

CERÁMICOS NANOESTRUCTURADOS SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y APLICACIONES

Noemí Elisabeth Walsøe de Reca

CINSO (Centro de INvestigaciones en SOLidos) CITEDEF - UNIDEF (MINDEF-CONICET)
San Juan Bautista de La Salle 4397, Villa Martelli (B1603ALO) Buenos Aires, Argentina
(walsoe@citedef.gob.ar)

RESUMEN

En este trabajo de revisión se consideran algunos aspectos del Proyecto “Materiales Nanoestructurados”, desarrollado desde hace más de diez años en la División Sensores de Gases del CINSO-CITEDEF-CONICET (actualmente, UNIDEF-MINDEF-CONICET). Al comienzo se definen los nanomateriales y se presentan algunas referencias de sus asombrosas propiedades. Luego, se mencionan diferentes métodos de síntesis, particularmente para el caso de las nanocerámicas semiconductoras y se informan técnicas empleadas para caracterizarlas.

Finalmente, entre los numerosos usos de los óxidos metálicos nanosemiconductores, se describe su aplicación en sensores de gases resistivos. Cuando el material microcristalino convencional se reemplaza en la construcción del sensor por el mismo material pero nanocristalino se observa un notable aumento en la sensibilidad del dispositivo (30-37%) y un marcado decrecimiento de la temperatura de operación de más de doscientos grados (°C).

ABSTRACT

In this review, some aspects of the Project “Nanostructured Materials”, that has been developed in the last ten years, at the Gas Sensors Division-CINSO-CITEDEF-CONICET (actually UNIDEF-MINDEF-CONICET) are considered. At first, nanomaterials are defined and references of their amazing properties are reported. Afterwards, different synthesis methods are mentioned, particularly in the case of semiconductor nanoceramics and the techniques used to characterize them are reported. Finally, among the numerous applications of the nanostructured ceramic metallic oxides, the use of these materials for resistive gas sensors is described. If the conventional microcrystalline material is replaced in the sensor built with the same material but nanocrystalline, a considerable increase in sensor sensitivity (30-37%) and a remarkable decrease in the working temperature (more than 200°C) are observed.

INTRODUCCION

Los Nanomateriales son sistemas que contienen partículas, al menos con una dimensión en el nanómetro (10^{-9} del metro). La Nanotecnología trata materiales o estructuras en escala nanométrica y se define como el diseño, la fabricación y aplicación de nanoestructuras o nanomateriales y la comprensión fundamental de las relaciones entre las propiedades físicas o de los fenómenos y las dimensiones de los materiales. Los *Sistemas Micro-Electro-Mecánicos (MEMS)* y el *“Lab-on-a Chip”* son también considerados como Nanotecnología [1]. Existen muchas explicaciones para definir el área de la nanotecnología pero, a menudo, son válidas para algunos campos específicos aunque ninguna de ellas cubre su espectro total y, para lograrlo, se realizan verdaderos esfuerzos inter y multidisciplinarios. En general, existe un gran interés por parte de los biólogos, químicos, físicos e ingenieros en la aplicación de estos materiales y la así llamada nanotecnología se considera como “la próxima revolución industrial” [1]. El interés que despiertan los nanomateriales se debe a sus propiedades sorprendentes y a las útiles aplicaciones cuando se los compara con los mismos materiales pero microcristalinos [2-6]. Sólo muy pocos ejemplos de comparación entre materiales micro y nanocristalinos serán considerados en este trabajo, por ej. se menciona que los cristales en escala nanométrica presentan un muy bajo punto de fusión (con diferencias de temperatura de hasta 1000°C respecto del punto de fusión convencional del mismo material pero microcristalino), sintetizan a temperaturas más bajas y presentan constan-

tes de red más reducidas, las fases metaestables en sistemas nanocerámicos pueden ser retenidas a temperatura más baja, los micromateriales ferroeléctricos o ferromagnéticos pueden perder estas propiedades cuando son producidos en escala nanométrica o los semiconductores se vuelven aisladores cuando sus dimensiones son suficientemente pequeñas.

En los sistemas nanoestructurados, el origen de sus propiedades inusuales se basa en que:

I) La dimensión de las partículas o cristalitas es similar o aún más pequeña que la longitud crítica de ciertos fenómenos como: la longitud de onda de *de Broglie* para el electrón, o la distancia requerida para formar un lazo de dislocación de *Frank-Reed*, o el espesor de un espacio de carga, o el camino libre medio de los excitones o el tamaño máximo de un dominio magnético, etc.;

II) Los efectos de superficie dominan la termodinámica y la energética de las partículas como: la estructura cristalina, la reactividad, la morfología superficial, etc. El primero de estos factores conduce por ej., a propiedades eléctricas especiales en nanomateriales iónicos y semiconductores y también presentan propiedades magnéticas y ópticas especiales y la posibilidad de lograr dispositivos “quantum dots”. El segundo factor puede conducir a nanocristales que pueden adoptar diferentes morfologías respecto de la de los materiales en volumen lo que conduce a que diferentes planos cristalográficos estén expuestos generando una química de superficie diferente [7, 8] y, en consecuencia, también actividades catalíticas particulares [9, 10].

SÍNTESIS DE CERÁMICOS NANO-ESTRUCTURADOS

Sólo algunas de las numerosas técnicas [11-13] para sintetizar nanocerámicos serán consideradas aquí, clasificándolas por el proceso de preparación. Las síntesis que parten de una **fase gaseosa** [14-16] incluyen plasma, ablación-láser, spray-pyrolisis, spin pyrolysis y electro-explosión, siendo la más usada la de plasma (RF o CC) que constituye una mezcla de erosión física y evaporación, y que opera a alta temperatura pero, como resulta muy lenta está confinada al área de investigación. La **técnica de gelificación-combustión**, clasificada dentro del mismo tipo de proceso, es muy utilizada en el CINSO para sintetizar nanocerámicos (óxidos y mezclas de óxidos puros y dopados) [17-18] y nanosemiconductores [19, 21]. Se basa en la formación de un gel y en la posterior combustión de los nitratos de los metales elegidos con un combustible orgánico (glicina, urea, lisina, ácido cítrico, etc.) [22, 23]. El proceso de combustión se produce por la reacción redox exotérmica entre los iones oxidantes y el combustible reductor, produciendo una fuerte liberación de gases que desintegra el gel precursor. El tamaño de las partículas obtenidas depende de la velocidad de la reacción. Los **métodos de polimerización compleja**, entre ellos el método líquido (similar al de gelificación-combustión con ácido cítrico como combustible) forman citratos amorfos y resulta necesario agregar etilenglicol a la mezcla de nitratos y citratos lo que causa polimerización obteniéndose un gel homogéneo. Debido a la formación de una red polimérica es posible evitar la segrega-

ción-precipitación o la evaporación de algunos cationes de interés.

