se muestran los tipos de sustratos que se utilizaron para fabricar los sensores de gases, también se describen las técnicas que se utilizaron para depositar las capas activas sobre los sustratos, así como los sistemas de medida con los que se contó para someter las capas activas a las diferentes trazas de gases. Finalmente se hace una breve descripción de las técnicas que se utilizaron para realizar caracterizaciones químicas y morfológicas a las diferentes capas activas obtenidas durante el transcurso de la tesis.

Debido a la variedad de capas activas testeadas, en el capítulo 4 éstas se agrupan en aquellas capas que tuvieron en su interior nanotubos de carbono con alguna funcionalización, así como híbridos entre éstos nanotubos y diferentes óxidos metálicos. Además de mostrarse en éste capítulo la respuesta ante diferentes trazas de gases, especialmente operando a temperatura ambiente, también se muestran los resultados de la caracterización química y morfológica de las capas activas empleadas.

Además de ser funcionalizados los nanotubos de carbono, algunos fueron decorados con 2 tipos de metales (oro y plata). En el capítulo 5 se incluyen los resultados obtenidos para las capas activas que utilizaron nanotubos de carbono con diferentes clusters metálicos. Estos nanotubos fueron mezclados con óxidos metálicos y sometidos a diferentes trazas de gases. A su vez se muestran los resultados de la caracterización morfológica de las capas utilizadas.

En el último capítulo se exponen las conclusiones de la tesis, donde se comentan los resultados obtenidos para las diferentes capas activas empleadas en la detección de trazas de gases y se realiza una comparación entre las mismas. Los resultados se resumen en dos tablas donde se agrupan los principales sensores fabricados a lo largo de esta tesis.

1.3. Referencias

- [1] J. W. Gardner and P. N. Bartlett, *Electronic noses: principles and applications*, Oxford Science Publications Oxford UK, 1999.
- [2] O. K. Varghese, P. D. Kichambre, D. Gong, K. G. Gong, E. C. Dickey and C. A. Grimes, Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes, *Sensors and Actuators B*, 81(2001) pp. 32-41.
- [3] I. F. Akyildiz, W. Su, Y. Sankarasubramaniam, E. Cayirci, *Wireless sensor networks: a survey*, *Computers Networks*, 38 (2002) pp. 393-422.
- [4] A. Cabot, A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante and N. Bàrsan, Influence of the catalytic introduction procedure on the nano-SnO₂ gas sensor performances. Where and how stay the catalytic atoms?, *Sensors and Actuators B*, 79 (2001) pp. 98-106.
- [5] E. Llobet, P. Ivanov, X. Vilanova, J. Brezmes, J. Hubalek, K. Malysz, I. Gràcia, C. Cané, X. Correig, Screen-printed nanoparticle tin oxide films for high-yield sensor microsystems, *Sensors and Actuators B*, vol. 96 (2003) pp. 94-104.
- [6] K. D. Mitzner, J. Sternhagen, D. W. Galipeau, Development of a micromachined hazardous gas sensor array, *Sensors and Actuators B*, 93 (2003) pp. 92-99.
- [7] G. Tournier, C. Pijolat, Selective filter for SnO₂-based gas sensor: application to hydrogen trace detection, *Sensors and Actuators B*, 106 (2005) pp. 553-562.
- [8] C. Bittencourt, R. Landers, E. Llobet, G. Molas, X. Correig, M. A. P. Silva, J. E. Sueiras and J. Calderer, Effects of oxygen partial pressure and annealing temperature on the formation of sputtered tungsten oxide films, *Journal of Electrochemical Society*, 149 (2002) pp. H81-H86.
- [9] C. Bittencourt, E. Llobet, P. Ivanov, X. Vilanova, X. Correig, M.A.P. Silva, L.A.O. Nunes and J.J. Pireaux, Ag induced modifications on WO₃ films studied by AFM, Raman and x-ray photoelectron spectroscopy, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 37 (2004) pp. 3383-3391.
- [10] L. Chen and S. Ch. Tsang, Ag doped WO₃-based powder sensor for the detection of NO gas in air, *Sensors and Actuators B*, 89 (2003) pp. 68-75.
- [11] I. Jiménez, M. A. Centeno, R. Scotti, F. Morazzoni, A. Cornet and J. R. Morante, NH₃ interaction with catalytically modified nano-WO₃ powders for gas sensing applications, *Journal of Electrochemical Society*, 150 (2003) pp. H72-H80.
- [12] B. Frühberger, M. Grunze and D.J. Dwyer, Surface chemistry of H₂S-sensitive tungsten oxide films, *Sensors and Actuators B*, 31 (1996) pp. 167-174.
- [13] L. F. Reyes, S. Saukko, A. Hoel, V. Lantto and C. G. Granqvist, Structure engineering of WO₃ nanoparticles for porous film applications by advanced reactive gas deposition, *J. European Ceramic Soc.*, 24 (2004) pp. 1415-1419.

- [14] J. L. Solis, S. Saukko, L. Kish, C. G. Granqvist and V. Lantto, Semiconductor gas sensors based on nanostructured tungsten oxide, *Thin Solid Films*, 391 (2001) pp. 255-260.
- [15] A. Hoel, L. F. Reyes, P. Heszler, V. Lantto and C. G. Granqvist, Nanomaterials for environmental applications: novel WO_3 -based gas sensors made by advanced gas deposition, *Current Applied Physics*, 4 (2004) pp. 547-553.
- [16] J. L. Solis, S. Saukko, L. B. Kish, C. G. Granqvist and V. Lantto, Nanocrystalline tungsten oxide thick-films with high sensitivity to H_2S at room temperature, *Sensors and Actuators B*, 77 (2001) pp. 316-321.
- [17] Wenyi Zhang, H. Uchida, T. Katsube, T. Nakatsubo and Y. Nishioka, A novel semiconductor NO gas sensor operating at room temperature, *Sensors and Actuators B*, 49 (1998) pp. 58-62.
- [18] N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, Effects of additives on semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators*, 4 (1983) pp. 283-289.
- [19] H. Nakagawa, N. Yamamoto, S. Okazaki, T. Chinzei and S. Asakura, A room-temperature operated hydrogen leak sensor, *Sensors and Actuators B*, 93 (2003) pp. 468-474.
- [20] T. Takada, T. Maekawa and N. Dougami, A temperature drop on exposure to reducing gases for various metal oxide thin films, *Sensors and Actuators B*, 77 (2001) pp. 307-311,.
- [21] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, Nanotube molecular wires as chemical sensors, *Science*, 287 (2000) pp. 622-624.
- [22] C. Cantalini, L. Valentini, I. Armentano, L. Lozzi, J. M. Kenny and S. Santucci, Sensitivity to NO_2 and cross-sensitivity analysis to NH_3 , ethanol and humidity of carbon nanotubes thin film prepared by PECVD, *Sensors and Actuators B*, 95 (2003) pp. 195-202.
- [23] S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A. M. Rao, Selective gas detection using a carbon nanotube sensor, *App. Ph. Lett.*, 83 (2003) pp. 2280-2282.
- [24] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DESARROLLO Y FABRICACION DE SENSORES BASADO EN NANOTUBOS DE CARBONO
PARA LA DETECCION DE GASES TOXICOS
Edwin Herberth Espinosa Piragua
ISBN:978-84-691-9872-8/DL:T-128-2009

CAPÍTULO 2

Estado del arte

Desde hace décadas se ha dedicado una gran cantidad de esfuerzos para desarrollar dispositivos capaces de detectar gases tóxicos o de monitorizar el medio en el que vivimos. Los dispositivos obtenidos al final del proceso de diseño y fabricación deben permitir la monitorización continua de un amplio espectro de gases en el medio ambiente [1]. Sin embargo la escasa selectividad que afecta a la mayoría de sensores de gases hace que puedan producirse errores a la hora de identificar con exactitud el gas (o mezcla de gases) detectado. Adicionalmente, la existencia de otros problemas inherentes a la mayoría de sensores de gases (p.e. las derivas en su respuesta, su pobre reproducibilidad, etc.) no han permitido aplicarlos de forma masiva, fácil, rápida, y confiable en la multitud de aplicaciones en que potencialmente podrían ser empleados [2]. La amplia demanda en la producción de sensores de alta sensibilidad y selectividad ha generado de manera sostenida en los últimos veinte años un crecimiento en el estudio de las propiedades de la superficie y el volumen de muchos materiales con un gran potencial de uso como materiales activos para sensores de gases. Hoy en día es muy importante poder detectar trazas de gases contaminantes utilizando sistemas de bajo costo. Entre los gases con mayor interés a detectar se encuentran aquellos involucrados directamente en el efecto invernadero. Podríamos enumerar dióxido de carbono (CO_2), metano (CH_4), óxidos de nitrógeno (NO_x), ozono (O_3) y los clorofluorocarburos artificiales (denominados también CFC).

Para detectar trazas de diferentes gases algunos polímeros de tipo semiconductor han sido utilizados como capas activas en muchos sensores debido al gran espectro de gases que son capaces de detectar y a la simplicidad en su proceso de fabricación. Sin embargo, tienen inconvenientes, la alta sensibilidad a la humedad, sus derivas temporales y su incapacidad de detectar hidrocarburos [3].

El desarrollo de otros tipos de sensores de gases de estado sólido, fundamentalmente basados en óxidos metálicos, ha intentado solucionar estos inconvenientes. Los sensores de gases generalmente constan de elementos físicos (transductores) sobre los cuales se deposita una capa activa capaz de adsorber y/o interactuar con ciertos gases. Estas capas actúan como elementos detectores de gases y dan una gran información de los elementos químicos que conforman el medio ambiente. Los mecanismos de detección involucran cambios en la conductividad eléctrica del óxido metálico ante la presencia de un gas tóxico/combustible y oxígeno debido a las reacciones catalíticas de oxidación/reducción que ocurren en la superficie del óxido metálico. Estas reacciones catalíticas son controladas por varias características del material

utilizado, como puede ser la composición química, estructura cristalina y morfología de la superficie expuesta al gas.

Los aspectos que más se desean en los materiales que son capaces de interactuar con los gases son: una alta sensibilidad y selectividad, bajos tiempos de respuesta y recuperación, mínima degradación, capacidad de operar a temperaturas muy cercanas a la temperatura ambiente, bajo consumo de potencia y que no incluyan materiales costosos en su interior. El método de preparación de estos materiales juega un papel importante en las características del sensor. Los sensores fabricados mediante técnicas de capa gruesa y delgada han mostrado tener un bajo costo, baja degradación y un consumo de energía aceptable, aunque éstos trabajan a temperaturas muy superiores a la ambiente, típicamente no inferiores a los 300°C. También es posible realizar mejoras a las capas activas compuestas por óxidos metálicos. Éstas se pueden dopar con pequeñas cantidades de metales catalíticos con el fin de mejorar su selectividad y sensibilidad. Por otro lado, las tecnologías de fabricación de estas capas hacen posible la integración de varios sensores en pequeñas áreas, con un consumo de potencia relativamente bajo. Entre los métodos más usados se encuentran los de deposición por evaporación física (PVD), deposición por evaporación química (CVD) e incluso técnicas de preparación por sol-gel.

Los materiales que más se utilizan como sustratos son el óxido de silicio (SiO_2), alúmina (Al_2O_3) y otros sustratos de tipo cerámico, debido a su alta estabilidad térmica y a su gran aislamiento eléctrico. También se puede usar el silicio, explotando sus excelentes propiedades mecánicas, lo que hace viable aplicar los métodos de desarrollo y producción de circuitos integrados en la fabricación de muchos sustratos. Sin embargo la temperatura de operación depende mucho del tipo de material activo que se utiliza. En general la temperatura de operación puede variar en un amplio rango que va desde los 150°C hasta temperaturas cercanas a los 700°C.

Aunque en la actualidad hay una gran cantidad de grupos que han investigado la sensibilidad de una amplia gama de materiales ante trazas de gases contaminantes, en este estado del arte no se pretende realizar un repaso de todos los materiales empleados hasta la fecha. Por el contrario, el objetivo es hacer un enfoque sobre los materiales empleados para desarrollar esta tesis como son los óxidos de estaño, tungsteno, titanio y los nanotubos de carbono.

2.1. Sensores de gases basados en óxidos metálicos

Típicamente en los sensores que usan óxidos metálicos en sus capas activas se mide el cambio de la resistencia eléctrica del material ante la presencia del gas [4]. El principal mecanismo de detección se debe al cambio en la concentración de oxígeno que se encuentra adsorbido en la superficie de estos óxidos metálicos. Este cambio se produce por la adsorción de trazas de gases de tipo oxidante o reductor en la superficie del material y su posterior reacción catalítica con el oxígeno adsorbido. La conductividad eléctrica depende de los gases en el ambiente externo y de la temperatura de operación a la que es sometido el material. Como la señal que genera la capa sensitiva depende en gran medida de la temperatura de operación, los sensores utilizan un elemento capaz de calentar estas capas (elemento calefactor o heater), típicamente este elemento está compuesto de platino o polisilicio, y generalmente se coloca en la parte posterior del sustrato. Este elemento calefactor debe ser capaz de generar una temperatura superior a la temperatura de trabajo, ya que muchos sensores utilizan una temperatura que supera en más de 50°C a la temperatura de operación para recuperar su valor inicial (desorción del gas contaminante) después de haber sido expuestos a los gases a detectar.

Aunque hay una gran variedad de óxidos metálicos que han mostrado un cambio de sus propiedades ante determinadas trazas de gases, en esta tesis se utilizaron 3 de éstos (SnO_2 , WO_3 y TiO_2), a continuación se hará referencia a una gran variedad de trabajos realizados empleando éstos óxidos metálicos.

2.1.1. Sensores basados en óxido de Estaño

Sin duda este es el óxido metálico más estudiado en la detección de gases debido a que es un material de muy bajo costo y muestra una alta sensibilidad a una gran variedad de gases. Los estudios realizados incluyen la utilización de un gran número de dopantes diferentes que mejoran el tiempo de respuesta, la temperatura de operación y selectividad entre otras propiedades. La morfología de la superficie de este tipo de sensores ha sido caracterizada empleando diversas técnicas con el fin de explicar los resultados que han obtenido los numerosos investigadores que han trabajado con dicho material.

El óxido de estaño tiene dos formas estables SnO y SnO₂, en su estado puro el SnO₂ es un semiconductor con una región de carga espacial (bandgap) de 3.6 eV y presenta una buena sensibilidad a los gases en su forma no-estequiométrica, es decir SnO_{2-x}, [5,6].

Típicamente, el principio de detección se basa en la variación de la conductancia, esta variación depende del gas externo y de la temperatura de operación, esto permite la detección de muchos gases tóxicos a muy bajos niveles – típicamente a nivel de partes en un millón (ppm) o, aunque en algunos casos se ha llegado a sensibilidades sub ppm – y en su forma intrínseca es sensible a muchos gases como son: NH₃ (0.1 a 300 ppm), CH₃CHO (0.1 a 300 ppm), CH₃SH (0.1 a 300 ppm) y H₂S (0.1 a 300 ppm) trabajando a 350°C [7], NO₂ (10 a 250 ppb) y CO (1 a 20 ppm) con una temperatura de operación entre 135 y 350°C [8], Benceno (10 a 100 ppm) y *o*-xileno (10 a 100 ppm) trabajando a 350°C [9], CO (200 a 3000 ppm) trabajando entre 25 y 400°C [10]. De igual forma también se han reportado detecciones de gases como SO₂ (1000 ppm), O₂ (2 a 100 torr), C₂H₅OH (0 a 50 %), H₂S (1.5 ppm), NO/NO_x (1 %), C₄H₁₀ (1000 ppm), humedad (80 % RH), H₂ (1 %) y O₃ (800 ppm), en rangos de temperatura de operación que van desde 25 a 700°C [11-29], estos gases interactúan con el material e inducen una reproducible y reversible respuesta ante estas interacciones [12]. En su forma simple, la resistencia del material consta de 3 contribuciones, las cuales son: la resistencia del volumen del material, la resistencia de la superficie (resistencia entre los granos de la superficie del óxido que forman la capa activa) y la resistencia que se forma entre los contactos entre el material y los electrodos. La conductividad del óxido de estaño está dominada por la conductividad de superficie. Ante la exposición del material a las diferentes concentraciones de gases contaminantes, la resistencia de la superficie varía, y esto produce un cambio en la resistencia eléctrica final de todo el elemento. Este cambio puede ser muy significativo si la relación entre el área de la superficie que está expuesta al gas y el volumen del material es lo suficientemente grande y la temperatura de operación se mantiene a lo largo de las dimensiones físicas de la capa activa. La estructura del SnO₂ típicamente en su forma natural es policristalina y el tamaño de los granos y sus aglomeraciones juegan un rol muy significativo en los cambios de resistencia que se producen ante la exposición del material ante los diferentes gases [25,30].

El SnO₂ en su forma pura como detector de gases tóxicos no es selectivo y su estabilidad térmica es baja, especialmente si se trabaja a altas temperaturas [31]. Al respecto algunos trabajos han tratado de solucionar estas desventajas, por

ejemplo, usando columnas cromatográficas para separar los componentes, trabajando a distintas temperaturas de operación, aplicando diferentes tratamientos de recocido, utilizando dopantes y mediante la modulación térmica del elemento calefactor. De igual forma los estudios tienden a buscar capas con nano-partículas (y por tanto con una elevada proporción área/volumen) capaces de detectar gases como el NO_2 a temperaturas de operación bajas (130°C) y con una baja sensibilidad a la humedad [22-39].

Hay una gran cantidad de publicaciones en las que se mejora la sensibilidad, selectividad y la temperatura de operación, con la adición de materiales como son el In, Cd, Bi_2O_3 [40-43], metales nobles u óxidos metálicos, aunque tal vez los más usados son metales catalíticos como el paladio y el platino. Especialmente el platino reduce la temperatura de operación para el caso particular del CO. Por otro lado cuando se dopa el SnO_2 con aditivos trivalentes [44] (como por ejemplo el Al y el In) se favorece la detección de gases oxidantes, además si se escoge el dopante adecuado la temperatura de operación juega un rol muy importante en la selectividad del material. Por ejemplo: H_2 (150 a 250°C , dopado con Pd), CO (50 a 350°C , dopado con Pd o Pt), CH_4 (200 a 250°C , dopado con Pt, Mo ó Cu), humo (20 a 550°C , dopado con Pd), NO_x (200 a 400°C , Pt y Au) y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (100 a 300°C , dopado con dopado con Pd) [45-62].

2.1.2. Sensores basados en óxido de Tungsteno

Los óxidos de tungsteno tienen diferentes formas como son: WO, WO_3 , W_2O_3 y W_4O_3 . De todos estos el WO_3 es el más utilizado como capa activa en la detección de gases. Estas capas son muy estudiadas puesto que han mostrado tener un comportamiento catalítico muy alto en reacciones de tipo oxidante y reductor en su superficie, además presentan una muy buena adherencia a los sustratos de óxido de silicio y superficies de silicio policristalino [63].

El WO_3 es muy apropiado para detectar los óxidos de nitrógeno trabajando a bajas y a elevadas temperaturas, especialmente si se trabaja con capas delgadas. Éstas han mostrado una gran sensibilidad y una rápida respuesta a este gas, incluso trabajando a bajas temperaturas [64]. De igual forma y dependiendo de la preparación de la capa delgada, éste óxido metálico es sensible al O_3 (175 ppb) trabajando entre 200 y 400°C [65].

Aunque en su forma intrínseca el WO_3 detecta NO_x y H_2S a unas temperaturas medianamente bajas ($\sim 350^\circ\text{C}$), también es moderadamente selectivo puesto que la interferencia a otros gases muestra niveles bajos, comparada con los otros óxidos metálicos [64-74]. Cuando se dopa con metales nobles es sensible a gases como el NH_3 , DMA y TMA, si los dopantes son metales como: Ag, Al y Ti este material puede operar a temperaturas del orden de los 200°C [56,75-76].

El WO_3 es un prominente candidato a ser empleado en aplicaciones de detección de gases relevantes para el análisis de contaminantes del medio ambiente, especialmente si se desea detectar gases tóxicos como el NO_2 y NO , ya que estos gases tienden a causar problemas en los sistemas nervioso y respiratorio de los seres humanos. Cuando se trabaja con capas delgadas preparadas por métodos como evaporación térmica, RF sputtering o sol-gel, los reportes muestran que es posible mejorar la sensibilidad al NO_2 si se controla la micro-estructura del WO_3 [77-80].

2.1.3. Sensores basados en óxido de Titanio

El óxido de titanio es muy usado en sensores de gases de tipo MOS [81]. En este óxido metálico las imperfecciones en la superficie juegan un rol importante en la detección de los gases [7].

El TiO_2 suele presentar una fase tetragonal llamada rutilo, esta fase es muy típica en el material especialmente cuando se ha recocido a temperaturas superiores a 700°C . A temperaturas inferiores de recocido, el material presenta una fase octaédrica llamada anatasa y una fase rómbica llamada brookita. Dicho material en su fase rutilo ha sido muy estudiado en la obtención de sensores de oxígeno, el mecanismo de detección básicamente implica la difusión de iones oxígeno en el volumen del material y esto ocurre a temperaturas elevadas ($700\text{-}1000^\circ\text{C}$). Se dice que el TiO_2 en fase rutilo es un material que conduce a sensores de conductividad controlada por el volumen. Típicamente los investigadores utilizan capas nanocristalinas delgadas ya que estas pueden responder en un rango de temperatura amplio (200 a 1000°C) ante el oxígeno (1 %) [82].

El TiO_2 es un semiconductor que podría ser muy utilizado debido a su bajo costo, fase estable, alta sensibilidad al oxígeno y alta estabilidad térmica [83], en su forma intrínseca también ha mostrado ser sensible a gases como el CO (200 ppm)

y CH_4 (200 ppm) trabajando entre 700 y 1000°C [84]. Cuando se combina con diferentes materiales o se dopa con metales nobles, puede detectar O_2 (400 ppm), CO (50 ppm), metanol (2600 ppm), etanol (3000 ppm), propanol (2100 ppm), H_2 (100 a 1000 ppm) y NO_2 (100 a 300 ppm) trabajando a temperaturas inferiores a 350°C [43,53,85-90], finalmente algunos científicos han hecho mezclas entre óxidos metálicos que incluyen el TiO_2 para detectar NO_2 (1 a 20 ppm) y CO (0 a 1000 ppm) trabajando en un rango de temperaturas entre 175 y 800°C [91-94]

2.1.4. Sensores basados en otros óxidos metálicos

Uno de los óxidos más comúnmente usados como capa activa en la detección de gases es el óxido de zinc, particularmente el ZnO . Los defectos de la superficie son extremadamente importantes en este material para el sensado de gases ya que estos producen grandes cambios en su conductividad. Estos cambios ocurren en la superficie de los granos como resultado de la transferencia de carga y la curvatura de las bandas causadas por los gases adsorbidos. Los defectos dominantes que prevalecen en estas capas son vacantes de oxígeno. Calentando estas capas a altas temperaturas generalmente se crean estos defectos. El ZnO ha mostrado ser capaz de detectar O_2 (2.1 %), O_3 (800 ppm), H_2 (1 %), CO (100 ppm) y $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ (800 ppm) [95-97]. Cuando se dopa con metales como el Al, In y Ga reduce la temperatura de operación a 200 °C y detectar gases como el NH_3 (1000 ppm), Butano (1000 ppm) y Metano (1000 ppm) [98,99].

El óxido de cadmio tiene muchas aplicaciones médicas, especialmente para detectar el funcionamiento de diferentes órganos, y la detección de algunos estados patológicos. Con este material ha sido posible determinar el grado de concentración de la acetona en la sangre de una persona enferma de diabetes [100], logrando medir vapor de acetona entre 0.1 y 10 ppm. El problema que presenta dicho material es la interferencia ante vapor de agua y gases como el CO_2 . El CdO ha mostrado responder ante la acetona, H_2 , CO_2 y O_2 , trabajando en un rango de temperaturas que puede ir desde 300 a 450°C, también es posible doparlo con materiales como el Pt, Pd y RuO_2 [100].

Aunque el óxido de cerio (CeO) se ha utilizado como capa activa [133], el dióxido de cerio (CeO_2) ha mostrado tener respuesta especialmente al oxígeno, las capas que utilizan este material muestran tener una buena adhesión, alta estabilidad térmica ya que pueden trabajar entre los 700 y 1100°C, y sus tiempos de respuesta

son muy rápidos puesto que han mostrado ser capaces de responder entre 5 y 10 ms, independientemente de si la capa es gruesa o delgada [101].

El óxido de cobalto (CoO) es un material que se destaca por ser un aislante magnético, y ha mostrado ser capaz de detectar gases como el NH_3 , CO, CH_4 y C_3H_8 , trabajando a temperaturas muy cercanas a la temperatura ambiente [102]. Además, cuando se le adhieren componentes como el In_2O_3 logra detectar NO_x a bajas temperaturas [103].

El óxido de cobre (CuO) es un material que ha mostrado tener sensibilidad al etanol y CO trabajando a 350°C [104], si este óxido se mezcla con el SnO_2 puede detectar H_2S trabajando a 100°C [105,106]. Cuando se combina con heterocontactos de ZnO responde ante el CO y el CO_2 trabajando entre 200 y 400°C [107,108].

El óxido de cromo (Cr_2O_3) ha mostrado tener sensibilidad al H_2 y al CH_4 trabajando a temperaturas entre los 300 y los 640°C [109]. Cuando se dopa con otro óxido metálico como es el TiO_2 es capaz de detectar NH_3 , NO_2 y O_2 trabajando entre 200 y 500°C [110,111].

El óxido de galio (Ga_2O_3) es un material que se usa en muchas aplicaciones de sensado de gases debido a su gran capacidad de operar a altas temperaturas, ya que es un material que tiene un comportamiento semiconductor tipo *n* y a altas temperaturas crea deficiencias en su malla cristalina, lo que le permite establecer vacantes de oxígeno con las que le es más fácil interactuar ante ciertos gases [112]. Los rangos de temperatura donde suele operar este material tienden a ser entre 500 y 1000°C y típicamente se emplea para detectar O_2 (1 %) [113], además de CH_4 (5500 ppm), propano (50 ppm) y CO (1 %) [114,115]. Cuando se mezcla con otros óxidos como el Ta_2O_5 , WO_3 o el NiO es capaz de detectar NO (300 ppm) y NH_3 (600 ppm) [116].

Típicamente los óxidos de hierro se encuentran en sus tres fases de óxido estables $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$, Fe_3O_4 y Fe_2O_3 , todos estos materiales exhiben una gran cantidad de propiedades que los hacen muy interesantes. Mientras el primero muestra un comportamiento semiconductor tipo *p*, los otros dos tienen un comportamiento tipo *n*. Para aplicaciones en sensado de gases el Fe_2O_3 necesita una alta temperatura de operación (entre 450 y 1075°C), siendo capaz de detectar CO (200

ppm), CO_2 (2.1 %), CH_4 (200 ppm), O_2 (2.1 %) y H_2 (2.1 %) [117]. Cuando el Fe_2O_3 se dopa con materiales como el Pt, Pd o RuO_2 puede detectar acetona (20 ppm) trabajando a 300°C [100], si se mezcla con óxidos como son el In_2O_3 y el TiO_2 detecta O_3 (10 ppb) y CO (10 ppm) trabajando entre 300 y 550°C [118,119].

Normalmente los óxidos de manganeso existen en tres estados naturales Mn_2O_3 , Mn_3O_4 y MnO_2 , este último ha mostrado ser capaz de detectar humedad (0 a 90 % RH) trabajando a temperatura ambiente [120]. Cuando se forman óxidos complejos como MnWO_4 o se dopa con LiCl y V_2O_5 éste se vuelve sensible a la humedad (20 a 80 % RH) trabajando entre 20 y 60°C [121].

El óxido de molibdeno es sensible especialmente a gases como NH_3 (25 ppm) y NO_2 (200 ppm) trabajando entre 200 y 450°C [122-125]. Una de sus grandes cualidades es la alta selectividad y es especialmente utilizado para detectar amoníaco. Cuando se le deposita una capa delgada (500 \AA) de Ti en su superficie detecta etanol (100 ppm) trabajando entre 200 y 300°C [126]. Entre sus problemas se encuentran su baja temperatura de evaporación y su alta resistividad.

El óxido de niobio (Nb_2O_5) es un óxido metálico capaz de detectar CO (100 ppm) y NH_3 (100 ppm) trabajando a 450°C [127-129]. Cuando se mezcla con metales nobles (Pd o Pt) u otros óxidos metálicos (TiO_2 o SnO_2), detecta acetona (1 ppm), etanol (400 ppm) y propanol (1 %) trabajando entre 300 y 650°C [130,131].

El níquel no es un elemento muy utilizado como material para el sensado de gases. Sin embargo, una capa ultra fina de NiO fue capaz de detectar NH_3 (100 ppm), NO_2 (100 ppm), SO_2 (100 ppm) y CO (1000 ppm) trabajando a 30°C [132], cuando se dopa con metales nobles detecta CH_4 (10000 ppm) trabajando en un rango de temperatura entre 300 y 640°C [109].

Muchos estudios se han realizado con el óxido de bismuto (Bi_2O_3) para diferentes aplicaciones, aunque los materiales que contienen bismuto son raramente utilizados para detectar gases, el Bi_2O_3 es un buen sensor de humo y suele trabajar entre los 420 y 730°C [133], aunque también se han hecho estudios de mezclas entre el Bi_2O_3 y el Sb_2O_3 para detectar CO trabajando a 200°C [134].

Además de los óxidos metálicos mencionados anteriormente, se puede utilizar como capa activa la alúmina u óxido de aluminio (Al_2O_3). Este óxido es muy sensible especialmente a la humedad y generalmente operan en estructuras de tipo

condensador. Estos dispositivos operan a temperaturas cercanas a la temperatura ambiente y tienen una gran estabilidad. La capa porosa del Al_2O_3 se hace mediante la anodización electroquímica de una película delgada de aluminio en una solución acuosa de ácido sulfúrico [135,136]. Los poros de la capa de Al_2O_3 se consideran como un dieléctrico donde la conductividad varía en función de la humedad concentrada en los poros del material, si estos sensores se utilizan en condiciones de alta humedad durante un largo periodo de tiempo muestran una significativa degradación en la sensibilidad y altas derivas en sus características eléctricas [137]. Típicamente estos sensores requieren una temperatura de 100°C para volver a sus condiciones iniciales.

2.1.5. Principio de funcionamiento de los sensores de gases basados en óxidos metálicos

Un modelo que explica la interacción de gases con el óxido metálico, radica en la posibilidad de estos gases en extraer un grupo de oxígenos del óxido, dejando vacantes que actúan como portadores de carga [138]. El oxígeno del aire tiende a re-oxidar el óxido metálico, eliminando las vacantes. De esta forma hay una competencia entre el oxígeno y el gas contaminante. Éste es el mecanismo en materiales cuya conductividad está dominada por el volumen. Dichos materiales suelen trabajar a temperaturas más elevadas que los dominados por conductividad en la superficie. La densidad de portadores de carga (y por ende la resistencia del material) depende únicamente de la concentración del gas contaminante, porque la presión de oxígeno es constante (cuando se trabaja en el ambiente).

El modelo más reconocido para explicar el cambio de resistencia en un sensor que utiliza como capa activa óxidos metálicos en presencia de aire se basa en la adsorción de oxígeno en la superficie del material (en materiales de conducción dominada por la superficie como es el caso del SnO_2 y el WO_3). La molécula de oxígeno se disocia para formar O^- u O^{2-} extrayendo electrones del semiconductor [138]. Los electrones extraídos tienden a incrementar la resistencia (cuando el óxido tiene un comportamiento semiconductor tipo n). En presencia de gases como el hidrógeno, este gas reacciona con el oxígeno adsorbido formando agua y el electrón es reinyectado al semiconductor. El resultado es una disputa entre el oxígeno y el hidrógeno. El primero extrae electrones y el segundo los inyecta. El valor final de la resistencia depende de la concentración de hidrógeno. Las reacciones son las siguientes:



Una mayor densidad de H_2 produce una gran cantidad de electrones libres en el óxido semiconductor tipo n lo que hace que la resistencia disminuya.

2.1.5.1. Conductividad en la superficie del óxido metálico

La conductividad de una capa de óxido metálico semiconductor (MOX) sensible a un gas esta dominada por una barrera de potencial tipo Schottky que se desarrolla en los granos que componen las aglomeraciones de la capa en presencia oxígeno molecular. Una alteración en la concentración del oxígeno adsorbido en la superficie de estas capas, debido a la presencia de agentes reductores u oxidantes que reaccionan con dichos adsorbatos o que directamente son adsorbidos por la capa, conducen a una modificación de la altura de la barrera de potencial intra-granos, lo que produce el cambio en la conductividad de la capa.

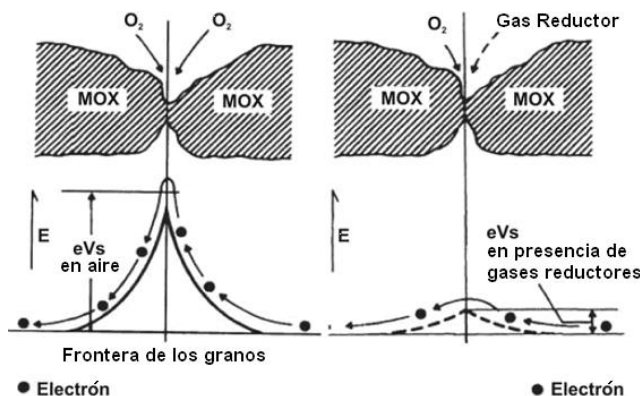


Figura 2.1: Barrera Schottky entre dos nanocristales. Izquierda, la presencia de oxígeno en la superficie incrementa la barrera de potencial. Derecha, el número de átomos de oxígeno se disminuye debido a la reacción del gas reductor [139-141].

En presencia de un gas reductor (R), el gas reaccionará con el oxígeno adsorbido, dejando libres los electrones previamente atrapados. Esta reacción es descrita por la ecuación (2.3).



De esto se deduce que los electrones libres se incrementan en el óxido metálico, reduciendo la resistencia eléctrica. Esta reacción afecta también la barrera Schottky. Esta barrera es mucho menos energética cuando la reacción anterior ocurre, debido a la disminución de la carga en la superficie, como se puede ver en la Figura 2.1.

De esta forma, después de la exposición ante un gas reductor, habrá una pequeña barrera en la superficie y la conducción electrónica entre los granos será más fácil. Microscópicamente, esto implica una disminución adicional de la resistividad eléctrica en presencia de un gas reductor. En el caso de gases oxidantes como el NO_2 , se espera un incremento de la barrera Schottky debido a la fijación de más moléculas en la superficie del óxido. La carga iónica de muchas moléculas pasa a ser superior a la del oxígeno y de esta forma, la resistividad del material incrementa [141].

En presencia de gases reactivos como el CO , puede haber una combustión en la superficie de modo que los iones de oxígeno que cubren la superficie pueden disminuir y la resistencia puede también disminuir como consecuencia de la reducción de la barrera de potencial y la región de carga espacial a lo largo de la superficie del material.

De igual forma, los gases reductores incrementan la resistencia de los semiconductores con comportamiento eléctrico tipo p, mientras que los gases oxidantes tienden a disminuir la resistencia de éstos [142].

2.1.5.2. Dopantes en los óxidos metálicos

Muchos sensores de gases que utilizan óxidos metálicos en sus capas activas necesitan depositar catalizadores en la superficie del semiconductor para acelerar la reacción de la superficie con el gas e incrementar la sensibilidad.

Un catalizador es un material que incrementa la velocidad de reacción química. La energía libre de la reacción no cambia pero la energía de activación baja. Por ejemplo, el Pt puede ser considerado como un catalizador en la oxidación del hidrógeno. Sin Pt, las reacciones serían las siguientes:





Las dos primeras reacciones requieren un enorme energía y no ocurrirán a temperaturas moderadas. En presencia de Pt como catalizador, ocurren las siguientes reacciones:



Ahora, las dos primeras reacciones requieren muy poca energía. Las moléculas de hidrógeno u oxígeno adsorbidas en la superficie del Pt reajustan sus enlaces fácilmente para formar grupos $Pt-H$ y $Pt-O$ al igual que en las reacciones (2.9 y 2.10). El Pt disocia eficazmente las moléculas de hidrógeno y oxígeno y las muestra en sus formas activas. Así, la reacción global tiene muy baja energía de activación y se puede realizar a temperaturas relativamente bajas. Con el catalizador, las reacciones ocurren mucho más rápidamente.

2.2. Nanotubos de carbono (CNT)

Desde su descubrimiento en 1991 por Iijima [143], los nanotubos de carbono han generado un gran interés debido a sus excepcionales propiedades físicas: tamaño pequeño, baja densidad, alta dureza, alta solidez, y unas excelentes propiedades electrónicas y térmicas [144-148]. Los nanotubos de carbono (CNT) se dividen en dos categorías generales según el número de tubos concéntricos que los conforman. Una de ellas es el nanotubo de pared única (SWCNT, del inglés single wall carbon nanotube), que consiste en una red de paneles de átomos de carbón y se puede imaginar como una hoja de grafito enrollada en forma de cilindro, y cuyo diámetro típicamente varía entre 1 y 5 nm. La otra forma es el nanotubo de paredes múltiples (MWCNT, del inglés multi wall carbon nanotube), que son un ensamblaje coaxial de cilindros de grafito (Figura 2.2). Éstos pueden llegar a tener 50 capas, con un diámetro interno típico entre 1.5 y 15 nm y un diámetro externo entre 2.5 y 30 nm. De las dos categorías, los SWCNT tienen propiedades físicas más estables, sin embargo el proceso tecnológico para su obtención es más complejo y notablemente caro (comparado con los MWCNT), lo que representa una alta barrera para su utilización industrial.

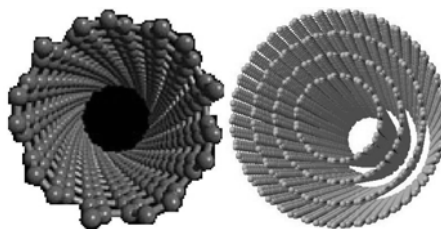


Figura 2.2: Nanotubo de carbono de única pared (izquierda), nanotubo de carbono de múltiples paredes (derecha).

La estructura electrónica de los CNTs puede ser metálica o semiconductora dependiendo de su diámetro y quiralidad. Esta diversidad de propiedades electrónicas abre una posibilidad para la obtención de nuevas estructuras nanoelectrónicas, como nanocables o uniones metal/semiconductor formadas de combinaciones metálicas y semiconductoras de nanotubos.

2.2.1. Conceptos básicos

La estructura de un SWCNT se puede explicar en términos de una celda unitaria, definida por los vectores \vec{C}_h y \vec{T} en la Figura 2.3. La circunferencia de un CNT se expresa en términos del vector quiral $\vec{C}_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$ que conecta dos sitios cristalográficamente equivalentes en una hoja de grafito tridimensional. La construcción de un nanotubo de carbono depende únicamente de un par de enteros (n,m) los cuales especifican el vector de quiralidad. La Figura 2.3 muestra el ángulo quiral θ entre el vector quiral \vec{C}_h y la dirección “zigzag” ($\theta = 0$) y los vectores unitarios \hat{a}_1 y \hat{a}_2 del hexágono de la hoja de grafito. Tres distintos tipos de estructuras de nanotubos pueden ser generadas por el enrollado de la hoja de grafito dentro del cilindro como describe la Figura 2.4. Los nanotubos zigzag y armchair, corresponden a ángulos de $\theta = 0$ y 30° respectivamente, y la quiralidad de los nanotubos está comprendida entre $0 < \theta < 30^\circ$. La intersección del vector \vec{OB} (el cual es normal a \vec{C}_h) con el primer punto de la malla determina el vector fundamental de translación \vec{T} . La celda unitaria de la malla es el rectángulo definido por los vectores \vec{C}_h y \vec{T} en la Figura 2.3.

El cilindro que conecta las dos puntas de los hemisferios de los nanotubos de carbono está formado por la superposición de los dos extremos del vector \vec{C}_h , y la unión está hecha a lo largo de las dos direcciones \vec{OB} y \vec{AB}' que son perpendiculares al vector \vec{C}_h para cada extremo de \vec{C}_h . En la notación (n,m) para

$\vec{C}_h = n\hat{a}_1 + m\hat{a}_2$, los vectores $(n,0)$ o $(0,m)$ se denominan nanotubos zigzag, mientras los vectores (n,n) se denominan nanotubos armchair. Todos los otros vectores (n,m) corresponden a nanotubos quirales.

