

¿QUÉ NOS DICE LA LEY DE ACCIÓN DE MASAS SOBRE LA LEY DE POTENCIA DE LA CONDUCTIVIDAD EN SENSORES DE GASES DE SnO₂?

P. M. Desimone¹, D. A. Mirabella¹, y C. M. Aldao¹

¹Instituto de Investigaciones en Ciencia y Tecnología de Materiales (INTEMA) – UNMDP – CONICET
 mdesimone@fi.mdp.edu.ar, dmirabel@fi.mdp.edu.ar, cmaldao@fi.mdp.edu.ar

• INTRODUCCIÓN:

Los semiconductores basados en óxidos metálicos policristalinos (MOXS) son los materiales inorgánicos más comúnmente utilizados para el sensado químico de gases inflamables y tóxicos. En este tipo de sensores, la detección de la señal proviene del cambio en la resistividad del material cuando se encuentra bajo la exposición al gas. El modelo más aceptado que explica el mecanismo de la respuesta sensora, llamado **modelo de ionosorción**, considera que las partículas de gas se quimisorben sobre la superficie de los granos atrapando o liberando portadores de carga desde o hacia el interior de los granos. Esto altera la densidad electrónica cerca de la superficie formando una región llamada *zona de deserción* en granos de gran tamaño, dando lugar a una barrera de potencial. En granos pequeños, las zonas de deserción se superponen de modo que no se forman barreras. Se sabe empíricamente que la conductividad eléctrica de los MOXS expuestos a un gas, obedecen una ley de potencia con respecto a la presión del gas de la forma $G \propto p^{-\gamma}$ [1], donde γ depende del gas. El dióxido de estaño, SnO₂, es el óxido metálico más utilizado como sensor de gases. Este material es un semiconductor de tipo *n*, ya que las vacancias de oxígeno constituyen el defecto dominante de carácter donador. Generalmente se considera que el oxígeno se puede quimisorber sobre la superficie del SnO₂ como O₂⁻ o disociado como O⁻ o O²⁻. Ciertos gases como el CO, reaccionan con el oxígeno adsorbido disminuyendo su densidad superficial y, por lo tanto, la resistencia eléctrica.

• **OBJETIVO:** En este trabajo se analizará la ley de potencia para el SnO₂ de tamaño de grano chico, en presencia de aire y un gas reductor. Específicamente, se analizará cómo distintos mecanismos que posiblemente ocurren sobre la superficie afectan el parámetro γ y cómo se correlaciona con datos experimentales.