La **abrasión** y la **molienda** (procesos mecánicos) [24] se basan en la molienda de polvos gruesos en molinos de bolas o de rotación planetaria para obtener partículas finas y se emplean sólo para metales y materiales inorgánicos.

Los **procesos por vía húmeda** incluyen la química coloidal, los métodos hidrotérmicos, sol-gel y otras técnicas de precipitación [24] y consisten en mezclar soluciones de diferentes iones en proporciones adecuadas mientras se controlan algunos parámetros como la solubilidad y la temperatura de precipitación de compuestos insolubles que se filtran y secan para producir un polvo (el proceso se completa con molienda). La **técnica de sol-gel** es muy empleada, aunque no de aplicación fácil y permite preparar polvos muy finos con bajo grado de aglomeración. Se basa en la hidrólisis de la solución alcohólica de un alcóxido de metal cuyo óxido se desea preparar y resulta un gel por concentración de la solución hidrolizada, que se seca y calcina [25, 26].

Los **métodos de síntesis in-situ** [24] incluyen la litografía, la deposición física y química a partir de la fase vapor y el recubrimiento por "spray" [27]. Las partículas son obtenidas a partir de las raspaduras de los depósitos. Estos métodos no son frecuentemente usados para la producción de nanocompuestos homogéneos ya que no resultan demasiado eficientes debido al tamaño inhomogéneo de las partículas.

Los pocos métodos mencionados se refieren a la síntesis de nanopolvos pero para obtener nanomateriales con formas especiales: nanoesferas, nanotubos,

nanovarillas, nanohilos, nanocintas, etc., existe una cantidad de técnicas especiales para obtener la morfología necesaria para aplicaciones específicas.

TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN DE CERÁMICOS NANOESTRUCTURADOS

Entre las técnicas de caracterización física la **determinación del tamaño de partículas** de un material empleando la difracción de rayos X (DRX) es usualmente el primer paso en cualquier investigación de un material nanocristalino. Existen varias posibilidades para caracterizar un nano-material: la difracción de rayos X (DRX), la medida de la absorción de un gas en superficie usando el **método de isoterma de BET-Brunauer-Emmett-Teller**, las **Microscopías Electrónicas (de Barrido FE-SEM)**, de **Transmisión de Alta Resolución (HRTEM)** y **Microscopía de Fuerza Atómica (MFA)**. La DRX es una importante técnica experimental usada desde tiempo atrás para identificar un compuesto, determinar la estructura cristalina de los sólidos, conocer las constantes de red y la geometría de la red, evaluar la orientación cristalina de los monocristales, la textura de policristales, los defectos o las tensiones presentes en una red, etc. Las posiciones de los picos de difracción en los espectros de DRX, permiten caracterizar las tensiones homogéneas e inhomogéneas [28]. En el caso de los nanomateriales, se sabe que se produce un ensanchamiento de los picos cuando el tamaño de la cristalita decrece [29] y este hecho puede ser usado para determinar el tamaño de cristalita, s , con la ecuación de Scherrer:

ción de Scherrer:

$$1) \quad s = k \lambda / \cos \theta$$

donde: k es una constante (usualmente: 0,89), λ es la longitud de onda del haz de rayos X, $\Delta 2\theta$ es el ancho total del pico considerado tomado a la mitad de su altura (FWHM) después de eliminar el ensanchamiento instrumental y θ es el ángulo de difracción del pico. La ecuación (1) representa el tratamiento más simple del ensanchamiento de un pico y puede ser extendido para incluir el efecto de ensanchamiento por tensión de los picos [30]. Por otra parte, este método sólo permite obtener un tamaño de cristalita promedio y no provee información de la dispersión del tamaño o del grado de aglomeración de los granos o cristales. Una de las desventajas de la DRX en comparación con la difracción de electrones y de neutrones es la baja intensidad de los rayos X difractados, particularmente, para los materiales de bajo Z. Es posible también emplear la radiación sincrotrón para los métodos de difracción (con la ventaja de emplear rayos de mucha mayor energía) lo que evita los problemas relacionados con la baja intensidad de los rayos difractados.

La técnica de **SAXS (Small Angle X-ray Scattering)** realizada con radiación sincrotrón constituye otra herramienta poderosa para caracterizar los materiales nanoestructurados. Los picos de difracción resultan de la interferencia constructiva de los rayos X dispersados por arreglos ordenados de átomos. Se puede obtener una cantidad de información de la distribución angular de la intensidad dispersada a bajos ángu-

los. Las fluctuaciones en la densidad electrónica o en la composición (o en ambas) no es necesariamente periódica, sobre longitudes de alrededor de 10nm o mayores pueden ser suficientes para producir apreciables intensidades dispersadas para ángulos $2\theta < 5^\circ$ [31]. La cantidad y la distribución angular de la intensidad dispersada proveen informaciones tales como el tamaño de partículas muy pequeñas y su área superficial por unidad de volumen, sin considerar si la muestras o partículas son cristalinas o amorfas.

Las medidas de la estructura fina pueden realizarse mediante **Absorción Extendida de Rayos X (EXAFS)** [32, 33]. EXAFS son las oscilaciones en la absorción de rayos X (gráfico del coeficiente de absorción en función de la energía fotónica incidente) que ocurren más allá del borde de absorción para la emisión de un núcleo del electrón (capas K o L) [34]. Las oscilaciones tienen origen en la onda del fotoelectrón emitido el cual es retrodispersado e interfiere con la onda que sale. Habrá, en consecuencia, una interferencia constructiva si las dos ondas están en fase (con un estado final de energía más bajo y una probabilidad más alta para la absorción) y una interferencia destructiva si las ondas están fuera de fase (con un estado final de energía más alto y una probabilidad menor para la absorción). En consecuencia, cuando la energía del fotón incidente aumenta también aumenta la energía del fotoelectrón emitido con cambios subsecuentes en su longitud de onda. Ya que la distancia entre el átomo “target” y sus vecinos es fija, habrá corrimientos hacia adentro y hacia afuera de la fase y en consecuencia, se observarán las

oscilaciones de EXAFS. La intensidad de las oscilaciones depende del tipo y número de vecinos que contribuyen a la retrodispersión y a un factor de *Debye-Waller* EXAFS (con una incertidumbre en la distancia entre el “target” y los átomos dispersados). El EXAFS no se relaciona con el orden de largo alcance y es sensible al entorno local del átomo “target” (~5 Å). La transformada de *Fourier* del EXAFS produce una función de distribución radial parcial en espacio real con áreas de picos proporcionales a los números de coordinación promedio y a los factores de *Debye-Waller*. Para muestras nanocristalinas, la señal de EXAFS podría ser atenuada por dos razones:

- I) la partícula es tan pequeña que los números de coordinación promedio de las capas vecinas se reducen
- II) hay suficiente desorden en la muestra (por ej., en las interfaces) de manera que los factores de *Debye-Waller* se incrementan. Para que I) sea operativa, el tamaño de la partícula debe ser muy pequeño, típicamente $< 5\text{nm}$ [35-36].

Las **Medidas de Absorción de Gas** se realizan habitualmente con nitrógeno o un gas inerte y enfriando la muestra (-196°C). El área superficial, **A**, se determina usando la clásica aproximación de BET [37, 38]. El tamaño de partícula o cristalita, s_{BET} , de estas medidas está dado por:

$$2) \quad s_{\text{BET}} = 6 / A$$

donde: s es la densidad. El factor **6** se aplica para partículas esféricas y cúbicas.

La microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) constituye el método ideal para determinar el tamaño de cristalita y conocer los defectos (dislocaciones, fallas de apilamiento, maclas, bordes de grano, etc.) de un nanomaterial. Sin embargo, la preparación de la muestra puede presentar dificultades. Por otra parte, como se puede observar un gran número de granos en la muestra, se puede medir la dispersión en el tamaño y el grado de aglomeración de los cristales. La alta magnificación o resolución del HRTEM es un resultado de las pequeñas longitudes de onda electrónicas efectivas, que se obtienen de la relación de *de Broglie*:

$$3) \quad \lambda = h / 2mqV$$

donde: **m** y **q** son la masa del electrón y la carga, **h** es la constante de *Planck* y **V** es la diferencia de potencial a través de la cual los electrones son acelerados en el microscopio.

Las Figuras 1a y 1b son imágenes HRTEM del nanosemiconductor SnO₂ que revelan detalles microestructurales [39].

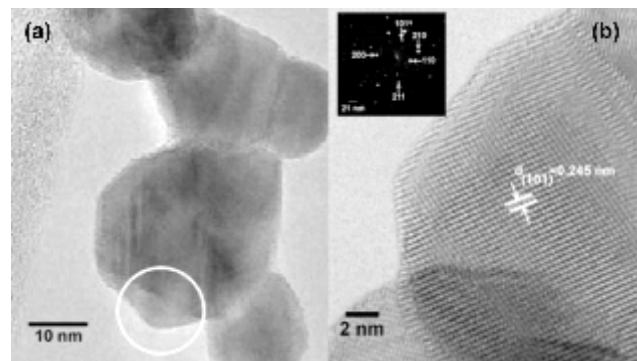


Fig. 1a y 1b: Imágenes HRTEM de SnO₂ nanoestructurado (de [35]).

La **FE-SEM** es una técnica ampliamente empleada para caracterizar materiales nanoestructurados, que permite observar unos pocos nanómetros con aumento de 10x a 300000x. El accesorio de microsonda electrónica permite brindar información sobre la composición química de la muestra.

La determinación de la *microestructura* es de fundamental importancia para comprender las propiedades de los materiales nanocristalinos. Consideraciones geométricas simples conducen a la conclusión de que una gran fracción de átomos está en la superficie de una muestra nanocristalina pero, es importante analizar la naturaleza de la superficie en términos del nivel de orden atómico y de la estructura de los bordes de grano. Existen dos tipos de interfaces (intercaras) o bordes de grano aceptados para los nanomateriales. Por un lado, existe un desorden extendido en la interfaz (de varios átomos de ancho). Las interfaces, con una alta densidad de defectos pueden ser consi-

deradas como regiones de “tipo-gas” o de “tipo-líquido”. El aumento de la difusión en los materiales nanoestructurados (que se ha estudiado en el CINSO) fue explicado inicialmente aceptando una imagen similar de la interfaz. Una visión alternativa es que la interfaz es similar a un borde de grano en materiales normales en volumen. En este caso, las interfaces exhibirían el comportamiento usual aunque lo inusual sería que presentaran un gran número no común de defectos. Sin embargo, los estudios de HRTEM en el tema son relativamente escasos y han sido usadas otras técnicas estructurales para investigar la nanoestructura, tales como: la **Difracción de Electrones** [38], la **Espectroscopía de Aniquilación de Positrones** [38] y las medidas de estructura.

Las espectroscopías son técnicas de caracterización química que se emplean usualmente para materiales microcristalinos y nanocristalinos. La espectroscopía óptica está habitualmente clasificada en dos grupos: espectroscopías de absorción/emisión y vibracional. La primera determina las estructuras electrónicas de los átomos, iones, moléculas o cristales a través de la excitación de los electrones desde el fondo hacia los estados excitados (absorción) y la relajación desde los estados excitados a los del fondo (emisión). La **Espectroscopía óptica** incluye la absorción y las técnicas de fotoluminiscencia (FL). La **Espectroscopía Vibracional** provee la información de uniones químicas en las muestras (detectoras) e incluye las **Espectroscopías Infrarroja y Raman**. La **Espectroscopía Electrónica** incluye la metodología de la **Espectroscopía de la Energía Dispersiva en Rayos-X** (EDS), **Espectroscopía Electrónica**

Auger (AES), **Espectroscopía Foelectrónica de Rayos-X (XPS)** y **Espectroscopía Iónica** que considera la **Espectrometría de Retrodispersión de Rutherford (RBS)** y la **Espectroscopía Másica de Iones Secundarios (SIMS)**. Muchas de estas técnicas se han empleado en laboratorios del exterior dentro de los programas de cooperación científica.

APLICACIONES DE LOS CERÁMICOS NANOESTRUCTURADOS

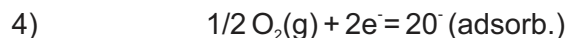
De las numerosas aplicaciones de los materiales cerámicos nanoestructurados estudiados en el CINSO, nos referiremos particularmente a los Sensores de Gases. No obstante es interesante mencionar que las cerámicas nanocristalinas (óxidos o mezclas de óxidos) han sido también usadas para construir Pilas de Combustible de tipo IT-SOFC (operadas a temperatura intermedia-IT) y que emplean gas de la basura como combustible.