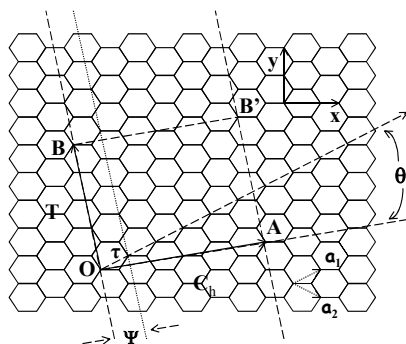


Figura 2.3: Estructura quiral de los CNT.

La longitud del enlace C-C es de 1.42\AA y el ángulo quiral está dado por la siguiente expresión:

$$\theta = \tan^{-1}[\sqrt{3}n/(2m+n)] \quad (2.10)$$

De la ecuación (2.10) se deduce que $\theta=30^\circ$ para el nanotubo armchair (n,n) y que el nanotubo zigzag $(n,0)$, tendría $\theta=60^\circ$. De la Figura 2.3, también se deduce que si se limita θ entre $0 \leq \theta \leq 30^\circ$, entonces se obtiene $\theta=0^\circ$ para un nanotubo zigzag. Ambos tipos de nanotubos, tanto el zigzag como el armchair, tienen un plano espejo y son considerados como aquirales.

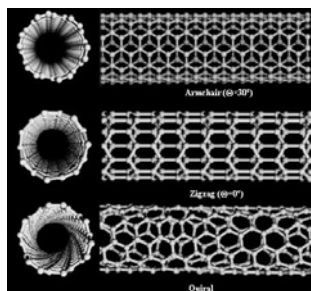


Figura 2.4: CNT de tipo armchair, zigzag y quiral.

Para un nanotubo dado (n,m) , si el nanotubo cumple con la fórmula $2n+m=3q$ (donde q es un entero), el nanotubo es de tipo metálico, de otra forma es de tipo semiconductor. De este modo todos los nanotubos armchair (n,n) son metálicos.

2.2.2. Métodos de fabricación

En la actualidad existen varios métodos para la fabricación de CNT, dadas las ventajas que estos ofrecen en diversas aplicaciones para la ciencia y la tecnología. Los métodos de fabricación buscan destacarse en pureza, rendimiento, alineamiento controlado, producción masiva, simplicidad de los aparatos usados en el proceso y bajo coste entre otros.

2.2.2.1. Descarga de arco

Los primeros CNTs fueron fabricados por el método de descarga de arco [149,150]. Este método consiste en utilizar dos varillas de grafito como ánodo y cátodo, respectivamente, entre las cuales se aplica una descarga de voltaje DC que genera un arco eléctrico entre las mismas. Una gran cantidad de electrones pasa por el arco y se dirige al ánodo, chocando dentro de esta varilla formando aglomeraciones de carbón producidas por la colisión, las cuales son enfriadas a baja temperatura y condensadas sobre el cátodo, obteniéndose así nanotubos aunque también otro tipo de nanopartículas. Este método es superior a los demás en cuanto a la velocidad del crecimiento de los CNT, pero necesita un proceso de purificación posterior ya que produce nanotubos con una pureza cercana al 30 %.

Recientemente [151] se ha perfeccionado este método usando metales catalíticos como son el itrio y el níquel, una bomba de vacío y un flujo de helio. En el experimento emplearon una corriente eléctrica entre 50 y 100 amperios y un voltaje entre 20 y 40 voltios. Además mostraron que la eficiencia en el enfriamiento del cátodo es esencial en la calidad de los nanotubos que se producen.

2.2.2.2. Vaporización por láser

El método de vaporización por láser consiste en emplear un láser para vaporizar una tarjeta de grafito en un horno a temperaturas entre 1100 y 1300°C típicamente con atmósfera inerte de He o Ar. Estos gases se usan para mantener el horno a una presión aproximada de 500 Torr [152,153]. Las emanaciones de carbono producidas por la evaporación desde la tarjeta de grafito son enfriadas, absorbidas

y condensadas en una tarjeta de Co mantenida a baja temperatura, obteniéndose así CNTs y mezclas de nanopartículas. El método sintetiza MWCNTs cuando se ataca una tarjeta de grafito puro, pero si la tarjeta tiene una mezcla de grafito y un metal catalizador como pueden ser Co o Ni se obtienen SWCNTs. Este método produce CNTs con una pureza entre el 50 y el 70 % y su principal ventaja radica en que se puede controlar el diámetro de los SWCNTs variando la temperatura de reacción. La principal desventaja es que es un método muy costoso puesto que requiere de un láser de muy alto costo.

2.2.2.3. Deposición química en fase vapor

Existen diversos métodos que utilizan deposición química en fase vapor (CVD) para la fabricación de CNTs [154,155]. Ellos se destacan sobre los demás en cuanto a alta pureza (llegando hasta un 90 %), rendimiento y alineamiento controlado.

Todo proceso de crecimiento por CVD involucra el calentamiento de un metal catalítico a altas temperaturas en un horno y un hidrocarburo en estado gaseoso que fluye a través del tubo reactor por un periodo de tiempo. Los materiales que crecen sobre el metal catalítico son recolectados una vez el sistema es enfriado a temperatura ambiente. Los principales parámetros en el crecimiento de CNTs por CVD son los hidrocarburos empleados, los materiales catalíticos y la temperatura de crecimiento. Los materiales catalíticos son típicamente nanopartículas metálicas formadas sobre un soporte como puede ser la alúmina. El mecanismo de crecimiento en un proceso de CVD involucra la disociación de moléculas catalizadas del hidrocarburo, la disolución y la saturación de átomos de carbono en las nanopartículas del metal. La mayoría de los métodos de CVD utilizan etileno o acetileno como el gas alimentador y la temperatura típica de crecimiento se halla en el rango de 550 a 750°C. Hierro, níquel o cobalto son frecuentemente usados como catalizadores. La razón fundamental para escoger estos metales para el crecimiento por CVD de nanotubos se halla en los diagramas de fase para estos metales y el carbono. A altas temperaturas, el carbono tiene solubilidad finita en estos metales, los cuales llevan a la formación de soluciones metal-carbono y por lo tanto al anteriormente mencionado mecanismo de crecimiento. Evidentemente, hierro, cobalto y níquel son también los metales catalíticos favorables usados en vaporización por láser y descarga de arco.

2.2.2.4. Procesos continuos de alta producción

El crecimiento de nanotubos sobre sustratos se basa en el deseo de desarrollar dispositivos. Sathishkumar y colaboradores [156] mostraron un proceso que involucra la pirólisis de una mezcla que contiene benceno y un metaloceno (como son ferroceno, cobaltoceno o niqueloceno). En ausencia de metaloceno, solo nanoesferas de carbono fueron vistas, pero una pequeña cantidad de ferroceno produjo grandes cantidades de nanotubos. El sistema de crecimiento usa un horno de dos etapas en donde un gas portador recoge el vapor del metaloceno a alrededor de 200°C en la primera etapa, la descomposición del metaloceno, la pirólisis del hidrocarburo y las reacciones catalíticas ocurren en la segunda etapa a temperaturas elevadas (> 900°C). Acetileno con ferroceno o hierro pentacarbonil a 1100°C han sido utilizados para producir SWCNTs en un proceso continuo en las dos etapas del sistema. Andrews y colaboradores también mostraron un proceso continuo para producir MWCNTs usando una mezcla de ferroceno-xileno a temperaturas tan bajas como 650°C [157].

Recientemente, procesos a alta presión usando CO (HiPCO) han sido publicados [158]. En dicho proceso, la catálisis es generada in situ por descomposición térmica de hierro pentacarbonil. Los productos de esta descomposición incluyen aglomeraciones de hierro en la matriz del gas que actúan como núcleo para el crecimiento de SWCNTs usando CO. El proceso se opera a presiones de 1 a 10 atm y a temperaturas entre 800 y 1200°C. La proporción de la producción alcanza 0.5 g/h y el proceso muestra ser adaptable para producción comercial a alta escala.

2.2.3. Purificación

Todos los procesos de producción de CNTs a menudo conducen a mezclas de SWCNTs, MWCNTs, carbono amorfo y partículas catalíticas, dependiendo de las condiciones del proceso de producción aplicado. Los procesos de purificación se han desarrollado para eliminar los componentes no deseados con el fin de obtener una alta producción de nanotubos sin dañarlos [159].

Uno de estos procesos fue publicado por Khare y colaboradores [160] y consistió en tomar una muestra de 50 mg del material producido y mezclarla con 25 ml de HCL y 10 ml de HNO₃. La solución se calentó durante tres horas y

constantemente fue agitada. Esto se hace para quitar el material catalítico y el grafito nanocrystalino. La solución resultante se transfirió a un tubo de rotación centrífuga el cual fue girado a 3220 ciclos por minuto. Acto seguido el material se trató con NaOH (0.01M) y fue centrifugado por 30 minutos. Este proceso produce racimos de nanotubos con puntas cerradas con la mitad de un fullereno. Finalmente la muestra se seca al vacío a una temperatura de 60°C.

2.2.4. Funcionalización

La funcionalización de los nanotubos con otros grupos químicos intenta modificar las paredes externas de éstos para una aplicación específica. Por ejemplo, la modificación química de las paredes de los nanotubos puede mejorar las características de adhesión de los nanotubos en un polímero o crear áreas que interactúen fácilmente con ciertos gases. De igual forma, la funcionalización evita aglomeraciones de nanotubos permitiendo una mejor dispersión con el material al que sean mezclados o adheridos.

Chen y colaboradores [161] mostraron la reacción de SWCNTs con diclorocarbano llevando a la funcionalización de nanotubos con Cl en las paredes. Ellos mostraron que si se consigue una saturación del 2 % de los átomos de carbono en los SWCNT con C-Cl es suficiente para dejar fuertes cambios en la estructura electrónica. Michelson y colaboradores [162] mostraron la fluorización de SWCNTs con F₂ a temperaturas entre 250-600°C durante 5 horas. De esta forma el flúor forma enlaces covalentes en las paredes de los nanotubos. Las medidas con dos puntas de prueba en los extremos del nanotubo mostraron que la resistencia de la muestra funcionalizada incrementó de 15 Ω a 20 MΩ para el material tratado.

Muchos experimentos de funcionalización usan ataques químicos húmedos o exposición a altas temperaturas con vapores o gases. Khare y colaboradores [160] mostraron una forma de funcionalizar CNTs a baja temperatura basada en un plasma frío para agregar grupos funcionalizados a los nanotubos. Ellos fueron capaces de conseguir una funcionalización con hidrógeno atómico a partir de una descarga de H₂. También usaron una descarga de deuterio para funcionalizar SWCNT. En sus resultados obtuvieron un estiramiento en ciertas regiones de los nanotubos. Otro grupo que mostró una funcionalización con H₂ fue K.S. Kim y colaboradores [163] quienes reportaron un método para funcionalizar un SWCNT con hidrógeno atómico. Ellos tomaron un nanotubo de aproximadamente 2 nm de

diámetro e introdujeron la mitad de éste dentro de un substrato de SiO_2 , hicieron fluir hidrógeno en forma de gas durante unas pocas horas a una presión de 10^{-5} Torr colocando un filamento de tungsteno muy caliente cerca de la muestra durante el proceso, lo que hizo incrementar la temperatura de la muestra en 100°C . Como resultado obtuvieron que la mitad del nanotubo introducido en el substrato siguió siendo metálico mientras que las medias I-V de la mitad expuesta a la funcionalización mostraron un comportamiento de tipo semiconductor y la resistencia pasó de $155\text{ K}\Omega$ a $10\text{ M}\Omega$.

2.2.5. Sensores de gases con CNT

El estudio de la absorción de gases por los nanotubos de carbono es actualmente el centro de intensos experimentos y actividad teórica. En la práctica éstos han demostrado un gran potencial de absorción, lo cual hace de ellos un buen candidato para su uso en aplicaciones de almacenamiento de gas. El primero en proponer el uso de los nanotubos de carbono para sensores de gases fue Kong [146], quién demostró que la conductividad eléctrica de un solo SWCNT cambia drásticamente ante la exposición a moléculas de gases como NO_2 (200 ppm) y NH_3 (1 %) trabajando a temperatura ambiente (Figura 2.5). Una de las características más importantes que hace que los CNTs sean adecuados para sensores de gases se encuentra en su gran proporción del tamaño con respecto a su superficie, teniendo la posibilidad de interactuar con los gases tanto en su exterior como en su volumen, ya que su centro es hueco. Además, la estructura de los CNTs es bastante estable debido al patrón hexagonal y pentagonal de su superficie, para romper su estructura se requieren temperaturas por encima de los 1000°C , en una atmósfera inerte.

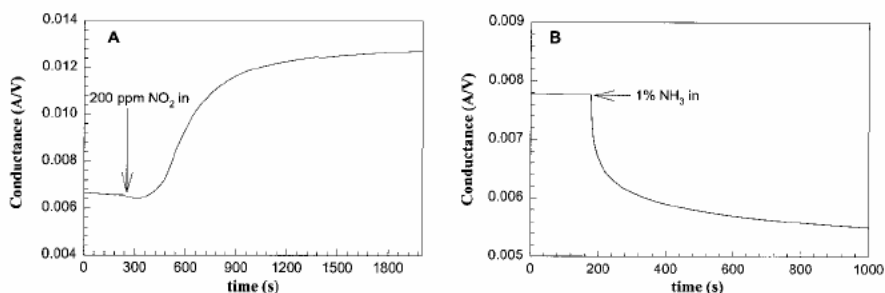


Figura 2.5: Respuesta de un SWCNT ante NO_2 (izquierda) y ante el NH_3 (derecha) [146].

Existen en la actualidad dos métodos para la fabricación de sensores de gases basados en CNTs. En el primer método (llamado “botton-up”), el sustrato del sensor se introduce en la cámara de deposición y los MWCNTs van creciendo directamente sobre el/los electrodo/s por CVD [147,164]. En el segundo método se forma una solución que contiene CNTs previamente preparados y se adhieren al sensor utilizando métodos como pegamento (epoxy) de tipo conductor [148], dielectrofóresis [165] o por los métodos que se utilizan para depositar los óxidos metálicos como spin-coating [149], drop-coating [152] o por airbrushing [166]. El proceso de deposición es seguido de un proceso de recocido a una temperatura más elevada que la de medición, para saturar de oxígeno la capa activa formada y asegurar que la respuesta del sensor se deba realmente a la reacción química con el gas medido.

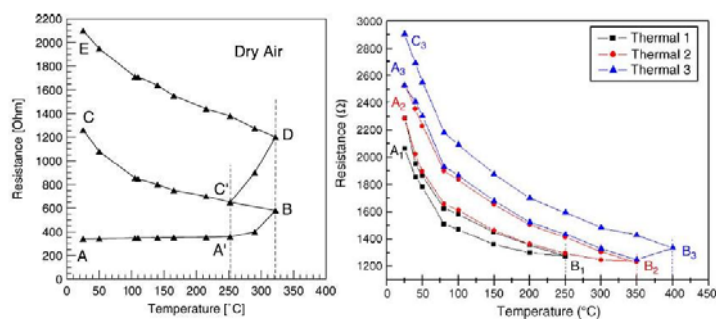


Figura 2.6: Proceso térmico en los MWCNTs utilizado por C. Cantalini y colaboradores [167] (izquierda), H.-Q. Nguyen and J.-S. Huh [169] (derecha).

Los CNT han mostrado que pueden absorber gases, S. Chopra y colaboradores [148], lograron detectar He (1500 ppm), Ar (1500 ppm), N₂ (1500 ppm), O₂ (1500 ppm), CO (1500 ppm) y NH₃ (100 ppm) trabajando a temperatura ambiente, para ello utilizaron un disco capaz de entrar en resonancia ante excitaciones electromagnéticas al cual se le adhirieron CNTs mediante un pegamento epoxy. La muestra fue llevada al vacío (~10⁻⁵ Torr), en este estado se inyectaron pequeñas cantidades de gas contaminante en la cámara, con lo cual la frecuencia de resonancia del disco varió de una forma significativa, esta frecuencia fue diferente para cada gas medido, con lo cual el sensor mostró tener una buena selectividad. C. Cantalini y colaboradores [147,167-168] lograron detectar NO₂ (10 ppb), NH₃ (500 ppm), C₆H₆ (100 ppm), etanol (500 ppm), y H₂O (RH 80 %), con una temperatura de trabajo de 165°C. En este experimento los MWCNTs se sintetizaron directamente sobre el sustrato por CVD a 650°C, los MWCNTs fueron sometidos a un tratamiento térmico el cual consistió en calentarlos y enfriarlos durante varios ciclos, de esta forma los nanotubos se llevaron de 25°C a

320°C en una hora, para luego ser devueltos a 25°C. Al final de este proceso la resistencia entre los electrodos del sustrato podía variar de unos pocos miles de ohmios a mega ohmios, la Figura 2.6 (izquierda) muestra el proceso térmico que se desarrolló en este experimento. Otro trabajo que utiliza un tratamiento térmico (Figura 2.6 derecha) para detectar concentraciones de 5 ppm de NH₃ trabajando a temperatura ambiente es el de H.-Q. Nguyen y J.-S. Huh [169] quienes también lograron aumentar la resistencia de la capa de nanotubos una vez finalizado el proceso térmico. Algunos trabajos han mostrado la capacidad de los nanotubos para detectar amoníaco [170-172] llegando incluso a 5 ppm trabajando a temperatura ambiente, creciendo directamente sobre los sustratos MWCNTs por CVD. Un trabajo reciente [173] mostró que los nanotubos de carbono se pueden utilizar como ánodo en un dispositivo que genera un alto campo eléctrico para detectar humedad (12, 33.2, 53.4, y 75.8 % RH) operando a 25°C.

También se han aplicado tratamientos de tipo eléctrico para mejorar la sensibilidad de los nanotubos a gases como el NO₂, Y. D. Lee y colaboradores [174] sometieron unos MWCNTs a un campo eléctrico (Figura 2.7 izquierda), de tal forma que la capa de nanotubos depositada sobre el sustrato mostró tener un comportamiento más semiconductor una vez finalizado el tratamiento (Figura 2.7 derecha). Sus nanotubos fueron muy sensibles al NO₂, logrando detectar 100 ppm trabajando a temperatura ambiente.

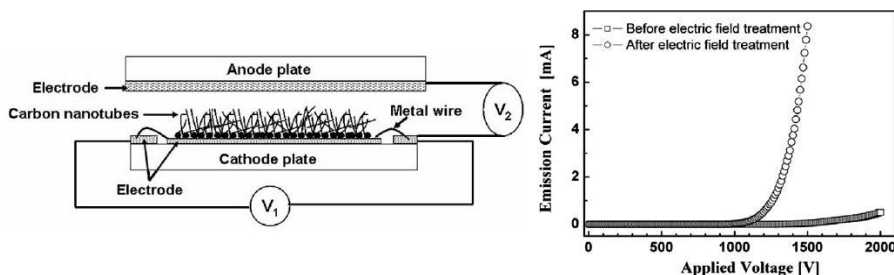


Figura 2.7: Esquema del mecanismo que utilizaron Y. D. Lee y colaboradores [174] para aplicar el campo eléctrico a los MWCNTs (izquierda), medidas de corriente voltaje a los MWCNTs antes y después del tratamiento eléctrico (derecha).

Recientes publicaciones han mostrado que los CNTs (trabajando a temperatura ambiente) al ser funcionalizados químicamente con materiales como el paladio [166] pueden responder a gases como el H₂ (0.5 %) en un flujo de N₂. L. Niu y colaboradores [175] funcionalizaron MWCNTs con grupos -COOH y con polietileno glicol (PGA) para detectar vapores de cloroformo, ácido acético y

agua. Algunos trabajos han funcionalizado MWCNTs con polímeros [176] para detectar vapores de MeOH (2000 ppm), CHCl₃ (1000 ppm) y THF (1000 ppm) trabajando a 25°C.

2.2.6. Interacción de los gases y los CNTs

Algunos autores han tratado de explicar el mecanismo de interacción de los SWCNTs ante gases como el NO₂ o NH₃, como fueron H. Chang y colaboradores [177], quienes hicieron cálculos de las energías que se necesitan para que este tipo de nanotubos interactúen con dichos gases, empleando la Aproximación de Densidad Local de Perdew y Wang y funciones basadas en cálculos numéricos, en su trabajo tomaron un nanotubo de carbono de pared única de quiralidad (10,0) con 80 átomos de carbono y una separación de 1.42 Å en los enlaces C-C. Después de una optimización en la estructura, se adhirieron moléculas de NH₃ en la superficie del nanotubo considerando dos tipos de geometrías (dos orientaciones diferentes, tipo I y tipo II, respectivamente) como se muestra en la Figura 2.8.

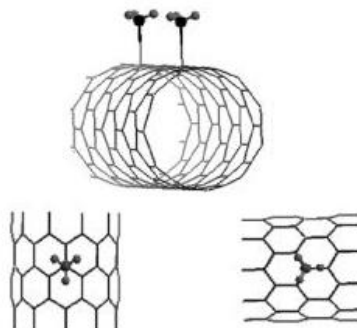


Figura 2.8: Moléculas de NH₃ sobre un SWCNT [177].

La energía necesaria para que se produzca el enlace entre la molécula y el nanotubo la calcularon en función de la distancia del átomo de nitrógeno y los átomos de carbono de los CNTs, de tal forma que la energía de enlace $E_b(\text{CNT} - \text{NH}_3)$, la calcularon mediante la siguiente ecuación:

$$E_b(\text{CNT} - \text{NH}_3) = E_t(\text{CNT} + \text{NH}_3) - E_t(\text{CNT}) - E_t(\text{NH}_3) \quad (2.11)$$

donde $E_t(\text{CNT} + \text{NH}_3)$ y $E_t(\text{CNT})$ son las energías totales del nanotubo con o sin la molécula de NH₃, y $E_t(\text{NH}_3)$ es la energía de una molécula de NH₃ aislada. El

mismo método se aplicó en el caso de la molécula de NO₂. La Tabla 2.1 muestra un resumen de los resultados que reportó este grupo, donde R₀ es la distancia entre el enlace C-N y CT es la transferencia de carga entre la molécula y el nanotubo.

Otros autores han utilizado técnicas de simulación ab initio [178] para calcular las energías de interacción entre NO₂ y los nanotubos de carbono, pero han dejado algunas inconsistencias respecto a los experimentos llevados en la práctica, como lo mostró S. Peng y sus colaboradores [179], debido a que una energía de absorción entre -0.34 y -0.79 eV implica un tiempo de recuperación entre 0.5 μs y 16 s respectivamente, en el caso de un SWCNT trabajando a temperatura ambiente, en el cálculo utilizaron la siguiente ecuación:

$$t = v_0^{-1} e^{(-E_b / K_b T)} \quad (2.12)$$

donde t es el tiempo, $v_0 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ para una molécula de NO₂, K es la constante de Boltzmann, E es la energía del enlace y T es la temperatura en Kelvin. En la práctica los experimentos han demostrado tiempos de recuperación superiores a 8 h, lo que corresponde a una energía de absorción de -1.0 eV aproximadamente. S. Peng y sus colaboradores propusieron un mecanismo de detección el cual involucra una reacción entre dos moléculas de NO₂ en la paredes del SWCNT, generando una molécula de NO y otra de NO₃, las simulaciones mostraron una energía de absorción entre -0.33 y -0.64 eV para el NO y el NO₂, y una energía de absorción alrededor de -1.1 eV para el NO₃, aunque esta última molécula no existe en condiciones ambientales normales, sus simulaciones mostraron que es posible que se forme en las paredes de un nanotubo de carbono.

Tabla 2.1: Parámetros calculados para la adsorción de NH₃ y NO₂ en un SWCNT (10,0) de 80 átomos de carbono.

	SWCNT + NH ₃		SWCNT + NO ₂	
	Tipo (I)	Tipo (II)	Tipo (a)	Tipo (b)
E _b (eV)	-0.18	-0.18	-0.42	-0.42
R ₀ (Å)	2.87	2.9	2.31	2.25
CT (e)	0.04	0.04	-0.11	-0.10

En otro artículo S. Peng y sus colaboradores [180], mostraron una simulación ab initio sobre SWCNTs dopados con N₂ y Br. En sus análisis ellos mostraron que los SWCNTs dopados con estos materiales son mas propensos a reaccionar ante moléculas de CO y H₂O trabajando a temperatura ambiente, a diferencia de los

SWCNTs sin dopar que en la práctica no han mostrado buena sensibilidad en la detección del CO. Las energías que ellos reportan en su experimento están en el orden de -0.2 y -1.72 eV para el caso del CO y de -0.2 y -0.64 eV para el vapor de agua.

2.3. Materiales Híbridos óxidos metálicos/CNTs

Algunos investigadores han utilizado mezclas de nanotubos y óxidos metálicos como capas activas para detectar trazas de gases. M. Sánchez y colaboradores [181] sintetizaron una mezcla de MWCNTs y TiO_2 a través del sol-gel, para detectar 1 % de acetona y 2 % de NH_3 a temperatura ambiente. En su estudio realizaron cálculos ab initio y encontraron varias configuraciones para la adsorción de la acetona sobre Ti_xO_y -dopado con nanotubos de carbono. Para el TiO_2 la quemiadsorción de las moléculas de CH_3COCH_3 produjeron enlaces en los átomos de O y C de acetona cargada negativamente ($-0.33e$) en el Ti. Todas las configuraciones obtenidas entre el gas y el Ti_xO_y -dopado mostraron enlaces simples entre los átomos. Para la detección del NH_3 los autores proponen una modulación inter-tubular (entre las uniones MWCNT- TiO_2/NH_3 -MWCNT) la cual se muestra en la Figura 2.9.

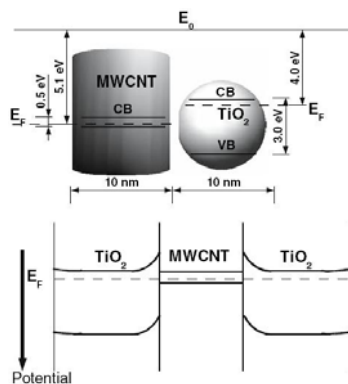


Figura 2.9: Propiedades estimadas de la unión TiO_2 -MWCNTs- TiO_2 [181] las cuales se ven afectadas por la adsorción del gas.

Yan-Li Liu y colaboradores [182] fabricaron un híbrido entre SnO_2 y MWCNTs para detectar gases licuados del petróleo (LPG, entre 100 y 1000 ppm) y etanol (entre 10 y 200 ppm) trabajando a 335°C . Otros investigadores [183] mezclaron SnO_2 y SWCNTs para detectar NO_2 (entre 200 y 1000 ppm) a temperatura

ambiente, utilizando como gas portador el aire seco. Los autores hicieron la comparación entre la respuesta de una capa de SnO₂ pura y el híbrido SnO₂/SWCNTs. La respuesta del híbrido fue 40 veces más alta a la máxima concentración estudiada. En sus resultados también analizaron la cantidad de C tanto en las muestras híbridas como en las muestras de SnO₂ puro, la cantidad de carbono solo fue superior en un 0.03 % en peso. Esto se debió al vehículo orgánico que utilizaron para depositar el material sobre los sustratos, por lo que la mejoría en la respuesta no la atribuyeron al carbono presente en las capas activas utilizadas sino a la diferencia en la morfología de las mismas. Los autores sugieren que la corriente en el híbrido se puede dividir en dos, una que pasa a través del óxido metálico únicamente y la otra pasa a través de la interfaz SnO₂/SWCNTs. Dado que la respuesta ante el gas en el híbrido fue muy superior comparada con el óxido puro, los autores atribuyen a que los cambios electrónicos en las bandas de energía del híbrido juegan un rol muy importante en el cambio de la conductancia después de haber adsorbido el NO₂.

2.4. Referencias

- [1] A. Mandelis and C. Christofides, Physics, Chemistry and technology of solid state gas sensor devices, (John Wiley & Sons, Inc. New York 1993).
- [2] Denise M. Wilson and Stephen P. DeWeerth, Signal processing for improving gas sensor response time, *Sensors and Actuators B*, 41 (1997), pp. 63-70.
- [3] J. Clements, N. Boden, T. D. Gibson, R. C. Chandler, J. N. Hulbert and E. A. Ruck-Keene, Novel, self-organising materials for use in gas sensor arrays: beating the humidity problem, *Sensors and Actuators B*, 47 (1998) pp. 37-42
- [4] S. Jonda, M. Fleischer and H. Meixner, Temperature control of semiconductor metal-oxide gas sensors by means of fuzzy logic, *Sensors and Actuators B*, 34 (1996) pp. 396-400.
- [5] H. Windischmann and P. Mark, Model for the operation of a thin-film SnO_x conductance-modulation carbon-monoxide sensor, *Journal of the Electrochemical Society*, 126 (1979) pp. 627-633.
- [6] L. N. Yannopoulos, A p-type semiconductor thick film gas sensor, *Sensors and Actuators B*, 12 (1987) pp. 263-273.
- [7] Ch. Fujimoto, Y. Hayakawa and A. Ono, Evaluation of the efficiency of deodorants by semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 32 (1996) pp. 191-194.
- [8] M. A. Martín, J. P. Santos, H. Vásquez and J. A. Agapito, Study of the interferences of NO₂ and CO in solid state commercial sensors, *Sensors and Actuators B*, 58 (1999) pp. 469-473.
- [9] X. Vilanova, E. Llobet, R. Alcubilla, J. E. Sueiras and X. Correig, Analysis of the conductance transient in thick-film tin oxide gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 31 (1996) pp. 175-180.
- [10] Z. Tang, S. K. H. Fung, D. T. W. Wong, Ph. C. H. Chan, J. K. O. Sin and P. W. Cheung, An integrated gas sensor based on tin oxide thin-film and improved micro-hotplate, *Sensors and Actuators B*, 46 (1998) pp. 174-179.

- [11] C. D. Natale, F. Davide, G. Faglia and P. Nelli, Study of the effect of the sensor operating temperature on SnO₂-based sensor-array performance, *Sensors and Actuators B*, 23 (1995) pp.187-191.
- [12] D. Girardin, F. Berger, A. Chambaudet and R. Planade, Modelling of SO₂ detection by tin dioxide gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 43 (1997) pp. 147-153.
- [13] P. Romppainen, V. Lantto and S. Leppävuori, Effect of water vapour on the CO response behaviour of tin dioxide sensors in constant temperature and temperature-pulsed modes of operation, *Sensors and Actuators B*, 1 (1990) pp. 73-78.
- [14] A. Heilig, N. Bârsan, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, J. W. Gardner and W. Göpel, Gas identification by modulating temperatures of SnO₂-based thick film sensors, *Sensors and Actuators B*, 43 (1997) pp. 45-51.
- [15] N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa and T. Seiyama, Interactions of tin oxide surface with O₂, H₂O and H₂, *Surface Science*, 86 (1979) pp. 335-344.
- [16] F. Berger, M. Fromm, A. Chambaudet and R. Planade, Tin dioxide-based gas sensors for SO₂ detection: a chemical interpretation of the increase in sensitivity obtained after a primary detection, *Sensors and Actuators B*, 45 (1997) pp. 175-181.
- [17] R. Ionescu, A. Vancu and F. Buta, Diode-like SnO₂ gas detection devices, *Sensors and Actuators B*, 43 (1997) pp. 126-131.
- [18] W. Göpel, K. D. Schierbaum, D. Schmeisser and H. D. Wiemhöfer, Prototype chemical sensors for the selective detection of O₂ and NO₂ in gases, *Sensors and Actuators B*, 17 (1989) pp. 377-384.
- [19] Z. Tang, G. Jiang, P. C. H. Chan, J. K. O. Sin and S. S. Lau, Theory and experiments on r.f. sputtered tin oxide thin-films for gas sensing applications, *Sensors and Actuators B*, 43 (1997) pp. 161-164.
- [20] K. D. Schierbaum, Engineering of oxide surfaces and metal/oxide interfaces for chemical sensors: recent trends, *Sensors and Actuators B*, 24 (1995) pp. 239-247.
- [21] S. G. Ansari, Z. A. Ansari, M. R. Kadam, R. N. Karekar and R. C. Aiyer, The effect of humidity on an SnO₂ thick-film planar resistor, *Sensors and Actuators B*, 21 (1994) pp. 159-163.
- [22] A. Karthigeyan, R. P. Gupta, K. Scharnagl, M. Burgmair, M. Zimmer, S. K. Sharma and I. Eisele, Low temperature NO₂ sensitivity of nano-particulate SnO₂ film for work function sensors, *Sensors and Actuators B*, 78 (2001) pp. 69-72.
- [23] M. C. Horrillo, P. Serrini, J. Santos and L. Manes, Influence of the deposition conditions of SnO₂ thin films by reactive sputtering on the sensitivity to urban pollutants, *Sensors and Actuators B*, 45 (1997) pp. 193-198.
- [24] A. Katsuki and K. Fukui, H₂ selective gas sensor based on SnO₂, *Sensors and Actuators B*, 52 (1998) pp. 30-37.
- [25] X. Zhou, Y. Xu, Q. Cao and S. Niu, Metal-semiconductor ohmic contact of SnO₂-based ceramic gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 41 (1997) pp. 163-167.
- [26] D. D. Lee, B. K. Sohn and D. S. Ma, Low power thick film CO gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 12 (1987) pp. 441-447.
- [27] G. J. Li, X. H. Zhang and S. Kawi, Relationships between sensitivity, catalytic activity, and surface areas of SnO₂ gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 60 (1999) pp. 64-70.
- [28] L. Sangaletti, L. E. Depero, A. Dieguez, G. Marca, J. R. Morante, A. Romano-Rodriguez and G. Sberveglieri, Microstructure and morphology of tin dioxide multilayer thin film gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 44 (1997) pp. 268-274.

- [29] A. Friedberger, P. Kreisl, E. Rose, G. Müller, G. Kühner, J. Wöllenstein and H. Böttner, Micromechanical fabrication of robust low-power metal oxide gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 93 (2003) pp. 345-349.
- [30] Chaonan Xu, Jun Tamaki, Norio Miura, Noboru Yamazoe, Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements, *Sensors and Actuators B*, 3 (1991) pp. 147-155.
- [31] M. Radecka, K. Zakrzewska and M. Rkas, SnO₂-TiO₂ solid solutions for gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 47 (1998) pp. 194-204.
- [32] X. Lou, Ch. Peng, X. Wang and W. Chu, Gas-sensing properties of nanostructured SnO₂-based sensor synthesized with different methods, *Vacuum*, 81 (2007) pp. 883-889.
- [33] B. Quan, F. Liu, R. Liu, L. Chen, Y. He and B. Wang, Study on formaldehyde gas sensor based on SnO₂ with La₂O₃-ZnO doping, *Rare Metal Materials And Engineering*, 35 (2006) pp. 129-131.
- [34] L. A. Patil and D. R. Patil, Heterocontact type CuO-modified SnO₂ sensor for the detection of a ppm level H₂S gas at room temperature, *Sensors And Actuators B*, 120 (2006) pp. 316-323.
- [35] D. Koziej, K. Thomas, N. Barsan, F. Thibault-Starzyk and U. Weimar, Influence of annealing temperature on the CO sensing mechanism for tin dioxide based sensors—Operando studies, *Catalysis Today*, 126 (2007) pp. 211-218.
- [36] S. Lee, G. Lee, J. Kim and S. L. Kang, A novel process for fabrication of SnO₂-based thick film gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 123 (2007) pp. 331-335.
- [37] Q. Dong, H. Su, J. Xu and D. Zhang, Influence of hierarchical nanostructures on the gas sensing properties of SnO₂ biomorphic films, *Sensors and Actuators B*, 123 (2007) pp. 420-428.
- [38] G. Korotcenkov, I. Blinov, V. Brinzari and J.R. Stetter, Effect of air humidity on gas response of SnO₂ thin film ozone sensors, *Sensors and Actuators B*, 122 (2007) pp. 519-526.
- [39] G. Neri, A. Bonavita, G. Rizzo, S. Galvagno, N. Pinna, M. Niederberger, S. Capone and P. Siciliano, Towards enhanced performances in gas sensing: SnO₂ based nanocrystalline oxides application, *Sensors and Actuators B*, 122 (2007) pp. 564-571.
- [40] A. Salehi and M. Gholizade, Gas-sensing properties of indium-doped SnO₂ thin films with variations in indium concentration, *Sensors and Actuators B*, 89 (2003) pp. 173-179.
- [41] Z. Tianshu, P. Hing, Y. Li and Z. Jiancheng, Selective detection of ethanol vapor and hydrogen using Cd-doped SnO₂-based sensors, *Sensors and Actuators B*, 60 (1999) pp. 208-215.
- [42] G. S. V. Coles, G. Williams and B. Smith, The effect of oxygen partial-pressure on the response of tin (IV) oxide based gas sensors, *Journal Of Physics D-Applied Physics*, 24 (1991) pp. 633-641.
- [43] M. Egashira, Y. Shimizu, Y. Takao and S. Sako, Variations in I-V characteristics of oxide semiconductors induced by oxidizing gases, *Sensors and Actuators B*, 35 (1996) pp. 62-67.
- [44] I. Sayago, J. Gutiérrez, L. Arés, J. I. Robla, M. C. Horrillo, J. Rino, J. Getino and J. A. Agapito, The effect of additives in tin oxide on the sensitivity and selectivity to NO_x and CO, *Sensors and Actuators B*, 26 (1995) pp. 19-23.
- [45] W.K. Choi, S.K. Song, J.S. Cho, Y.S. Yoon, D. Choi, H.-J. Jung and S.K. Koh, H₂ gas-sensing characteristics of SnO_x sensors fabricated by a reactive ion-assisted deposition with/without an activator layer, *Sensors and Actuators B*, 40 (1997) pp. 21-27.

- [46] A. Galdikas, A. Mironas, D. Senulienā and A. Etkus, CO-gas-induced resistance switching in SnO₂/ultrathin Pt sandwich structure, *Sensors and Actuators B*, 32 (1996) pp. 87-92.
- [47] H. Fukuda, K. Kasama and S. Nomura, Highly sensitive MISFET sensors with porous Pt–SnO₂ gate electrode for CO gas sensing applications, *Sensors and Actuators B*, 64 (2000) pp. 163-168.
- [48] R. K. Sharma, Z. Tang, P. C. H. Chan, J. K. O. Sin and I. Hsing, Compatibility of CO gas sensitive SnO₂/Pt thin film with silicon integrated circuit processing, *Sensors and Actuators B*, 64 (2000) pp. 49-53.
- [49] P. C. H. Chan, G. Yan, L. Sheng, R. K. Sharma, Z. Tang, J. K. O. Sin, I. Hsing and Y. Wang, An integrated gas sensor technology using surface micro-machining, *Sensors and Actuators B*, 82 (2002) pp. 277-283.
- [50] D. Lee and W. Chung, Gas-sensing characteristics of SnO_{2-x} thin film with added Pt fabricated by the dipping method, *Sensors and Actuators*, 20 (1989) pp. 301-305.
- [51] F. -J. Schmitte and G. Wiegleb, Conductivity behaviour of thick-film tin dioxide gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 4 (1991) pp. 473-477.
- [52] . Klöber, M. Ludwig and H. A. Schneider, Effects of thickness and additives on thin-film SnO₂ gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 3 (1991) pp. 69-74.
- [53] K. D. Schierbaum, U. K. Kirner, J. F. Geiger and W. Göpel, Schottky-barrier and conductivity gas sensors based upon Pd/SnO₂ and Pt/TiO₂, *Sensors and Actuators B*, 4 (1991) pp. 87-94.
- [54] M. Sauvan and C. Pijolat, Selectivity improvement of SnO₂ films by superficial metallic films, *Sensors and Actuators B*, 58 (1999) pp. 295-301.
- [55] D. Kohl, Surface processes in the detection of reducing gases with SnO₂-based devices, *Sensors and Actuators*, 18 (1989) pp. 71-113.
- [56] A. Galdikas, V. Jasutis, S. Kaiulis, G. Mattogno, A. Mironas, V. Olevano, D. Senulien and A. Setkus, Peculiarities of surface doping with Cu in SnO₂ thin film gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 43 (1997) pp. 140-146.
- [57] H. -E. Endres, W. Göttler, R. Hartinger, S. Drost, W. Hellmich, G. Müller, Ch. Bosch-v. Braunmühl, A. Krenkow, C. Perego and G. Sberveglieri, A thin-film SnO₂ sensor system for simultaneous detection of CO and NO₂ with neural signal evaluation, *Sensors and Actuators B*, 36 (1996) pp. 353-357.
- [58] C. Cobianu, C. Savaniu, O. Buiu, D. Dascalu, M. Zaharescu, C. Parlog, A. Berg and B. Pecz, Tin dioxide sol–gel derived thin films deposited on porous silicon, *Sensors and Actuators B*, 43 (1997) pp. 114-120.
- [59] S. Zhao, P. Wei and S. Chen, Enhancement of trimethylamine sensitivity of MOCVD-SnO₂ thin film gas sensor by thorium, *Sensors and Actuators B*, 62 (2000) pp. 117-120.
- [60] N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama, Effects of additives on semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators*, 4 (1983) pp. 283-289.
- [61] P. Ivanov, E. Llobet, F. Blanco, A. Vergara, X. Vilanova, I. Gracia, C. Cané and X. Correig, On the effects of the materials and the noble metal additives to NO₂ detection, *Sensors and Actuators B*, 118 (2006) pp. 311-317.
- [62] P. Ivanov, J. Hubalek, K. Malysz, J. Prášek, X. Vilanova, E. Llobet and X. Correig, A route toward more selective and less humidity sensitive screen-printed SnO₂ and WO₃ gas sensitive layers, *Sensors and Actuators B*, 100 (2004) pp. 221-227.