• Quimisorción de oxígeno

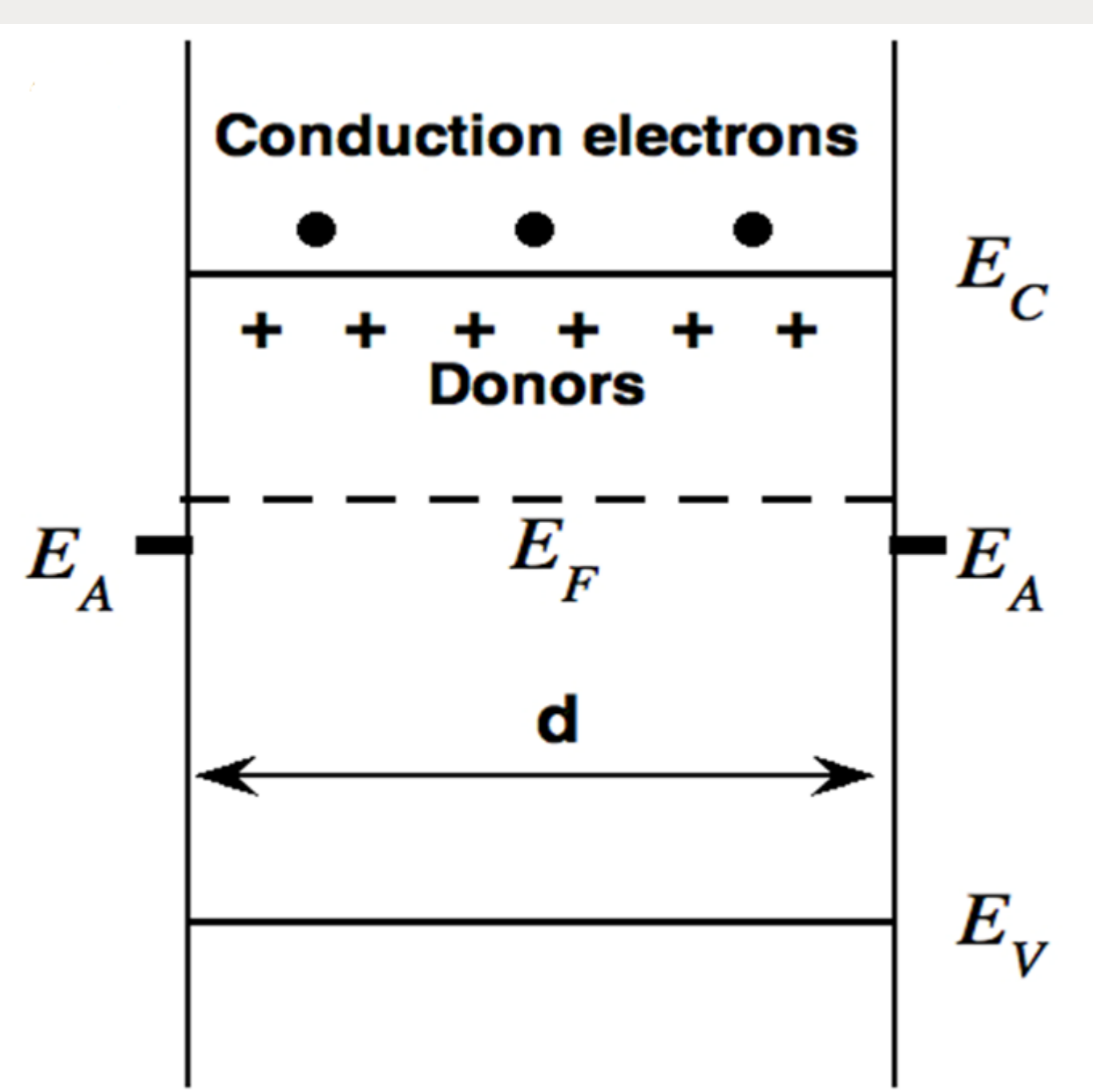


Fig. 1: Esquema de bandas en 1D de un sensor tipo *n* de grano pequeño.

- Densidad de carga por donores doblemente ionizados: $\sigma_b = 2edN_d$

- Densidad de carga negativa por oxígeno adsorbido: $\sigma_s = 2eN^*\Theta^{2-}$

- Carga superficial (según teoría de Wolkenstein, para bajos cubrimientos) [1]:

$$\sigma_s = 2eN^*\beta_0^{1/2}p^{1/2}\exp\left[2(E_F - E_A)/kT\right] \quad \beta_0 = \frac{s}{N^*v^0(2\pi mkT)^{1/2}}\exp\left(\frac{q^0}{kT}\right)$$

- Densidad electrónica en la banda de conducción:

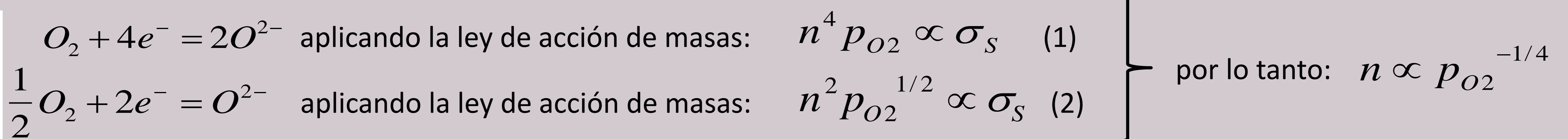
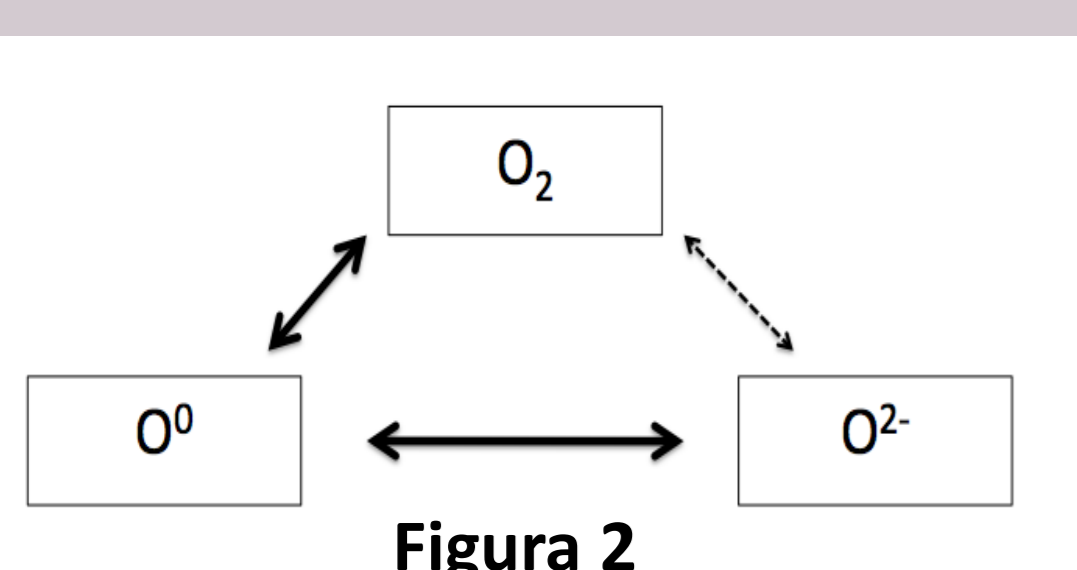
$$n = N_C \left(\frac{dN_d}{N^*\beta_0^{1/2}} \right)^{1/2} \exp\left[-(E_C - E_A)/kT\right] p^{-1/4}$$

donde: *d*: ancho del grano, *E_C*: mínimo de la banda de conducción, *E_V*: máximo de la banda de valencia, *E_F*: nivel de Fermi, *E_A*: LUMO del oxígeno adsorbido, *N_d* concentración del dopado, Θ^{2-} cubrimiento de adsorbato doblemente cargado, *N** número de sitios de adsorción por unidad de área, *k* constante de Boltzmann, *T* temperatura, *v⁰* frecuencia de oscilación de adsorbatos neutros, *q⁰* energía de unión, *N_C* densidad de estados efectiva.

La teoría de Wolkenstein predice que: - la desorción de oxígeno se lleva a cabo principalmente mediante la desorción de adsorbatos neutros.

- el exponente $\gamma = 1/4$ al considerar que las moléculas de O₂ se disocian y se cargan doblemente al adsorberse.