Las investigaciones en sensores de gases construidos con SnO_2 nanocristalino comenzaron con el estudio de los fenómenos generados en la interfaz triple [SnO_2 nanocristalino/ óxido conductor por iones, nanocristalino / gas] tema que fue tratado en la primera tesis de doctorado de FCEN-UBA sobre materiales nanocristalinos realizada en el CINSO en los noventa [22a]. De este estudio resultaron dos tipos de sensores de gases para detección de ppm de CO [22b] e implican una manera novedosa de sensar gases. La investigación previa considera la interfaz [Y-TZP/SnO_2] en contacto con un gas reductor (CO).

La interfaz usada Y-TZP (circonia tetragonal policristalina estabilizada con una composición ZrO_2 -2.8% molar de Y_2O_3) hace posible operar con este material a temperaturas más bajas en comparación con la FSZ (circonia totalmente estabilizada). La retención de la fase tetragonal fue posible mediante el uso de un material nanocristalino. Dos electrodos nanoestructurados de SnO_2 idénticos fueron depositados con geometría simétrica a ambos lados del disco de Y-TZP. En el sensor de tipo I los electrodos consistían de películas gruesas depositadas por “screen-printing” a partir de pasta conductora de SnO_2 y en el sensor de tipo II los electrodos eran de SnO_2 depositado por “flash-pyrolysis”. Con el sensor I se probó detectar de 50 a 350 ppm of CO (g) en aire en un rango de temperatura de 400 a 550°C con una temperatura óptima de trabajo de 450°C a una frecuencia de 6.3 Hz, según se determinó por medidas de EIS (Espectroscopía de Impedancia Electro-química). Los sensores de tipo II detectaron de 10 a 350 ppm de CO (g) en aire en un rango de temperatura de 400-550°C con una temperatura óptima de operación de: 550°C y con una frecuencia máxima $f=0.10\text{Hz}$ o aún menor. A pesar de presentar una temperatura de operación alta, los sensores II resultaron más sensibles que los sensores I. La temperatura de operación (o de trabajo) del nanosemiconductor es más baja que la usual (350-450°C) en el material microcristalino convencional, pero el óxido de conducción iónica requirió un rango de temperatura más alto para retener la fase tetragonal y este rango de temperatura fue conveniente para permitir que la interfaz funcionara como sensor.

Nos referiremos en adelante a los sensores de gases

construidos con SnO_2 puro y dopado para detectar gases por la variación de la resistencia superficial. El semiconductor cerámico, micro o nanocristalino, reacciona con el oxígeno del aire para formar adsorbatos de oxígeno (tales como O^- , O_2^- , O^{2-} [41-42]) sobre la superficie del semiconductor. Estos adsorbatos (del cual el más activo es el O^-) juegan un rol importante en el sensado de un gas. Se sabe que cubren la superficie de los granos y de los bordes de grano del semiconductor y que reaccionan a una temperatura de operación T_o de $\sim 300\text{-}450^\circ\text{C}$ si el sensor está construido con el semiconductor micro-cristalino convencional. En el caso de los óxidos metálicos semiconductores de tipo- n , la formación de adsorbatos genera un espacio de carga, que resulta en una capa superficial empobrecida en electrones debida a la transferencia de electrones a los adsorbatos, de acuerdo con:



La profundidad del espacio de carga (**L**) es función del recubrimiento de la superficie con los adsorbatos de O_2 y de la concentración intrínseca de electrones en el volumen. La resistencia del semiconductor tipo- n es alta porque se forma una barrera de potencial para la conducción electrónica en cada borde de grano [41], Figura 2. Si el sensor es expuesto a un gas reductor (por ej. CO ó H_2) a la temperatura de operación, T_o , el gas reacciona con los adsorbatos de oxígeno, de acuerdo con:

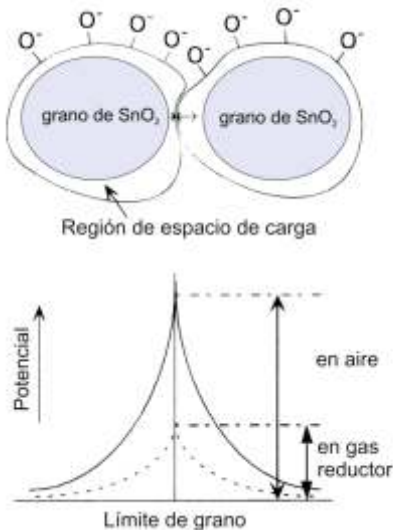
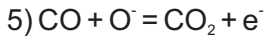


Fig. 2: Modelo de barrera de potencial para la conducción iónica en borde de grano.

Los adsorbatos se consumen en reacciones consecuentes de manera que el recubrimiento superficial establece un nuevo estado de equilibrio más bajo, la altura de la barrera de potencial decrece y se produce una caída en la resistencia. La variación de la resistencia (R) constituye el parámetro de medida del sensor de gas; (S) se define como: $S = R_{\text{aire}} / R_{\text{aire+gas}}$, donde n es el número de cargas; e es la carga de especies móviles y L es la variación del espesor del espacio de carga. Por otra parte, la sensibilidad (**S**) puede definirse como:

5)
$$S = R_{\text{aire}} / R_{\text{aire+gas}}$$

donde: R_{aire} es la resistencia en aire y $R_{\text{aire+gas}}$ es la resistencia en una muestra del gas que contiene un componente reductor. La reactividad de los adsorbatos de O_2 es función del tipo de gas reductor y de la temperatura del sensor. Para un semiconductor de tipo- n en presencia de gases oxidantes (por ej. O_2 u NO_2), la resistencia del sensor aumenta como resultado de la quimisorción de especies cargadas negativamente sobre la superficie de los granos o sus bordes. En consecuencia, la sensibilidad es función del grado de quimisorción, ya que el recubrimiento con adsorbatos de O_2 sobre la superficie permanece constante. Los óxidos metálicos semiconductores de tipo- n se emplean como materiales para sensores de gases reductores pero, en los de tipo- p , los portadores de carga son agujeros y la resistencia en aire es baja debido a la formación de adsorbatos de O_2 negativamente cargados. Por otra parte, la extracción de electrones del volumen aumenta la concentración de agujeros en la superficie y en límites de grano. En el CINSO se construyeron sensores con el semiconductor SnO_2 , micro y nanocristalino. En todos los casos, se observó que la S de los sensores construidos con nanomaterial era 30-37% más alta que la de los sensores construidos con el SnO_2 microcristalino y la T_0 decrecía a 180-220°C para los sensores construidos con nanomaterial en comparación con el rango usual de $T_0 = 350^\circ\text{C}$ -450°C para el sensor construido con material microcristalino.