- [63] D. Davazoglou and K. Georgouleas, Low pressure chemically vapor deposited WO_3 thin films for integrated gas sensor applications, *Journal of The Electrochemical Society*, 145 (1998) pp. 1346-1350.
- [64] C. Cantalini, M. Pelino, H. T. Sun, M. Faccio, S. Santucci, L. Lozzi and M. Passacantando, Cross sensitivity and stability of NO_2 sensors from WO_3 thin film, *Sensors and Actuators B*, 35 (1996) pp. 112-118.
- [65] W. Qu and W. Wlodarski, A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature, *Sensors and Actuators B*, 64 (2000) pp. 42-48.
- [66] T. L. Royster, Jr., D. Chatterjee, G. R. Paz-Pujalt and C. A. Marrese, Fabrication and evaluation of thin-film solid-state sensors for hydrogen sulfide detection, *Sensors and Actuators B*, 53 (1998) pp. 155-162.
- [67] L. J. LeGore, K. Snow, J. D. Galipeau and J. F. Vetelino, The optimization of a tungsten trioxide film for application in a surface acoustic wave gas sensor, *Sensors and Actuators B*, 35 (1996) pp. 164-169.
- [68] B. Frühberger, M. Grunze and D. J. Dwyer, Surface chemistry of H_2S -sensitive tungsten oxide films, *Sensors and Actuators B*, 31 (1996) pp. 167-174.
- [69] E. P. S. Barrett, G. C. Georgiades and P. A. Sermon, The mechanism of operation of WO_3 -based H_2S sensors, *Sensors and Actuators B*, 1 (1990) pp. 116-120.
- [70] W. Qu and W. Wlodarski, A thin-film sensing element for ozone, humidity and temperature, *Sensors and Actuators B*, 64 (2000) pp. 42-48.
- [71] A. A. Tomchenko, V. V. Khatko and I. L. Emelianov, WO_3 thick-film gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 46 (1998) pp. 8-14.
- [72] Y. Chung, M. Kim, W. Um, H. Lee, et al, Gas sensing properties of WO_3 thick film for NO_2 gas dependent on process condition, *Sensors and Actuators B*, 60 (1999) pp. 49-56.
- [73] T. Kim, Y. Kim, K. Yoo, G. Sung and H. Jung, Sensing characteristics of dc reactive sputtered WO_3 thin films as an NO_x gas sensor, *Sensors and Actuators B*, 62 (2000) pp. 102-108.
- [74] C. Cantalini, W. Wlodarski, Y. Li, M. Passacantando, S. Santucci, E. Comini, G. Faglia and G. Sberveglieri, Investigation on the O_3 sensitivity properties of WO_3 thin films prepared by sol-gel, thermal evaporation and r.f. sputtering techniques, *Sensors and Actuators B*, 64 (2000) pp. 182-188.
- [75] Y. Zhao, Z. Feng and Y. Liang, Pulsed laser deposition of WO_3 -base film for NO_2 gas sensor application, *Sensors and Actuators B*, 66 (2000) pp. 171-173.
- [76] X. Wang, N. Miura and N. Yamazoe, Study of WO_3 -based sensing materials for NH_3 and NO detection, *Sensors and Actuators B*, 66 (2000) pp. 74-76.
- [77] L. Chen and S. Tsang, Ag doped WO_3 -based powder sensor for the detection of NO gas in air, *Sensors and Actuators B*, 89 (2003) pp. 68-75.
- [78] Y. Wang, Z. Chen, Y. Li, Z. Zhou and X. Wu, Electrical and gas-sensing properties of WO_3 semiconductor material, *Solid-State Electronics*, 45 (2001) pp. 639-644.
- [79] X. Wang, G. Sakai, K. Shimano, N. Miura and N. Yamazoe, Spin-coated thin films of SiO_2 - WO_3 composites for detection of sub-ppm NO_2 , *Sensors and Actuators B*, 45 (1997) pp. 141-146.
- [80] G. Lu, N. Miura and N. Yamazoe, Stabilized zirconia-based sensors using WO_3 electrode for detection of NO or NO_2 , *Sensors and Actuators B*, 65 (2000) pp. 125-127.

- [81] K. Galatsis, Y. X. Li, W. Wlodarski, E. Comini, G. Sberveglieri, C. Cantalini, S. Santucci and M. Passacantando, Comparison of single and binary oxide MoO_2 , TiO_2 , and WO_3 sol-gel gas sensors, *Sensors and Actuator B*, 83 (2002) pp. 276-280.
- [82] L. Zheng, M. Xu and T. Xu, TiO_{2-x} thin films as oxygen sensor, *Sensors and Actuators B*, 66 (2000) pp. 28-30.
- [83] Rajnish K. Sharma, M. C. Bhatnagar and G. L. Sharma, Mechanism of highly sensitive and fast response Cr doped TiO_2 oxygen gas sensor, *Sensors and Actuators B*, 45 (1997) pp. 209-215.
- [84] R. M. Geatches, A. V. Chadwick and J. D. Wright, Single-crystal metal oxide gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 4 (1991) pp. 467-472.
- [85] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Y. X. Li, W. Wlodarski and M. K. Ghantasala, Sensitivity enhancement towards ethanol and methanol of TiO_2 films doped with Pt and Nb, *Sensors and Actuators B*, 64 (2000) pp. 169-174.
- [86] I. Hayakawa, Y. Iwamoto, K. Kikuta and S. Hirano, Gas sensing properties of platinum dispersed- TiO_2 thin film derived from precursor, *Sensors and Actuators B*, 62 (2000) pp. 55-60.
- [87] G. Sberveglieri, E. Comini, G. Faglia, M. Z. Atashbar and W. Wlodarski, Titanium dioxide thin films prepared for alcohol microsensor applications, *Sensors and Actuators B*, 66 (2000) pp. 139-141.
- [88] Y. Yamada, Y. Seno, Y. Masuoka, T. Nakamura and K. Yamashita, NO_2 sensing characteristics of Nb doped TiO_2 thin films and their electronic properties, *Sensors and Actuators B*, 66 (2000) pp. 164-166.
- [89] U. Kirner, K. D. Schierbaum, W. Göpel, B. Leibold, N. Nicoloso, W. Weppner, D. Fischer and W. F. Chu, Low and high temperature TiO_2 oxygen sensors, *Sensors and Actuators B*, 1 (1990) pp. 103-107.
- [90] N. Yamamoto, S. Tonomura, T. Matsuoka and H. Tsubomura, A study on a palladium-titanium oxide Schottky diode as a detector for gaseous components, *Surface Science*, 92 (1980) pp. 400-406.
- [91] L. E. Depero, M. Ferroni, V. Guidi, G. Marca, G. Martinelli, P. Nelli, L. Sangaletti and G. Sberveglieri, Preparation and micro-structural characterization of nanosized thin film of TiO_2 - WO_3 as a novel material with high sensitivity towards NO_2 , *Sensors and Actuators B*, 36 (1996) pp. 381-383.
- [92] D. Lee, S. Han, S. Lee, J. Huh and D. Lee, The TiO_2 -adding effects in WO_3 -based NO_2 sensors prepared by coprecipitation and precipitation method, *Sensors and Actuators B*, 65 (2000) pp. 331-335.
- [93] M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, P. Nelli and G. Sberveglieri, Gas-sensing applications of W-Ti-O-based nanosized thin films prepared by r.f. reactive sputtering, *Sensors and Actuators B*, 44 (1997) pp. 499-502.
- [94] N. O. Savage, S. A. Akbar and P. K. Dutta, Titanium dioxide based high temperature carbon monoxide selective sensor, *Sensors and Actuators B*, 72 (2001) pp. 239-248.
- [95] B. Bott, T. Jones and B. Mann, Detection and measurement of CO using ZnO single crystals, *Sensors Actuators B*, 5 (1984) pp. 65-73.
- [96] D. Gruber F. Kraus and J. Müller, A novel gas sensor design based on $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ plasma etched ZnO thin films, *Sensors and Actuators B*, 92 (2003) pp.81-89.
- [97] A.R.Raju and C.N.R. Rao, Gas-sensing characteristics of ZnO and copper-impregnated ZnO, *Sensors and Actuators B*, 3 (1991) pp. 305-310.

- [98] Nanto, H.; Minami, T.; Takata, S. Zinc-oxide thin film ammonia gas sensor with high sensitivity and excellent selectivity. *J. Appl. Phys.*, 60 (1986) 482-484.
- [99] S. Pizzini, N. Butta, D. Narducci and M. Palladino, Thick film ZnO resistive gas sensors: analysis of their kinetic behavior, *Journal of the Electrochemical Society*, 136 (1989) pp. 1945-1948.
- [100] S. V. Ryabtsev, A. V. Shaposhnick, A. N. Lukin and E. P. Domashevskaya, Application of semiconductor gas sensors for medical diagnostics, *Sensors and Actuators B*, 59 (1999) pp. 26-29.
- [101] H. J. Beie and A. Gnörich, Oxygen gas sensors based on CeO₂ thick and thin films, *Sensors and Actuators B*, 4 (1991) pp. 393-399.
- [102] D. P. Runthala, R. P. Gupta, P. D. Vyas, G. Eranna, R. Paris and D. Schipanski, A material for room temperature FET sensor to detect ammonia and hydrocarbon gases, *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 7(2000) pp. 336-339.
- [103] T. Ishihara, S. Sato, T. Fukushima and Y. Takita, Capacitive gas sensor of mixed oxide CoO-In₂O₃ to selectively detect nitrogen monoxide, *Journal of the Electrochemical Society*, 143 (1996) pp. 1908-1914.
- [104] M. Frietsch, F. Zudock, J. Goschnick and M. Bruns, CuO catalytic membrane as selectivity trimmer for metal oxide gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 65 (2000) pp. 379-381.
- [105] G. S. Devi, S. Manorama and V. J. Rao, Gas sensitivity of SnO₂/CuO heterocontacts, *Journal of the Electrochemical Society*, 142 (1995) pp. 2754-2757.
- [106] J. Roman, J. C. Fabian, M. Labeau, G. Delabouglise and V. Regi, Synthesis, structure, and gas sensitivity properties of SnO₂-CuO mixture phase obtained by pyrolysis of an aerosol, *Journal of Materials Research*, 12 (1997) pp. 560-565.
- [107] Y. Nakamura, H. X. Zhuang, A. Kishimoto, O. Okada and H. Yanagida, Enhanced CO and CO₂ gas sensitivity of the CuO/ZnO heterocontact made by quenched CuO ceramics, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) pp. 632-638.
- [108] Y. Nakamura, A. Ando, T. Tsurutani, O. Okada, M. Miyayama, K. Koumoto and H. Yanagida, Gas sensitivity of CuO/ZnO hetero-contact, *Chemistry Letters*, 3 (1986) pp. 413-416.
- [109] Makoto Egashira, Yasuhiro Shimizu and Yuji Takao, Trimethylamine sensor based on semiconductive metal oxides for detection of fish freshness, *Sensors and Actuators B*, 1 (1990) pp. 108-112.
- [110] P. T. Moseley and D. E. Williams, A selective ammonia sensor, *Sensors and Actuators B*, 1 (1990) pp. 113-115.
- [111] Y. Li, W. Wlodarski, K. Galatsis, S. H. Moslih, J. Cole, S. Russo and N. Rockelmann, Gas sensing properties of p-type semiconducting Cr-doped TiO₂ thin films, *Sensors and Actuators B*, 83 (2002) pp. 160-163.
- [112] J. Frank, M. Fleischer and H. Meixner, Electrical doping of gas-sensitive, semiconducting Ga₂O₃ thin films, *Sensors and Actuators B*, 34 (1996) pp. 373-377.
- [113] V. K. Josepovits, O. Krafesik, G. Kiss and I. V. Perczel, Effect of gas adsorption on the surface structure of β-Ga₂O₃ studied by XPS and conductivity measurements, *Sensors and Actuators B*, 48 (1998) pp. 373-375.
- [114] M. Fleischer and H. Meixner, Fast gas sensors based on metal oxides which are stable at high temperatures, *Sensors and Actuators B*, 43 (1997) pp. 1-10.
- [115] A. C. Lang, M. Fleischer and H. Meixner, Surface modifications of Ga₂O₃ thin film sensors with Rh, Ru and Ir clusters, *Sensors and Actuators B*, 66 (2000) pp. 80-84.

- [116] M. Fleischer, M. Seth, C. D. Kohl and H. Meixner, A study of surface modification at semiconducting Ga_2O_3 thin film sensors for enhancement of the sensitivity and selectivity, *Sensors and Actuators B*, 36 (1996) pp.290-296.
- [117] G. Neri, A. Bonavita, S. Galvagno, P. Siciliano and S. Capone, CO and NO_2 sensing properties of doped- Fe_2O_3 thin films prepared by LPD, *Sensors and Actuators B*, 82 (2002) pp. 40-47.
- [118] S. R. Kim, H. K. Hong, Ch. H. Kwon, D. H. Yun, K. Lee and Y. K. Sung, Ozone sensing properties of In_2O_3 -based semiconductor thick films, *Sensors and Actuators B*, 66 (2000) pp. 59-62.
- [119] E. Comini, V. Guidi, C. Frigeri, I. Riccò and G. Sberveglieri, CO sensing properties of titanium and iron oxide nanosized thin films, *Sensors and Actuators B*, 77 (2001) pp. 16-21.
- [120] Ch. N. Xu, K. Miyazaki and T. Watanabe, Humidity sensors using manganese oxides, *Sensors and Actuators B*, 46 (1998) pp. 87-96.
- [121] U. Dellwo, P. Keller and J. U. Meyer, Fabrication and analysis of a thick-film humidity sensor based on MnWO_4 , *Sensors and Actuators A*, 61 (1997) pp. 298-302.
- [122] D. Mutschall, K. Holzner and E. Obermeier, Sputtered molybdenum oxide thin films for NH_3 detection, *Sensors and Actuators B*, 36 (1996) pp. 320-324.
- [123] M. Ferroni, V. Guidi, G. Martinelli, M. Sacerdoti, P. Nelli and G. Sberveglieri, MoO_3 -based sputtered thin films for fast NO_2 detection, *Sensors and Actuators B*, 48 (1998) pp. 285-288.
- [124] C. Imawan, F. Solzbacher, H. Steffes and E. Obermeier, Gas-sensing characteristics of modified- MoO_3 thin films using Ti-overlayers for NH_3 gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 64 (2000) pp. 193-197.
- [125] A. K. Prasad, D. J. Kubinski and P. I. Gouma, Comparison of sol-gel and ion beam deposited MoO_3 thin film gas sensors for selective ammonia detection, *Sensors and Actuators B*, 93 (2003) pp. 25-30.
- [126] A. Taurino, M. Catalano, P. Siciliano, E. Comini and G. Sberveglieri, Structural and electrical characterisation of molybdenum-titanium mixed oxides for ethanol sensing deposited by RF sputtering, *Sensors and Actuators B*, 92 (2003) pp. 286-291.
- [127] L. Chambon, J. P. Germain, A. Pauly, V. Demarne and A. Grisel, A metallic oxide gas sensor array for a selective detection of the CO and NH_3 gases, *Sensors and Actuators B*, 60 (1999) pp.138-147.
- [128] L. Chambon, C. Maleysson, A. Pauly, J. P. Germain, V. Demarne and A. Grisel, Investigation, for NH_3 gas sensing applications, of the Nb_2O_5 semiconducting oxide in the presence of interferent species such as oxygen and humidity, *Sensors and Actuators B*, 45 (1997) pp. 107-114.
- [129] L. Chambon, A. Pauly, J. P. Germain, C. Maleysson, V. Demarne and A. Grisel, A model for the responses of Nb_2O_5 sensors to CO and NH_3 gases, *Sensors and Actuators B*, 43 (1997) pp. 60-64.
- [130] J. Zhu, C. Ren, G. Chen, Ch. Yu, J. Wu and H. Mu, A new automotive air/fuel sensor based on TiO_2 -doped Nb_2O_5 thin film by ion-beam-enhanced deposition, *Sensors and Actuators B*, 32 (1996) pp. 209-213.
- [131] I. T. Weber, R. Andrade, E. R. Leite and E. Longo, A study of the $\text{SnO}_2\text{-Nb}_2\text{O}_5$ system for an ethanol vapour sensor: a correlation between microstructure and sensor performance, *Sensors and Actuators B*, 72 (2001) pp. 180-183.

- [132] A. Neubecker, T. Pompl, T. Doll, W. Hansch and I. Eisele, Ozone-enhanced molecular beam deposition of nickel oxide (NiO) for sensor applications, *Thin Solid Films*, 310 (1997) pp. 19-23.
- [133] Z. N. Adamian, H. V. Abovian and V. M. Aroutiounian, Smoke sensor on the base of Bi₂O₃ sesquioxide, *Sensors and Actuators B*, 35 (1996) pp. 241-243.
- [134] G. S. Devi, S. V. Manorama and V. J. Rao, SnO₂/Bi₂O₃: A suitable system for selective carbon monoxide detection, *Journal of the Electrochemical Society*, 145 (1998) pp. 1039-1044.
- [135] R. K. Nahar and V. K. Khanna, A study of capacitance and resistance characteristics of an Al₂O₃ humidity sensor, *International Journal of Electronics*, 52 (1982) pp. 557-567.
- [136] G. Sberveglieri, R. Anchisini, R. Murri, C. Ercoli and N. Pinto, An Al₂O₃ sensor for low humidity content: characterization by impedance spectroscopy, *Sensors and Actuators B*, 32 (1996) pp. 1-5.
- [137] R. K. Nahar, Study of the performance degradation of thin film aluminum oxide sensor at high humidity, *Sensors and Actuators B*, 63 (2000) pp. 49-54.
- [138] S. R. Morrison, Chemical sensors, in *Semiconductor sensors*, Ed. by S. M. Sze, John Wiley & Sons, Inc., 1994, pp. 383-411.
- [139] S.M. Sze, *Semiconductor Sensors*, Wiley J, Edited by Simon M. Sze, New York, 1994.
- [140] M. Stankova, Gas Sensing Properties of RF Sputtered WO₃ Thin Films, Doctoral thesis, Universitat Politècnica de Catalunya, Departament d'Electrònica, 2004.
- [141] A. Cirera, New Technologies and their Characterization for Nanostructured SnO₂ Gas Sensor Devices, Doctoral thesis, Universitat de Barcelona, Departament d'Electrònica, 2000.
- [142] Y. Xu, X. Zhou and O.T. Sorensen, Oxygen Sensors Based on Semiconducting Metal Oxides: an Overview, *Sensors and Actuators B*, 65 (2000) pp. 2-4
- [143] S. Iijima, Helical microtubes of graphitic carbon, *Nature*, 354 (1991) pp. 56-58.
- [144] M. S. Dresselhaus, G. Dresselhaus and P. C. Eklund, *Science of fullerenes and carbon nanotubes*, Academic Press, San Diego, 1996.
- [145] J. Che, T. Cagin and W. A. Goddard, Thermal conductivity of carbon nanotubos, *Nanotechnology*, 11 (200) pp. 65-69.
- [146] J. Kong, N. R. Franklin, C. Zhou, M. G. Chapline, S. Peng, K. Cho, H. Dai, Nanotube molecular wires as chemical sensors, *Science*, 287 (2000) pp. 622-624.
- [147] C. Cantalini, L. Valentini, I. Armentano, L. Lozzi, J. M. Kenny and S. Santucci, Sensitivity to NO₂ and cross-sensitivity analysis to NH₃, ethanol and humidity of carbon nanotubes thin film prepared by PECVD, *Sensors and Actuators B*, 95 (2003) pp. 195-202.
- [148] S. Chopra, K. McGuire, N. Gothard, A. M. Rao, Selective gas detection using a carbon nanotube sensor, *App. Ph. Lett.*, 83 (2003) pp. 2280-2282.
- [149] O. K. Varghese, P. D. Kichambre, D. Gong, K. G. Ong, E. C. Dickey and C. A. Grimes, Gas sensing characteristics of multi-wall carbon nanotubes, *Sensors and Actuators B*, 81 (2001) pp. 32-41.
- [150] D. Tang, L. Sun, J. Zhou, W. Zhou and S. Xie, Two possible emission mechanisms involved in the arc discharge method of carbon nanotube preparation, *Carbon*, 43 (2005) pp. 2812-2816.
- [151] T. W. Ebbesen and P. M. Ajayan, Large scale synthesis of carbon nanotubes, *Nature*, 358 (1992) pp. 220 - 222.

- [152] J. Li, Y. Lu, Q. Ye, M. Cinke, J. Han, M. Meyyappan, Carbon nanotube sensors for gas and organic vapor detection, NASA Ames Research Center, 3 (2003) pp. 929-923.
- [153] S. Lebedkin, P. Schweiss, B. Renker, S. Malik, F. Hennrich, M. Neumaier, C. Stoermer and M. M. Kappes, Single-wall carbon nanotubes with diameters approaching 6 nm obtained by laser vaporization, Carbon, 40 (2002) pp. 417-423.
- [154] Y. H. Wang, J. Lin, C. H. A. Huan, and G. S. Chen, Synthesis of large area aligned carbon nanotube arrays from C₂H₂-H₂ mixture by RF plasma enhanced, Chemical Vapor Deposition, Applied Physic Letters, 79 (2001) pp. 680-682.
- [155] Ch. J. Lee and J. Park, Growth and structure of carbon nanotubes produced by thermal chemical vapor deposition, Carbon, 39 (2001) pp 1991-1996.
- [156] B. C. Satishkumar, A. Govindraj, R. Sen and C.N.R. Rao, Single-walled nanotubes by the pyrolysis of acetylene-organometallic mixtures, Chemical Physics Letters, 293 (1998) pp. 47-52.
- [157] R. Andrews, D. Jacques, A. M. Rao, F. Derbyshire, D. Qian, X. Fan, E. C. Dickey and J. Chen, Continuous production of aligned carbon nanotubes: a step closer to commercial realization, Chemical Physics Letters, 303 (1999) pp. 467-474.
- [158] P. Nikolaev, M.J. Bronikowski, R.K. Bradley, F. Rohmund, D.T. Colbert, K.A. Smith and R.E. Smalley, Gas-phase catalytic growth of single-walled carbon nanotubes from carbon monoxide, Chemical Physics Letters, 313 (1999) pp. 91-97.
- [159] J. Liu, A. G. Rinzler, H. Dai, J. H. Hafner, R. K. Bradley, P. J. Boul, A. Lu, et al, Fullerene pipes, Science, 280 (1998) pp. 1253-1256.
- [160] B. Khare, M. Meyyappan, A.M. Cassell, C. V. Nguyen, and J. Han, Functionalization of carbon nanotubes with atomic hydrogen from a glow discharge, NanoLetters, 2 (2002) pp. 73-77.
- [161] J. Chen, M. A. Hamon, H. H., Y. Chen, A. M. Rao, P. C. Eklund and R. C. Haddon, Solution properties of single-walled carbon nanotubes, Science, 282 (1998) 95-98.
- [162] E. T. Mickelson, C. B. Huffman, A. G. Rinzler, R. E. Smalley, R. H. Hauge and J. L. Margrave, Fluorination of single-wall carbon nanotubes, Chemical Physics Letters, 296 (1998) pp. 188-194.
- [163] K. S. Kim, D. J. Bae, J. R. Kim, K. A. Park, K. G. Jeon, S. Ch. Lim, J. J. Kim, W. B. Choi, C. Y. Park and Y. H. Lee, Band gap engineering of a carbon nanotube by hydrogen functionalization, Current Applied Physics, 4 (2004) pp. 559-562.
- [164] C. Cantalini, L. Valentini, L. Lozzi, I. Armentano, J. M. Kenny and S. Santucci , NO₂ gas sensitivity of carbon nanotubes obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition, Sensors and Actuators B, 93 (2003) pp. 333-337.
- [165] J. Suehiro, G. Zhou and M. Hara, Fabrication of a carbon nanotube-based gas sensor using dielectrophoresis and its application for ammonia detection by impedance spectroscopy, Journal of Physics D-Applied Physics, 36 (2003) pp L109-L114.
- [166] I. Sayago, E. Terrado, E. Lafuente, M. C. Horrillo, W. K. Maser, A. M. Benito, R. Navarro, E. P. Urriolabeitia, M. T. Martinez and J. Gutierrez, Hydrogen sensors based on carbon nanotubes thin films, Synthetic Metals, 148 (2005) pp. 15-19.
- [167] C. Cantalini, L. Valentini, I. Armentano, J. M. Kenny, L. Lozzi and S. Santucci, Carbon nanotubes as new materials for gas sensing applications, Journal of the European Ceramic Society, 24 (2004) pp. 1405-1408.

- [168] C. Cantalini, L. Valentini, L. Lozzi, I. Armentano, J. M. Kenny and S. Santucci, NO₂ gas sensitivity of carbon nanotubes obtained by plasma enhanced chemical vapor deposition, *Sensors and Actuators B*, 93 (2003) pp. 333-337.
- [169] H.-Q. Nguyen and J.-S. Huh, Behavior of single-walled carbon nanotube-based gas sensors at various temperatures of treatment and operation, *Sensors and Actuators B*, 117 (2006) pp. 426-430.
- [170] S. G. Wang, Q. Zhang, D. J. Yang, P. J. Sellin and G. F. Zhong, Multi-walled carbon nanotube-based gas sensors for NH₃ detection, *Diamond and related materials*, 13 (2004) pp. 1327-1332.
- [171] L.H. Nguyen, T.V. Phi, P.Q. Phan, H.N. Vu, C. Nguyen-Duc and F. Fossard, Synthesis of multi-walled carbon nanotubes for NH₃ gas detection, *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, 37 (2007) pp. 54-57.
- [172] M. Arab, F. Berger, F. Picaud, C. Ramseyer, J. Glory and M. Mayne-L’Hermite, Direct growth of the multi-walled carbon nanotubes as a tool to detect ammonia at room temperature, *Chemical Physics Letters*, 433 (2006) pp. 175-181.
- [173] J. Huang, M. Li, Z. huang and J. Liu, A novel conductive humidity sensor based on field ionization from carbon nanotubos, *Sensors and Actuators A*, 133 (2007) pp. 467-471.
- [174] Y. D. Lee, W. Cho, S. Moon, Y. Lee, J. Kim, S. Nahm and B. Ju, Gas sensing properties of printed multiwalled carbon nanotubes using the field emission effect, *Chemical Physics Letters*, 433 (2006) pp. 105-109.
- [175] L. Niu, Y. Luo and Z. Li, A highly selective chemical gas sensor based on functionalization of multi-walled carbon nanotubes with poly(ethylene glycol), *Sensors and Actuators B*. 126 (2007) pp. 361-367.
- [176] H.C. Wang, Y. Li and M.J. Yang, Sensors for organic vapor detection based on composites of carbon nonotubes functionalized with polymers, *Sensors and Actuators B*. 124 (2007) pp. 360-367.
- [177] H. Changa, J. Lee, S. and Y. Lee, Adsorption of NH₃ and NO₂ molecules on carbon nanotubos, *Applied Physics Letters*, 79 (2001) pp. 3863–3865.
- [178] J. Zhao, A. Buldum, J. Han and J. P. Lu, Gas molecule adsorption in carbon nanotubes and nanotube bundles, *Nanotechnology*, 13 (2002) pp. 195-200.
- [179] S. Peng , K. Cho , P. Qi and H. Dai, Ab initio study of CNT NO₂ gas sensor, *Chemical Physics Letters*, 387 (2004) pp. 271-276.
- [180] S. Peng and K. Cho, Ab initio study of doped carbon nanotube sensors, *Nano Letters*, 3 (2003) pp. 513-517.
- [181] M. Sánchez, R. Guirado and M. E. Rincón, Multiwalled carbon nanotubes embedded in sol-gel derived TiO₂ matrices and their use as room temperature gas sensors, 18 (2007) pp. 1131-1136.
- [182] Y.-L. Liu, H.-F. Yang, Y. Yang, Z.-M. Liu, G.-L. Shen and R.-Q. Yu, Gas sensing properties of tin dioxide coated onto multi-walled carbon nanotubes, *Thin Solid Films*, 497 (2006) pp. 355-360.
- [183] B.-Y. Wei, M.-Ch. Hsu, P.-G. Su, H.-M. Lin, R.-J. Wu and H.-J. Lai, A novel SnO₂ gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature, *Sensors and Actuators B*, 101 (2004) pp. 81-89.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI

DESARROLLO Y FABRICACION DE SENSORES BASADO EN NANOTUBOS DE CARBONO

PARA LA DETECCION DE GASES TOXICOS

Edwin Herberth Espinosa Piragua

ISBN: 978-84-694-9872-8 / D.L. F-128-2009

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DESARROLLO Y FABRICACION DE SENSORES BASADO EN NANOTUBOS DE CARBONO
PARA LA DETECCION DE GASES TOXICOS
Edwin Herberth Espinosa Piragua
ISBN:978-84-691-9872-8/DL:T-128-2009

CAPÍTULO 3

Parte experimental

En este capítulo se hace una descripción de los nanotubos y el proceso de funcionalización que se les aplicó. De igual forma se explican las técnicas que se emplearon para mezclar los materiales que integran las capas activas y depositarlos sobre los sustratos con el fin de saber su respuesta ante trazas de gases, o con el objetivo de realizar una caracterización a la estructura del material. Para este propósito se emplearon varias técnicas como son: el microscopio electrónico de barrido (SEM), el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y el microscopio de fuerzas atómicas (AFM), con éstos se busca tener una imagen de un área muy pequeña del material y así tener detalles de la estructura de la superficie y el tamaño del material empleado. Con la espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS) se obtiene (entre otras cosas) un análisis de los componentes químicos y la estructura electrónica de los elementos del material utilizado y finalmente la difracción de rayos (XRD) se utilizó para establecer la fase cristalina presente en el material.

3.1. Fabricación de CNTs

Los nanotubos de carbono (Figura 3.1) que se emplearon durante el transcurso de esta tesis fueron de múltiple pared (MWCNT). Éstos fueron fabricados por la empresa Nanocyl [1] mediante deposición química en fase vapor (CVD), y entre las características que más se destacan son: pureza superior al 95 %, longitud por encima de los 50 μm , un diámetro externo entre 3 y 15 nm y un diámetro interno entre 2 y 7 nm típicamente.

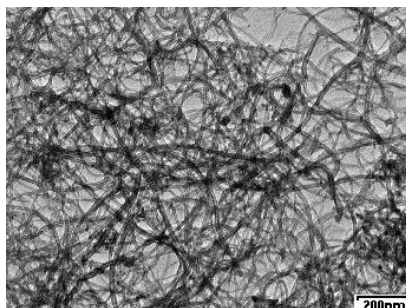


Figura 3.1: Nanotubos de carbono fabricados por Nanocyl

3.2. Funcionalización de CNTs

Los nanotubos fueron funcionalizados en un reactor (Figura 3.2) aplicando una descarga de un plasma de radio frecuencia [2]. La frecuencia típicamente se fija a

13,56 MHz. Este campo eléctrico oscilante ioniza las moléculas del gas y las despoja de electrones, creando un plasma. La potencia de inducción del plasma se suele variar entre 5 y 100 W, los gases presentes en la cámara son argón, oxígeno o hidrógeno y la presión dentro de la cámara se mantiene constante a 0.1 Torr.

Los componentes del plasma interactúan con la superficie de los MWCNTs rompiendo los enlaces C-C y así crean sitios para enlazar grupos funcionales. Dependiendo de los parámetros usados en la funcionalización es posible reducir las capas de grafito de los nanotubos a tal punto que los catalizadores usados en la fabricación de éstos quedan expuestos en la superficie. Por lo tanto el tratamiento con plasma permite limpiar de grafito la superficie de los nanotubos y crear defectos en su estructura (similar a un ataque químico). La interacción de electrones, iones, luz ultravioleta y especies con el plasma en la superficie del nanotubo rompe los enlaces entre los átomos de carbono y permite la creación de grupos funcionales en las paredes de los nanotubos [3], permitiéndole al material una mejor adherencia a los sustratos y creando mejores zonas en las que puedan interactuar con los gases.

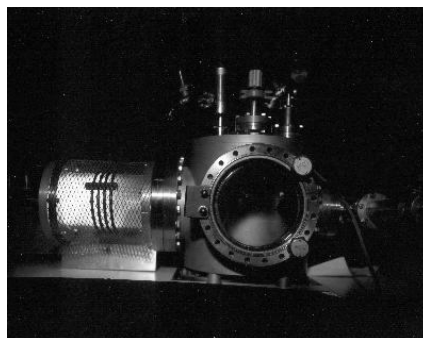


Figura 3.2: Cámara de funcionalización de nanotubos en diferentes plasmas reactivos.

3.3. Sustratos

Para la fabricación de los sensores se utilizaron tres tipos de sustratos. De ellos, el más utilizado fue de tipo micro mecanizado con encapsulado tipo TO-8 fabricado en el Centro Nacional de Microelectrónica de Barcelona, entre sus ventajas está su pequeño tamaño y corta distancia entre sus electrodos, además de un bajo consumo de potencia. Los otros dos tipos de sustratos fueron de alumina, con un consumo de potencia más elevado que los sustratos de silicio micro mecanizados.

Uno de los sustratos de alumina se fabricó con electrodos ínter digitados y su gran ventaja es su fácil fabricación y bajo costo, el segundo tiene la propiedad de ser un sustrato de reducidas dimensiones con encapsulado TO-8 y con el que se pueden alcanzar temperaturas de trabajo de hasta 800°C.

3.3.1. Sustratos micro mecanizados

Los sustratos de tipo micro mecanizado se fabrican en el Centro Nacional de Microelectrónica en Barcelona (España) [4] y en su fabricación se utiliza un sustrato de silicio pulido (1 0 0) tipo *p* con un grosor de 300 μm (4–40 $\Omega\text{ cm}$). La estructura de este dispositivo básicamente consiste de las siguientes capas: (1) Se crea una capa de Si_3N_4 por LPCVD con un grosor de 300 nm; (2) Se deposita un elemento calefactor (6 Ω/sq) de POCl_3 -dopado con forma de meandro. El coeficiente térmico de resistividad (TCR) del poli silicio depende del nivel de dopado. Para el nivel de dopado empleado, el poli silicio tiene un TCR de aproximadamente 6.79×10^{-4} ; (3) Se deposita una capa de SiO_2 con un grosor de 0.8 μm , para aislar el elemento calefactor de los electrodos; (4) Se depositan por pulverización catódica unos electrodos de Pt con un grosor de 200 nm. Finalmente se realiza un ataque anisotrópico al silicio empleando KOH a 70°C (40 wt.%). Con esto se crean 4 membranas térmicamente aisladas con un área de 900 $\mu\text{m} \times 900 \mu\text{m}$ en cada chip. Estos chips se conectan mediante soldadura ultrasónica a un encapsulado TO-8.

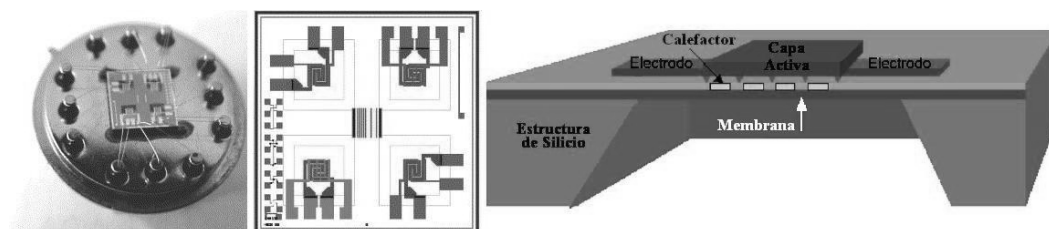


Figura 3.3: Cuatro sustratos de tipo micro mecanizado montados sobre un TO-8 (izquierda); configuración de los electrodos y el elemento calefactor (centro); estructura del sustrato micro mecanizado (derecha).

La Figura 3.3 muestra las imágenes de un chip con encapsulado TO-8, donde se pueden ver claramente las cuatro membranas (izquierda), el diseño de los electrodos y el elemento calefactor (centro), y la estructura del sustrato (derecha). Con este tipo de sustratos es posible calentar la capa activa para lograr

temperaturas de trabajo cercanas a los 500°C. No conviene superar dicha temperatura para no dañar las membranas.

3.3.2. Sustratos de alumina con electrodos interdigitados

Este tipo de sustratos son fáciles de fabricar, ya que se parte de un soporte de alumina sobre el que se deposita por serigrafía un elemento calefactor en uno de sus lados. Para ello se emplea una pasta de Pt comercial (Heraeus C3657) [5]. Una vez depositada la pasta, se deja reposar entre 10 y 20 min para que la capa se nivele, su secado se hace en un horno a 150°C. De igual forma, utilizando el método de screen-printing se depositan los contactos para conectar los elementos calefactores a una placa externa, el secado de estos contactos también se hace en un horno a 150°C y el recocido se realiza a 950°C. La Figura 3.4 (izquierda) muestra el sustrato una vez depositados los elementos calefactores y las resistencias de medida de temperatura junto con sus contactos.

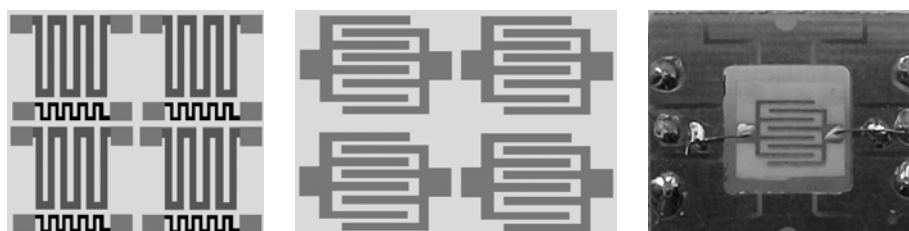


Figura 3.4: Elementos calefactores del sustrato (izquierda), electrodos interdigitados (centro), sustrato de alumina montado en el soporte (derecha).

Una vez realizado el depósito del elemento calefactor, en su parte opuesta se depositan los electrodos interdigitados, utilizando para ello una pasta comercial de Au (ESL 8884). Se usa especialmente el oro porque además de ser un excelente conductor tiene una alta estabilidad térmica y goza de muy buenas propiedades para soldar las conexiones. El proceso de secado y el recocido de los electrodos son iguales a los de los elementos calefactores. Finalmente el sustrato es encapsulado utilizando PCB. La Figura 3.4 (centro y derecha), muestra los electrodos interdigitados y un sustrato soldado a un soporte. Las dimensiones del sustrato son $0,8 \times 0,8 \text{ mm}^2$.

El valor de resistencia típico de los elementos calefactores es de $10 \Omega \pm 3 \%$, con un coeficiente de temperatura de aproximadamente 3.45×10^{-6} , operando en un rango entre 25 y 350°C. Hacia los 450°C el sustrato se fractura debido al stress térmico-mecánico inducido por la resistencia calefactora.