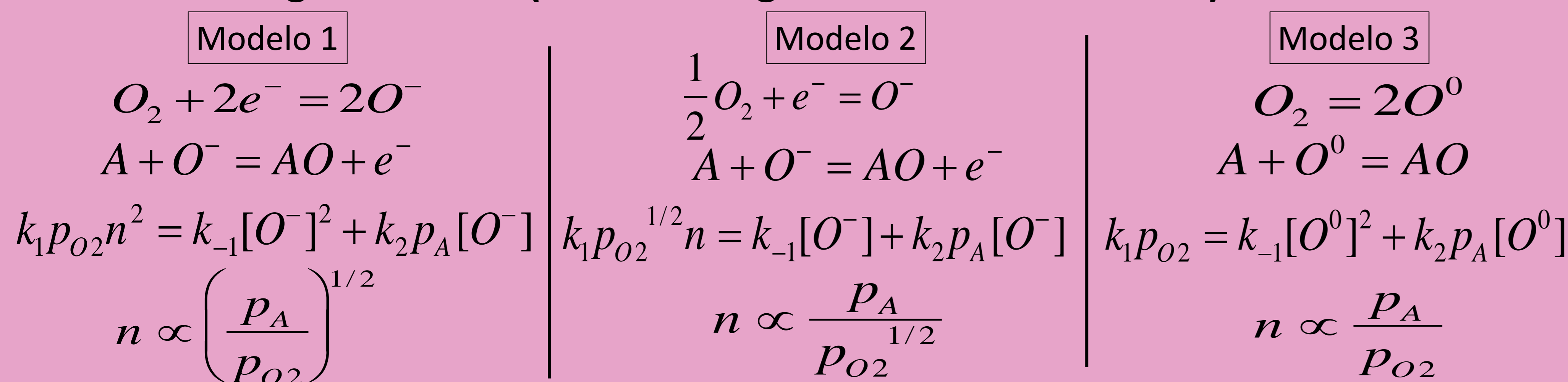
• Ley de acción de masas



Un estudio realizado por Yamazoe y col. y por nuestro grupo, con SnO₂ de tamaño de grano muy pequeño (~6 nm) en aire seco, dio como resultado un valor de exponente $\gamma = 0.25$, sugiriendo que el oxígeno se adsorbe exclusivamente como O²⁻, corroborando los resultados obtenidos de las ecuaciones (1) y (2) [2,3].

El esquema de la Figura 2 describe el equilibrio entre el oxígeno en fase gaseosa y el adsorbido sobre la superficie para la adsorción disociativa, según la teoría de Wolkenstein: O₂ es oxígeno en fase gaseosa, O⁰ representa el oxígeno neutro adsorbido, y O²⁻ al oxígeno adsorbido doblemente cargado. La teoría de Wolkenstein predice que el O₂ y O⁰ están en equilibrio en el proceso de adsorción-desorción. La cantidad de O²⁻ resulta del equilibrio del proceso de carga y descarga del oxígeno adsorbido. La especie O²⁻ no desorbe y por lo tanto el O₂ no se adsorbe directamente como O²⁻.

• Efecto de un gas reductor (caso del oxígeno adsorbido como O⁻):



	Oxígeno adsorbido como O ₂ ⁻	Oxígeno adsorbido como O ⁻	Oxígeno adsorbido como O ₂ ²⁻
Modelo 1	p_A^2/p_{O_2}	$(p_A/p_{O_2})^{1/2}$	$(p_A/p_{O_2})^{1/4}$
Modelo 2	p_A^2/p_{O_2}	$p_A/p_{O_2}^{1/2}$	$p_A^{1/2}/p_{O_2}^{1/4}$
Modelo 3	p_A^2/p_{O_2}	p_A/p_{O_2}	$(p_A/p_{O_2})^{1/2}$

Según los resultados experimentales obtenidos por Ma y col. [4], al variar la presión de CO en aire seco, el parámetro $\gamma = 0.5$, sugiriendo que podrían estar ocurriendo el Modelo 1 con el oxígeno adsorbido como O⁻, y el Modelo 2 y 3 con el oxígeno adsorbido como O₂²⁻.

• Conclusiones

De los resultados de la tabla se puede concluir que la conductividad eléctrica del semiconductor presenta una ley de potencia que depende del modelo utilizado. En cada uno de estos modelos, y según como se adsorba el oxígeno, el exponente γ de la presión varía tanto para el oxígeno gaseoso como para el gas reductor. En un trabajo a futuro, una comparación más detallada con datos experimentales determinaría qué reacciones mejor representan los fenómenos presentes basados en modelos de ionosorción.

• Referencias:

- [1] Wolkenstein, T., Electronic Processes on Semiconductor Surfaces during Chemisorption, New York, 1991.
- [2] N. Yamazoe, K. Suematsu, K. Shimano, Sens. Actuators: B.Chem., 2012, 163, 128-135.
- [3] D.A. Mirabella, P.M. Desimone, M.A. Ponce, C.M. Aldao, L.F. da Silva, A.C. Catto, E.Longo, Sens. Actuators: B.Chem., 2021, 329, 129253.
- [4] N. Ma, K. Suematsu, M. Yuasa, T. Kida, K. Shimano, App. Mat. Interfaces, 2015, 7, 5863-5869.