Para mostrar los efectos del tamaño de grano [41] se considera un modelo simple del SnO_2 tomando una cadena de granos de diámetro D , con tamaño uniforme y conectados por bordes de grano, el área del

núcleo presenta baja resistencia y la región del espacio de carga (de espesor L) resistencia alta, Figura 3.

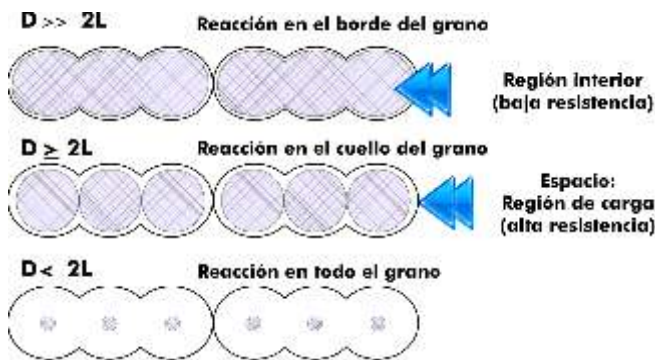


Fig. 3: Modelos esquemáticos de los efectos de tamaño de grano.

En el caso de: $D \gg 2L$, hay control del proceso por borde de grano. Si $D \geq 2L$, hay control por cuellos de granos ya que éstos están conectados por bordes-cuellos (espesor $\sim 0.8D$) y si $D \ll 2L$, la región de espacio de carga es considerablemente mayor que el diámetro del grano y el sensor resulta evidentemente más sensible ya que, una cantidad mayor de adsorbatos puede reaccionar con el gas a ser detectado. Se concluye que la S del sensor aumenta cuando el tamaño de grano disminuye. En el CINSO se usaron óxidos metálicos semiconductores nanocristalinos puros y dopados para sensores de CO (g), VOCs e H_2 . El dopado contribuye a aumentar la selectividad a ciertos gases [43]. El dopado con cationes trivalentes (Al por ej.) por coprecipitación aumenta la respuesta del sensor ya que la concentración de porta-

dores se reduce y, en consecuencia, L aumenta [44]. Cabezas et al. [45] emplearon un método diferente de síntesis del nano- SnO_2 dopado (gelificación-combustión con nitrato-citrato) [19, 20] y aumentaron la solubilidad del Al en SnO_2 decreciendo más aún la concentración de portadores. El uso de rutas similares en otros sistemas permitió aumentar el límite de solubilidad del dopante en una condición metaestable reteniendo la homogeneidad en composición de los materiales [45-47]. Esto se debe a que el polvo se obtiene por la rápida desintegración del gel homogéneo de manera que el sistema no puede evolucionar hacia su estado de equilibrio.

La respuesta del SnO_2 puro (con $S_{máxima} \sim 8$) y dopado con 2 at% (con $S_{máxima} \sim 10$) y 5 at% Al está graficada en función de $T(^{\circ}C)$ para 200 ppm en aire (Figura 4).

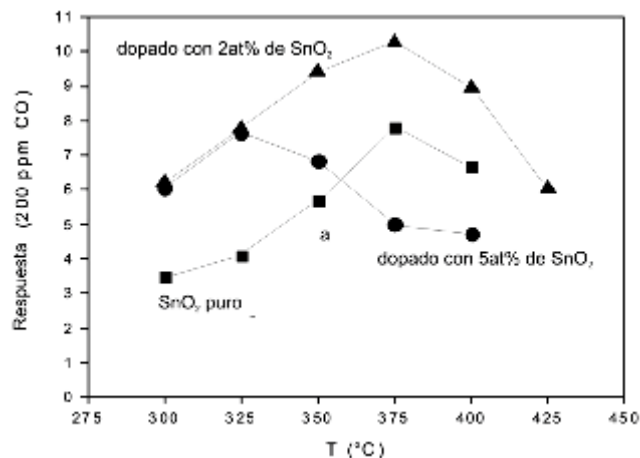


Fig. 4: Respuesta del sensor de gas con SnO_2 puro y dopado con Al - 2% at. y 5% at. O_2 vs $T(^{\circ}C)$ para 200 ppm CO en aire.

Si la respuesta del sensor de SnO_2 puro se compara con la del sensor con SnO_2 dopado al 2% de Al, se observa que el segundo exhibe sensibilidad más alta en todo el rango de temperatura considerado. La T_o óptima resulta $\sim 375^\circ\text{C}$ para ambos tipos de sensores. Sin embargo, los sensores con SnO_2 dopado con 5 at% Al exhiben una T_o óptima a $\sim 325^\circ\text{C}$ y una sensibilidad de 8. Esta disminución de S puede asignarse a un decrecimiento de T_o debido a un corrimiento de la temperatura característica de formación de los absorbato O^- por incorporación de Al a la red del SnO_2 ; al mismo tiempo se reduce el tamaño de cristalita. Ambos hechos mejoran la S (entre 8 y 10) de los sensores construidos con materiales sintetizados por gelificación-combustión para concentraciones hasta 200ppm de CO (g) en aire sintético. Por otra parte, se puede reducir la T_o de los sensores aumentando la concentración de Al [48].

En el CINSO [45], se construyeron sensores de película gruesa con SnO_2 microcristalino y nanocristalino puro o dopado con In_2O_3 encontrándose una mayor S (33-35%) en sensores construidos con nanomaterial dopado respecto de aquéllos con material microcristalino dopado. En el caso del material nanocristalino, se prueba que el tamaño de cristalita del SnO_2 puro y dopado disminuye si la concentración de dopante aumenta. La performance de los sensores mejora para concentraciones bajas de dopado con In_2O_3 (1% de la relación másica Sn/In). Se demuestra que un tratamiento térmico de 3 h a 700°C resulta conveniente para estabilizar el sensor, cuya T_o óptima es de 270°C ($\sim 50^\circ\text{C}$ menor que la de los sensores construidos con material microcristalino).