3.3.3. Sustratos de alumina encapsulados

Este tipo de sustrato se fabrica mediante el depósito de múltiples capas gruesas, entre las cuales se encuentra la capa activa, electrodos, contactos, aislantes y el elemento calefactor que está hecho de platino. El uso de los dos lados en la construcción (Figura 3.5 derecha) permite la miniaturización del chip. Las dimensiones finales del chip son pequeñas $1.5 \text{ mm} \times 0.3 \text{ mm} \times 0.15 \text{ mm}$. Finalmente el sustrato es encapsulado en un TO-8 (Figura 3.5 izquierda) y el diámetro del encapsulado es aproximadamente de 10 mm [6], la estructura del sustrato se muestra en la Figura 3.5 (derecha).

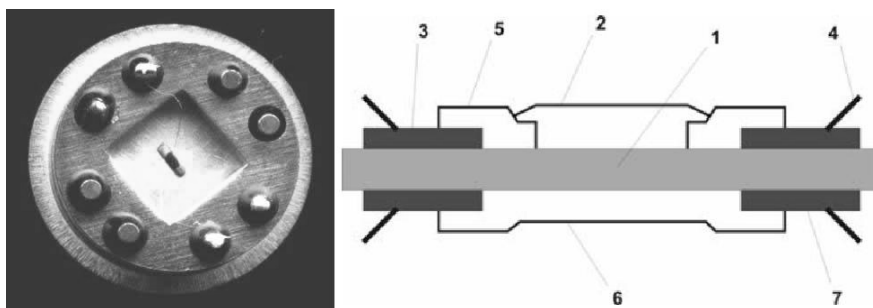


Figura 3.5: (Izquierda) Imagen del sustrato encapsulado (Derecha) 1. Sustrato de alumina, 2. Capa activa, 3. Contactos, 4. Cables de conexión, 5. Capa conductiva de separación para evitar la interdifusión electrodos-capa activa, 6. Elemento calefactor, 7. Contactos.

El coeficiente de temperatura de estos sensores es 0.2% , y su gran ventaja radica en que su tamaño es pequeño y se pueden obtener temperaturas de trabajo de hasta 800°C .

3.3.4. Caracterización de los sustratos

Cuando se aplica un voltaje o se hace pasar una corriente sobre el elemento calefactor este se calienta a determinada temperatura, esta temperatura depende directamente de su resistencia y de su coeficiente de temperatura de la resistividad (TCR), y se puede ajustar a la ecuación 3.1.

$$R_f = R_0(1 + TCR(T_f - T_0)) \quad (3.1)$$

R_0 es el valor de la resistencia del elemento calefactor medida a una temperatura T_0 (típicamente a temperatura ambiente), R_f es la medida de la resistencia del elemento calefactor a la temperatura T_f , y TCR es el coeficiente de temperatura de la resistividad (este coeficiente depende directamente del material).

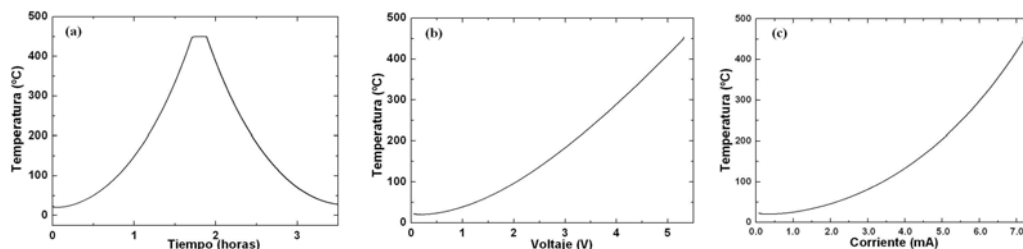


Figura 3.6: Caracterización de un sustrato de silicio micro mecanizado (a) Variación de la temperatura durante 3.5 horas, debido al voltaje aplicado por la fuente (b) relación voltaje-temperatura del elemento calefactor (c) relación corriente-temperatura del elemento calefactor.

Utilizando una fuente Keithley 2410 [7] gobernada a través de un ordenador fue posible aumentar lentamente (para que el sensor trabaje en régimen estático) el voltaje en el elemento calefactor (32 mV/min) y enviar la medida del voltaje y la corriente a una base de datos, con estas medidas fue posible establecer los valores de voltaje y corriente que pertenecen a un rango de temperaturas (ayudados por la ecuación 3.1). La Figura 3.6 muestra las gráficas de caracterización.

3.4. Preparación de las capas activas híbridas

Diferentes técnicas fueron utilizadas para las mezclas entre MWCNTs y óxidos metálicos como fueron el dióxido de estaño, el trióxido de tungsteno y el óxido de titanio.

3.4.1. Mezcla de materiales utilizando el mortero

Está fue la técnica que con mayor frecuencia se empleó en el transcurso de la presente tesis y consistió en pesar los nanotubos y el óxido metálico en una balanza de precisión, a estos materiales se les agregó glicerol (utilizado como vehículo orgánico), luego los materiales fueron mezclados con la ayuda de un mortero durante 15 minutos aproximadamente, para lograr una mezcla lo más homogénea posible.

Las proporciones entre los MWCNTs y los óxidos metálicos (en peso), utilizadas en esta tesis fueron 1/1000, 1/500, 1/250 y 1/100, respectivamente.

3.4.2. Mezcla de MWCNTs y una capa delgada de WO₃

En este método inicialmente se depositaron los nanotubos sobre un sustrato de alumina usando para ello la técnica de drop-coating, los sustratos fueron llevados al Ångström Laboratory de la Universidad de Uppsala – Suecia, donde utilizando un equipo de evaporación térmica (Ultra Fine Particle Equipment, ULVAC Ltd., Japan) se les añadió una capa delgada de WO₃, la cual recubrió los nanotubos. Con este método es posible controlar el grosor de la capa del óxido metálico, la cual puede variar desde unos pocos nanómetros a micrómetros, dependiendo del tiempo que se exponga el sustrato al óxido evaporado. Otra de las ventajas de este método es que se pueden conseguir nanopartículas de WO₃ de tamaños en las pocas unidades de nanómetro y con pequeña dispersión en su tamaño.

3.4.3. Mezcla de MWCNTs y TiO₂ por sol-gel

El método de sol-gel es una tecnología que se utiliza para sintetizar partículas de óxidos metálicos en una suspensión coloidal. Entre los aspectos más destacables de esta técnica es el control del tamaño, la composición química y la microestructura de las partículas que se logran obtener.

Basándose en los experimentos previamente desarrollados por E. Sotter [8] y A. Ruiz [9], 25 ml isopropóxido de titanio (IV) Ti[OCH(CH₃)₂]₄ al 99 % de pureza se mezcló con isopropanol para obtener una solución 0.5 M, teniendo en cuenta la densidad del titanio isopropóxido (0.96 g/ml) y su peso molecular 248.22 g/mol.

$$\text{Volumen (solución a 0.5M)} = 25\text{ml} \times \frac{0.96\text{g}}{1\text{ml}} \times \frac{1\text{mol}}{248.22\text{g}} \times \frac{10^3\text{ml}}{0.5\text{mol}} = 168.9\text{ml}$$

$$\text{Volumen (isopropanol a agregar)} = 168.9\text{ml}_{0.5\text{M}\cdot\text{solucion}} - 25\text{ml}_{\text{Ti-osopropoxide}} = 143.9\text{ml}$$

A la solución anterior se le agregaron 13.4 mg de MWCNTs funcionalizados (ver Tabla 3.1) para obtener una proporción 500:1 de TiO₂/MWCNT en peso.

Tabla 3.1: Parámetros de funcionalización de los MWCNTs empleados con el TiO_2 .

Parámetro	Valor
Plasma	Hidrógeno
Presión	0.1 Torr
Tiempo	10 min
Energía	10 W

También se fabricó $\text{TiO}_2/\text{MWCNT}$ dopado con Niobio. A la solución se le adicionó 0.636×10^{-3} ml de etóxido de niobio $\text{Nb}(\text{OC}_2\text{H}_5)_5$ al 99.99 %), para obtener TiO_2 dopado con niobio al 3 % [8].

En paralelo, se preparó una disolución de agua y ácido nítrico, HNO_3 70 %. La mezcla de precursores orgánicos diluidos en isopropanol fue adicionada por goteo a la solución ácida sometida a agitación. La composición final del constituyente satisfizo $[\text{Ti}]:[\text{HNO}_3]:[\text{H}_2\text{O}] = 1:1:100$ en proporción molar. Dada la gran cantidad de ácido nítrico, el proceso de hidrólisis se produjo sin formar un precipitado, obteniéndose un sol transparente con $\text{pH} = 1$. Más adelante el pH del sol fue incrementado cuidadosamente mediante la adición por goteo de aproximadamente 30 ml de una solución acuosa (1 M) de bicarbonato de amonio ($\text{PH} = 9$) hasta que se consiguió un gel consistente.

El gel resultante se secó a 120°C durante 20 h con el fin de eliminar el agua de la solución. Finalmente el material obtenido se recoció en un rango de temperaturas que va entre los 500 y 800°C , con el fin de obtener materiales con diferente fase cristalina.

3.5. Técnicas utilizadas en el proceso de deposición de las capas activas.

Durante el desarrollo de esta tesis se emplearon dos métodos de depósito de capas y el primero de ellos fue el drop-coating. Éste es un método que se emplea en el depósito de capas gruesas de óxidos metálicos, utilizando para ello un vehículo orgánico. El segundo método es un método de evaporación térmica que hace posible depositar capas finas de óxidos metálicos sobre un sustrato con tamaños de grano muy pequeño.

3.5.1. Drop-coating

En esta técnica se mezcla el material a depositar (óxido metálico, MWCNT o mezclas de estos) con un vehículo orgánico. El vehículo orgánico utilizado en esta tesis fue el glicerol (Sigma-Aldrich CAS Number 56-81-5 [10]) ya que éste tiene una alta viscosidad, lo que hace que el material a depositar se concentre en un área muy reducida del sustrato. Esto evita que los materiales se esparzan sobre zonas exteriores al área deseada, es decir, fuera del área ocupada por los electrodos del sensor. Además el punto de ebullición del glicerol empleado se encuentra, según asegura el fabricante, alrededor de los 182°C [10], una temperatura muy apropiada para eliminarlo sin que afecte la estructura de los materiales utilizados en esta tesis.

Cuando se depositaron óxidos metálicos la cantidad apropiada de glicerol resultó ser de 0.5 ml / 200 mg del óxido metálico. Esta misma proporción se usó en el caso de las mezclas de MWCNTs y óxidos metálicos.

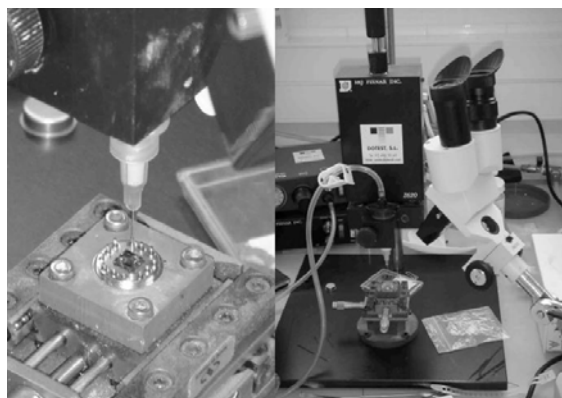


Figura 3.7: Equipo de drop-coating

Cuando se depositaron muestras con nanotubos únicamente, éstos fueron diluidos en glicerol hasta llegar a las proporciones de 70 y 700 mg de MWCNTs / 1 litro de glicerol. Si la proporción de nanotubos es demasiado alta con respecto al glicerol, la capa depositada queda con una gran cantidad de nanotubos encima del sustrato, esto produce una muy baja resistencia entre los electrodos en un sensor, por lo que las mejores proporciones fueron las mencionadas anteriormente.

El equipo utilizado para depositar los materiales utilizando esta técnica fue un microdispensador: el JBE1113 dispenser, I&J FISNAR Inc, USA, que se muestra en la Figura 3.7.

3.5.2. Depósito avanzado de gas reactivo

Esta es una técnica que permite el depósito de capas muy finas de óxidos metálicos sobre sustratos, lográndose obtener tamaños de grano hasta de 3 nm en el caso del WO_3 .

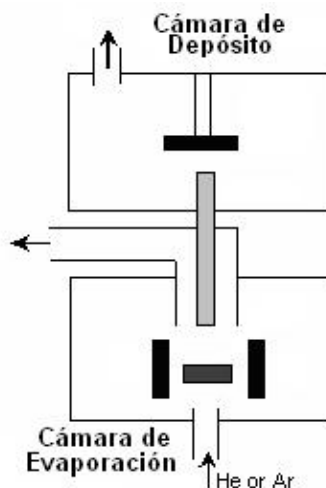


Figura 3.8: Esquema del equipo de evaporación térmica.

En este experimento se utilizó un equipo de evaporación térmica (Ultra Fine Particle Equipment, ULVAC Ltd., Japan). Este equipo está formado por una cámara de evaporación/condensación separada de una cámara de deposición a través de un cilindro de transferencia (Figura 3.8). En la cámara de evaporación se introduce un target de W, el cual es llevado a una temperatura cercana a 1200°C . Los gases de esta cámara son evacuados hasta llevarla a una presión de $\sim 3.4 \times 10^{-2}$ mbar. Durante el proceso de deposición se introducen en la cámara helio y aire sintético a un flujo de 15 y 12 sccm respectivamente y la cámara se lleva a una presión de 20 mbar. Por otro lado la presión en la cámara de deposición se ajusta a 0.18 mbar por lo que debido a la diferencia de presiones entre las dos cámaras, un pequeño flujo de vapor de WO_3 pasa a través del diámetro del cilindro (3mm) y se superpone directamente sobre la capa de MWCNTs previamente depositada en el sustrato.

El grosor de la capa de WO_3 sobre el sustrato depende del tiempo de exposición de la muestra. Con este equipo es posible obtener capas de hasta varias micras de grosor.

3.6. Caracterización de los materiales

Se utilizaron diversas técnicas de caracterización para observar la estructura y morfología de los materiales y capas activas empleadas en los sensores. Todas estas capas tenían nanotubos de carbono, pero en ocasiones los MWCNTs se mezclaron con diferentes óxidos metálicos. Dependiendo del material fue escogida una u otro tipo de técnica.

3.6.1. Microscopio electrónico de barrido (SEM)

El SEM es un tipo de microscopio electrónico que puede producir imágenes de una superficie a una alta magnificación. En este instrumento los electrones son emitidos térmicamente desde un cátodo y son acelerados hacia un ánodo. El haz de electrones consta de una energía que va desde unos pocos cientos de eV a 50 keV. Los electrones barren la muestra y un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la muestra, siendo capaz de mostrar imágenes en tres dimensiones.

Tabla 3.2: Características técnicas del SEM utilizado

Parámetro del SEM	Valor
Modelo	JSM 6400
Resolución	3.5 nm
Magnificación	15 – 300 000 x
Kilo voltaje	de 0.5 a 40 kV
Rotación de la muestra	360°
Inclinación de la muestra	90°
Detector de electrones retro dispersados	Si

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales inorgánicos y orgánicos, entregando información morfológica del material analizado. A partir de él se producen distintos tipos de señal que se generan desde la muestra y se utilizan para examinar muchas de sus características. Con el SEM se pueden realizar estudios de los aspectos morfológicos de zonas microscópicas de diversos materiales, además del procesamiento y análisis de las imágenes obtenidas. Cabe destacar que este instrumento utiliza una técnica no destructiva, sin embargo cuando la muestra no es conductora es necesario emplear una pequeña capa de oro o carbono sobre la superficie del material. La Tabla 3.2 resume las características del instrumento empleado.

Una de las desventajas del SEM es que no puede trabajar con muestras que emiten una cantidad significativa de gases o vapores debido a que requiere un alto vacío para lo cual se requiere de un equipo que pueda trabajar en un bajo vacío o al medio ambiente. Debido a eso es posible utilizar el ESEM (Microscopio electrónico de barrido medioambiental), y aunque las muestras utilizadas en esta tesis no emitan gases o vapores el ESEM disponible tiene una mejor resolución y mejor magnificación que el SEM inicialmente utilizado (ver Tabla 3.3).

Tabla 3.3: Características técnicas del ESEM utilizado

Parámetro del ESEM	Valor
Modelo	FEI QUANTA 600
Resolución	3.0 nm
Magnificación	15 – 3 000 000 x
Kilo voltaje	de 0.5 a 30 kV
Rotación de la muestra	360°
Inclinación de la muestra	70°
Detector de electrones retro dispersados	Si

3.6.2. Microscopio electrónico de transmisión (TEM)

Este tipo de microscopios utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto siempre y cuando la muestra sea lo suficientemente delgada para que el haz de electrones la pueda atravesar. Este microscopio consta fundamentalmente de:

- Un Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra el espécimen.
- Lentes magnéticas, para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones.
- Sistema de vacío: es una parte muy importante del microscopio electrónico debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas presentes en el aire.
- Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen.
- Sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones, que suele ser una computadora.

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea observar. Una parte de los electrones rebotan o son

absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen de la muestra en el microscopio.

Los análisis TEM fueron realizados con un equipo Philips Tecnai 10, con el microscopio trabajando a 80 kV. Algunas muestras fueron analizadas mediante un equipo TEM de alta resolución (HRTEM) por el grupo del Prof. Van Tendeloo en Amberes.

3.6.3. Microscopio de fuerzas atómicas (AFM)

El AFM es un instrumento mecano-óptico capaz de detectar fuerzas del orden de los pN. Al rastrear una muestra, es capaz de registrar continuamente su topografía mediante una sonda o punta afilada de forma piramidal o cónica. La sonda va acoplada a un listón o palanca microscópica muy flexible.

El AFM puede realizar dos tipos de medidas: imagen y fuerza. En el modo imagen, la superficie es barrida en el plano de la superficie (X-Y) por la punta, durante el barrido la fuerza interatómica entre los átomos de la punta y los átomos en la superficie de la muestra provoca una flexión del listón, esta flexión la registra un sensor (normalmente balanza óptica) y la señal obtenida se introduce en un circuito o lazo de realimentación. Este último controla un actuador piezoeléctrico que determina la altura (Z) de la punta sobre la muestra de forma que la flexión del listón se mantenga en un nivel constante (normalmente introducido por el operador). Representando la altura de la punta (Z) frente a su posición sobre la muestra (X,Y) es posible trazar un mapa topográfico de la muestra $Z=Z(X,Y)$. La fuerza interatómica se puede detectar cuando la punta está muy próxima a la superficie de la muestra. En medidas de fuerza, la punta se hace oscilar verticalmente mientras se registra la flexión del listón. La medida se expresa representando la fuerza (F) frente a la altura (Z) sobre la muestra.

Dentro de las medidas de imagen pueden distinguirse dos categorías de modos de operación: modo de contacto y modos dinámicos o de vibración. En el modo de contacto se mantiene una fuerza constante sobre la muestra, mientras que en los modos dinámicos se hace vibrar el listón a su frecuencia de resonancia valiéndose para ello de un actuador piezoeléctrico. En estos últimos la interacción punta-superficie modifica la amplitud, frecuencia y fase de la resonancia, mientras el lazo de realimentación mantiene constante alguna de estas tres propiedades,

dependiendo de la propiedad que se mantenga constante se determina el modo concreto de operación.

El equipo utilizado durante esta tesis fue el AFM macromolecular PicoScan II de ScienTec, con puntas de silicio, operando a una frecuencia de 300 kHz, la punta utilizada tenía un radio nominal menor a 10 nm y una fuerza constante de 42 N/m.

3.6.4. Espectroscopia de fotoelectrones de rayos X (XPS)

La espectroscopia es el estudio del espectro luminoso de los cuerpos. El análisis espectral en el cual se basa, permite detectar la absorción o emisión de radiación electromagnética de ciertas energías, y relacionar estas energías con los niveles de energía implicados en una transición cuántica.

El XPS es una espectroscopia cuantitativa que mide la estequiometría, el estado químico y la estructura electrónica de los elementos que existen en un material. Los espectros XPS son obtenidos cuando una muestra es irradiada por rayos X al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Para una buena medición de XPS se requieren condiciones de muy alto vacío.

Para realizar las medidas XPS se utilizó un equipo HP 5950A equipado con un analizador hemisférico de energía electrónica. La fuente de luz fue un haz monocromático de $AlK\alpha$ ($h\nu = 1486.6$ eV). Con una resolución nominal de 0.7 eV.

La funcionalización de los nanotubos de carbono y los análisis XPS desarrollados en esta tesis fueron realizados por el grupo de investigación dirigido por el Prof. Pireaux en el Laboratoire Interdisciplinaire de Spectroscopie Electronique de las Facultades Universitarias Notre Dame de la Paix ubicados en Namur – Bélgica.

3.6.5. Difracción por rayos X (XRD)

La difracción de rayos X es, básicamente, un proceso de interferencias de ondas electromagnéticas que se produce en direcciones concretas del espacio. Con esta técnica es posible observar las fases cristalinas de un material y además cuantificarlas en porcentaje. Un equipo de XRD básicamente lo que hace es

incidir un rayo X monocromático con un ángulo de incidencia θ respecto a una familia de planos cristalográficos (kkl). El rayo incidente se difracta con un ángulo 2θ . Cuando esto ocurre se dice que hay una reflexión y sólo ocurre si se cumple el principio de Bragg (una familia de reflexiones para cada familia de planos):

$$\eta \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta) \quad (3.2)$$

Donde λ es la longitud de onda de la radiación incidente (1.5406 Å para el CuK_α), d_{hkl} es la distancia entre los planos (hkl) y η es el índice de refracción de la familia.

El equipo utilizado para realizar las medida fue el Siemens D5000 diffractometer (Bragg-Bretano parafocusing geometry and vertical θ - θ goniometer). El ángulo de difracción 2θ varió en el rango entre 20 y 45°. Los datos fueron recopilados cada 0.05° con una duración de 3 s entre cada ángulo de rotación. El tubo de rayos X se ajustó a 40 kV con una corriente de 30 mA.

3.7. Sistemas de medida

Para obtener la respuesta de las capas activas a trazas de gases contaminantes se utilizaron dos tipos de sistemas de medida. Ambos sistemas compartieron una unidad de adquisición de datos digital (multímetro) Agilent 34970A con una capacidad de medir 22 canales. De éstos, 20 se pueden configurar para medir resistencias entre 0 y 120 M Ω , los datos medidos se envían a un PC para su almacenamiento y posterior análisis.

3.7.1. Sistema de medida en flujo continuo

En este sistema se utilizan dos botellas de gases (Figura 3.9), una de ellas lleva el gas portador (por lo general aire) y la otra el gas contaminante diluido en el gas portador, estos gases se hacen pasar por unos controladores de flujo másico, a los cuales se les puede controlar la apertura de forma manual o electrónica. Éstos controlan el flujo de gas que pasa por la cámara de los sensores. Durante la

medida, el flujo de gas que pasa por la cámara se mantiene constante para asegurar que los sensores responden al gas contaminante y no al cambio de flujo.

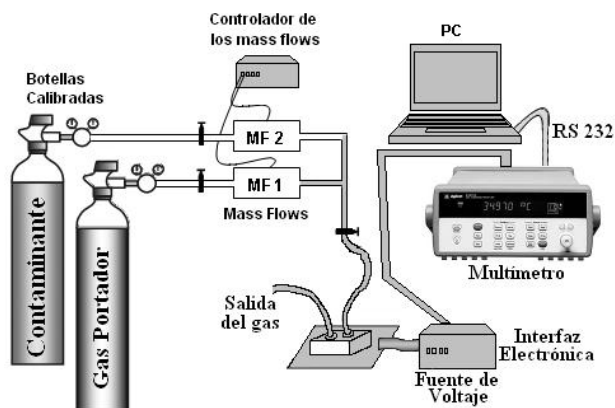


Figura 3.9: Esquema del sistema de medida que hace pasar un flujo continuo de gas a través de la cámara donde se encuentran los sensores.

La cámara donde se colocan los sensores tiene un volumen de 10 ml y el proceso de medida consta de los siguientes pasos: (1) Se inicia la medida activando el multímetro digital (Agilent 34970A) y al cabo de 5 minutos se abre el controlador de flujo másico que fija la concentración del gas contaminante a un valor previamente calculado (primera concentración del gas contaminante a medir). Para asegurar que no hay un cambio de flujo se cierra el controlador de flujo másico que controla el gas portador en la misma proporción a la que se abre el controlador; (2) Después de 15 minutos (con lo cual se asegura que los sensores han llegado a una estabilidad, en el caso de haber respondido al gas contaminante) se ajusta de nuevo el controlador de flujo másico para obtener la segunda concentración del gas a medir y se cierra el controlador de flujo másico del gas portador para mantener constante el flujo total; (3) Quince minutos después de haber iniciado la segunda concentración se hace transitar la tercera concentración del gas contaminante sin cambiar el flujo que pasa por la cámara de los sensores, en la misma forma como se hizo en los dos pasos anteriores; (4) Cincuenta minutos después de haber iniciado la medida se cierra el controlador de flujo másico del gas contaminante y se abre el correspondiente al gas portador (el flujo que pasa por cámara de sensores siempre se mantiene a 200 sccm), para volver al estado en que se inició la medida. Si se desea que los sensores operen a una temperatura superior a la temperatura ambiente, se conecta una fuente de tensión a los elementos calefactores.

3.7.2. Sistema de medida por inyección

Este sistema consta de un cilindro metálico que almacena cierta cantidad del gas contaminante a medir. Este cilindro tiene un pequeño émbolo sobre el cual se introduce la aguja de una jeringuilla de cromatografía de gases para extraer una la cantidad de gas deseada, el volumen de gas extraído depende de la concentración de gas a medir (Figura 3.10).

Los sensores se introducen en una cámara de 5.3 l y el proceso de medida consta de los siguientes pasos: (1) Se inicia la medida activando el multímetro digital (Agilent 34970A) y al cabo de 5 minutos se inyecta la primera cantidad del gas contaminante; (2) Después de quince minutos de haber inyectado la primera cantidad del gas contaminante (con lo que se asegura que los sensores lleguen a una estabilidad, en nuestro caso) se inyecta la segunda cantidad del gas contaminante en la cámara de medida; (3) Finalizados los 15 minutos transcurridos desde la segunda concentración se inyecta la tercera y última concentración del gas contaminante; (4) Cincuenta minutos después de haber iniciado la medida se hace pasar un flujo de aire seco a través de la cámara de medida durante treinta minutos o una hora, con el fin de eliminar el gas contaminante de esta cámara.

Finalmente se deja transcurrir un tiempo (generalmente más de una hora) con el fin de obtener una estabilidad en la resistencia de los sensores. Si se desea que los sensores operen a una temperatura superior a la temperatura ambiente, se conecta una fuente de tensión a los elementos calefactores.

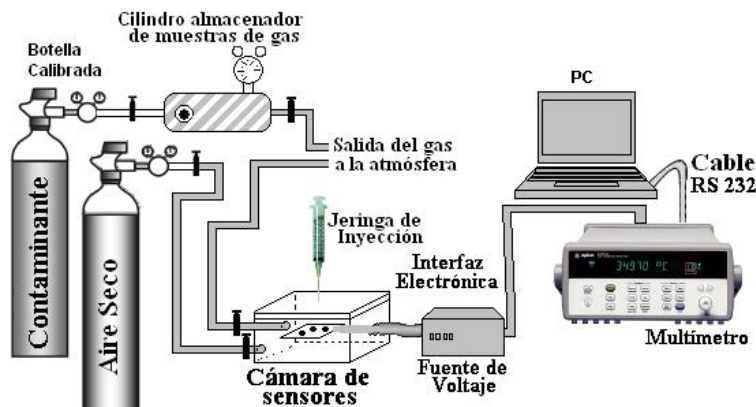


Figura 3.10: Esquema del sistema de medida en el cual se inyecta con una jeringa una cantidad de gas en una cámara donde se encuentran los sensores.

Típicamente los tiempos utilizados para asegurar que las capas activas lleguen a una estabilidad una vez inyectado el gas a medir son de 15 minutos. Es posible que algunas capas activas no lleguen a una estabilidad durante este tiempo (especialmente cuando se trabaja a temperatura ambiente), por lo que en ocasiones se amplió dicho tiempo a 20 minutos.

3.7.3. Sistema de medida utilizando un muestreador de espacio de cabeza

Típicamente los gases que se utilizaron en los sistemas de medida (y en general en todos los experimentos), se encontraban en forma gaseosa dentro de botellas (previamente calibradas), pero en ocasiones la especie a medir se encuentra en forma líquida, por lo cual la mejor solución es contar con un sistema que sea capaz de calentar este líquido y extraer los vapores que de él emanan, y luego enviarlos a la cámara de medida donde se encuentran los sensores de gases a utilizar en la aplicación.



Figura 3.11: Headspace HP 7694

La sustancia a medir (en su forma líquida) se introduce en un vial, y este se lleva al un headspace autosampler (ver Figura 3.11). Éste se configura para que le transmita al vial una temperatura de 80°C, para producir los vapores que fueron enviados a la cámara de sensores utilizando como gas portador aire seco. El tiempo de inyección del vapor de gas fue de 10 minutos, luego del cual se hizo pasar aire seco sobre los sensores para recuperar la resistencia inicial de estos últimos.

3.8. Referencias

- [1] <http://www.nanocyl.com>.
- [2] G. Lefebvre and J. Verbist, Characterization of acrylonite plasma-polymerized on carbon fibres, *Adv. Comp. Mater. Lett.* 1 (1992) p. 34.
- [3] A. Felten, C. Bittencourt, G. Van Lier, J.C. Charlier, J.J. Pireaux, RF-plasma functionalisation of carbon nanotubes surface: O₂, NH₃, CF₄ treatment, *J. Appl. Phys.*, 98, (2005) 074308.
- [4] P. Ivanov, E. Llobet, F. Blanco, A. Vergara, X. Vilanova, I. Gracia, C. Cané and X. Correig, On the effects of the materials and the noble metal additives to NO₂ detection, *Sensors and Actuators B*, 118 (2006) pp. 311-317.
- [5] P. Ivanov, "Design, fabrication and characterization of thick-film gas sensors", Tesis Docotoral, Universitat Rovira i Virgili, Departament d'Enginyeria Electrònica Elèctrica i Automàtica, 2004.
- [6] Jong H. Kim, Jae S. Sung, Young M. Son, A. A. Vasiliev, V. V. Malyshev, E. A. Koltypin, A. V. Eryshkin, D. Yu. Godovski, A. V. Pisyakov and S. S. Yakimov, Propane/butane semiconductor gas sensor with low power consumption, 44 (1997) pp. 452-457.
- [7] <http://www.keithley.com/products/currentvoltage/voltagecurrentsourcing/?mn=2410>.
- [8] E. Sotter, "Development of a thick film gas sensor for oxygen detection at trace levels", Tesis Docotoral, Universitat Rovira i Virgili, Departament d'Enginyeria Electrònica Elèctrica i Automàtica, 2006.
- [9] A. Ruiz, "TiO₂ nanoparticles for gas sensor applications", Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, Departament d'Electrònica, 2003.
- [10] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/SIAL/G6279>.

Sensores basados en MWCNT
funcionalizados en varios plasmas

En este capítulo se hace un análisis del comportamiento de las capas activas fabricadas que incluían nanotubos de carbono de múltiples paredes funcionalizados en diferentes plasmas. Se mostrarán las respuestas que presentaron las capas activas fabricadas las cuales fueron caracterizadas química o morfológicamente, también se hace una discusión de la interacción entre las capas activas y los gases medidos.

4.1. Respuesta de las capas activas a trazas de gases

Los gases contaminantes más utilizados durante esta tesis fueron: NO_2 , CO y NH_3 , aunque también se midieron otros gases (oxígeno, etanol, dióxido de azufre y metano), la temperatura de trabajo empleada típicamente estuvo por debajo de 150°C ya que el objetivo de esta tesis fue fabricar sensores que fueran capaces de detectar trazas de gases trabajando a bajas temperaturas. La respuesta S de las capas activas estudiadas fue definida mediante la siguiente ecuación 4.1.

$$S = \frac{|R_p - R_c|}{R_p} \quad (4.1)$$

donde R_p es la resistencia del sensor ante el gas portador y R_c es la resistencia del sensor ante la traza de gas contaminante. También es posible considerar la respuesta desde el punto de vista porcentual (SR) con la ecuación:

$$SR = S \times 100 \quad (4.2)$$

Todos los sensores de gases que usan en sus capas activas óxidos metálicos tienden a sufrir derivas temporales. Esto significa que la resistencia (ante el gas portador R_p o la respuesta ante una concentración determinada de un gas R_c) puede llegar a presentar un cambio significativo después ser expuestos ante diferentes gases contaminantes a lo largo del tiempo. El porcentaje de este cambio se calcula con el coeficiente de variación relativa (CRV) dado por la ecuación 4.3, donde R_i es el valor de resistencia ante el gas portador o el valor de resistencia ante la traza de gas, \bar{R} es el promedio de las resistencias consideradas (ante la traza del gas o ante el gas portador), y n es el número de medidas realizadas,

típicamente en esta tesis se realizaron 4 medidas para observar la reproducibilidad de la respuesta de la capa activa ante el gas contaminante.

$$CRV = \frac{\sqrt{\sum_{i=1}^n (R_i + \bar{R})^2}}{n \cdot \bar{R}} \times 100\% \quad (4.3)$$

También es interesante saber cual es la sensibilidad de la capa activa y esta sensibilidad depende del valor de la respuesta a dos concentraciones diferentes de un gas medido. El valor de la sensibilidad esta dada por la ecuación 4.4.

$$Sen|_C = \frac{S|_{C1} - S|_{C2}}{C1 - C2} \quad (4.4)$$

Donde $S|_{C1}$ es la respuesta (ecuación 4.1) del sensor calculada para la concentración del gas contaminante C1, de igual forma $S|_{C2}$ es la respuesta del sensor calculada para la concentración del gas contaminante C2.

4.2. MWCNTs con tres diferentes funcionalizaciones

En este experimento se tomaron nanotubos de carbono de múltiple pared. A éstos se les aplicaron tres tipos de funcionalización en plasma de oxígeno, para obtener 4 materiales como lo muestra la Tabla 4.1.

Tabla 4.1: Parámetros del plasma utilizados en la funcionalización.

Muestra	Potencia	Presión (Torr)	Tiempo	O (%)
A	–	–	–	0
B	30	0.1	10	10
C	30	0.1	30	20
D	100	0.1	10	20

Los cuatro materiales fueron dispersados en glicerol (utilizado como vehículo orgánico) hasta obtener una solución de aproximadamente 25 mg de nanotubos / 1 ml de glicerol. Estos materiales fueron depositados por drop-coating sobre sustratos de silicio micro mecanizado. Con posterioridad estas capas fueron

recocidas a dos temperaturas (350 o 480°C) durante 2 horas con el propósito de eliminar el vehículo orgánico y garantizar una buena adherencia al sustrato. De cada material se fabricaron y se caracterizaron 3 sensores.

4.2.1. Resultados SEM

La Figura 4.1 muestra un análisis SEM de una de las capas activas empleadas en este experimento, los análisis no revelaron ningún cambio significativo en la morfología de los nanotubos, sin importar el tipo de funcionalización. La imagen mostró una malla tupida aunque bien dispersa y bien adherida sobre el sustrato.

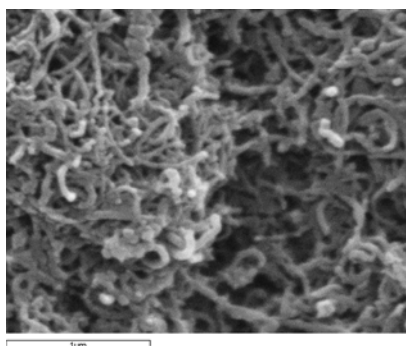


Figura 4.1: MWCNTs depositados sobre sustratos de silicio.

4.2.2. Resultados XPS

Se realizaron análisis XPS con el fin de determinar la composición química de las muestras utilizadas como capas activas en este experimento. La Figura 4.2 muestra el nivel del espectro C 1s tomado de los nanotubos sin funcionalizar, el ancho total del pico a la mitad del máximo (FWHM) fue de 1.1 eV. Este valor es más alto que el esperado para nanotubos purificados, sin embargo, dicho valor es característico no sólo de la presencia de nanotubos perfectos sino también de nanotubos defectuosos y carbono amorfo [1].

La Figura 4.3 (izquierda) muestra el espectro realizado a los MWCNTs correspondientes a la muestra B (Tabla 4.1). Este espectro revela la presencia de carbono y oxígeno presente en la superficie de la muestra. La concentración de oxígeno resultó ser del 10 %.

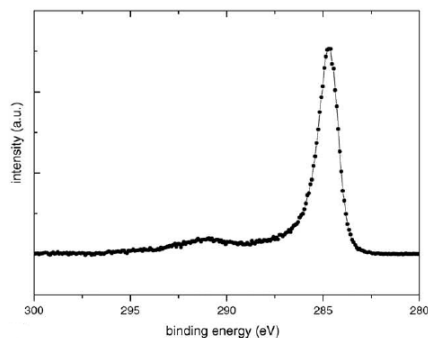


Figura 4.2: Análisis XPS del nivel central del espectro C 1s realizado a los MWCNTs no funcionalizados.

Debido a la alta energía utilizada en la funcionalización de la muestra D, el espectro mostrado por los análisis XPS (Figura 4.3 derecha) reveló la presencia de fotoelectrones emitidos de metales de transición (Co y Fe) y átomos de aluminio, indicando que una alta cantidad de átomos de carbono fueron eliminados de la superficie de los MWCNTs por el plasma. Por lo tanto el tratamiento mediante plasma de radiofrecuencia tiene un efecto de ataque químico sobre los nanotubos. A suficiente energía, el plasma es capaz de destruir las paredes de los nanotubos por lo que el análisis XPS revela la presencia de metales utilizados para catalizar el crecimiento de los nanotubos por CVD.

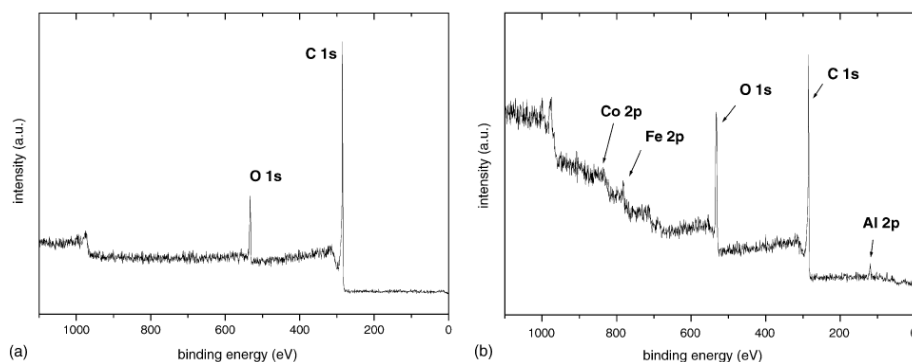


Figura 4.3: (izquierda) espectro correspondiente a la muestra B (derecha) espectro correspondiente a la muestra D, en este espectro se puede apreciar la presencia de Co y Fe.

En resumen, los análisis XPS indicaron que después de la funcionalización, se obtuvieron 4 tipos de materiales diferentes:

- Tipo A: MWCNTs sin funcionalizar
- Tipo B: MWCNTs con 10 % de oxígeno en la superficie
- Tipo C: MWCNTs con 20 % de oxígeno en la superficie
- Tipo D: MWCNTs con 20 % de oxígeno + Co + Fe + Al.

4.2.3. Respuesta ante trazas de gases

En este primer experimento, los 4 tipos de capa activa utilizados (ver Tabla 4.1) fueron depositados sobre sustratos de silicio tipo micro mecanizado mediante la técnica de drop-coating, utilizando como vehículo orgánico el glicerol (la cantidad disuelta fue: 25 mg de MWCNTs por mililitro de glicerol), esta solución previamente fue agitada en un baño ultrasónico a 75°C durante 2 horas. Las capas depositadas se secaron en un horno a 180°C y se recocieron in-situ a dos temperaturas (350 y 480°C) durante 2 horas.

Después del proceso de recocido la resistencia de los sensores tuvo un valor entre 50 y 150 Ω , típicamente. Esto se debió a que la concentración de nanotubos depositada sobre los sustratos fue alta y al depositar una gran cantidad de nanotubos, la resistencia entre los electrodos tiende a ser muy baja. Los sensores fueron introducidos en una cámara de 10 ml y se utilizó el sistema de flujo continuo en las medidas a las trazas de gases, tomando como gas portador el aire seco. Las medidas se repitieron 4 veces para determinar su reproducibilidad.

4.2.3.1. Respuesta a temperatura ambiente

Los sensores que mejor respondieron ante el NO₂ operando a temperatura ambiente fueron aquellos que tenían en sus capas activas materiales tipo B y C. La Figura 4.4 muestra el cambio de resistencia de estos sensores ante el NO₂. En general, no hay una respuesta significativa a la primera concentración (500 ppb) pero a las siguientes concentraciones la respuesta es más apreciable, por el contrario, los sensores que tenían como capas activas materiales tipo A y D no respondieron a concentraciones inferiores a 10 ppm. La diferencia en la respuesta esta asociada a los diferentes grupos funcionales presentes en la superficie de los nanotubos. Como lo muestra la Figura 4.4 la mejor respuesta al NO₂ se obtuvo cuando se trabajó con sensores que tenían en su capa activa material tipo C, este

tipo de capa activa mostró tener una alta concentración de grupos funcionales carbonilo C-O-C. Por lo que se deduce que estos grupos funcionales juegan un rol importante en la sensibilidad ante especies oxidantes. Estas capas tuvieron un comportamiento semiconductor tipo *p* ante la presencia de NO₂ ya que la resistencia disminuyó en presencia de este gas (ver Figura 4.4).

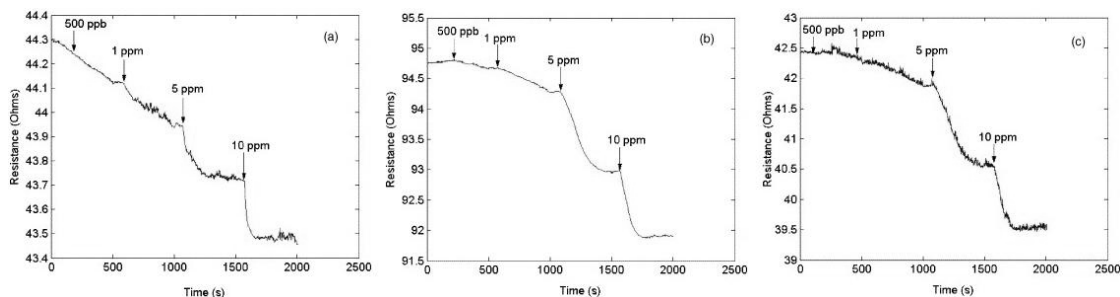


Figura 4.4: Cambio de resistencia de los sensores ante el NO₂ operando a 25°C; (a) sensor con material tipo B recocido a 350°C; (b) sensor con material tipo C recocido a 350°C; (c) sensor con material tipo C recocido a 480°C.

La capa activa que mejor respondió al NH₃ operando a temperatura ambiente fue la que tenía el material tipo D (Figura 4.5), esto se debió probablemente a que en la funcionalización la energía utilizada fue muy alta (100 W) y los análisis XPS mostraron la presencia de las partículas catalíticas que intervinieron en el proceso de síntesis de los nanotubos (Co, Fe y Al), los cuales jugaron un rol importante en la detección del amoníaco.

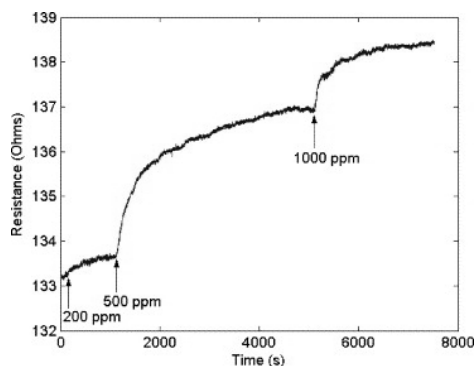


Figura 4.5: Cambio de resistencia de un sensor con capa activa tipo D recocido a 480°C operando a temperatura ambiente ante NH₃.

La Tabla 4.2 muestra un resumen de la respuesta de los sensores ante las trazas de NO₂ y NH₃, el símbolo “++” se utiliza para los sensores que mostraron las

mejores respuestas ante los gases estudiados, “+” se utiliza para aquellos sensores que mostraron una respuesta ligeramente apreciable y el símbolo “-” se utiliza para las capas activas que no mostraron cambio en su resistencia ante los gases estudiados.

Tabla 4.2: Resumen de la respuesta de las capas activas utilizadas

	Material							
	A	B	C	D	A	B	C	D
Temperatura de recocido (°C)	350	350	350	350	480	480	480	480
NO ₂	-	++	++	-	-	+	++	-
NH ₃	-	-	-	+	-	-	-	++

4.2.3.2. Discusión

El mecanismo de interacción de los nanotubos de carbono y los gases es tema de estudio en la actualidad. De igual manera, el rol que juegan los nanotubos al ser mezclados con otros materiales para el sensado de gases es también objeto de estudio. En lo que sigue se pretende dar una interpretación plausible a los resultados obtenidos en los diferentes experimentos mostrados en este capítulo.

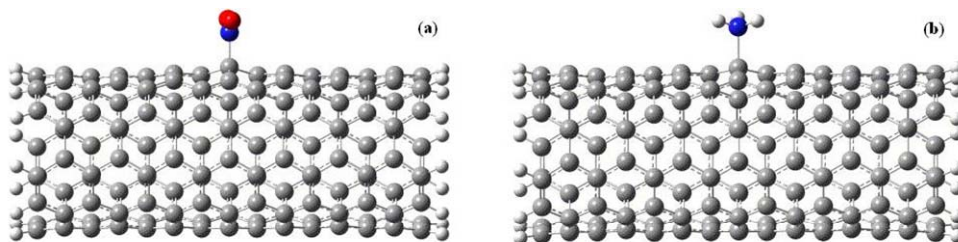


Figura 4.6: Nanotubos de carbono de única pared (5,5) con 150 carbonos a los cuales se les ha simulado la adición de una molécula de NO₂ (a) y NH₃ (b).

Para realizar una interpretación teórica de los resultados obtenidos, se hicieron cálculos ab initio por parte del grupo de investigadores de la unidad de Physico-Chimie et de Physique des Matériaux, ubicada en la Université Catholique de Louvain (Louvain-la-Neuve, Bélgica). La simulación se realizó con un nanotubo de carbono de pared única (5,5), compuesto de 150 átomos de carbono (Figura 4.6).

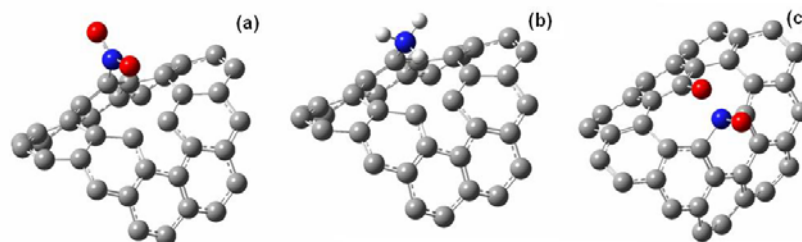


Figura 4.7: Vista detalla de un nanotubo de carbono (5.5) con una vacante (sin un carbono), interactuando con (a) un grupo NO_2 , (b) un grupo NH_3 y (c) un grupo NO_2 disgregado.

Inicialmente se calculó la energía de interacción al adicionar una molécula de NO_2 y NH_3 en el SWCNT con todos sus enlaces completos (sin imperfecciones en su pared), la energías calculadas fueron $+21.4$ y -26.0 kcal/mol, respectivamente. Los resultados pronosticaron una interacción exotérmica entre la molécula de NO_2 y el SWCNT, mientras que para el NH_3 se predijo un tipo interacción endotérmica, sin embargo la energía de interacción predicha para el NO_2 es relativamente baja. La adsorción espontánea debe ser exotérmica. Además, como el experimento reflejó una clara interacción entre el NO_2 y los nanotubos en relación a la cantidad de oxígeno presente en la muestras (sensores con materiales tipo B y C), las energías de interacción también indicaron que las moléculas de NO_2 pueden interactuar con el oxígeno que contienen grupos funcionales presentes en la superficie de nanotubos, o con los defectos presentes en las paredes del material, más que con nanotubos de carbono de paredes perfectas. Para estudiar esto, se consideró un nanotubo con vacantes. La vacante del nanotubo se enlazó con una molécula de NO_2 o NH_3 , las energías de interacción en este caso fueron $+88.8$ y 49.7 kcal/mol, respectivamente (Figura 4.7 a y b). Incluso se llegó a obtener una energía de interacción de $+177$ kcal/mol cuando la molécula de NO_2 se disgregó en dos partes sobre la vacante del nanotubo, quedando un átomo de oxígeno (de esta molécula) enlazado a un átomo de carbono de la vacante, y el nitrógeno se enlazó a dos átomos de carbono de la vacante del nanotubo y al oxígeno restante de la molécula (Figura 4.7c). Esto indica que cuando el nanotubo tiene vacantes, estas interactuarán con NO_2 y NH_3 teniendo como resultado una fuerte interacción. Sin embargo como se vio en el experimento para el NO_2 , el sensor recuperaba su resistencia inicial, mientras que cuando este interactuaba con la molécula de NH_3 no mostró una recuperación muy clara, exceptuando cuando parte del nanotubo fue destruido por los efectos de la funcionalización (sensor con material D), lo que hizo suponer un tipo de reacción diferente.

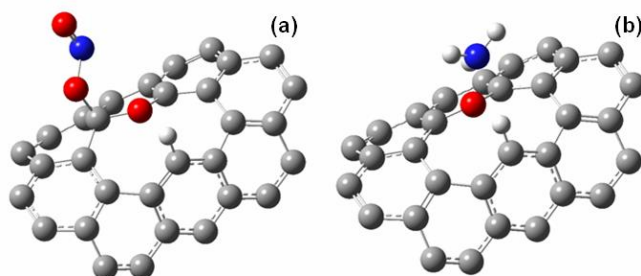


Figura 4.8: Vista detallada de la interacción entre un SWCNT (5,5) con una vacante funcionalizada con OH y (a) un grupo NO_2 y (b) un grupo NH_3 .

Si la vacante tiene un grupo OH (debido a la funcionalización con oxígeno), las simulaciones mostraron una energía de interacción diferentes para el NO_2 y NH_3 (Figura 4.8), para el amoniaco se obtuvo una energía de interacción de solo 4.6 kcal/mol. Lo que concuerda con los resultados del experimento ya que no hubo detección para las moléculas de NH_3 en los sensores con capas activas B y C. La energía de interacción para el NO_2 resultó ser 0 kcal/mol, lo cual no concuerda con lo encontrado en el experimento, este mostró una clara interacción ante esta molécula, lo que sugiere que otro tipo de funcionalización de oxígeno estuvo presente en la superficie de los nanotubos.

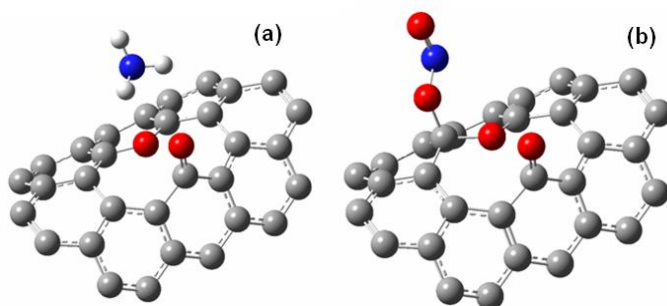


Figura 4.9: Vista detallada de la interacción entre un SWCNT (5,5) con una vacante funcionalizada con O_2 y (a) un grupo NH_3 y (b) un grupo NO_2 .

Si la vacante estaba funcionalizada con O_2 , obteniéndose un grupo funcional $\text{C}=\text{O}$ y otro $\text{C}-\text{O}-\text{C}$. La energía de interacción para el NH_3 resultó ser 4.6 kcal/mol (Figura 4.9a). Sin embargo, para el NO_2 se encontró una energía de interacción de 48.3 kcal/mol (Figura 4.9b). Este valor es consistente con los resultados obtenidos en el experimento puesto que la reacción mostró ser reversible, como lo mostraron los sensores que tenían en sus capas activas materiales tipo B y C, y a su vez estas capas no mostraron ser sensibles al NH_3 . De esta forma, se espera que la

interacción entre las moléculas de gases y los nanotubos ocurra en las proximidades de los defectos de los nanotubos de carbono y en las vacantes funcionalizadas, más que en las paredes de los nanotubos.

Aunque en el experimento se utilizaron nanotubos de carbono de pared múltiple y en las simulaciones ab initio se utilizó un nanotubo de carbono de pared única tipo (5,5), los resultados teóricos mostraron tener una alta concordancia con los resultados obtenidos en el experimento. Los resultados de estos trabajos fueron publicados en [2].

4.3. Óxido de tungsteno y nanotubos de carbono

Para este experimento se tomaron nanotubos de carbono de múltiples capas y se funcionalizaron en un plasma de oxígeno, con una potencia de 5 W durante 30 minutos. De esta forma se fabricaron 4 materiales que incluían nanotubos de carbono funcionalizados y/o WO_3 , con un tamaño de partícula de aproximadamente 20 μm [3].

- Material A: WO_3 (Sigma-Aldrich nanopowders, número CAS 1314-35-8).
- Material B: MWCNTs.
- Material C: MWCNTs/ WO_3 (1/100).
- Material D: MWCNTs/ WO_3 (1/1000).

Los valores 1/100 y 1/1000 indican la proporción en peso de los MWCNTs con respecto a la del WO_3 . Los materiales fueron depositados sobre sustratos de silicio por drop-coating y se recocieron in-situ a 400°C durante dos horas, con una rampa de subida de 2.5°C / min. De cada material se fabricaron y se caracterizaron 3 sensores.

4.3.1. Resultados SEM

La Figura 4.10 muestra las imágenes SEM de los materiales utilizados en el experimento, en el caso de los híbridos (Figura 4.10 c y d) en la gran mayoría de la superficie solo se observó el óxido metálico, pero en ciertas zonas se observó la presencia de nanotubos bien dispersos sobre el óxido metálico. Como era de esperar la imagen de la capa activa tipo C mostró mucha más cantidad de MWCNTs con respecto a la imagen de la capa activa tipo D debido a que la

concentración fue 10 veces superior. Las imágenes de las muestras que contenían MWCNTs mostraron que los nanotubos quedaron bien dispersos y no hubo presencia de aglomeraciones de éstos.

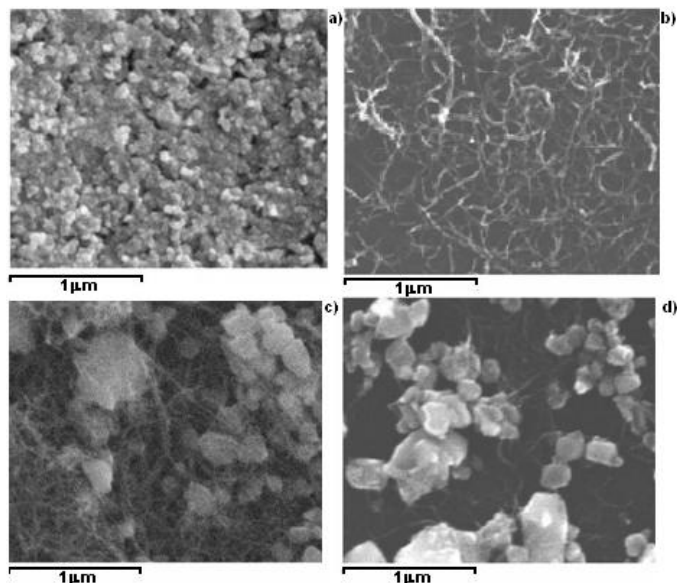


Figura 4.10: Imagen SEM de las capas: a) WO_3 , b) MWCNTs, c) MWCNTs + WO_3 (1/100) y d) MWCNTs + WO_3 (1/1000).

4.3.2. Resultados XPS

La Figura 4.11 muestra los resultados de los análisis XPS antes y después del proceso de funcionalización. Este análisis mostró la presencia de carbono en ambas muestras, pero solo las muestras funcionalizadas revelaron la presencia de oxígeno. Los análisis XPS mostraron una concentración de oxígeno de 4 %. La presencia del oxígeno incrementa el carácter hidrófilo de la superficie de los CNTs lo que mejora su dispersión.

La Tabla 4.3 resume la composición química obtenida de los análisis XPS de las capas en este experimento. En las capas de WO_3 se encontró una alta cantidad de carbono. Esto puede ser atribuido a la presencia de residuos del vehículo orgánico usado durante el proceso de deposición. Cuando la concentración (en peso) de los MWCNTs dentro de la matriz de WO_3 se incrementa en una proporción de 10, la concentración de carbono presente en la muestra se incrementa en un 19 %. El equipo que hizo el análisis XPS solo pudo llegar a una profundidad de 50 Å en la

muestra, por lo tanto, los análisis solamente son válidos para la superficie de las capas y esto puede explicar la diferencia entre la cantidad de nanotubos presentes en las muestras y la cantidad de carbono encontrado en las mismas. La aparentemente baja concentración encontrada en las muestras híbridas MWCNTs/WO₃ se puede deber al recubrimiento con WO₃ de los nanotubos o a la buena dispersión de los MWCNTs en el WO₃.

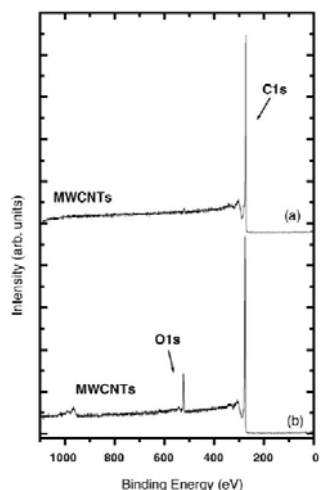


Figura 4.11: Resultados XPS, los cuales muestran los efectos de la funcionalización del plasma de oxígeno en la composición química de la superficie de los MWCNTs (a) antes de la funcionalización y (b) después de la funcionalización.

Tabla 4.3 Composición química relativa de las capas

Muestra	W (%)	C (%)	O (%)
A (capa de WO ₃)	15.3	26.4	58.3
B (capa de MWCNTs)	–	96	4
C (híbrido 1/100)	11	39	50
D (híbrido 1/1000)	14	33	53

4.3.3. Respuesta ante trazas de gases

Al igual que en el experimento anterior estas capas (ver Tabla 4.3) fueron depositadas por drop-coating sobre sustratos de silicio de tipo micro mecanizado utilizando como vehículo orgánico el glicerol. Las capas se secaron en un horno a

180°C y se recoció in-situ a 400°C durante 2 horas utilizando una rampa de 15°C/min para incrementar la temperatura desde 25°C a la temperatura de recocido.

En este experimento se utilizó el sistema por inyección para medir las respuestas ante las trazas de gases. Las capas activas se calentaron durante el proceso de desorción del gas contaminante con el fin de obtener más rápidamente la resistencia inicial en los sensores ante el gas portador. Una vez interrumpido el flujo de aire que se hace pasar por la cámara con el fin de extraer el gas contaminante, se esperó durante 45 minutos para llevar el sistema a su estabilidad. Los gases medidos fueron el NO₂ (0.5, 1 y 5 ppm), CO (10, 50 y 100 ppm) y NH₃ (1, 10 y 100 ppm), las medidas se repitieron 4 veces para estudiar su reproducibilidad.

4.3.3.1. Respuesta a temperatura ambiente

Inicialmente las capas activas operando a temperatura ambiente (25°C) fueron sometidas a diferentes trazas de gases. Las únicas capas que mostraron ser capaces de detectar NO₂ (en las dos primeras concentraciones) operando a 25°C fueron las que tenían únicamente MWCNTs y las que tenían el híbrido MWCNTs/WO₃ (1/100), mostrando respuestas de 1.7 y 2.2 % respectivamente. La Figura 4.12 muestra el comportamiento semiconductor tipo *p* de estos materiales ya que las resistencias disminuyeron en presencia de gases oxidantes (NO₂). Las otras dos capas activas mostraron una ligera respuesta únicamente cuando se inyectó la última concentración (5 ppm), pero la resistencia final se vio afectada por una alta interferencia del ruido. Esto se debe a que las capas gruesas de WO₃ tienden a ser muy resistivas. De estos resultados se deduce que la cantidad de nanotubos de carbono juega un importante rol en la detección de NO₂ cuando se mezcla con un óxido metálico como es el WO₃.

Las capas de WO₃ y las híbridas MWCNTs/WO₃ (1/1000) trabajando a 25°C no fueron capaces de detectar CO a concentraciones inferiores a 50 ppm, al contrario de las otras dos capas (MWCNTs y MWCNTs/WO₃ (1/100)) las cuales mostraron un cambio de resistencia cuando se les inyectó 10 ppm de CO (Figura 4.13). Al igual que para el caso del NO₂ los sensores disminuyeron su resistencia en presencia de CO, pero esta vez los sensores con MWCNTs únicamente en la capa

activa mostraron una mejor respuesta. Este comportamiento parece sugerir que el CO produce un cambio en el tipo de conducción de los nanotubos.

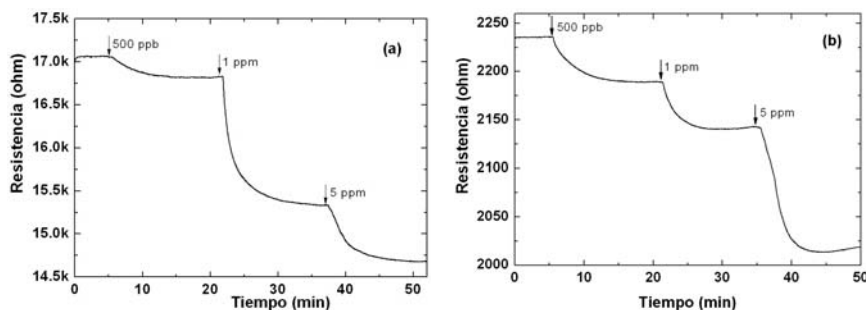


Figura 4.12: Cambio de resistencia al NO₂ operando a temperatura ambiente (a) sensores de MWCNTs (b) sensores con capa híbrida MWCNTs/WO₃ (1/100).

Ninguno de los sensores mostró una variación significativa de su resistencia cuando se inyectó en la cámara de medida amoniacaco (la máxima concentración de este gas fue 100 ppm), lo cual es consistente con el experimento anterior ya que en la funcionalización de los nanotubos empleados aquí, la potencia del reactor RF no fue suficientemente elevada como para que los catalizadores estuviesen expuestos. Este aspecto fue confirmado por los resultados de los análisis XPS realizados que no revelaron la presencia de metales catalíticos.

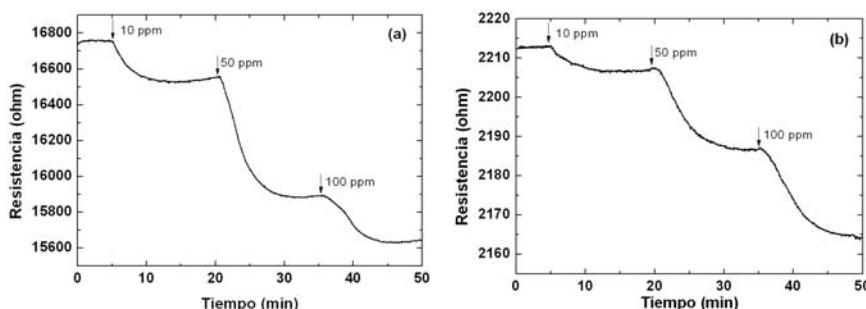


Figura 4.13: Cambio de resistencia al CO operando a temperatura ambiente (a) Sensores de MWCNTs (b) sensores con capa híbrida MWCNTs/WO₃ (1/100).

4.3.3.2. Respuesta a 150 y 250°C

Una vez más las capas activas que mejor respondieron ante las trazas de gases fueron los materiales que tenían MWCNTs únicamente y los híbridos

MWCNTs/WO₃ (1/100), pero esta vez el cambio de resistencia a la menor concentración es más apreciable para el NO₂ (Figura 4.14). Para la mayor concentración, las respuestas son similares a las obtenidas a temperatura ambiente. Una vez más los sensores que mejor respondieron fueron las capas híbridas MWCNTs/WO₃ (1/100) y su velocidad de respuesta también aumentó notablemente con la temperatura (Figura 4.14). Cuando la temperatura de operación fue de 250°C la capa activa de WO₃ exclusivamente, fue la que mostró tener mejor respuesta independientemente de la concentración estudiada, esto se debe a que el trióxido de tungsteno ha mostrado ser más sensible al NO₂ a temperaturas elevadas [4-6].

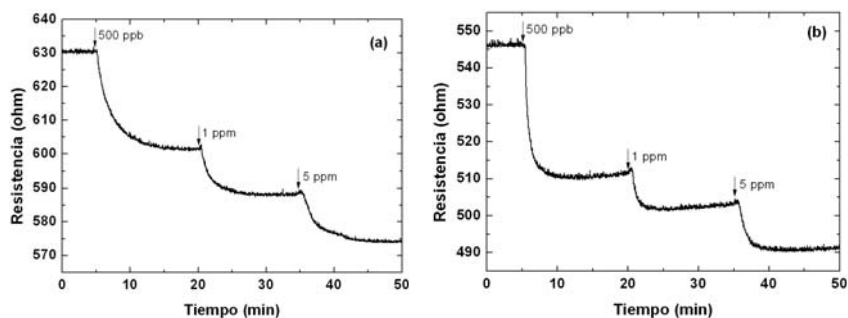


Figura 4.14: Cambio de resistencia al NO₂ (a) sensores de MWCNTs/WO₃ (1/100) operando a 150°C (b) sensores con capa híbrida MWCNTs/WO₃ (1/100) a 250°C.

Para la detección del CO, las capas con MWCNTs y MWCNTs/WO₃ (1/100) tuvieron un comportamiento similar a cuando operaron a temperatura ambiente, pero al contrario de los casos anteriores la capa híbrida MWCNTs/WO₃ (1/1000) respondió al CO cuando operó a 150°C con una respuesta de 36 % a la menor concentración (10 ppm). Cuando esta capa trabajó a 250°C no mostró un cambio en su resistencia tan significativo como a 150°C. La capa de WO₃ también respondió (SR = 300 %) cuando trabajó a 150°C y al igual que para el híbrido MWCNTs/WO₃ (1/1000), los cambios de resistencia fueron mejores a esta temperatura que a 250°C.

Operando a 150°C solo las capas activas MWCNTs/WO₃ (1/1000) respondieron (SR = 40 % a 10 ppm) al NH₃, mientras que a 250°C respondieron ambas capas híbridas (Figura 4.15) y las otras dos que se estudiaron (las de WO₃ o MWCNT

puros) no lo hicieron, aunque en el caso de la capa MWCNTs/WO₃ (1/100) la respuesta fue muy pobre (SR = 0.1 %, para 10 ppm) comparada con la respuesta del otro híbrido (SR = 13 % para 10 ppm). Lo más notorio fue la diferencia en el comportamiento semiconductor tipo *p* para la proporción 1/100 y tipo *n* para la proporción 1/1000. Esto se debe a que el trióxido de tungsteno y los MWCNTs tienen comportamientos semiconductores de tipo opuesto, dependiendo de la cantidad de nanotubos en el híbrido, el sensor se comporta como un semiconductor tipo *n* o tipo *p*.

Tabla 4.4: Sensibilidades de los mejores materiales estudiados.

Capa activa	NO ₂ (25 °C)	CO (25 °C)	NH ₃ (150 °C)
WO ₃	--	-	-
MWNT	+	++	-
MWNT/WO ₃ (1/100)	++	+	-
MWNT/WO ₃ (1/1000)	-	--	++

La Tabla 4.4 muestra un resumen de las sensibilidades de las capas activas que mejor respondieron en este experimento. El símbolo “++” se utiliza para los sensores que mostraron las mejores respuestas ante los gases estudiados (SR > 10 %), “+” se utiliza para aquellos sensores que mostraron una respuesta entre 5 y 10 %, el símbolo “-” se utiliza para los sensores que tuvieron una respuesta ente 1 y 5 % y el símbolo “--” se usa para las capas activas que no mostraron cambio significativo en su resistencia ante los gases estudiados. Los resultados muestran como la adición de cantidades controladas de nanotubos puede permitir modificar la selectividad del trióxido de tungsteno a bajas temperaturas.

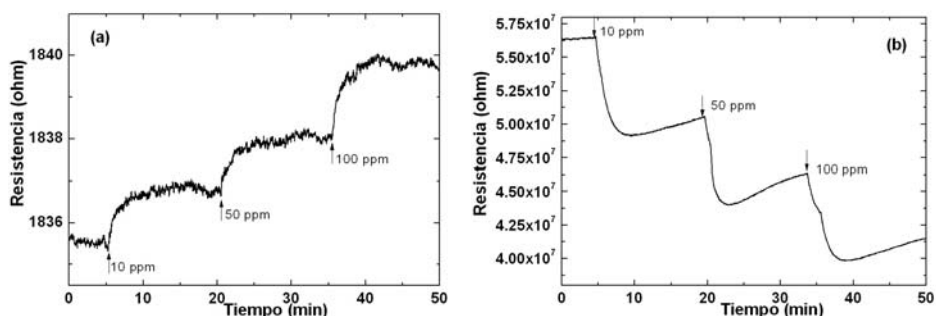


Figura 4.15: Cambio de resistencia al NH₃ operando a 250°C(a) capa activa MWCNTs/WO₃ (1/100) (b) capa activa MWCNTs/WO₃ (1/1000).

4.3.3.3. Discusión

La conductividad de una capa de óxido metálico sensible a un gas esta dominada por una barrera de potencial tipo Schottky que se desarrolla en los granos que componen las aglomeraciones de la capa en presencia oxígeno molecular. Una alteración en la concentración del oxígeno adsorbido en la superficie de estas capas, debido a la presencia de agentes reductores u oxidantes que reaccionan con dichos adsorbatos o que directamente son adsorbidos por la capa, conducen a una modificación de la altura de la barrera de potencial intra-granos, lo que produce el cambio en la conductividad de la capa.

Analizando la capacidad de respuesta a bajas temperaturas de las capas activas en este experimento (Tabla 4.4) se puede inferir que las capas híbridas MWCNTs/ WO_3 son un poco más sensibles que el óxido de tungsteno y los MWCNTs. Debido a la baja concentración de nanotubos en las capas híbridas, los MWCNTs quedaron sumergidos en la matriz de tungsteno. Teniendo en cuenta que las capas de WO_3 tienen un comportamiento semiconductor tipo n y las capas con MWCNTs tienen un comportamiento semiconductor tipo p , la heteroestructura $n-WO_3/p-MWCNTs$ esta formada por una interfaz entre el óxido de tungsteno y nanotubos de carbono.

En las capas híbridas coexisten diferentes regiones de carga espacial [7] con sus respectivas barreras de potencial asociadas. El primer tipo de región de carga espacial se localiza en los contactos inter-grano del óxido de tungsteno y el segundo tipo en la interfaz entre los nanotubos y la capa de WO_3 . Cuando las capas activas operaron a una temperatura inferior a $150^\circ C$, los sensores con capas de óxidos de tungsteno no respondieron a las trazas de gases estudiadas. Por otro lado, las capas de MWCNTs respondieron a NO_2 y CO . Considerando las respuestas de las capas híbridas (Tabla 4.4), éstas pueden suceder debido a que la adsorción del gas en la superficie de la capa híbrida, crea un cambio en las barreras de potencial inter-grano en el óxido de tungsteno que a la vez se reflejan en cambios en las regiones de carga espacial asociadas a éstas. Al producirse este tipo de cambios en la superficie, se inducen cambios en las regiones de carga espacial en las heterouniones $n-WO_3/p-MWCNTs$ (afectados principalmente por la distribución y la cantidad de nanotubos que hay dentro de la capa de WO_3). Estos cambios encadenados pueden explicar la mejoría en la respuesta que muestran los sensores híbridos.

Sin embargo, la presencia de nanotubos en el óxido de tungsteno y la cantidad de estos altera la morfología (porosidad) de la capa sensible al gas y esto tiene un efecto importante en la respuesta del sensor. Los resultados que se muestran en la Tabla 4.4 sugieren que para cada gas existe una concentración óptima de nanotubos a ser dispersados en el WO_3 . Esta concentración óptima podría estar relacionada con la micro estructura de la capa activa resultante, la interacción entre los nanotubos y los gases considerados en el experimento y de la forma como esta interacción modifica la conductividad del trióxido de tungsteno. Los resultados de estos trabajos fueron publicados en [8].

4.4. Mezclas de nanotubos funcionalizados con oxígeno y tres óxidos metálicos diferentes

Para este experimento se realizaron dos tipos de funcionalización en plasma de oxígeno a los MWCNTs, la presión de la cámara se ajustó en 0.1 Torr, mientras que la energía aplicada varió entre 30 y 100 W. El tiempo de duración de la funcionalización fue de 10 minutos para ambos casos. Para diferenciar los dos tipos de nanotubos se llamaron tipo 1 y 2 respectivamente.

Tabla 4.5: Mezclas de óxidos metálicos y nanotubos de carbono.

Muestra	Óxido Metálico	Funcionalización
A	SnO_2 (Sigma-Aldrich CAS 18282-10-5)	Tipo 1
B	SnO_2 (Sigma-Aldrich CAS 18282-10-5)	Tipo 2
C	WO_3 (Sigma-Aldrich CAS 1314-35-8)	Tipo 1
D	WO_3 (Sigma-Aldrich CAS 1314-35-8)	Tipo 2
E	TiO_2 (Sintetizado por sol-gel)	Tipo 1
F	TiO_2 (Sintetizado por sol-gel)	Tipo 2

Estos dos tipos de MWCNTs se mezclaron con tres tipos de óxidos metálicos diferentes – SnO_2 con un tamaño de partícula menor a 100 nm [9], WO_3 con un tamaño de partícula aproximado a 20 μm [3] y TiO_2 con un tamaño de partícula promedio de 88 nm [10] – para formar mezclas híbridas MWCNT/óxido metálico en la proporción 1/500 respecto a su peso. En total 6 tipos de materiales diferentes fueron fabricados como lo muestra la Tabla 4.5. Estos materiales se mezclaron en glicerol y se depositaron por drop-coating sobre sustratos de silicio. Por cada material se fabricaron y se caracterizaron 2 sensores.

4.4.1. Resultados SEM

Las imágenes SEM (Figura 4.16 b y c) mostraron la presencia de los nanotubos de carbono en ciertas áreas de la superficie para el caso de las muestras con WO_3 y TiO_2 , en las muestras híbridas $\text{SnO}_2/\text{MWCNTs}$ no fue posible encontrar nanotubos de carbono en la superficie de la muestra (Figura 4.16 a) y solo se observó el óxido de estaño.

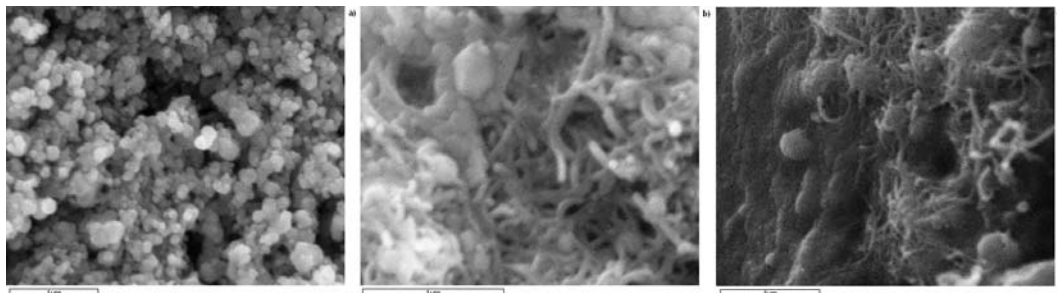


Figura 4.16: Imágenes SEM de muestras híbridas de MWCNTs/óxidos metálicos. a) muestra A $\text{SnO}_2/\text{MWCNTs}$ tipo 1, b) muestra C $\text{WO}_3/\text{MWCNTs}$ tipo 1 y c) muestra E $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ tipo 1.

4.4.2. Respuesta ante trazas de gases

Las capas activas empleadas en este experimento (ver Tabla 4.5) se depositaron por drop-coating sobre sustratos de silicio de tipo micro mecanizado, se secaron a 180°C y se recocieron in-situ a 400°C durante dos horas en presencia de aire.

Los sensores fueron sometidos a trazas de NO_2 (100, 200 y 500 ppb) y CO (1, 10 y 50 ppm), funcionando a las temperaturas de operación de 25 y 150°C . El sistema de medida utilizado fue el de inyección y para estudiar la reproducibilidad de las medidas, éstas se repitieron 4 veces. Para acelerar el proceso de desorción los sensores se calentaron a 150°C en un flujo de aire durante una hora, una vez alcanzado un valor de resistencia estable después de la última concentración de gas contaminante inyectado. Finalmente el aire fue interrumpido y se regresó a la temperatura de operación a ser estudiada. Los sensores necesitaron alrededor de 2 horas para recuperar el valor de resistencia inicial.

4.4.2.1. Respuesta al NO₂

Los sensores que tenían en sus capas activas MWCNTs y SnO₂ (muestras A y B Tabla 4.5) fueron los que mostraron mayor sensibilidad al NO₂. Siendo capaces de detectar 100 ppb. La Figura 4.17 muestra el cambio de resistencia de las capas activas A y B operando a temperatura ambiente. Las respuestas (S, ecuación 4.1) que mostraron los sensores tipo A (calculada para 500 ppb) fue muy cercana a 120, operando a temperatura ambiente. Cuando la temperatura de operación se incrementó a 150°C el valor de la respuesta para estas capas activas no varió significativamente. Es más, ésta se redujo un poco para el caso de los sensores tipo A y mejoró a la menor concentración para el caso de los sensores con material tipo B. En los sensores que utilizaron en sus capas activas WO₃ y TiO₂, el tipo de funcionalización de los nanotubos jugó un rol importante en las respuestas al NO₂ en las dos temperaturas estudiadas. Para estos óxidos metálicos, las capas que tenían nanotubos funcionalizados a 100 W mostraron tener una mejor respuesta ante la más alta concentración de NO₂ estudiada.

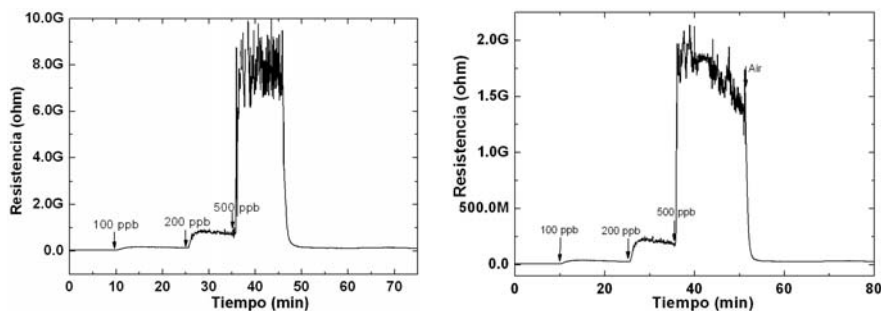


Figura 4.17: Cambio de resistencia para los sensores ante el NO₂ operando a 25°C; material tipo A (izquierda); material tipo B (derecha).

Los sensores que consisten en híbridos entre MWCNTs/WO₃ como capas activas (muestras C y D) mostraron tener una aceptable respuesta a las trazas de NO₂, operando a temperatura ambiente. Estas respuestas (S ecuación 4.1) tuvieron un valor cercano a 1 para 100 ppb de NO₂ y la respuesta se incrementó a 10 aproximadamente para 500 ppb en el caso de la capa activa tipo C. En las capas que utilizaron WO₃, el incremento de la temperatura de operación mejoró bastante sus respuestas. Las cantidades de MWCNTs dispersas en el WO₃ mostraron una mejoría sustancial en comparación a los híbridos utilizados en los experimentos anteriores ya que si se calcula S para 500 ppb en el experimento mostrado en la sección 4.3.3 se obtiene un valor cercano a 0.02 en el híbrido 1/100, y aunque en

este experimento la funcionalización es diferente, la mejora en la respuesta es debida más a la proporción de nanotubos que al tipo de funcionalización. En el experimento de la sección 4.3.3 se observó que si la cantidad de nanotubos es muy alta, la respuesta esta muy influenciada por los MWCNTs y si la proporción de nanotubos es muy baja ocurre el efecto contrario, por lo cual la cantidad 1/500 wt% es la más adecuada.

Los sensores que incluyeron en su capa activa TiO_2 y nanotubos de carbono no fueron capaces de detectar cantidades de NO_2 inferiores a 500 ppb cuando fueron operados a temperaturas inferiores a 150°C .