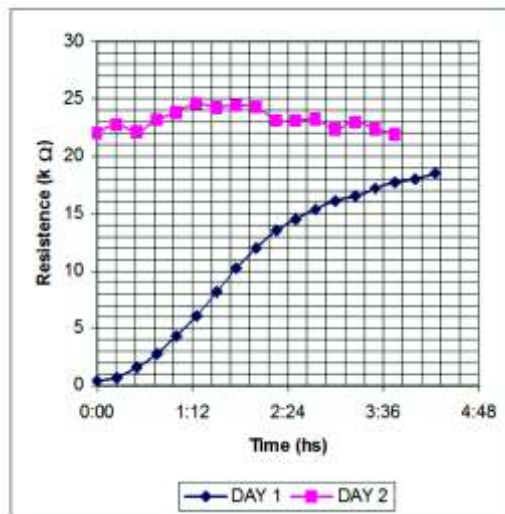


Fig. 5: Variación de la resistencia con el tiempo de un sensor de (SnO_2 dopado con 1% de In_2O_3), abajo: curva del sensor no estabilizado, arriba: curva del mismo sensor después del tratamiento de estabilización.

La sensibilidad y la respuesta de los sensores se determina para un gas en equilibrio térmico con soluciones de etanol (50, 500 y 5000 ppm) en agua. La Figura 5 muestra la variación de la resistencia con el tiempo de un sensor SnO_2 dopado con 1% In_2O_3 ; se observa abajo la respuesta del sensor no-estabilizado y arriba la respuesta del mismo sensor medida en el segundo día del tratamiento de estabilización. La Figura 6 es la variación de la respuesta de un sensor (SnO_2 dopado con 1% In_2O_3) para diferentes concentraciones (ppm) de etanol en aire.

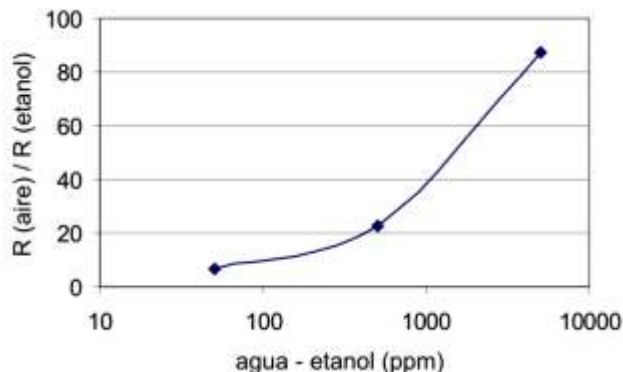


Fig. 6: Variación de la respuesta de un sensor de (SnO_2 dopado con 1% In_2O_3) para diferentes concentraciones de etanol (ppm) en aire.

Otro producto de las investigaciones en el CINSO ha sido el sensor de película gruesa construido con nano- SnO_2 puro para detectar hasta 5 ppm de H_2 en aire. El nano- SnO_2 puro es sintetizado con un nuevo método desarrollado en el CINSO [49] con una oxidación vigorosa de $\text{SnCl}_2 \cdot 2 \text{H}_2\text{O}$ con H_2O_2 (30-250 vol.) obteniéndose tamaños de cristallita inicial de 1-2 nm y final de 5-6nm después del sinterizado según las mediciones de ensanchamiento de los picos de espectros de DRX con la técnica de Scherrer. La Figura 7 es la $\mathbf{S} = f(\text{Toen } ^\circ\text{C})$ del sensor de H_2 [50]. La \mathbf{S} resulta 30-35% más alta que la de los sensores construidos con SnO_2 microcristalino sintetizado por el método usual de calcinación y la mayor \mathbf{S} se alcanza a $\text{To} \sim 180\text{-}200^\circ\text{C}$. Es interesante señalar que los sensores comerciales obtenidos con SnO_2 microcristalino operan en un rango $350\text{-}450^\circ\text{C}$.

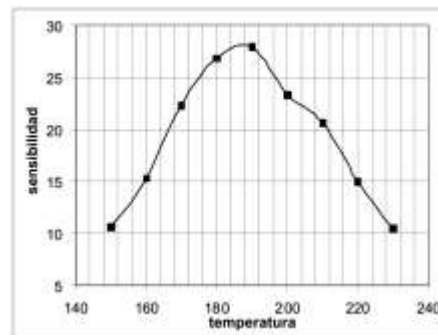


Fig. 7: Sensibilidad (\mathbf{S}) del sensor vs la temperatura de operación ($^\circ\text{C}$) de un sensor para hidrógeno.

Los sensores comerciales y los de película gruesa requieren un circuito calefactor para alcanzar la To adecuada. Las pastas conductoras se preparan con el semiconductor y se depositan por serigrafía sobre una cara de un sustrato de AISiMg provisto con dos electrodos de Pt interdigitados depositados por "screenprinting". Las pastas conductoras se preparan en el CINSO con formulaciones propias libres de vidrios para alcanzar las propiedades tixotrópicas requeridas para ser depositadas por técnicas microelectrónicas. Sobre la otra cara del sustrato se deposita un calefactor de Pt (de meandro) también por técnicas microelectrónicas. En el Laboratorio de Semiconductores de CITEDEF y en el CINSO se desarrolló, con técnicas MEMS, un dispositivo innovador como calefactor y sistema de medida, incorporado al sensor de H_2 . El sustrato del dispositivo es un

“wafer” de Si con un recubrimiento de N_xSi_x sobre el que se obtiene una estructura micro-atacada o micro-maquinada obtenida por la técnica de ataque químico húmedo (Figura 8), similar a las usadas en sensores de película delgada [50-51] proveyéndose finalmente un soporte mecánico. En la Figura 9 se muestra el circuito empleado. Sobre la capa de N_xSi_x se deposita en alto vacío una película de Pt y se construye una estructura de doble meandro (sistema de contactos del calefactor) por la técnica de “lift-off”. Este circuito permite la conmutación desde la misma estructura de Pt para extraer la señal del sensor o la del calefactor. Detalles del sistema se encuentran en la Patente de la R. A. [52] y se demuestra que se obtienen los mismos resultados que con los calefactores convencionales pero, reduciendo la energía de 10 a 15 veces.