4.4.2.2. Respuesta al CO

Cuando se introdujo CO en la cámara de sensores, estos no mostraron un cambio significativo de sus resistencias en caso de ser operados a temperatura ambiente. Sin embargo, cuando la temperatura de operación se incrementó a 150°C los sensores que tenían en sus capas activas tanto SnO_2 como WO_3 , mostraron respuestas similares sin importar el tipo de funcionalización de los nanotubos y estas respuestas fueron muy cercanas a 7 para 50 ppm de CO. Si nuevamente se compara con los resultados del experimento mostrado en la sección 4.3.3, las respuestas de los capas híbridas MWCNTs/ WO_3 son muy superiores, ya que en ese experimento los sensores no tuvieron una sensibilidad (S) superior a uno cuando operaron a 150°C . Por otro lado las capas activas TiO_2 /MWCNTs no mostraron un cambio significativo de la resistencia en este experimento. La Figura 4.18 muestra el cambio de resistencia que experimentó un sensor con capa activa tipo C.

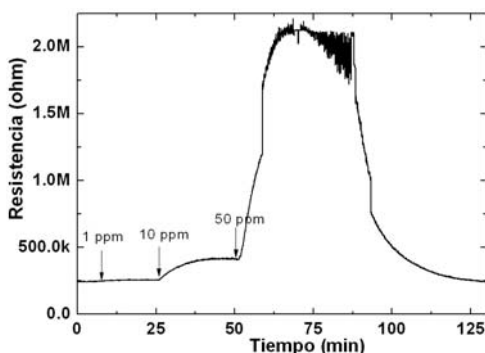


Figura 4.18: Cambio de resistencia de una capa híbrida WO_3 /MWCNTs operando a 150°C , utilizando nanotubos funcionalizados con una potencia de 30 W.

La Figura 4.19 muestra las gráficas donde se resumen las respuestas que mostraron las diferentes capas activas utilizadas en este experimento. La Tabla 4.6 muestra las sensibilidades calculadas teniendo en cuenta la ecuación 4.4, tomando como referencia las respuestas a las concentraciones C1 = 500 ppb y C2 = 100 ppb para el NO₂, y para el caso del CO las concentraciones que se tomaron como referencia fueron C1 = 50 ppm y C2 = 1 ppm. El sensor que mejor respondió al NO₂ operando a temperatura ambiente fue el que utilizó la capa activa tipo B. Las sensibilidades que mostraron las capas que utilizaron SnO₂ fueron significativamente superiores al NO₂ comparado con el CO a temperatura ambiente.

Tabla 4.6: Sensibilidades (ecuación 4.5), donde C1 = 500 ppb y C2 = 100 ppb en el caso del NO₂; para el CO: C1 = 50 ppm y C2 = 1 ppm.

Muestra	NO ₂ 25°C	NO ₂ 150°C	CO 25°C	CO 150°C
A	0.39	0.40	0.01	0.10
B	0.51	0.15	0.01	0.09
C	0.00	0.02	0.00	0.12
D	0.02	0.05	0.00	0.14
E	0.00	0.00	0.00	0.00
F	0.00	0.00	0.00	0.00

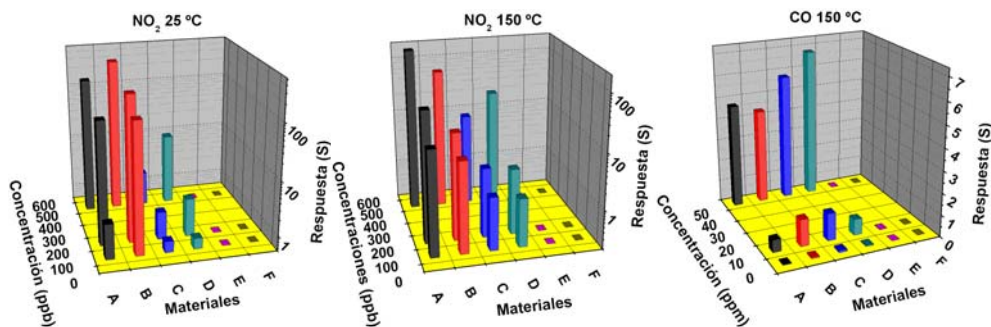


Figura 4.19: Respuestas de los sensores; al NO₂ operando a 25°C (izquierda); al NO₂ operando a 150°C (centro); al CO operando a 150°C (derecha).

Respecto al experimento descrito en la sección 4.3.3, las capas activas que utilizaron híbridos WO₃/MWCNTs mejoraron su respuesta en más de un 500 %, lo que muestra que la concentración ideal en este híbrido está muy cerca a la estudiada en este experimento, teniendo en cuenta que la cantidad de oxígeno en las paredes de los nanotubos era diferente debido a los parámetros de funcionalización que se utilizaron en los experimentos (ver Tabla 4.1 y Tabla 4.3).

4.4.2.3. Derivas temporales

Las capas activas estudiadas en este experimento mostraron tener una buena reversibilidad. Las Figura 4.17 y Figura 4.18 muestran que las capas activas tuvieron una buena tendencia a recuperar la resistencia inicial. Esto se cumplió para los sensores que utilizaron capas activas de los tipos A al D, pero los sensores que utilizaron los híbridos $\text{TiO}_2/\text{MWCNTs}$ necesitaron alrededor de una hora, una vez eliminado el flujo de aire, para llegar a un valor muy cercano al que presentaron al iniciar la medida.

De igual forma como lo muestran las Figura 4.17 y Figura 4.18 para la más alta concentración en los gases estudiados es difícil establecer una resistencia final estable de las capas activas, esto se debió principalmente a que el instrumento de medida (Agilent) sólo es capaz de medir hasta $120 \text{ M}\Omega$. Para realizar estas medidas, a los sensores se les colocó una resistencia en paralelo de $100 \text{ M}\Omega$ (resistencia limitadora). Aún así, para elevados valores de resistencia de la capa activa, su estimación se vio afectada por ruido. Esta resistencia hace que se pueda obtener una medida confiable hasta alrededor de $10 \text{ G}\Omega$, a partir de ese valor el error sobrepasa el valor de tolerancia de la resistencia limitadora, con lo que la resistencia del sensor se debería medir con otro sistema.

4.4.2.4. Discusión

Los sensores basados en capas gruesas de óxidos metálicos no han mostrado ser sensibles a los gases trabajando a bajas temperaturas [11-13]. Los sensores que utilizaron en sus capas activas únicamente MWCNTs probados en los primeros dos experimentos, mostraron ser capaces de variar la resistencia ante trazas de gases de NO_2 trabajando a bajas temperaturas. Sin embargo, sus respuestas (SR) no superan el 20 % (Tabla 4.4), estos valores son muy bajos si se comparan con las respuestas obtenidas en este experimento para los híbridos SnO_2 y WO_3 / nanotubos de carbono.

Las imágenes SEM obtenidas para las capas activas de este experimento revelaron muy poca presencia de MWCNTs en la superficie de los materiales por lo que se deduce que los nanotubos quedaron sumergidos en la matriz de los óxidos metálicos, de igual forma que en los experimentos anteriores. El comportamiento del SnO_2 es similar al del WO_3 en cuanto a que es un óxido metálico que forma una barrera de potencial tipo Schottky que se despliega en el interior de las

aglomeraciones de granos de la capa en presencia de átomos de oxígeno [14], por lo que en el interior de la matriz se tienen estructuras n-óxido metálico/p-MWCNTs y al igual que en los experimentos anteriores coexisten dos heterouniones las cuales forman una región de carga espacial con sus respectivas barreras de potencial asociadas.

En la interfaz entre superficie del óxido metálico y las especies asociadas al medio externo se forma una región de carga espacial. Cuando la superficie entra en contacto con un gas como el NO_2 se produce un aumento o reducción en los portadores de carga de la superficie del óxido metálico, esto causa un cambio en la región de carga espacial en la superficie del híbrido. Este cambio se refleja en las regiones de carga espacial de la estructura, por lo cual la región de carga espacial asociada a las heterouniones n-óxido metálico/p-MWCNTs cambian. Al variar cada una de las regiones de carga espacial en las heterouniones se produce un efecto de amplificación a través del volumen de la capa activa y esto causa un cambio apreciable en su conductividad. Si la concentración de nanotubos es muy alta, dentro del volumen del material se crea una malla de MWCNTs que pueden crear una conexión directa ente los electrodos del sustrato, por lo cual el cambio en la barrera de potencial de las heterouniones no influye de manera significativa en el cambio de la resistencia del material, y si la cantidad de nanotubos es muy baja, respecto a la cantidad de óxido metálico, el cambio en la región de carga espacial de las heterouniones no es lo suficientemente significativo para hacer que la conductividad de la capa activa muestre un cambio apreciable.

En el caso de las capas que utilizaron TiO_2 /MWCNTs el óxido metálico necesita una energía de interacción alta, por lo que no le es posible responder a las trazas de gases estudiados operando a bajas temperaturas. Los resultados de estos trabajos fueron publicados en [15].

4.5. Óxido de tungsteno evaporado sobre MWCNTs

En este experimento se investigaron 6 tipos de funcionalizaciones diferentes para los MWCNTs, utilizando para ello los parámetros que se muestran en la Tabla 4.7.

Los MWCNTs se diluyeron en glicerol en dos concentraciones diferentes por cada funcionalización, estas concentraciones fueron 70 y 700 mg/l y los materiales se depositaron sobre sustratos de alúmina utilizando la técnica de drop-coating. Para

eliminar el vehículo orgánico, los materiales fueron recocidos a 300°C durante 2 horas. Esto también aseguró una buena adherencia de los MWCNTs a los sustratos.

Tabla 4.7: Parámetros de la funcionalización

Muestra	Potencia	Presión	Tiempo	Plasma	O (%)
A	30 W	0.1 Torr	5 min	Oxígeno	14.0
B	5 W	0.1 Torr	5 min	Oxígeno	12.0
C	5 W	0.1 Torr	2 min	Oxígeno	9.0
D	100 W	0.1 Torr	5 min	Oxígeno	17.0
E	10 W	0.1 Torr	10 min	Hidrógeno	-
F	60 W	0.1 Torr	10 min	Hidrógeno	-

El segundo paso de este experimento consistió en depositar encima de los nanotubos una capa de WO_3 mediante evaporación térmica, utilizando un equipo de evaporación térmica reactiva en el Ångström Laboratory, de la Universidad de Uppsala en Suecia. Dependiendo del tiempo de exposición del sustrato ante el óxido evaporado se obtuvieron 2 grosores de capas de WO_3 . La mayor resultó tener $\sim 1 \mu m$ y la menor tuvo del orden de decenas de nanómetros.

En resumen, se fabricaron diferentes tipos de materiales los cuales se diferenciaron según los siguientes parámetros:

1. El tipo de plasma que se les aplicó a los MWCNTs, las muestras A, B, C y D fueron funcionalizadas con oxígeno y las muestras E y F fueron funcionalizadas con hidrógeno.
2. La cantidad de nanotubos diluida en el vehículo orgánico (70 o 700 mg/l). Para diferenciarlas se llamaron -CNT y +CNT.
3. El grosor de la capa de WO_3 depositada sobre los nanotubos, llamadas $nmWO_3$ y μmWO_3 , respectivamente. De cada material se fabricaron y se caracterizaron 2 sensores.

4.5.1. Resultados SEM

La Figura 4.20 muestra imágenes de capas que contienen nanotubos de carbono con una capa delgada de WO_3 . Estas imágenes mostraron que las nanopartículas del óxido metálico crecieron en la superficie de los MWCNTs recubriéndolos

completamente de WO_3 , de igual forma las imágenes muestran que el óxido llenó los espacios vacíos en el sustrato.

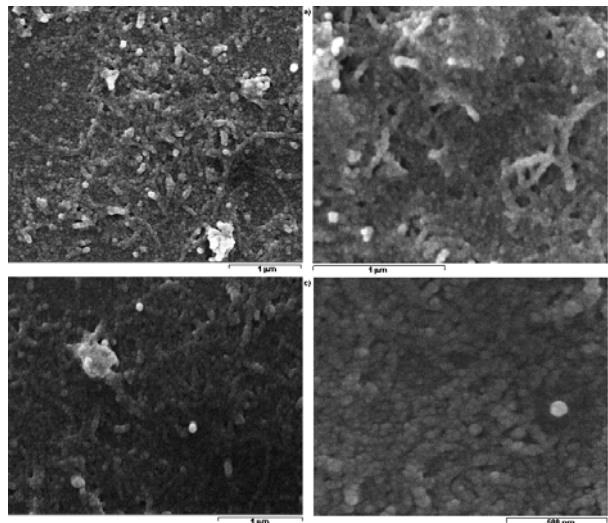


Figura 4.20: Imagen de muestras con la capa delgada de WO_3 : a) D -CNT nm WO_3 , b) D +CNT nm WO_3 , c) A +CNT nm WO_3 y d) F -CNT nm WO_3 .

Cuando la capa de WO_3 tuvo un grosor de $\sim 1 \mu m$ los nanotubos quedaron totalmente recubiertos por el óxido metálico como lo muestra la Figura 4.21.

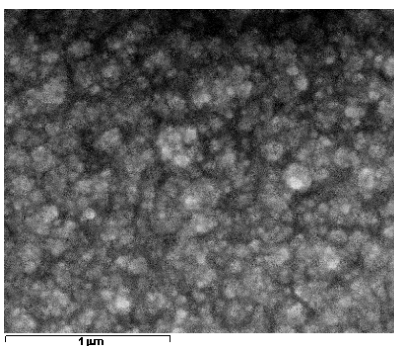


Figura 4.21: Imagen de la muestra A + CNT/ μmWO_3 .

4.5.2. Resultados XPS

Al igual que en el experimento anterior, los análisis XPS mostraron la presencia de carbono en los nanotubos antes y después de su funcionalización pero

solamente se encontró oxígeno en las muestras funcionalizadas con plasma de este elemento. La Tabla 4.7 muestra la composición química obtenida por los análisis XPS, indicando cómo los parámetros usados por el plasma influyen en la composición química de la superficie.

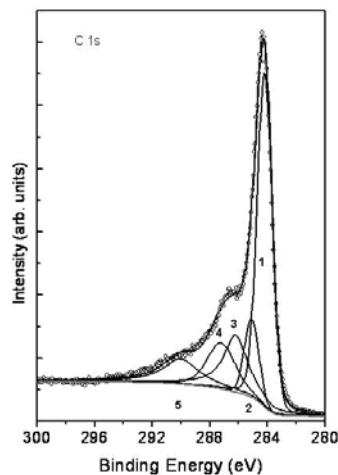


Figura 4.22: Espectro XPS detectado en los MWCNTs con la funcionalización tipo A. La medida del espectro (círculos abiertos) puede ser descompuesta en cinco componentes provenientes de diferentes ambientes químicos de los átomos de carbono. El pico principal (1) a 284.6 eV corresponde a la señal del grafito. El pico (2) centrado en 285.1 eV se atribuye a los átomos de carbono sp^3 . Los picos (3) en 286.2 eV, (4) en 287.2 eV y (5) en 289.9 eV corresponden a hidroxilos, carbonilos y carboxilos, respectivamente.

La modificación química inducida en la superficie de los nanotubos por el plasma se puede identificar mediante el análisis del nivel espectral C 1s. La Figura 4.22 muestra el espectro C 1s tomado después de la funcionalización con oxígeno a las muestras tipo A. Este espectro puede ser descompuesto en cinco picos: el pico principal (1) ubicado en 284.6 eV, generado por fotoelectrones emitidos por átomos de carbono formando grafito, un segundo pico (2) cuyo centro se ubicó en 285.1 eV, atribuido a fotoelectrones emitidos por átomos de carbono en la formación sp^3 ; y otras tres componentes ubicadas en 286.2 eV (3), 287.2 eV (4) y 289.9 eV (5) generadas por fotoelectrones emitidos por átomos de carbono pertenecientes a hidroxilos ($-OH$), carbonilos ($-COOH$) y carboxilos ($-C=O$), respectivamente.

La Tabla 4.8 muestra que la concentración relativa encontrada para las cinco componentes que forman el espectro C 1s dependen del tipo de funcionalización.

La presencia de grupos de oxígeno en la superficie de los MWCNTs incrementa su carácter hidrófilo, lo que implica una dispersión más uniforme de éstos.

Tabla 4.8: Concentraciones relativas encontradas de los cinco componentes que forman el espectro XPS para el nivel C 1s.

Funcionalización	Pico 1	Pico 2	Pico 3	Pico 4	Pico 5
A	46.70 %	10.0 %	18.0 %	13.40 %	11.90 %
B	49.2 %	8.87 %	18.40 %	10.20 %	13.30 %
C	51.2 %	11.37 %	18.47 %	6.47 %	12.53 %
D	45.0 %	5.5 %	9.75 %	25.42 %	12.19 %

La densidad de defectos en la superficie de las capas de WO_3 influye directamente en la sensibilidad de estas ante los gases. Con relación al WO_3 estequiométrico (átomos de tungsteno con estado de oxidación +6), los iones de tungsteno tienen el orbital 5d vacío (óxidos d0), es decir, no hay electrones disponibles para transferir y los átomos de tungsteno no colaboran en la sensibilidad a los gases. Opuesto a esto, átomos de tungsteno con estado de oxidación más bajo al +6 (sub-estequiométrico WO_{3-x}) [16] generan sitios activos para la quimi-adsorción y actividad catalítica que tiene lugar en la transición metal óxido d0.

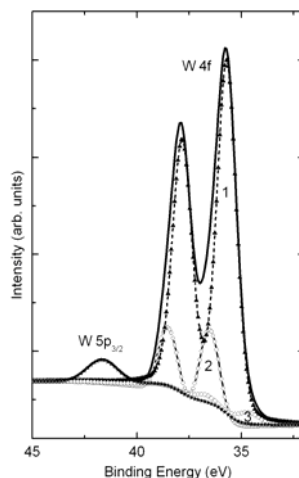


Figura 4.23: Típico doblete W 4f y W 5p_{3/2} del nivel medio del espectro tomado sobre las nanopartículas de la capa de WO_3 no-estequiométrico y los resultados de los análisis ajustados. (1) Doblete de mayor intensidad generado por los fotoelectrones emitidos del tungsteno con estado de oxidación +6; (2) doblete relacionado con los defectos de la superficie; (3) doblete generado por los fotoelectrones emitidos con estado de oxidación inferior a +6.

La Tabla 4.9 muestra las concentraciones relativas de los componentes usados para ajustar el nivel central W 4f. La intensidad distribuida en los tres dobletes depende de las capas fabricadas.

Tabla 4.9: Concentraciones relativas a los componentes usados en el ajuste de la componente W 4f.

Muestra	Marcador - 1 (W+6)	Marcador-2 (defectos)	Marcador -3 (W+5)
WO ₃ film	78.4 %	11.0 %	10.6 %
A: +CNT/nmWO ₃	79.2 %	14.6 %	6.2 %
A: +CNT/μmWO ₃	53.6 %	19.7 %	26.7 %
A: -CNT/nmWO ₃	87.0 %	5.5 %	7.6 %
A: -CNT/μmWO ₃	63.5 %	18.7 %	17.9 %
B: +CNT/nmWO ₃	77.5 %	8.7 %	13.9 %
B: +CNT/μmWO ₃	81.8 %	10.2 %	8.0 %
B: -CNT/nmWO ₃	87.2 %	4.5 %	8.3 %
B: -CNT/μmWO ₃	74.9 %	18.2 %	6.9 %
C: +CNT/nmWO ₃	75.1 %	12.0 %	12.9 %
C: +CNT/μmWO ₃	70.0 %	14.3 %	15.7 %
C: -CNT/nmWO ₃	81.0 %	10.4 %	8.6 %
C: -CNT/μmWO ₃	62.7 %	24.5 %	12.8 %
D: +CNT/nmWO ₃	52.8 %	22.9 %	24.3 %
D: +CNT/μmWO ₃	84.6 %	6.2 %	9.3 %
D: -CNT/nmWO ₃	68.9 %	14.5 %	16.6 %
D: -CNT/μmWO ₃	68.3 %	8.9 %	22.8 %
E: +CNT/nmWO ₃	84.7 %	5.0 %	10.3 %
E: +CNT/μmWO ₃	64.5 %	20.1 %	15.4 %
E: -CNT/nmWO ₃	85.2 %	10.1 %	4.7 %
E: -CNT/μmWO ₃	85.8 %	8.2 %	6.0 %
F: +CNT/nmWO ₃	78.6 %	12.9 %	8.4 %
F: +CNT/μmWO ₃	71.6 %	17.8 %	10.6 %
F: -CNT/nmWO ₃	82.3 %	13.5 %	4.2 %
F: -CNT/μmWO ₃	75.0 %	18.2 %	6.8 %

La información cualitativa acerca de los defectos en la superficie se puede obtener comparando el nivel medio del pico obtenido en la capa de trióxido de tungsteno. La Figura 4.23 muestra el doblete W 4f y W 5p_{3/2} del nivel espectral tomado sobre

una capa de WO_3 , y los resultados de estos análisis ajustados. Se usaron tres dobletes para la componente $W 4f$ y uno para la componente $W 5p_{3/2}$ ubicada en 41.6 eV. El primer doblete (etiqueta 1, Figura 4.23) contiene el pico de mas alta intensidad ($W 4f_{7/2}$) centrado en 35.7 eV. Éste se genera por fotoelectrones emitidos de los átomos de tungsteno con estado de oxidación +6. El segundo doblete (etiqueta 2, Figura 4.23) ajustado en 36.5 eV ($W 4f_{7/2}$) se ha relacionado con los defectos de la superficie [17-19]. El tercer doblete (etiqueta 3, Figura 4.23) se ajustó ($W 4f_{7/2}$) en 34.7 eV. Estas elevaciones se generan por fotoelectrones emitidos por átomos de tungsteno cerca de las vacantes de oxígeno (WO_{3-x} sub-estequiometrico) [20].

4.5.3. Resultados AFM

En un estudio previo realizado por un grupo de investigación de la universidad de Uppsala [21] se utilizó el mismo mecanismo de deposición de WO_3 (deposición por evaporación térmica) sobre sustratos. Mediante dicha técnica obtuvieron granos de óxido de tungsteno con un diámetro aproximado a 3.1 nm. El análisis AFM (Figura 4.24) del presente experimento nos reveló aglomeraciones de WO_3 de aproximadamente 50 nm, en todas las capas fabricadas.

El equipo utilizado para nuestro experimento fue el mismo que utilizó el equipo de investigadores de la universidad de Uppsala y las condiciones con que se realizó el depósito fueron muy similares. En este experimento no se pudo observar el ancho del grano de las aglomeraciones que mostró el AFM debido a que no se pudo contar con una mejor resolución del equipo, la punta del AFM, sólo nos podría mostrar una resolución de grano mayor de 10 nm.

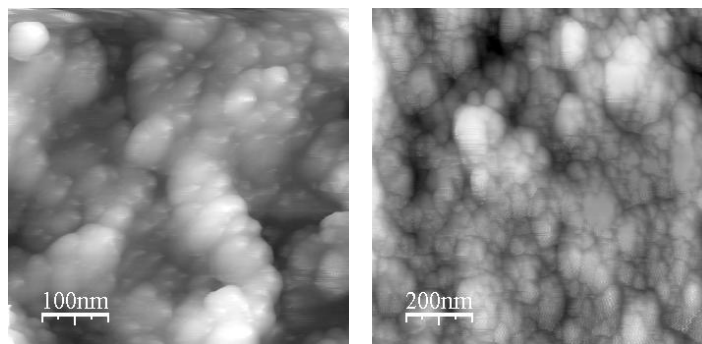


Figura 4.24: Imágenes AFM, (a) muestra D: +CNT/nm WO_3 y (b) muestra D: +CNT/ μmWO_3 .

4.5.4. Respuesta ante trazas de gases

Por cada capa activa (Tabla 4.10) se fabricaron 3 sensores, estos fueron sometidos a diferentes trazas de gases NO_2 (500 ppb, 1 y 5 ppm), CO (10 y 50 ppm) y NH_3 (1, 5 y 10 ppm), con tres temperaturas de operación 25, 100 y 150°C . Para detectar el cambio de la resistencia de las capas activas se utilizó el sistema de medida por inyección usando como gas portador el aire. Quince minutos después de haber inyectado la última concentración del gas contaminante, se hizo pasar un flujo del gas portador durante una hora. Para asegurar que todos los sensores recuperaran su resistencia inicial se tuvo que esperar 12 horas una vez interrumpido el flujo de aire.

4.5.4.1. Respuesta al NO_2 .

No todas las capas mostraron tener sensibilidad al NO_2 , las respuestas (SR) fueron del orden del 7 % para la menor concentración (500 ppb) mientras que para la máxima concentración estudiada (5 ppm) tuvieron un valor de 13.5 %. Las mejores respuestas las mostraron los sensores que contaron en sus capas activas con nanotubos de carbono funcionalizados tipo A y D, el tiempo de estas funcionalizaciones fue de 5 minutos y la potencia fue de 30 y 100 W respectivamente, la cantidad de MWCNTs no influyó en la respuesta pero el grosor de la capa del óxido sí. Las capas μmWO_3 en el caso de las muestras tipo A y nmWO_3 en el caso de las muestras tipo D fueron las que tuvieron mejor sensibilidad al gas.

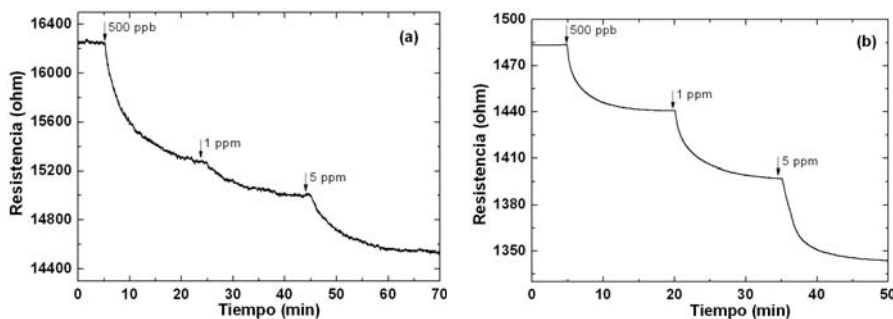


Figura 4.25: Cambio de resistencia ante el NO_2 : (a) sensor D-CNT/nmWO₃ operando a 25°C , (b) sensor A+CNT/ μmWO_3 operando a 100°C .

Cuando la temperatura de operación de los sensores se elevó a 100 y 150°C , los sensores empeoraron sus respuestas, la Figura 4.25 muestra el cambio de

resistencia de dos de las capas activas que mejor respondieron al NO_2 operando a temperatura ambiente.

4.5.4.2. Respuesta al CO y NH_3 .

Las capas activas no demostraron ser muy sensibles ante las trazas de monóxido de carbono y amoniaco, las mejores respuestas estuvieron dadas por el sensor E-CNT/ μmWO_3 operando a 100°C en el caso del CO (SR = 1.5 %, calculada para 50 ppm) y por el sensor C-CNT/ μmWO_3 operando a 25°C para el NH_3 (SR = 1.7 %, calculada para 10 ppm). Los cambios de resistencia se pueden ver en la Figura 4.26 (izquierda para el CO y derecha para el NH_3).

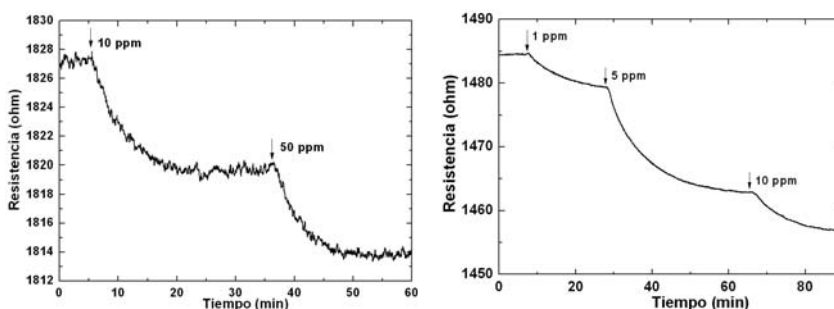


Figura 4.26: Cambio de resistencia ante el CO para una capa activa E-CNT/ μmWO_3 operando a 100°C (izquierda); (derecha) ante el NH_3 para una capa activa C-CNT/ μmWO_3 operando a temperatura ambiente

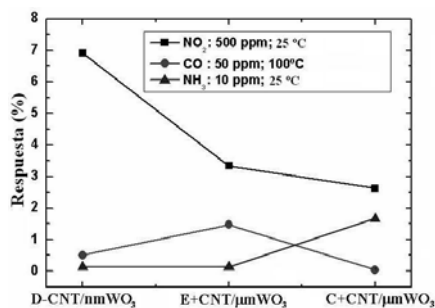


Figura 4.27: Respuestas (SR) de los sensores que mejor respondieron a los gases estudiados, incluidas las temperaturas de operación.

Analizando las sensibilidades (SR) de todos los materiales, las mejores respuestas generalmente se obtuvieron en las capas activas con una capa gruesa de WO_3 ($\sim 1 \mu\text{m}$). Solo una de las capas delgadas de WO_3 mostró tener sensibilidad a los gases

y fue la que utilizó MWCNTs con funcionalización tipo D. La respuesta de la capa activa D-CNT/nmWO₃ al NO₂ fue significativamente más alta que su respuesta al CO y NH₃. De lo anterior se puede deducir que los sensores estudiados en este experimento mostraron tener una alta selectividad al NO₂. La Figura 4.27 muestra la respuesta de las capas activas que mejor respondieron a los diferentes gases estudiados.

Tabla 4.10: Resumen de las respuestas de los sensores ante las diferentes trazas de gases operando a 3 temperaturas diferentes.

Muestras	NO ₂			CO			NH ₃		
	25°C	100°C	150°C	25°C	100°C	150°C	25°C	100°C	150°C
A+CNT/nmWO ₃	+	-	-	-	-	--	--	--	--
A+CNT/μmWO ₃	++	+	-	--	--	--	-	--	--
A-CNT/nmWO ₃	-	--	-	--	--	--	--	--	--
A-CNT/μmWO ₃	++	--	--	--	--	--	--	--	--
B+CNT/nmWO ₃	--	--	--	--	--	--	--	--	--
B+CNT/μmWO ₃	+	-	-	--	--	--	-	--	--
B-CNT/nmWO ₃	-	-	-	--	--	--	--	--	--
B-CNT/μmWO ₃	+	+	+	--	--	--	-	-	--
C+CNT/nmWO ₃	-	-	-	--	--	--	--	--	--
C+CNT/μmWO ₃	+	+	+	--	--	--	-	--	--
C-CNT/nmWO ₃	-	-	-	--	--	--	--	--	--
C-CNT/μmWO ₃	+	+	+	--	-	--	--	--	--
D+CNT/nmWO ₃	++	-	++	--	--	--	--	--	--
D+CNT/μmWO ₃	-	+	-	--	--	--	--	--	--
D-CNT/nmWO ₃	++	+	+	--	--	--	--	--	--
D-CNT/μmWO ₃	-	+	-	--	--	--	--	--	--
E+CNT/nmWO ₃	-	-	-	--	--	--	--	--	--
E+CNT/μmWO ₃	+	+	-	--	-	--	--	--	--
E-CNT/nmWO ₃	-	--	--	--	--	--	--	--	--
E-CNT/μmWO ₃	-	-	-	--	--	--	--	--	--
F+CNT/nmWO ₃	-	-	-	--	--	--	--	--	--
F+CNT/μmWO ₃	+	+	+	--	-	--	--	--	--
F-CNT/nmWO ₃	-	-	-	--	--	--	--	--	--
F-CNT/μmWO ₃	+	-	+	--	-	--	--	--	--

La Tabla 4.10 muestra un resumen de las respuestas de los sensores operando a las tres temperaturas y ante las trazas de gases del experimento, el símbolo “++” indica una respuesta (SR) superior al 10 %, el símbolo “+” indica una respuesta ente el 5 y 10 %, el símbolo “-” indica una respuesta entre el 1 y 5 %, y finalmente el símbolo “--” indica una respuesta inferior al 1 %.

4.5.4.3. Derivas temporales

Una de las características más importantes que presentaron los sensores fue la mínima variación de su resistencia inicial después de haber sido expuestos ante los diferentes gases. De igual forma, las respuestas fueron estables con el tiempo. Las medidas se repitieron al cabo de 6 meses para el NO₂, los coeficientes de variación CRV se resumen en la Tabla 4.11.

Tabla 4.11: Coeficientes de variación relativa calculados respecto a la resistencia inicial respecto a las respuestas de los sensores a 5 ppm de NO₂ operando a 25°C.

Muestra	Resistencia inicial (promedio)	CRV [%] (Resistencia promedio)	Respuesta promedio (%)	CRV [%] (respuestas)
A+CNT/nmWO ₃	178.03	0.97	5.17	1.861
A+CNT/μmWO ₃	1511.52	0.769	10.41	0.906
A-CNT/μmWO ₃	43,706.63	0.861	13.47	0.485
B+CNT/μmWO ₃	4193.47	0.679	8.16	0.694
B-CNT/μmWO ₃	72,107.85	1.139	6.57	0.841
C+CNT/μmWO ₃	1484.07	0.979	6.3	0.731
C-CNT/μmWO ₃	18,620.01	1.65	5.92	2.67
D+CNT/nmWO ₃	27,964.06	0.27	10.67	0.544
D-CNT/nmWO ₃	16271.76	0.68	11.41	0.445
E+CNT/μmWO ₃	749.61	1.657	5.05	1.808
F+CNT/μmWO ₃	623.43	1.889	5.05	6.338
F-CNT/μmWO ₃	63,041.20	2.03	7.39	3.252

La Figura 4.28 muestra el comportamiento de un sensor operando a temperatura ambiente y en la misma figura también se muestra la recuperación del sensor. En general, los sensores necesitaron menos de 10 horas para obtener la resistencia

inicial, este tiempo disminuyó (en 4 horas) cuando la temperatura de trabajo aumentó a 100 y 150°C.

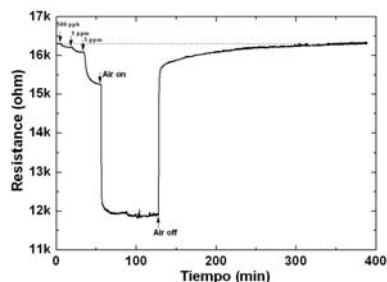


Figura 4.28: Cambio de resistencia y recuperación ambiente de un sensor D-CNT/nmWO₃ operando a temperatura ambiente.

4.5.4.4. Respuesta al dimethyl methylphosphonate (DMMP)

Como caso especial, en este experimento se emplearon los cuatro sensores que mejor respondieron a los gases estudiados anteriormente para evaluar si tenían la capacidad de responder ante un precursor (o emulador) de uno de los agentes químicos más temidos en los últimos años, el gas Sarin. Para realizar las medidas con este gas se utilizó un headspace como se describió en la sección 3.7.3.

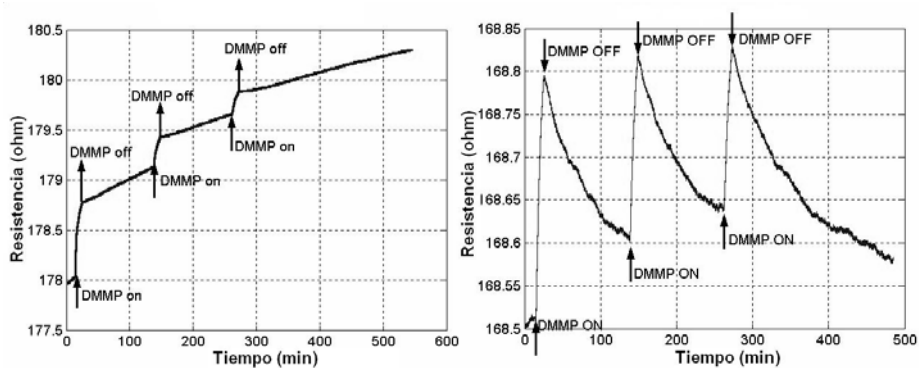


Figura 4.29: Cambio de resistencia ante el DMMP de un sensor A+CNT/nmWO₃ operando a temperatura ambiente (izquierda); operando a 100°C (derecha).

Las capas activas que se estudiaron fueron las que se mencionan en la Figura 4.27 y la que se menciona en la Figura 4.29. En general los sensores no mostraron un cambio de resistencia muy significativo (Figura 4.29). Cuando operaron a temperatura ambiente, las capas activas no se pudieron recuperar y siempre

mostraron un constante incremento de su resistencia, por el contrario cuando operaron a 100°C mostraron una tendencia a recuperarse pero los tiempos de adsorción y desorción fueron muy lentos.

4.5.4.5. Discusión

En el experimento anterior se realizó un estudio de capas híbridas las cuales se obtuvieron dispersando una pequeña cantidad de MWCNTs en tres óxidos metálicos. En el presente experimento se muestra que las capas basadas en nanopartículas de WO_3 y nanotubos de carbono depositadas por evaporación térmica, no tienen una buena sensibilidad al CO y al NH_3 , trabajando a temperaturas inferiores a 150°C. Los sensores fabricados en este experimento mostraron tener una alta selectividad al NO_2 e incluso mostraron que pueden operar a temperatura ambiente.

Los análisis SEM realizados sobre los materiales mostraron que sobre una malla bien dispersa de nanotubos se depositó una capa de partículas de WO_3 . Este tipo de morfología sugiere que hay un incremento en el área de la superficie de la capa del óxido metálico que interactúa con las moléculas de gases. Si se miran detenidamente estas imágenes de la Figura 4.20 se observa que las paredes externas de los MWCNTs quedaron totalmente recubiertas de forma bastante uniforme del óxido metálico, la estructura cilíndrica de los nanotubos se puede apreciar en las figuras; aunque lo que realmente se observa son pequeñas estructuras cilíndricas formadas por microgranos de WO_3 .

Al igual que en el experimento anterior, en estas capas coexiste una heteroestructura formada por una interfaz n- WO_3 /p-MWCNTs, con dos regiones de carga espacial (y sus respectivas barreras de potencial asociadas). El primer tipo de región de carga espacial esta localizada en la superficie de los granos de la capa de óxido metálico y el segundo tipo esta localizado en la interfaz entre los MWCNTs y el WO_3 . La primera región de carga espacial se debe a la interfaz óxido metálico / medio externo, y la segunda se debe a la heterounión óxido metálico / nanotubos de carbono.

Considerando los resultados de este experimento, se puede inferir que la adsorción de NO_2 en la superficie de los granos del WO_3 modifica el ancho de la región de

carga espacial de la superficie del material, lo que a su vez causa un cambio en la región de carga espacial de cada heteroestructura WO_3 /MWCNTs.

Los sensores que tienen en su capa solo WO_3 no presentan respuesta al NO_2 cuando operan a temperatura ambiente porque la temperatura de operación es demasiado baja para que cause un cambio significativo y altere el equilibrio en la superficie del óxido metálico y en general de toda la estructura del material. En estas condiciones, la resistencia del sensor no se altera (o si lo hace el cambio no es significativo). Los sensores híbridos muestran tener respuesta porque un pequeño cambio en la superficie del óxido metálico (una variación en la región de carga espacial) causa un cambio significativo en la región de carga espacial de la heteroestructura n- WO_3 /p-MWCNTs, y esto infiere un cambio significativo en la resistencia del sensor híbrido. Este efecto podría explicar porqué en los sensores híbridos hay una mejor sensibilidad al NO_2 que en los sensores que utilizan únicamente MWCNTs en sus capas activas. En estos últimos sensores el cambio de resistencia se debe a la adsorción de las moléculas de gases en las paredes del material.

Finalmente el mecanismo de adsorción para el CO y NH_3 es diferente al del NO_2 , estos gases necesitan una energía térmica mayor para poder reaccionar con la superficie de los materiales estudiados, esta diferencia podría explicar las respuestas tan pobres obtenidas para estos gases. Los resultados de estos trabajos fueron publicados en [22,23].

4.6. Mezcla de TiO_2 y MWCNTs por sol-gel

El TiO_2 es un óxido metálico que se utiliza especialmente en la detección de oxígeno, pero para lograr esta detección los sensores de capa gruesa tienden a trabajar a temperaturas elevadas (superiores a $500^\circ C$) [10,24]. En este experimento MWCNTs funcionalizados en un plasma de hidrógeno –utilizando para ello una presión en la cámara de 0.1 Torr, una energía de 30 W en el reactor de RF y un tiempo de funcionalización de 10 min– se mezclaron con TiO_2 sintetizando este material por sol-gel (ver sección 3.4.3). Adicionalmente se sintetizó otro material igual al anterior, pero este fue dopado con Nb al 3 %. Cada material fue recocido a 4 temperaturas diferentes: 500, 600, 700 y $800^\circ C$ respectivamente, con el fin de obtener 8 materiales en total.

Tabla 4.12: Materiales sintetizados por sol-gel y luego recocidos a diferentes temperaturas.

Muestra	Material	Recocido (°C)
A	TiO ₂ + CNTs	500
B	TiO ₂ + CNTs	600
C	TiO ₂ + CNTs	700
D	TiO ₂ + CNTs	800
E	TiO ₂ + CNTs + Nb	500
F	TiO ₂ + CNTs + Nb	600
G	TiO ₂ + CNTs + Nb	700
H	TiO ₂ + CNTs + Nb	800

Los materiales fueron depositados sobre sustratos de alúmina con encapsulado TO-8 utilizando para ello la técnica de drop-coating. Para eliminar el vehículo orgánico los sensores se secaron a 180°C durante 2 horas y luego las capas activas se recocieron in-situ durante 2 horas a 450°C. La rampa de subida en ambos casos fue de 2.5°C/min. De cada material se fabricaron y se caracterizaron 2 sensores. En total se fabricaron 8 tipos de materiales como lo muestra la Tabla 4.12.

4.6.1. Resultados SEM

La morfología de las capas fue obtenida a través de análisis SEM, estos indicaron únicamente la presencia del óxido de titanio en la superficie de los materiales. Sin embargo, cuando los materiales se secan quedan pequeñas grietas, en estas se pudieron observar los nanotubos de carbono presentes en la matriz del óxido (Figura 4.30). Durante la síntesis los distintos materiales son mezclados durante 6 horas para asegurar una buena dispersión, en ninguna de las fotos tomadas se observó la presencia de aglomeraciones de nanotubos.

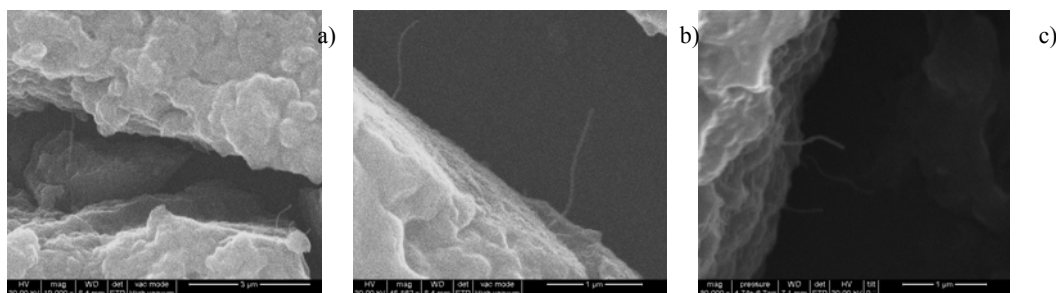


Figura 4.30: a) MWCNTs/TiO₂ recocido a 500°C, b) MWCNTs/TiO₂ + 3 % de Nb recocido a 700°C y c) MWCNTs/TiO₂ + 3 % Nb recocido a 800°C

4.6.2. Resultados XPS

Dado que las características de la superficie del TiO_2 en su fase anatasa son decisivas en las propiedades del sensor, la composición química de las diferentes capas activas fue determinada mediante análisis XPS. La Figura 4.31 muestra la medida del espectro XPS sobre la capa híbrida TiO_2 -CNT y al capa híbrida TiO_2 -CNT dopada con Nb. Los picos debido a los fotoelectrones para el Ti, O y C se muestran en todo el espectro de las capas basadas en TiO_2 (Figura 4.31 b y c). Además, en el espectro XPS de las capas dopadas con Nb, se pueden observar los picos generados por los fotoelectrones emitidos por los niveles Nb 3d y Nb 3p (Figura 4.31 c). El carbono y el silicio son los principales contaminantes.

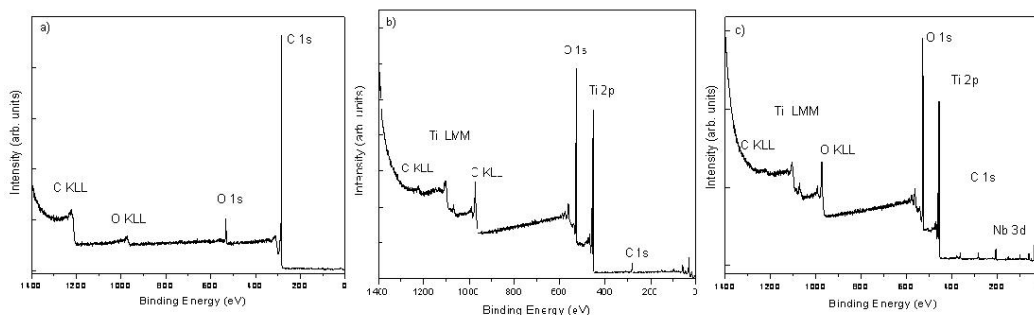


Figura 4.31: Estudio del espectro XPS sobre (a) CNTs (b) CNT- TiO_2 (c) CNT- TiO_2 :Nb

La Figura 4.32 a, y la Figura 4.33 muestran los niveles típicos de C 1s, Ti 2p, y O 1s para las muestras basadas en TiO_2 . El pico principal de la estructura para el C 1s situado en 284.8 eV se corresponde con especies hidrocarburo y las provenientes de una descomposición incompleta del carbono del material orgánico con el que se hizo la síntesis.

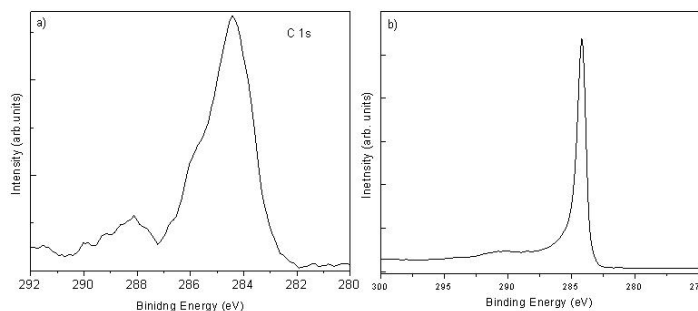


Figura 4.32: Espectro C1s del análisis XPS sobre (a) CNT- TiO_2 (b) CNTs

La más alta energía de enlace de la estructura se generó por los fotoelectrones emitidos de los átomos de carbono pertenecientes a grupos hidroxilos (C-OH) y grupos carboxilos (O=C-OH). La Figura 4.32 b muestra el nivel del espectro C 1s en los nanotubos funcionalizados en plasma de hidrógeno, los fotoelectrones emitidos por los átomos de carbono generan la principal característica del espectro a una energía de enlace de 284.3 eV. La ausencia de un pico pronunciado en la estructura a una energía de enlace de 284.3 eV en el espectro XPS de las capas basadas en CNT-TiO₂ indica la falta de CNTs en la región cercana a la superficie de la capa (tendiendo en cuenta que el equipo sólo tiene la capacidad de obtener análisis a una profundidad de 10 nm). Así, la aparentemente baja concentración de carbono en la superficie puede estar asociada al recubrimiento de los nanotubos por nanopartículas de TiO₂.

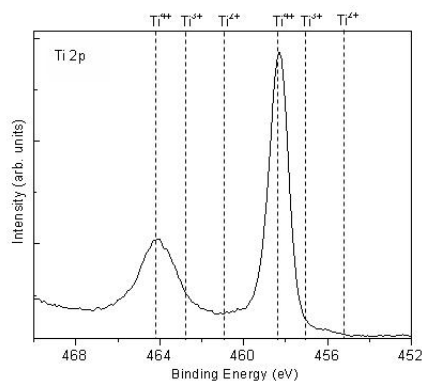


Figura 4.33: Niveles T1 2p del espectro XPS en las capas basadas en TiO₂. Las líneas verticales punteadas indican las posiciones de la energía de enlace para el Ti en los estados de oxidación 4+, 3+ y 2+.

En las capas de óxido de titanio, es probable que ocurra una desviación estequiométrica debido a posibles hibridaciones de los electrones de valencia Ti-3d con los O-2p. La Figura 4.33 muestra el típico espectro doble Ti 2p en las muestras basadas en TiO₂, el componente de energía de enlace para el Ti 2p_{3/2} igual a 458.9 eV con una energía de separación igual a 5.6 eV, lo que indica que los iones de titanio tienen una valencia 4+. La proporción atómica de oxígeno con respecto al titanio resultó ser 1.9 para la capa híbrida y 2.0 para las capas de TiO₂. No se observó una fuerte influencia en el estado de oxidación del titanio debido a la adición de CNT en la matriz TiO₂ y/o TiO₂ dopado con Nb. La medida de la concentración atómica de Nb resultó ser aproximadamente 1.5 en todas las muestras. Este valor indica que no hay una segregación de Nb en la superficie de las muestras.

4.6.3. Resultados XRD

Las fases cristalinas que se obtuvieron a través de los análisis XRD concordaron con las estudiadas en trabajos anteriores [10,25]. La Figura 4.34 muestra el espectro tomado para las capas híbridas MWCNTs/TiO₂, recocidas a 4 temperaturas diferentes. La presencia de nanotubos en el óxido metálico no modificó la fase cristalina del TiO₂, aunque sí hubo modificación en la microestructura de las capas. La Figura 4.34 muestra que la fase cristalina dominante en los materiales sintetizados es la anatasa a la temperatura mas baja de recocido (500°C). Una coexistencia de fases rutilo y anatasa se produce cuando los materiales son recocidos a 600°C y, finalmente, la fase cristalina dominante para los materiales con temperatura de recocido superior a 700°C es la rutilo. Algunos autores han mostrado que la fase cristalina anatasa es más ventajosa que la rutilo cuando se desea que el óxido de titanio se comporte como un material en el que su conductividad esté dominada por la superficie, lo cual asegura una mejor sensibilidad a gases como el oxígeno a temperaturas más bajas[26,27].

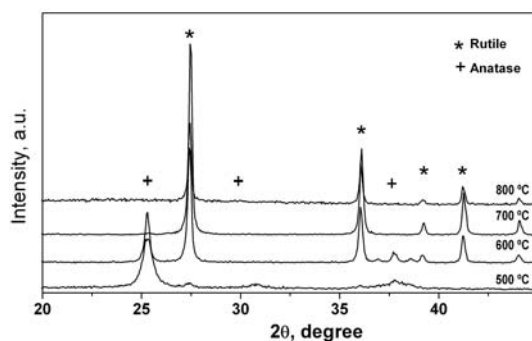


Figura 4.34: Resultados del análisis XRD para los híbridos MWCNTs/TiO₂, recocidos a diferentes temperaturas.

De igual forma, cuando el híbrido nanotubos/TiO₂ fue dopado con niobio, los nanotubos de carbono no aportaron ningún cambio significativo en la fase cristalina de los materiales.

4.6.4. Respuesta ante trazas de gases

En este experimento se sintetizaron híbridos TiO₂/MWCNTs y TiO₂-Nb/MWCNTs mediante el método de sol-gel. Estos materiales se recocieron en un

horno a 4 temperaturas diferentes (500, 600, 700 y 800°C) durante 2 horas con una rampa de subida de 2.5°C / min. La Tabla 4.12 muestra las diferentes capas activas utilizadas.

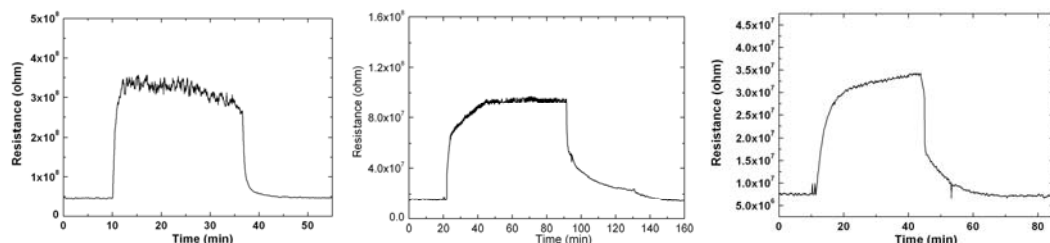


Figura 4.35: Cambio de resistencia a 20 ppm de O₂; TiO₂/MWCNT sintetizado a 500°C operando a 350°C (izquierda); TiO₂/MWCNT sintetizado a 600°C operando a 350°C (centro); Nb -doped TiO₂/MWCNT sintetizado a 500°C operando a 450°C (derecha).

Las capas activas fueron expuestas a trazas de O₂ (20 ppm), CH₄ (7 pm) y SO₂ (2 ppm), las temperaturas de operación fueron 350, 400 y 450°C. El sistema de medida utilizado fue el de flujo continuo empleando como gas portador el CO₂ y para estudiar la reproducibilidad de las medidas, éstas se realizaron 4 veces.

4.6.4.1. Respuesta al O₂

Los materiales que mejor respondieron al oxígeno fueron los híbridos TiO₂/MWCNTs operando a 350°C (Figura 4.35), con unas respuestas (S) cercanas a 6, muy superiores a los materiales que estaban dopados con Nb. De estos últimos materiales, el que mejor respondió fue el que se recoció a 800°C, con una respuesta superior a 3 operando a 350°C.

La Figura 4.36 muestra el resumen de las respuestas ante 20 ppm de O₂, en esta figura se ve que los sensores operaron mejor a 350°C. Cuando las capas trabajaron a 450°C respuestas fueron muy similares y notablemente inferiores a las obtenidas a más baja temperatura. Finalmente, cuando la temperatura de operación se aumentó a 550°C, en la gran mayoría de capas, la respuesta disminuye en gran proporción. Una posible explicación del porqué los sensores que contenían Nb no mostraron bajas respuestas podría ser por la fase brookita contenida en los materiales Nb-TiO₂/MWCNTs, esta fase mejora la cristalización de las partículas en la superficie de los materiales, lo que disminuye los defectos en la superficie, con lo que la adsorción de oxígeno disminuye.

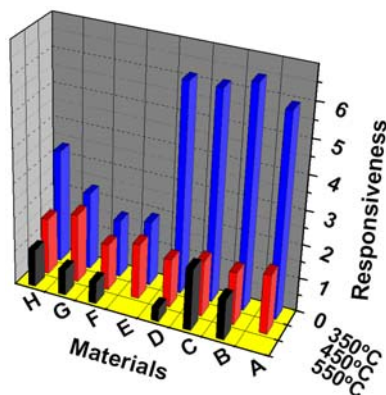


Figura 4.36: Respuestas de los materiales estudiados en este experimento a 20 ppm de O₂ operando a tres temperaturas diferentes.

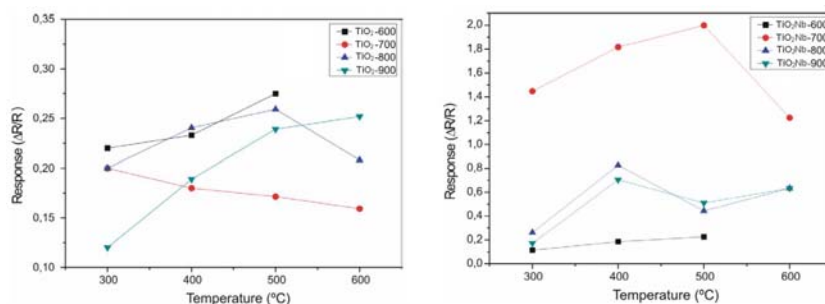


Figura 4.37: Cambio de resistencia ante 20 ppm de O₂, para capas activas de TiO₂ (izquierda), y TiO₂ + 3 % Nb (derecha) [28].

Si se comparan los resultados obtenidos con los de E. Sotter y colaboradores [28], quienes sintetizaron TiO₂ y TiO₂ dopado con Nb utilizando el mismo proceso de síntesis y el mismo tipo de sustratos para detectar 20 ppm de O₂ operando a temperaturas entre 300 y 600°C (Figura 4.37), las respuestas obtenidas en nuestro experimento fueron hasta 20 veces superiores. Esto ocurre si se compara con la capa de TiO₂ que mejor respondió, recocida a 600°C y una temperatura de operación de 500°C (Figura 4.37 izquierda). En cambio, la respuesta fue tan solo tres veces superior cuando el TiO₂ se dopó con Nb (Figura 4.37 derecha).

4.6.4.2. Respuesta al CH₄ y SO₂

Los materiales de la Tabla 4.12 también fueron sometidos al SO₂ (2 ppm). La capa activa que mejor respondió fue el híbrido TiO₂/MWCNTs recocido a 700°C operando a 450°C, con una respuesta S de 0.78 (ver Figura 4.38 izquierda). El

resto de materiales no presentaron una respuesta significativa ante este gas, especialmente cuando operan a 550°C. La Figura 4.38 muestra un resumen de la detección de los diferentes híbridos a 2 ppm de SO₂ operando a 3 temperaturas diferentes.

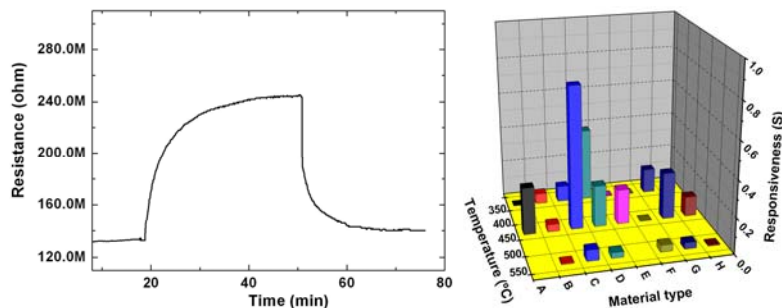


Figura 4.38: Respuestas de los materiales ante 2 ppm de óxido de azufre; Cambio de resistencia del TiO₂/MWCNTs recocido a 700°C trabajando a 450°C (izquierda); resumen de las respuestas (derecha).

Cuando los materiales fueron sometidos a 7 ppm de CH₄, no mostraron una respuesta significativa. La capa que mejor respondió fue el híbrido TiO₂/MWCNTs recocido a 500°C y trabajando a 450°C (ver Figura 4.39), con una respuesta S cercana a 0.27.

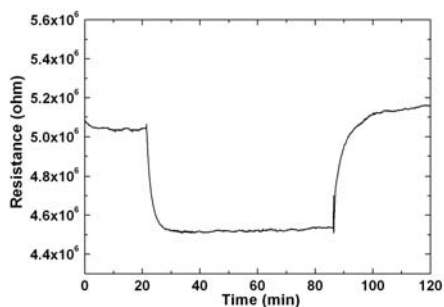


Figura 4.39: Cambio de resistencia del híbrido TiO₂/MWCNTs recocido a 500°C trabajando a 450°C ante 7 ppm de CH₄.

4.6.4.3. Discusión

En un experimento anterior (sección 4.4) se observó que cuando se mezclan nanotubos con el óxido de titanio (utilizando la técnica descrita en la sección

3.4.1), estas capas activas no tienen una buena sensibilidad a pequeñas trazas de gases de NO_2 y CO (Tabla 4.6, materiales E y F). En este experimento se utilizó la técnica de sol-gel para asegurar que a la vez que se sintetizó el TiO_2 , este se mezcló con los nanotubos. Las imágenes SEM mostraron que los nanotubos quedaron muy bien mezclados dentro del óxido y los análisis XRD mostraron que la fase cristalina del óxido metálico no se alteró ante la presencia de nanotubos, independientemente de la temperatura de recocido.

En este experimento se observó que los nanotubos de carbono mejoraron notoriamente la sensibilidad del TiO_2 al oxígeno. Como ya se explicó para los experimentos anteriores, el cambio en la región de carga espacial en la superficie de los materiales infiere un cambio en la región de carga espacial de la estructura formada por la unión entre el óxido metálico y los nanotubos, y esto se traduce en un cambio en la conductancia de la capa activa. En el experimento de E. Sotter y colaboradores [28] las respuestas a pequeñas trazas de oxígeno de los materiales que solo tenían TiO_2 fueron muy similares, al igual que en este experimento cuando se utilizaron nanotubos de carbono y TiO_2 , [Figura 4.36]. Esto demuestra que los nanotubos mejoraron la respuesta de todas las capas activas en general sin importar la fase cristalina que tiene el óxido metálico. Los resultados de este trabajo han sido enviados para su publicación a Nanotechnology.

4.7. Referencias

- [1] A. Felten, C. Bittencourt, G. Van Lier, J.C. Charlier, J.J. Pireaux, RF-plasma functionalisation of carbon nanotubes surface: O_2 , NH_3 , CF_4 treatment, *Journal of Applied Physics*, 98 (2005) pp. 074308.
- [2] R. Ionescu, E.H. Espinosa, E. Sotter, E. Llobet, X. Vilanova, X. Correig, A. Felten, C. Bittencourt, G. Van Lier, J.-C. Charlier and J.J. Pireaux, Oxygen functionalisation of MWNT and their use as gas sensitive thick-film layers, *Sensors and Actuators B*, 113 (2006) pp. 36-46.
- [3] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/232785>
- [4] L. Chen and S. Tsang, Ag doped WO_3 -based powder sensor for the detection of NO gas in air, *Sensors and Actuators B*, 89 (2003) pp. 68-75.
- [5] Y. Wang, Z. Chen, Y. Li, Z. Zhou and X. Wu, Electrical and gas-sensing properties of WO_3 semiconductor material, *Solid-State Electronics*, 45 (2001) pp. 639-644.
- [6] G. Lu, N. Miura and N. Yamazoe, Stabilized zirconia-based sensors using WO_3 electrode for detection of NO or NO_2 , *Sensors and Actuators B*, 65 (2000) pp. 125-127.

- [7] B.-Y. Wei, M.-C. Hsu, P.-G. Su, H.-M. Lin, R.-J. Wu and H.-J. Lai, A novel SnO₂ gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature, *Sensors Actuators B*, 101 (2004), pp. 81–89.
- [8] C. Bittencourt, A. Felten, E.H. Espinosa, R. Ionescu, E. Llobet, X. Correig and J.-J. Pireaux, WO₃ films modified with functionalised multi-wall carbon nanotubes: Morphological, compositional and gas response studies, *Sensors and Actuators B*, 115 (2006) pp. 33-41.
- [9] <http://www.sigmaaldrich.com/catalog/search/ProductDetail/ALDRICH/549657/>
- [10] E. Sotter, Development of a thick film gas sensor for oxygen detection at trace levels, Tesis Doctoral, Universitat Rovira i Virgili, Departament d'Enginyeria Electrònica Elèctrica i Automàtica, 2006.
- [11] C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri; TiO₂ thin films by a novel sol-gel processing for gas sensor applications, *Sensors and Actuators B*, 68 (2000) pp. 189–196.
- [12] Bee-Yu Wei, Ming-Chih Hsu, Pi-Guey Su, Hong-Ming Lin, Ren-Jang Wu and Hong-Jen Lai; A novel SnO₂ gas sensor doped with carbon nanotubes operating at room temperature, *Sensors Actuators B*, 101 (2004) pp. 81-89.
- [13] R. Srivastava, R. Dwivedi, S.K. Srivastava; Development of high sensitivity tin oxide based sensors for gas/odour detection at room temperature, *Sens. Actuators B* 50 (1998) pp. 175–180.
- [14] L. Valentini, I. Armentano, J.M. Kenny, C. Cantalini, L. Lozzi and S. Santucci, Sensors for sub-ppm NO₂ gas detection based on carbon nanotube thin films, *Appl. Phys. Lett.*, 82 (2003) pp. 961–963.
- [15] E.H. Espinosa, R. Ionescu, B. Chambon, G. Bedis, E. Sotter, C. Bittencourt, A. Felten, J.-J. Pireaux, X. Correig and E. Llobet, Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing, *Sensors and Actuators B*, 127 (2007) pp. 137-1412.
- [16] B. A. De Angelis and M. Schiavello, X-ray photoelectron spectroscopy study of nonstoichiometric tungsten oxides, *Journal of Solid State Chemistry*, 21 (1977) pp. 67-72.
- [17] L. Ottaviano, F. Bussolotti, L. Lozzi, M. Passacantando, S. La Rosa, and S. Santucci, Core level and valence band investigation of WO₃ thin films with synchrotron radiation, *Thin Solid Films*, 436 (2003) pp. 9.
- [18] H. Dai, Carbon nanotubes: opportunities and challenges, *Surface Science*, 500 (2002) pp. 218.
- [19] R. Cimino, A. Giarante, K. Horn, and M. Pedio, Effects of barrier height inhomogeneity on semiconductor core level photoemission line shape, *Europhysics Letters*, 32 (1995) pp. 601.
- [20] C. Bittencourt, A. Felten, F. Mirabella, P. Ivanov, E. Llobet, M. A. P. Silva, L. A. O. Nunes, and J. J. Pireaux, High-resolution photoelectron spectroscopy studies on WO₃ films modified by Ag addition, *Journal of Physics-Condensed Matter*, 43 (2005) pp. 6813.
- [21] A. Hoel, L. F. Reyes, P. Heszler, V. Lantto, and C. G. Granqvist, Nanomaterials for environmental applications: novel WO₃-based gas sensors made by advanced gas deposition, *Current Applied Physics*, 4 (2004) pp. 547-553.

- [22] E.H. Espinosa, R. Ionescu, E. Llobet, A. Felten, C. Bittencourt, E. Sotter, Z. Topalian, P. Heszler, G. Granqvist, J.J. Pireaux and X. Correig, Highly selective NO₂ gas sensors made of MWCNTs and WO₃ hybrid layers, *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (2007) pp. J141-J149.
- [23] C. Bittencourt, A. Felten, E.H. Espinosa, R. Ionescu, N. Moreau, P. Heszler, G. Granqvist, J.J. Pireaux and E. Llobet, Evaporation of WO₃ on carbon nanotube films: a new hybrid film, *Smart Materials & Structures*, 15 (2006) pp. 1555-1560.
- [24] L. Zheng, M. Xu and T. Xu, TiO_{2-x} thin films as oxygen sensor, *Sensors and Actuators B*, 66 (2000) pp. 28-30.
- [25] J. Arbiol, Metal additive distribution in TiO₂ and SnO₂ semiconductor gas sensor nanostructured materials, Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, Departament d'Electrónica, 2001.
- [26] Y. Xu, X. Zhou and O. T. Sorensen, Oxygen sensors based on semiconducting metal oxides: an overview, *Sensors and Actuators B*, 65 (2000) pp. 2-4.
- [27] K. Zakrzewska, Gas sensing mechanism of TiO₂-based thin films, *Vacuum*, 74 (2004) 335-338.
- [28] E. Sotter, X. Vilanova, E. Llobet, A. Vasiliev and X. Correig, Thick film titania sensors for detecting traces of oxygen, *Sensors and Actuators B*, 127 (2007) pp. 567-579.

Sensores basados en MWCNTs con
nanoclusters metálicos

En este capítulo se hace un análisis del comportamiento de capas activas que incluían nanotubos de carbono de múltiples paredes, funcionalizados en plasma de oxígeno y además sobre las paredes de estos nanotubos se hicieron crecer nanoclusters de oro o plata. Se mostrarán las respuestas que presentaron estas capas activas al igual que su caracterización química o morfológica, también se hace una discusión de los resultados obtenidos con los diferentes materiales utilizados en los experimentos. Los nanoclusters de metales diversos pueden presentar una alta reactividad con los gases del ambiente. El objetivo perseguido consiste en que cuando se produzca la adsorción de una molécula de un gas en el nanocluster, se produzca transferencia de carga entre el adsorbato y el cluster. Si esto resulta en una transferencia de carga entre el cluster de metal y el nanotubo de carbono que lo soporta, implicará una variación de la conductividad eléctrica del nanotubo que podrá ser medida.

5.1. Nanotubos de carbono con cluster metálicos

Nanotubos de carbono de pared múltiple se funcionalizaron en un plasma de oxígeno, con los siguientes parámetros: tiempo 1 min, energía 15 W y presión 0.1 Torr. Una vez funcionalizados los MWCNTs, éstos fueron decorados en sus paredes con nanoclusters mediante evaporación térmica de metales (oro o plata), utilizando para ello un filamento del metal a evaporar.

5.1.1. Resultados TEM

Considerando que la interacción en la superficie de los nanotubos y los nanoclusters de Au y Ag no es muy fuerte y probablemente se deba a la fuerza de Van der Waals [1]. Se hicieron análisis TEM antes y después de haber mezclado los nanotubos con glicerol y haber agitado la mezcla con el fin de lograr una distribución homogénea de los MWCNTs decorados en el vehículo orgánico. Los resultados revelaron que en el proceso hubo pérdidas de nanoclusters y algunos de estos se encontraron directamente en el sustrato (Figura 5.1).

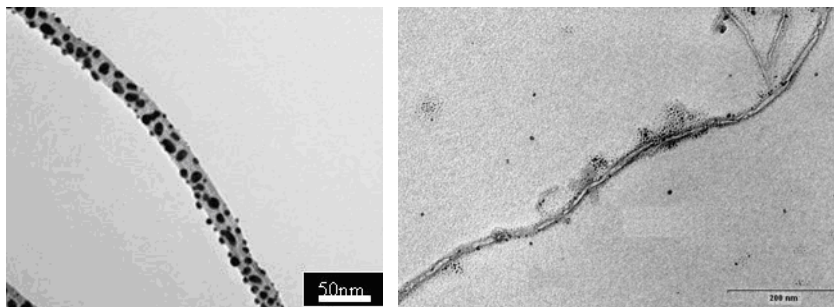


Figura 5.1: Imagen TEM de un MWCNT con nanoclusters de oro, (izquierda) antes de mezclarlos en glicerol, (derecha) después de mezclarlos y agitarlos.

La Figura 5.1 (izquierda) muestra una imagen TEM de los nanotubos con nanoclusters de oro antes de ser mezclados y agitados en glicerol. El proceso de crecimiento de los nanoclusters en la superficie de los MWCNTs tiene diferentes pasos, el primero de ellos es la adsorción del metal en la superficie, seguido de la difusión de estos átomos en la superficie del nanotubo, hasta la nucleación que ocurre en pequeñas islas. Después de la formación de núcleos estables, los átomos adsorbidos pueden adherirse a un núcleo existente o difundirse en la superficie hasta encontrar otro átomo para formar un núcleo estable [2,3]. La densidad de los centros de nucleación (D_c) depende de la proporción entre el flujo continuo de vapor entrante (F) y la constante de difusión (d_o) que viene dada por $\nu \exp(-E_{diff}/RT)$ donde ν es el pre-factor de difusión y E_{diff} es la energía de activación de difusión la cual puede ser empíricamente descrita como $E_{diff} \sim E_b/4$; E_b es la energía de enlace entre un átomo adsorbido y el material adsorbente [3,4]. Por lo tanto la densidad de los centros de nucleación (D_c) depende de la interacción entre los átomos adsorbidos y el nanotubo. Mientras una interacción fuerte conducirá a un nanotubo completamente recubierto por el metal, una interacción débil conducirá a la decoración del nanotubo con clústers de metal.

5.1.2. Resultados XPS

Al igual que en los experimentos anteriores, los análisis XPS mostraron una diferencia en las paredes de los MWCNTs antes y después de su funcionalización en plasma de oxígeno. De igual forma se realizaron análisis XPS después de la evaporación de los metales, estos resultados se muestran en la Figura 5.2. El espectro tomado en las muestras después de la evaporación de plata está compuesto por un pico cerca a los 284.0 eV, el cual se genera por fotoelectrones

emitidos del pico C 1s, y unos picos que se generan cerca de los 370.0 eV. Estos picos se producen por fotoelectrones del nivel Ag 3d. Por otro lado, el espectro tomado después de la evaporación de Au está compuesto por el pico C 1s a 284.0 eV y un doblete cercano a los 85.0 eV generado por fotoelectrones emitidos desde el nivel Au 4f.

La interacción entre los clusters metálicos y la superficie de los nanotubos se puede estudiar mediante XPS, si hay una reacción química en la interfaz de estos materiales, esta reacción se mostraría en el espectro XPS a través de alguna característica. En los espectros tomados (imágenes dentro de las Figura 5.2) no se observa ninguna característica adicional en los dobletes Ag 3d y Au 4f, por lo que se deduce que no existe ninguna reacción química entre el carbono y los átomos de oro y plata.

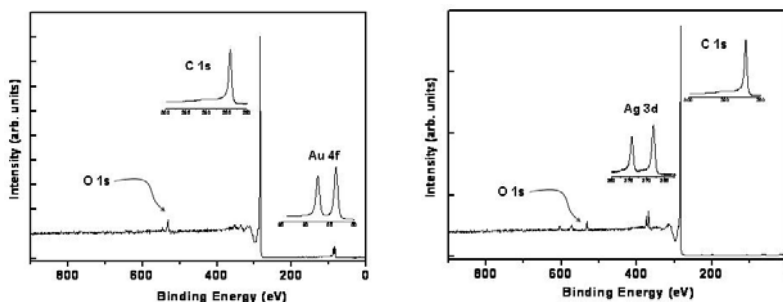


Figura 5.2: Medida del espectro XPS en las paredes de los MWCNTs (izquierda) después de la evaporación de Au (derecha) después de la evaporación de Ag.

Tabla 5.1: Concentración atómica relativa obtenida por XPS.

Nanotubos de carbono	[C] %	[O] %	[Ag] %	[Au] %
Oxygen plasma treated MWCNTs	94.0	6.0		
Au- MWCNTs	92.0	2.7		5.3
Ag-MWCNTs	95.0	3.2	1.8	

Los análisis XPS también revelaron la concentración atómica relativa de cada elemento. Ésta se resume en la Tabla 5.1. Aunque en este experimento no se utilizaron nanotubos sin clusters metálicos, los resultados de éstos se incluyen en la tabla sólo para comparar. La disminución en la cantidad de oxígeno en las muestras con clusters se puede asociar al incremento de nanoclusters en la superficie de los nanotubos.

5.1.3. Respuesta ante trazas de gases

Los MWCNTs decorados con oro y plata se depositaron sobre sustratos de silicio de tipo micro mecanizado por drop-coating, se secaron en un horno a 180°C y luego se recoció in-situ a 400°C en presencia de aire, con una rampa de subida de 15°C/min.

Se utilizó el sistema de inyección para medir trazas de NO₂ (0.5, 1.5 y 6.5 ppm), CO (10 y 50 ppm), etanol (10 y 50 ppm) y etileno (10 y 50 ppm) usando como gas portador aire. Las temperaturas de operación de los sensores fueron 25 y 150°C. Veinticinco minutos una vez inyectada la última concentración se hizo fluir aire para evacuar el gas contaminante. Típicamente los sensores necesitaron 6 horas para recobrar el valor inicial de su resistencia.

5.1.3.1. Respuesta al NO₂

Cuando los sensores operaron a temperatura ambiente necesitaron alrededor de 20 minutos para lograr un valor estable en su respuesta. La Figura 5.3 muestra el cambio de resistencia que mostraron estas capas activas operando a temperatura ambiente.

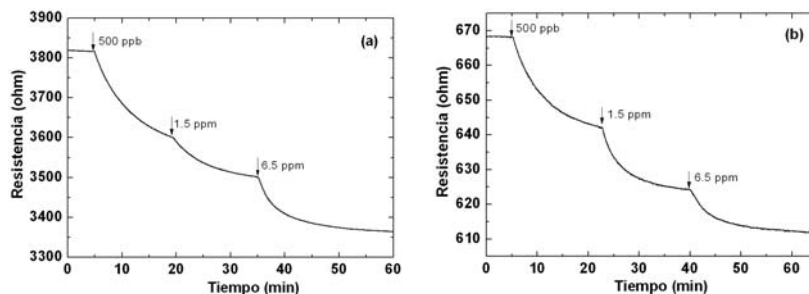


Figura 5.3: Cambio de resistencia a trazas de NO₂ operando a 25 °C; (a) MWCNTs decorados con Au; (b) MWCNTs decorados con Ag.

Las capas activas que mejor reaccionaron ante el NO₂ fueron las que contaron con nanotubos decorados con oro, éstas llegaron a tener respuestas (SR) de 12 % a la máxima concentración estudiada. El valor de las respuestas fue muy similar cuando se operó a 150°C. La Tabla 5.2 muestra el resumen de sensibilidades para el NO₂.

Tabla 5.2: Resumen de las respuestas (en %) de los MWCNTs decorados con nanoclusters de metales ante el NO₂.

Capa Activa	Temperatura de operación 25 °C			Temperatura de operación 150 °C		
	500 ppb	1.5 ppm	6.5 ppm	500 ppb	1.5 ppm	6.5 ppm
Au-MWCNTs	6.5	9.4	12.0	4.2	7.4	12.4
Ag-MWCNTs	4.4	6.7	9.0	3.2	5.9	8.9

5.1.3.2. Respuesta al CO, etanol y etileno

La detección de los otros gases estudiados en este experimento fue muy pobre, las respuestas (SR) ante el CO estuvieron muy cercanas al 1%, de igual forma para el etanol y etileno fueron de aproximadamente 0.44 y 0.08% respectivamente, estas respuestas están calculadas para la más alta concentración medida en estos gases. De esto se deduce que las capas activas son muy selectivas al NO₂ y que pequeñas trazas de los otros gases estudiados no las afectan.

Si se comparan los resultados obtenidos en este experimento con las respuestas de la sección 4.3.3, se observa que las sensibilidades ante el NO₂ mejoraron especialmente si se comparan con la mínima concentración estudiada (500 ppb).

5.1.3.3. Derivas temporales

Los sensores que utilizaron nanotubos decorados con oro y plata como capas activas mostraron tener una gran capacidad de llegar a la resistencia inicial, si se calcula el CVR (ecuación 4.3) las variaciones oscilan entre 0.1 y 0.3% respectivamente. La Figura 5.4 muestra la respuesta y recuperación de una de los sensores que utilizaron MWCNTs decorados con Au en su capa activa, cuando trabajaron a 25 °C.

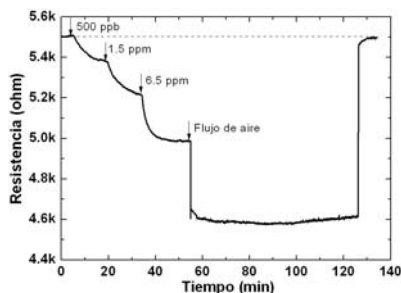


Figura 5.4: Cambio de resistencia y recuperación de un sensor con capa activa MWCNTs decorados con Au operando a temperatura ambiente.

De igual forma las respuestas de los sensores para las diferentes medidas realizadas mostraron ser muy reproducibles para las diferentes trazas de gases estudiadas en este experimento.

5.1.3.4. Discusión

La imagen TEM que muestra la Figura 5.1 muestra un nanotubo de carbono con una gran cantidad de clusters bien dispersos en sus paredes. Esto sugiere que cuando los sensores que utilizan estas capas activas son sometidos a trazas de NO_2 , tanto los nanotubos como los nanoclusters interactúan con el gas, produciéndose una significativa transferencia de carga entre el nanotubo y nanocluster metálico, lo que condujo a un cambio en la conductancia de la capa activa. Este efecto fue más fuerte que el causado por la interacción directa del NO_2 y la pared del nanotubo de carbono, ya que la capacidad de respuesta de los MWCNTs decorados es mayor a la respuesta que producen los nanotubos sin clusters metálicos.

Por otro lado este mecanismo no se observa con los otros gases estudiados, esto hace que los nanotubos sean muy selectivos al NO_2 a las temperaturas estudiadas. Los resultados de estos trabajos fueron publicados en [5].

5.2. Nanotubos con cluster metálicos mezclados con óxidos metálicos

Los nanotubos de carbono del apartado anterior (con nanoclusters de Au y Ag) se utilizaron en este experimento y se mezclaron con dos tipos de óxidos metálicos comerciales, nanopolvos de SnO_2 y WO_3 fabricados por Sigma-Aldrich (número CAS 18282-10-5 y 1314-35-8, respectivamente). Las capas activas fueron obtenidas adicionando MWCNTs decorados y diluidos en glicerol al óxido metálico para formar dos proporciones diferentes 1/250 y 1/500 (en peso). Los materiales obtenidos fueron depositados sobre sustratos de silicio utilizando para ello el método de drop-coating.