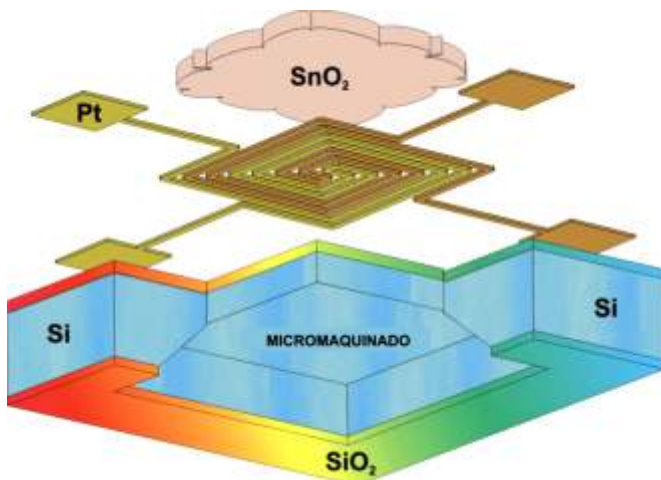


Fig. 8: Estructura micromaquinada de $(Si + N_xSi_x)$ para sustrato.

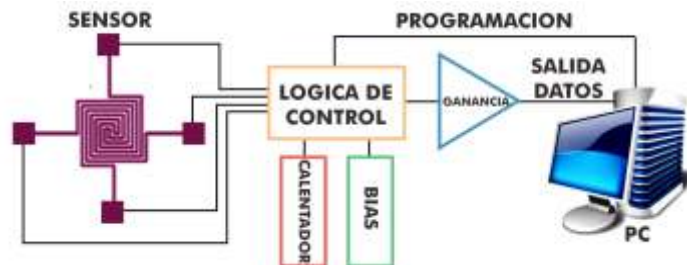


Fig. 9: Circuito que permite la conmutación entre la estructura del Pt, a ser empleada como contacto para extraer la señal del sensor y la señal del calefactor.

Dada la conveniencia de aumentar la dimensión superficial para incrementar el área de absorción de los gases se prepararon, por el método de sol-gel, nanotubos de SnO_2 bien alineados dentro de los poros de los “templates” (membranas de policarbonato) [53] considerando, de acuerdo con los modelos en desarrollo, que esta morfología ordenada podía ser la más conveniente. Para optimizar la síntesis de los nanotubos, se variaron los parámetros más importantes y se compararon sus efectos: tamaño de poros de la membrana, temperatura y duración de la calcinación, concentración de la solución precursora y la temperatura y duración del envejecimiento de la solución. Se consideró el efecto de los diferentes parámetros sobre la morfología de los nanotubos, y se determinaron los parámetros óptimos para el crecimiento de los nanotubos estudiando su efecto dentro de los rangos: tamaño de poros de la membrana entre $0,2\mu m$ y $0,8\mu m$; temperatura de calcinación entre $550^\circ C$ y $750^\circ C$ y duración de la calcinación entre 24h y 50h; concentración de Sn de la solución precursora entre:

0.12 M a 5 M y duración y temperatura del envejecimiento de 2h a 80°C a 30 días a temperatura ambiente. Este estudio permitió encontrar las condiciones más convenientes para obtener los nanotubos.

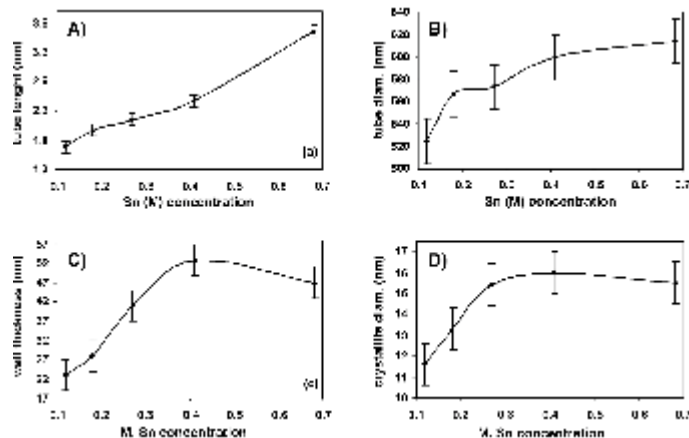


Fig. 10: Variación de los diferentes parámetros para determinar sus efectos sobre la morfología de los nanotubos.

La caracterización de los tubos fue realizada por DRX encontrándose que la forma tetragonal rutilo del dióxido de estaño era la única fase que exhibían los nanotubos policristalinos, y por FE-SEM se observó que los tubos estaban formados por cristalitas de diámetro promedio entre 20 a 30nm, (Figuras 11a y 11b).

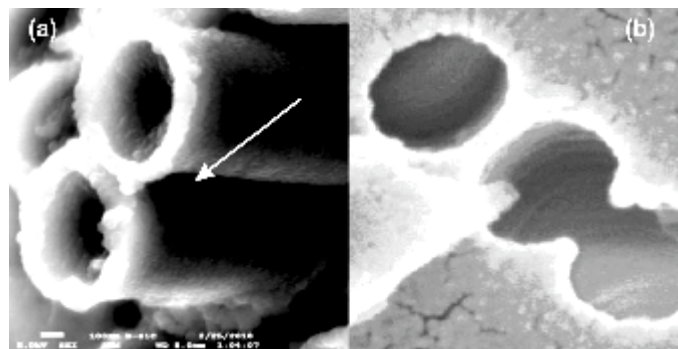


Fig. 11 a y 11b: Los tubos estaban formados por cristalitas de diámetro promedio entre 20 y 30nm.

El tamaño de cristalitas calculado con la ecuación de Scherrer fue coincidente con el determinado por las observaciones con FESEM. El estudio realizado [53] permitió crecer nanotubos alineados paralelamente, huecos (con el consecuente aumento del área de absorción), de tamaños similares (longitud y diámetro del tubo y espesor de pared) y sin defectos de crecimiento (Figura 12)

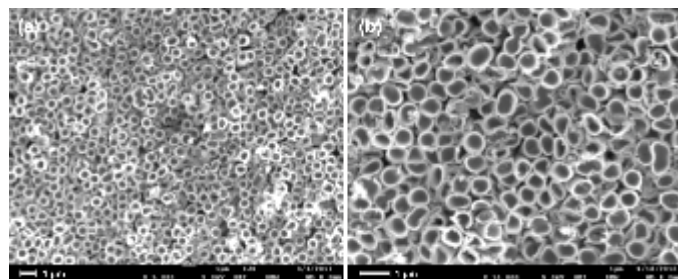


Fig. 12: Nanotubos alineados paralelamente, huecos, con dimensiones similares (longitud y diámetro del tubo y espesor de pared) y sin defectos de crecimiento.