Las capas fueron secadas durante 2 horas a $180\text{ }^\circ\text{C}$ y luego recocidas in-situ a $450\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas utilizando una rampa de 100 minutos.

5.2.1. Resultados SEM

Análisis SEM (Figura 5.5) mostraron la diferencia entre los híbridos nanotubos de carbono / óxido metálicos, depositados sobre los sustratos de silicio. Las imágenes mostraron la presencia de granos de WO_3 y SnO_2 en la superficie de las capas, solo en los híbridos WO_3/MWCNT se observaron nanotubos de carbono en algunos sectores de la muestra. Esto se puede asociar a la baja proporción de nanotubos que quedó integrada en la matriz del óxido metálico (1/250 o 1/500 % en peso) y también a la diferencia de densidad entre los óxidos metálicos utilizados (7.16 y 6.95 g/cm^3 , respectivamente [6]). Para obtener las proporciones deseadas en peso, la cantidad de SnO_2 utilizada fue significativamente mayor a la cantidad de WO_3 .

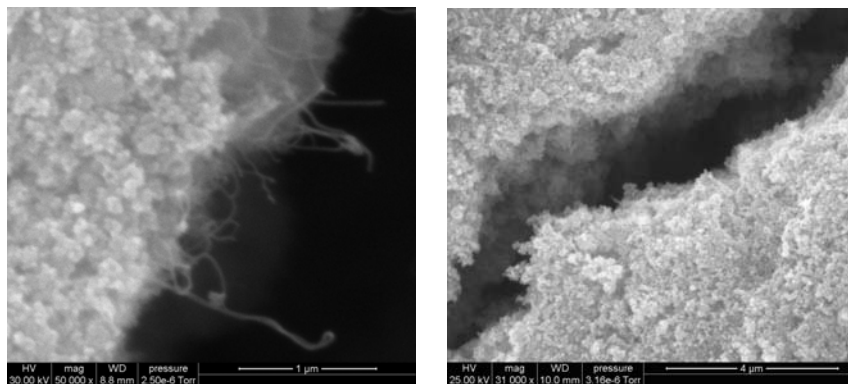


Figura 5.5: Imágenes SEM, a) híbrido $\text{WO}_3/\text{MWCNTs}$ decorados con Au y b) híbrido $\text{SnO}_2/\text{MWCNTs}$ decorados con Au.

5.2.2. Respuesta a trazas de gases

Los nanotubos de carbono decorados con oro y plata de la sección anterior se mezclaron con óxidos metálicos de estaño y tungsteno, para producir híbridos consistentes en nanotubos de carbono / óxido metálico, estos materiales se depositaron sobre sustratos de silicio de tipo micro mecanizado utilizando la técnica de drop-coating, el secado se realizó a 180°C y el recocido a 450°C. La Tabla 5.3 resume los materiales utilizados en este experimento

Las capas activas fueron expuestas a trazas de NO_2 (100, 500 y 1000 ppb) CO (10 y 50 ppm), NH_3 (2, 5 y 10 ppm) y C_6H_6 (50 y 150 ppm) y las medidas fueron

realizadas a tres temperaturas de operación: 25, 150 y 250°C. Las trazas de gases fueron introducidas en la cámara de sensores mediante el sistema de inyección y para garantizar la reproducibilidad de las medidas estas se realizaron 4 veces. Para eliminar el gas contaminante de la cámara de medida se hizo pasar por esta un flujo de aire durante una hora. Una vez el aire fue interrumpido, los sensores necesitaron alrededor de 3.5 horas en promedio para recuperar el valor de su resistencia inicial.

Tabla 5.3: Capas activas obtenidas a través de las mezclas entre nanotubos decorados y óxidos metálicos.

Material	Composición (% en peso)
A	Au-MWCNTs/SnO ₂ (1/250 %)
B	Au-MWCNTs/SnO ₂ (1/500 %)
C	Ag-MWCNTs/SnO ₂ (1/250 %)
D	Ag-MWCNTs/SnO ₂ (1/500 %)
E	Au-MWCNTs/WO ₃ (1/250 %)
F	Au-MWCNTs/WO ₃ (1/500 %)
G	Ag-MWCNTs/WO ₃ (1/250 %)
H	Ag-MWCNTs/WO ₃ (1/500 %)

5.2.2.1. Respuesta a los gases

Los sensores que utilizaron el SnO₂ con MWCNTs decorados con Au fueron los que mejor detectaron NO₂ en las diferentes concentraciones estudiadas. La Figura 5.6 muestra el cambio de resistencia de estos híbridos trabajando a 250 y 150°C, respectivamente. La cantidad de nanotubos en el óxido de estaño jugó un papel importante en la respuesta al NO₂, especialmente cuando la temperatura de operación de las capas fue de 250°C. La mayor proporción estudiada (1 / 250) fue significativamente superior, sin importar si los nanotubos tenían clusters de Au o Ag. Cuando la temperatura de operación fue de 150°C, nuevamente las capas activas que utilizaron el SnO₂ como óxido metálico fueron las que mejor respuesta mostraron, y de éstas, la mejor respuesta obtenida fue la del híbrido Ag-MWCNTs/SnO₂ (1/250 % en peso), con una respuesta 3 veces superior a las otras capas híbridas que contaron con SnO₂. De igual forma es importante destacar que las respuestas para las dos últimas concentraciones de NO₂ fueron idénticas, por lo cual las capas híbridas que utilizaron SnO₂ se saturaron a la segunda concentración medida (500 ppb).

Desarrollo y fabricación de sensores basados en MWCNT para la detección de gases tóxicos

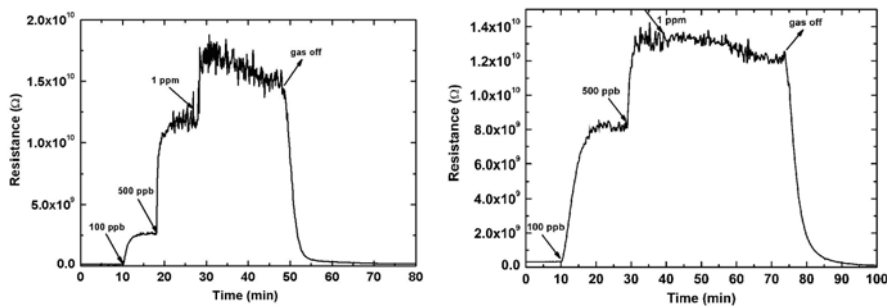


Figura 5.6: Cambio de resistencia ante trazas de NO₂, (izquierda) del híbrido Ag-MWCNTs/SnO₂ (1/250 % en peso) trabajando a 250°C, (derecha) del híbrido Au-MWCNTs/SnO₂ (1/250 % en peso) trabajando a 150°C.

Las capas híbridas nanotubos decorados / WO₃ fueron menos sensibles al NO₂ (Figura 5.7). La cantidad de nanotubos sumergidos dentro del óxido metálico también jugó un papel muy importante en esta ocasión sin importar la temperatura de operación. Cuando estas capas híbridas operaron a 250°C, las mas altas proporciones (1/250) no mostraron un cambio de resistencia significativo a cantidades inferiores de 1 ppm, en cambio las capas activas que tenían la proporción más baja (1/500) mostraron el mismo valor en su respuesta. Cuando estas capas activas operaron a 150°C, el valor de la respuesta disminuyó considerablemente e incluso aquellas capas que no habían respondido (con proporción 1/250) cambiaron su comportamiento de semiconductor tipo *n* a semiconductor tipo *p* (Figura 5.7 derecha). La Tabla 5.4 muestra el resumen de las respuestas obtenidas para el NO₂, en esta tabla también se hace una comparación con capas activas que solo utilizaron el óxido metálico y los nanotubos del experimento anterior.

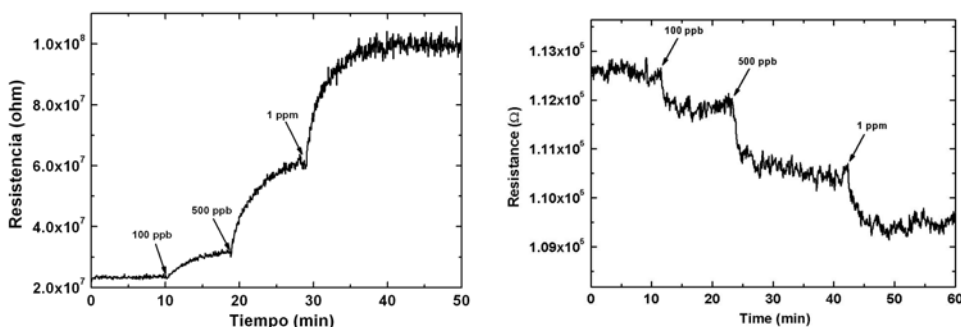


Figura 5.7: Cambio de resistencia ante el NO₂ para los híbridos Ag-MWCNTs/WO₃ operando a 150 °C; (izquierda) proporción 1/500; (derecha) proporción 1/250 (% en peso).

Tabla 5.4: Resumen de las respuestas (S) obtenidas para el NO₂.

Capa activa	NO ₂ 250°C			NO ₂ 150°C			NO ₂ 25°C		
	0.1 ppm	0.5 ppm	1 ppm	0.1 ppm	0.5 ppm	1 ppm	0.1 ppm	0.5 ppm	1 ppm
WO ₃	1.98	5.73	7.14	0.19	0.41	0.50	0	0	0
SnO ₂	0.81	11.04	15.72	1.01	4.47	4.66	0	0.10	0.10
A	73.21	471.21	485.83	30.29	88.91	88.91	1.14	1.14	1.14
B	47.36	238.56	243.92	10.67	32.34	32.34	0.96	0.98	0.98
C	19.30	98.59	135.79	9.01	16.42	16.42	0.35	0.35	0.35
D	15.24	72.02	96.69	10.34	31.40	31.40	1.04	2.64	2.69
E	0	0	0	-0.03	-0.06	-0.08	-0.03	-0.07	-0.08
F	1.39	8.96	21.44	0.35	1.66	2.07	0	0	0
G	0	0	0	-0.01	-0.04	-0.05	-0.03	-0.07	-0.09
H	1.40	8.00	24.44	0.29	1.51	2.78	0	0	0
Au-MWCNT	0	-0.01	-0.02	0	-0.04	-0.07	-0.01	-0.07	-0.09
Ag-MWCNT	0	-0.02	-0.03	-0.01	-0.03	-0.06	-0.01	-0.04	-0.07

Otro gas contaminante que se midió en este experimento fue el monóxido de carbono, una vez más las capas que tenían SnO₂ como óxido metálico fueron las que mejor respondieron al CO. Cuando éstas operaron a 250°C, la que mejor respondió fue el híbrido Au-MWCNT/SnO₂ (1/250% en peso, Figura 5.8). Cuando la temperatura de operación se redujo a 150°C, las respuestas de los híbridos se redujeron casi a la mitad, especialmente para aquellos que utilizaron nanoclusters de Au en las paredes de los nanotubos. A temperatura ambiente no hubo un cambio significativo en las resistencias de las capas activas.

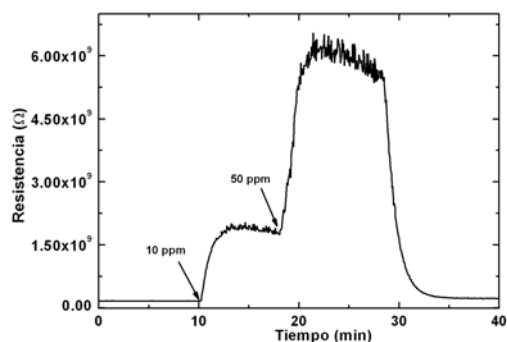


Figura 5.8: Cambio de resistencia ante el CO de la capa Au-MWCNT/SnO₂ (1/250% en peso) operando a 250°C.

En el caso de los híbridos que utilizaron WO₃ en su capa activa en general no hubo respuestas de estos ante este gas, la única capa que mostró tener un cambio

de resistencia significativo fue el híbrido Ag-MWCNTs/WO₃ (1/500% en peso) cuando operó a 250 y a 150°C. La Tabla 5.5 muestra un resumen de las respuestas S ante el CO.

Tabla 5.5: Resumen de las respuestas (S) obtenidas para el CO.

Capa activa	CO 250°C		CO 150 °C		CO 25°C	
	10 ppm	50 ppm	10 ppm	50 ppm	10 ppm	50 ppm
WO ₃	0.73	0.79	0.27	0.72	0	0
SnO ₂	0.07	0.25	0.14	0.34	0	0
A	25.05	74.59	11.29	17.52	0	0
B	9.32	31.10	4.37	7.50	0	0
C	14.39	45.18	10.96	16.44	0	0
D	15.03	36.76	10.12	16.10	0	0
E	0	0	0	0	0	0
F	0	0	0	0	0	0
G	0.06	0.05	0	0	-0.02	-0.04
H	2.34	16.11	0.48	2.51	0	0
Au-MWCNT	0	0	0	0	0	0
Ag-MWCNT	0	0	0	0	0	0

5.2.2.2. Discusión

Al igual que los experimentos anteriores las imágenes SEM mostraron que los nanotubos quedaron sumergidos dentro de los óxidos metálicos, lo que hace suponer que dentro del volumen del óxido metálico queda una malla bien dispersa de nanotubos de carbono. Como se ha mencionado dentro de la matriz óxido metálico / Nanotubos coexisten dos capas regiones de carga espacial con sus barreras de potencial asociadas, una región de carga espacial localizada en la superficie de los granos de la capa de óxido metálico y la otra en la interfaz MWCNT y las capas de óxido metálico. Las capas de óxido metálico SnO₂ y WO₃ tienen un comportamiento semiconductor tipo *n*, mientras las capas de MWCNTs tienen un comportamiento semiconductor tipo *p*. Esto sugiere una heteroestructura *n*-óxido metálico/nanotubos de carbono. Además, los resultados de este experimento indican que la adición de nanoclusters metálicos en la superficie de los nanotubos juega un papel fundamental mejorando la capacidad de variar la conductancia de éstos ante las trazas de gases.

Como era de esperarse el SnO_2 es más sensible al NO_2 y los resultados fueron muy superiores comparados con las sensibilidades obtenidas en las capas que utilizaron el WO_3 , especialmente cuando los sensores trabajaron a 150 y 250°C, y aunque el oro mostró ser el mejor metal, los resultados no son muy concluyentes porque no es posible controlar la cantidad de nanoclusters que se despegan de los nanotubos. Esto hizo que la reproducibilidad de las capas activas fuera muy pobre y el coeficiente de variación relativa (CRV, ecuación 4.3) fue de 5.7 y 6.8 en las capas activas ante la máxima concentración de NO_2 . Lo que sí fue muy relevante en los experimentos fue la cantidad de nanotubos que tenía el híbrido. A mayor cantidad de nanotubos, mayor cantidad de nanoclusters dentro del volumen del óxido metálico, y aunque no es posible cuantificar la cantidad de nanoclusters, éstos jugaron un papel muy importante en la detección de los gases por parte de las capas activas. Independientemente de la reproducibilidad de estas capas, si se comparan los resultados con experimentos de otros autores que han mostrado que el WO_3 y el SnO_2 mejoran la sensibilidad y selectividad a gases como el NO_2 , CO y NH_3 cuando se dopan con pequeñas cantidades de metales como el oro y la plata [7-9], ninguno de ellos reportó sensibilidades (S) superiores a los 70 trabajando a temperaturas similares, en este experimento esto se logró como lo muestra la Tabla 5.4. Los resultados de estos trabajos fueron publicados en [10].

5.3. Referencias

- [1] A. Felten, C. Bittencourt, J.-F. Colomer, G. Van Tendeloo and J.-J. Pireaux, "Nucleation of metal clusters on plasma treated multi wall carbon nanotubes", *Carbon*, 45 (2007) pp. 110-116.
- [2] H.C. Choi, M. Shim, S. Bangsaruntip and H. Dai, Spontaneous reduction of metal ions on the sidewalls of carbon nanotubes, *Journal of the American Chemical Society*, 124 (2002) pp. 9058-9059.
- [3] S. C. Parker, A. W. Grant, V. A. Bondzie and C. T. Campbell, Island growth kinetics during the vapor deposition of gold onto $\text{TiO}_2(110)$, *Surface Science*, 441 (1999) pp. 10-20.
- [4] P. Chen, X. Wu, X. Sun, J. Lin, W. Ji, and K. L. Tan, Electronic structure and optical limiting behavior of carbon nanotubes, *Physical Review Letters*, 82 (1999) pp. 2548-2551.
- [5] E.H. Espinosa, R. Ionescu, C. Bittencourt, A. Felten, R. Erni, G. Van Tendeloo, J.J. Pireaux and E. Llobet, Metal-decorated multi-wall carbon nanotubes for low temperature gas sensing, *Thin Solid Films*, 515 (2007) pp. 8322-8327.
- [6] <http://www.sigmaaldrich.com>.
- [7] P. Ivanov, E. Llobet, F. Blanco, A. Vergara, X. Vilanova, I. Gracia, C. Cané and X. Correig, On the effects of the materials and the noble metal additives to NO_2 detection, *Sensors and Actuators B*, 118 (2006) pp. 311-317.
- [8] C. Bittencourt, M.P. Felicissimo, A. Felten, L.A.O. Nunes, P. Ivanov, E. Llobet, J.-J. Pireaux and L. Houssiau, Characterization of $\text{WO}_3:\text{Ag}$ films: ToF-SIMS studies of ammonia adsorption, *Applied Surface Science*, 250 (2005) pp. 21-28.

- [9] Shurong Wang, Yingqiang Zhao, Jing Huang, Yan Wang, Fanhong Kong, Shihua Wu, Shoumin Zhang and Weiping Huang, Preparation and CO gas-sensing behavior of Au-doped SnO₂ sensors, Vacuum, 81 (2006) pp. 394-397.
- [10] R. Ionescu, E.H. Espinosa, R. Leghrib, A. Felten, J.J. Pireaux, R. Erni, G. Van Tendeloo, C. Bittencourt, N. Cañellas and E. Llobet, Novel hybrid materials for gas sensing applications made of metal-decorated MWCNTs dispersed on nano-particle metal oxides, Sensors and Actuators B, 131 (2008) pp. 174-182.

UNIVERSITAT ROVIRA I VIRGILI
DESARROLLO Y FABRICACION DE SENSORES BASADO EN NANOTUBOS DE CARBONO
PARA LA DETECCION DE GASES TOXICOS
Edwin Herberth Espinosa Piragua
ISBN:978-84-691-9872-8/DL:T-128-2009

CHAPTER 6

Conclusions

Over the past 20 years, a great deal of research effort has been directed toward the development of small dimensional gas sensing devices for practical applications ranging from toxic gas detection to manufacturing process monitoring. However, many of these efforts have not yet reached commercial viability because of problems associated with the sensor technologies applied to gas sensing. With the increasing demand for better gas sensors of higher sensitivity and greater selectivity, intense efforts are being made to find more suitable materials with the required surface and bulk properties for use gas sensors. One expects that a sensing element should have high sensitivity, selectivity and low power consumption, among others.

In this thesis we used carbon nanotubos for detecting gas traces of NO_2 , CO and NH_3 working at room temperature, However, the agglomeration of CNTs into bundles during their synthesis appears as a technological difficulty for forming a well dispersed active layer. To overcome this drawback, the modification of the chemical composition at the CNT surface by different plasma treatments has proved to be efficient. This treatment gives rise to functional groups attached to the surface of the nanotubes, which can improve their chemical compatibility with other chemical compounds. In particular, oxygen plasma treatment could further improve NO_2 detection of CNT gas sensors. Interaction between gas molecules and carbon nanotube films is thus expected to occur in the proximity of oxygenated defects, such as vacancies, rather than at the carbon nanotubes themselves. More precisely, it was found that non-functionalized CNT films were not responsive to CO , NO_2 and NH_3 at room temperature.

XPS analyses were performed in order to determine the chemical composition of the nanotube powders used to prepare the sensors, When a stronger plasma treatment was used, a chemical etching of the nanotube surface occurred. The XPS survey spectrum reveals the presence of photoelectrons emitted from transition metals atoms, indicating that carbon atoms were removed from the nanotube surface by plasma. The presence of metallic catalysts at the surface of nanotubes increased their sensitivity to NH_3 . The detection of NO_2 , CO and NH_3 was found to be possible at ambient temperature with MWCNT-based gas sensors. The films behaved similarly to p-type semiconductors in the presence of these gases.

As an alternative to the usual functionalisation techniques that are used to increase the reactivity of the MWCNT surface, nanotubes were decorated with metal

nanoparticles. The concept of using CNTs decorated with metal clusters as the sensitive material of a device where the metal cluster surfaces act as reactive sites for the adsorption of the target molecules. The adsorption of gas traces produces a substantial polarization and accumulation of charge in the region between the cluster and the nanotube. This charge transfer between the cluster and the nanotube provides important information regarding the system's electronic response. Therefore, the variations in the electrical conductance of the CNT-nanocluster system are a measure of the sensitivity of chemical sensors based on this material. Metal nanocluster-decorated MWCNTs as gas sensitive material showed a reversible behavior after nitrogen dioxide exposure, i.e., could recover their baseline resistance, provided their operating temperature was raised to 150°C in a flow of dry air (to promote NO₂ desorption).

One of the biggest difficulties with the use only MWCNTs as sensitive material to detect gas traces, is that in a number of them co-exist nanotubes with behave type semiconductor or metallic in a ratio 2:1. To control this kind of behavior in MWCNTs is not yet possible, one of the most influential parameters (besides the chirality) is the diameter. One MWCNT can have (usually) between 20 and 60 concentric SWCNTs and all these nanotubes have different diameters, the MWCNT is composed of many nanotubes with different electrical behavior. To find a synthesis method that permits to produce MWCNTs with only semiconductor behavior is the study of many scientific groups, the nanotubes that most contributors to detect gases are those with a behavioral type semiconductor (type *p*, as shown results in this thesis). Better control on this type of feature in a film will improve their responsiveness, as well as an improvement in the reproducibility when manufactured such sensitive layers.

Metal oxides are well-known materials suitable for detecting a wide spectrum of gases with enough sensitivity. These materials are typically operated at temperatures that range between 200 and 800 °C. When the detection of toxic species is devised, metal oxide sensors work usually as surface conductivity devices. In this thesis, we study and compare the performance in gas sensing of hybrid materials consisting of functionalized multiwall carbon nanotubes dispersed in a metal oxide matrix. Three different metal oxides namely SnO₂, WO₃ and TiO₂ were considered. We show that the addition of a small quantity of functionalized MWCNTs to metal oxides can significantly improve the detection capability of metal oxide-based sensors at low operating temperatures. In particular, micro-sensors based on SnO₂/MWCNTs hybrid films operated at room temperature showed the higher sensitivity towards NO₂ in the ppb range, among the different materials studied. The response mechanism is fully reversible, since

the sensors can recover their baseline resistance after each exposure to pollutant gases. Our results suggest that there is an optimum amount of carbon nanotubes to be added to each particular metal oxide in order to enhance responsiveness.

The hybrid films can be considered as MWCNTs embedded in a metal oxide matrix. Since metal oxide behaves as an *n*-type semiconductor and MWCNTs can be considered to behave as *p*-type semiconductors the hetero-structure *n*-metal oxide/*p*-MWCNTs can be formed at the interface between metal oxide and carbon nanotubes. In such hybrid films, two different depletion layers (and associated potential barriers) can co-exist. The first type of depletion layer is located at the surface of the grains of the metal oxide film and the second type at the interface between MWCNTs and metal oxide films. While the first depletion layer is caused by the adsorption of ionized gas trace at the surface of metal oxide grains, the second one is caused by the metal oxide/carbon nanotube heterojunction. Considering the gas sensing results presented in this thesis, it can be derived that the adsorption of gas traces at the surface of metal oxide grains modifies the width of the first depletion layer (i.e., the one at the surface of metal oxide grains), which in turn alters the depletion layer at the *n*-metal oxide/*p*-MWCNT hetero-structure. This implies a significant change in the resistance of the hybrid sensor (i.e. an amplification effect occurs in the change of resistance).

We reported on the production of thin films of nanoparticulate WO₃ over a previously deposited film of plasma functionalized MWCNTs, and we showed results on the gas-sensing properties of the resulting hybrid films. An advanced reactive gas deposition method was used to coat the nanotube films with tungsten oxide. This process is essential to ensure a stronger interaction between CNTs and metal oxide particles during gas sensing. Additionally, the characteristics of the fabricated hybrid films were investigated in order to follow the changes in the chemical composition induced at the nanotube surface due to the plasma treatment, to evaluate the dispersion of the nanotubes, and to determine the composition of the hybrid films and their morphology. These materials were found to be very selective to NO₂ even at ambient temperature, with no cross sensitivity to NH₃ or CO.

When used hybrid films obtained by adding CNTs to metal oxide as active layers for gas sensors. MWCNTs with metallic behaviour no play a negative roll. Because the layers of metal oxides have high resistance and the presence of these nanotubes makes that the metal oxide significantly reduce their resistance. This helps that changes resistance by the active layer are more amplified when the gas is adsorbed on the surface of the material.

Table 6.1: Summary of sensors responsiveness with active layers only carbon nanotubes and the best sensors produced of thin films of nanoparticulate WO₃ over a previously deposited film of MWCNTs. “+++” indicates a responsiveness (SR) above 10%, “+” a responsiveness (SR) between 5 and 10%, “-” a responsiveness (SR) between 1 and 5%, and “-” a responsiveness (SR) below 1%. All values are given for the highest concentration of each gas measured.

Sample	Functionalisation			Metal Oxide	Sensibilities (SR) NO ₂		Sensibilities (SR) CO	
	P (W)	T (min)	Plasma		25°C	>100°C	25°C	>100°C
CNTs			without functionalisation		-			
CNTs	30	10	O ₂		+			
CNTs	30	30	O ₂		+			
CNTs	100	10	O ₂		-			
CNTs	5	30	O ₂		-	-	+	+
Au-CNTs					++	++	--	--
Ag-CNTs	15	1	O ₂		+	+	--	--
+CNTs/ μ mWO ₃				Thermal Evaporation	++	+	--	--
-CNTs/ μ mWO ₃	30	5	O ₂		++	+	--	--
-CNTs/ μ mWO ₃	5	5	O ₂		++	--	--	--
+CNTs/ μ mWO ₃	5	5	O ₂		+	+	--	--
-CNTs/ μ mWO ₃	5	2	O ₂		+	+	--	--
+CNTs/hmWO ₃	100	5	O ₂		++	++	--	--
-CNTs/hmWO ₃	10	10	H ₂		++	+	--	--
+CNTs/ μ mWO ₃	60	10	H ₂		+	+	-	-
+CNTs/ μ mWO ₃					+	+	--	--
+CNTs/ μ mWO ₃					+	+	--	-

Table 6.2: Summary of sensors responsiveness with hybrid films carbon nanotubes/metal oxides. “+” indicates a responsiveness (S) above 100, “+” a responsiveness (R) between 10 and 100, “-” a responsiveness (S) between 1 and 10%, and “-” a responsiveness (S) below 1. All values are given for the highest concentration of each gas measured.

Sample	Functionalisation		Metal Oxide (Ratio)	Sensibilities (S) NO ₂			Sensibilities (S) CO			Sensibilities (S) O ₂		
	P (W)	T (min)		25°C	>100°C	25°C	>100°C	25°C	>100°C	350°C	>400°C	
WO ₃		Plasma	Sigma-Aldrich	--	-	--	-	--				
SnO ₂			Sigma-Aldrich	--	+	--	--	--				
CNTs/WO ₃	5	30	Sigma-Aldrich	--	--	--	--	--				
CNTs/WO ₃			(1/100)	--	--	--	--	--	--			
CNTs/WO ₃	30	10	Sigma-Aldrich	-	+	--	--	--				
CNTs/WO ₃			(1/1000)	--	--	--	--	--	--			
CNTs/SnO ₂	100	10	Sigma-Aldrich	++	-	--	--	+				
CNTs/SnO ₂			(1/500)	--	--	--	--	--	--			
CNTs/WO ₃	100	10	Sigma-Aldrich	--	-	--	--	-				
CNTs/WO ₃			(1/500)	--	--	--	--	--	--			
CNTs/TiO ₂	30	10	Sol-gel	--	--	--	--	--				
CNTs/TiO ₂			(1/500)	--	--	--	--	--	--			
CNTs/TiO ₂	30	10	Sol-gel						+	+		
CNTs/Nb-TiO ₂			(1/500)							+	+	
Au-CNTs/SnO ₂	15	1	Sigma-Aldrich	--	++	--	--	+				
Ag-CNTs/SnO ₂			(1/500)	--	++	--	--	+				
Au-CNTs/SnO ₂	15	1	Sigma-Aldrich	+	++	--	--	+				
Ag-CNTs/SnO ₂			(1/250)	--	++	--	--	+				
Au-CNTs/WO ₃	15	1	Sigma-Aldrich	--	+	--	--	--				
Ag-CNTs/WO ₃			(1/500)	--	+	--	--	+				
Au-CNTs/WO ₃	15	1	Sigma-Aldrich	--	--	--	--	--				
Ag-CNTs/WO ₃			(1/250)	--	--	--	--	--	--			

We study the performance in gas sensing of hybrid materials consisting of Au or Ag decorated multiwall carbon nanotubes dispersed in a metal oxide matrix (either SnO₂ or WO₃ i considered for this purpose). The addition of a small quantity of metal-decorated MWCNT to metal oxides can significantly improve the detection capability of metal oxide based sensors and lower the operating temperature. In particular, micro-sensors based on Au-MWCNT/SnO₂ hybrid films in a concentration ratio of 1/250 wt% showed the highest sensitivity towards NO₂ and CO, among the different materials studied. The response mechanism is fully reversible, since the sensors can recover their baseline resistance after each exposure to pollutant gases.

One well-known drawback of chemical gas sensors is the reproducibility in their responsiveness and in their fabrication. In this thesis in particular, because in a film can exist carbon nanotubes with different electrical properties. In addition, is not possible to know the number approximate of different types of nanotubes that are present at the layers hybrid, because the hybrid films were fabricated taking into account the weight, and a milligram of MWCNTs existence nanotubes of different lengths and diameters. Even so, in general active layers show to have good reproducibility, they did not exceed 3% in the variance.

Films of pure titania, niobium doped titania nanopowders and their corresponding hybrids with oxygen plasma-functionalized multiwall carbon nanotubes were synthesized by a modified sol-gel route, the sol-gel method produced a well-dispersed hydrogen plasma-treated multiwall carbon nanotubes in a matrix of either pure titania or Nb-doped titania. The gas sensitivity studies performed on the different samples showed that the hybrid layers based on titania and carbon nanotubes possess an unprecedented responsiveness towards oxygen (i.e. more than 4 times higher than the one shown by optimised Nb-TiO₂ films). Furthermore, hybrid sensors containing carbon nanotubes respond at significantly lower operating temperatures than their non-hybrid counterparts.

In summary, the average responsiveness of the sensors with active layers only carbon nanotubes and the best sensors produced of thin films of nanoparticulate WO₃ over a previously deposited film of MWCNTs, over the various measurements are summarized in Table 6.1, where “++” indicates a responsiveness (SR) above 10%, “+” a responsiveness (SR) between 5 and 10%, “-” a responsiveness (SR) between 1 and 5%, and “--” a responsiveness (SR) below 1%, all values being considered for the highest concentration of each gas measured.

By the same way, the average responsiveness of the sensors hybrid films carbon nanotubes/metal oxides over the various measurements are summarized in Table 6.2, where “++” indicates a responsiveness (S) above 100, “+” a responsiveness (R) between 10 and 100, “-” a responsiveness (S) between 1 and 10%, and “--” a responsiveness (S) below 1. All values are given for the highest concentration of each gas measured.

Carbon nanotubes based gas sensors have proved to work well at room temperature, which reduces the power consumption of the device and enables the safer detection of flammable gases. Nevertheless, they show a slow recovery process what can prevent their use in several situations. To overcome this difficulty, the modification of the chemical composition of carbon nanotube's surface could to be efficient.

As future work there are a lot of processes, which could make improvements in sensitivity and selectivity in the detection of gases using carbon nanotubes. One of them is to use a different type of metal as nanoclusters, many types of metals do not form continuous structures on a nanotube surface because of weaker metal-carbon interaction, thus leading to the formation of isolated metal nanoclusters on the CNT walls. Organic vehicle with lower evaporation temperature could also help to keep the nanoclusters over the MWCNTs and in this way improve their sensing properties.

Listado de contribuciones

Contribuciones en revistas internacionales

R. Ionescu, **E.H. Espinosa**, E. Sotter, E. Llobet, X. Vilanova, X. Correig, A. Felten, C. Bittencourt, G. Van Lier, J.-C. Charlier and J.J. Pireaux, Oxygen functionalisation of MWNT and their use as gas sensitive thick-film layers, *Sensors and Actuators B*, 113 (2006) pp. 36-46.

C. Bittencourt, A. Felten, **E.H. Espinosa**, R. Ionescu, E. Llobet, X. Correig and J.-J. Pireaux, WO₃ films modified with functionalised multi-wall carbon nanotubes: Morphological, compositional and gas response studies, *Sensors and Actuators B*, 115 (2006) pp. 33-41.

C. Bittencourt, A. Felten, **E.H. Espinosa**, R. Ionescu, N. Moreau, P. Heszler, G. Granqvist, J.J. Pireaux and E. Llobet, Evaporation of WO₃ on carbon nanotube films: a new hybrid film, *Smart Materials & Structures*, 15 (2006) pp. 1555-1560.

E.H. Espinosa, R. Ionescu, C. Bittencourt, A. Felten, R. Erni, G. Van Tendeloo, J.J. Pireaux and E. Llobet, Metal-decorated multi-wall carbon nanotubes for low temperature gas sensing, *Thin Solid Films*, 515 (2007) pp. 8322-8327.

E.H. Espinosa, R. Ionescu, B. Chambon, G. Bedis, E. Sotter, C. Bittencourt, A. Felten, J.-J. Pireaux, X. Correig and E. Llobet, Hybrid metal oxide and multiwall carbon nanotube films for low temperature gas sensing, *Sensors and Actuators B*, 127 (2007) pp. 137-1412.

E.H. Espinosa, R. Ionescu, E. Llobet, A. Felten, C. Bittencourt, E. Sotter, Z. Topalian, P. Heszler, G. Granqvist, J.J. Pireaux and X. Correig, Highly selective NO₂ gas sensors made of MWCNTs and WO₃ hybrid layers, *Journal of the Electrochemical Society*, 154 (2007) pp. J141-J149.

R. Ionescu, **E.H. Espinosa**, R. Leghrib, A. Felten, J.J. Pireaux, R. Erni, G. Van Tendeloo, C. Bittencourt, N. Cañellas and E. Llobet, Novel hybrid materials for gas sensing applications made of metal-decorated MWCNTs dispersed on nanoparticle metal oxides, *Sensors and Actuators B*, 131 (2008) pp. 174-182.

E. Llobet, **E.H. Espinosa**, E. Sotter, R. Ionescu, X. Vilanova, J. Torres, A. Felten, J.J. Pireaux, X. Ke, G. Van Tendeloo, F. Renaux, Y. Paint, M. Hecq, C. Bittencourt, Carbon Nanotube-TiO₂ Hybrid films for Detecting Traces of O₂, *Nanotechnology*, 19 (2008) pp. 375501.

J.-C. Charlier, F. Demoisson, **E.H. Espinosa**, C.P. Ewels, A. Felten, R. Ionescu, R. Leghrib, E. Llobet, J.-J. Pireaux, F. Reniers, I. Suarez-Martinez and Z. Zanolli, Carbon nanotubes randomly decorated with gold clusters: from nano²hybrid atomic structures to gas sensing prototypes, *Materials Today* (2008), en preparación para ser enviado para su publicación.

Contribuciones en congresos

E.H. Espinosa, R.Ionescu, E. Sotter, E. Llobet, A. Felten, C. Bittencourt, J.J. Pireaux, Micro-hotplate gas sensors based on functionalised carbon nanotube films, Póster, IX European Conference on Organised Films, ECOF 2004, Valladolid (España) 2004.

R.Ionescu, E. Sotter, **E.H. Espinosa**, E. Llobet, V. Vilanova, X. Correig, A. Felten, C. Bittencourt and J.J. Pireaux, Detection of NO₂ and NH₃ with oxygen functionalised MWNT based microhotplate gas sensors, Presentación de comunicación, XVIII Euroensors, Roma (Italia) 2004.

C. Bittencourt, A. Felten, **E.H. Espinosa**, R. Ionescu, E. Llobet and J.J. Pireaux, WO₃ gas sensor doped with Carbon Nanotubes operating at room temperature: Analysis and Sensing Application, European GDR on Science and Applications of Nanotubes, NanoE/GDR-E05, Poster, Houffalize (BÉLGICA) 2005.

E.H. Espinosa, A. Felten, C. Bittencourt, G. Van Lier, C.P. Ewels, R. Ionescu, E. Llobet, J.-C. Charlier and J.J. Pireaux, Chemical Functionalisation of Carbon Nanotubes for Gas Sensing Devices, International Meeting on the Chemistry of Nanotubes: Science and Applications ChemOnTubes, Poster, Arcachon (FRANCIA) 2006.

R. Ionescu, E. Llobet, **E.H. Espinosa**, A. Felten, C. Bittencourt, J.J. Pireaux, Z. Topalian, P. Heszler, C.G. Granqvist, Hybrid MWCNT/WO₃ nanostructured materials as highly selective room temperature NO₂ gas sensors, E-MRS IUMRS ICEM 2006, Presentación de comunicación, Nice (FRANCIA) 2006.

E.H. Espinosa, R. Ionescu, A. Felten, C. Bittencourt, J.J. Pireaux, Z. Topalian, P. Heszler, C.G. Granqvist and E. Llobet, Prevention of terrorist attacks: monitoring warfare precursors, Ph. D. Students Workshop on Electronic Engineering, Tarragona (ESPAÑA) 2006.

E.H. Espinosa, A. Felten, C. Bittencourt, G. Van Lier, C.P. Ewels, R. Ionescu, E. Llobet, J.-C. Charlier and J.J. Pireaux, Carbon Nanotubes as Gas Sensors: Hazardous Gas Detection at Room Temperature, International Carbon Conference Carbon 2006, Poster, Aberdeen (ESCOCIA) 2006.

E.H. Espinosa, R. Ionescu, A. Felten, C. Bittencourt, J.J. Pireaux, X. Correig and E. Llobet, Metal-decorated MWCNT for low temperature gas sensing, V International Workshop on Semiconductor Gas Sensors SGS2006, Poster, Ustron (POLONIA) 2006.

R. Ionescu, **E.H. Espinosa**, C. Bittencourt, A. Felten, J.J. Pireaux, X. Correig and E. Llobet, MWCNT with gold and silver nanoclusters for room temperature gas sensing, XX Euroensors Conference Aniversariy, Poster, Göteborg (SUECIA) 2006.

E.H. Espinosa, R. Ionescu, B. Chambon, G. Bedis, E. Sotter, C. Bittencourt, A. Felten, J.-J. Pireaux, X. Correig and E. Llobet, Low temperature gas detection with hybrid metal oxides/MWCNTs, Poster, XX Eurosensors Conference Aniversary, Göteborg (SUECIA) 2006.

E. Llobet, E. Sotter, **E.H. Espinosa**, R. Ionescu, X. Vilanova, C. Bittencourt, A. Felten, J.J. Pireaux and Correig, New TiO₂ and carbon nanotube hybrid microsensors for detecting traces of O₂ in beverage grade CO₂, The 14th Internacional Conference on Solid-State Sensors, Actuators and Microsystems Transducers'07 and Eurosensors XXI, Lyon (FRANCIA) 2007.

R. Ionescu, **E.H. Espinosa**, E. Sotter, R. Leghrib, A. Felten, C. Bittencourt, J.J. Pireaux, R. Erni, G. Vantendelo and E. Llobet, Novel hybrid materials for gas sensing applications made of metal-decorated MWCNT dispersed on nano-particular metal oxid, European Materials Research Society E-MRS 2007 Spring Meeting, Ponencia, Strasbourg (FRANCIA) 2007.

E.H. Espinosa, E. Sotter, R. Ionescu, X. Vilanova, C. Bittencourt, A. Felten, J.J. Pireaux, X. Correig and E. Llobet, Novel method proposed for the preparation of titania and carbon nanotubes composites for gas sensing applications, NANOARACAT Scientific Workshop, Poster, Barcelona (ESPAÑA) 2007.