Otro semiconductor nanocrystalino estudiado en el CINSO para ser empleado en sensores de gases y en detectores de radiación UV es el ZnO, el cual merece un interés considerable por tratarse de un material muy útil en un rango valioso de aplicaciones: sensores de gases, LEDs, transistores transparentes, láseres, dispositivos luminescentes, celdas solares. Debido a su “tuned band gap” exhibe también confinamiento cuántico. [54-55]. Es importante controlar los parámetros que afectan la síntesis del material ya que las propiedades eléctricas, ópticas, optoelectrónicas, fotoquímicas y catalíticas, entre otras, varían considerablemente con el método de preparación [56-59]. Para desarrollar dispositivos confiables es necesario conocer la morfología, la estructura cristalina y ajustar sus parámetros. Debido a la relevancia tecnológica de este material, la nanotecnología ha impulsado un control creciente sobre las morfologías y las características de las nanoestructuras [60]. Las estructuras tubulares de ZnO se han investigado intensamente para aumentar la eficiencia de fotón-a-electrón, el efecto de confinamiento cuántico, el sensado de gases y la performance fotónica relacionada con el aumento del área superficial [61]. En consecuencia, las nanoestructuras de ZnO han atraído considerable atención durante las últimas décadas y han sido preparados nanohilos, nanocintas, nanovarillas o nanotubos de ZnO con diferentes técnicas [62-66]. El ZnO se caracteriza por producir numerosas y diferentes nanoestructuras que se obtienen con sólo pequeñas variaciones de los parámetros de una misma técnica (Figuras 13 a y 13b).

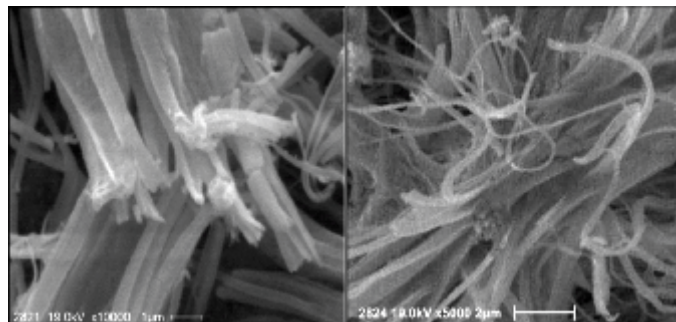


Fig. 13a y 13b: Diferentes nanoestructuras que se obtienen con sólo pequeñas variaciones de los parámetros de una misma técnica.

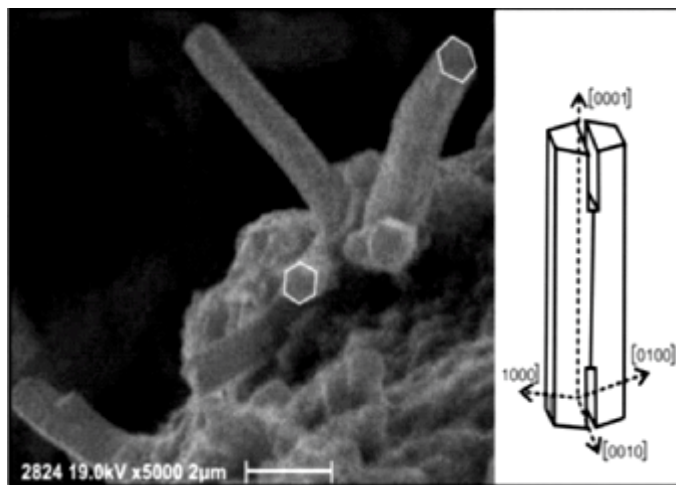


Fig. 14a y 14b: La 14 a muestra nanotubos de ZnO y la 14b es un esquema de la cristalografía asociada con su crecimiento.

La Figuras 14 a y 14b muestran nanotubos de ZnO y un esquema de la cristalografía asociada con su crecimiento. Sin embargo la síntesis controlada a gran escala de nanomorfologías alineadas y elongadas (nanotubos y nanohilos) requiere aún una investigación más intensa ya que el diseño racional y la fabricación repetitiva de algunas nanoestructuras para las aplicaciones mencionadas resultan dificultosas.

Actualmente, se estudia la resistividad en superficie del ZnO nanocristalino en el CINSO (UNIDEF) para aplicarlo en sensores de gases y la fotoconductividad [67] para emplear el material en detectores de radiación UV. Para sintetizar el ZnO nanocristalino en polvo se usó un método de gelificación-combustión modificado [18,23,70] y se evaluó la calidad del material preparado por DRX y HRTEM. Para aumentar el área específica para la absorción de gases se sintetizaron nanomorfologías mediante procesos modificados de sol-gel sobre "template" [71,72] y se caracterizaron por DRX, FE-SEM y HRTEM. La Figura 15 muestra la micrografía HRTEM de un nanotubo en ZnO y se comprueba que está formado por partículas nanocristalinas con diámetro promedio de 20-35nm.

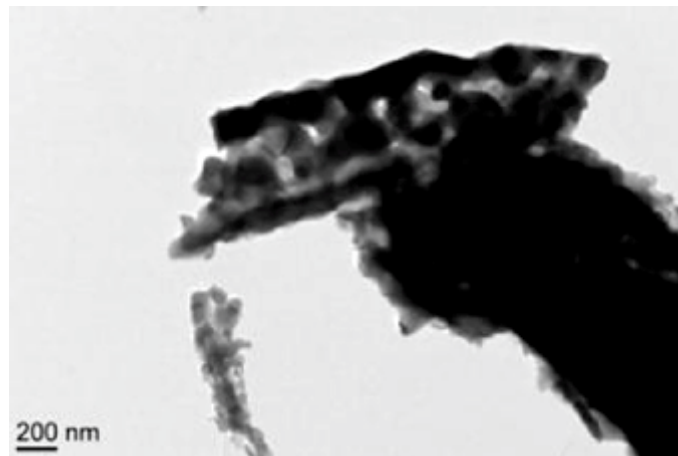


Fig. 15: Micrografía HRTEM de un nanotubo de ZnO. El nanotubo presenta un extremo cerrado, en punta y el otro extremo que es abierto y presenta fracturas. Se comprueba que el tubo es hueco y que está formado por nanopartículas.

Por otra parte, los nanohilos de ZnO para ser empleados en los detectores de radiación ya han sido obtenidos en el CINSO por Bojorge et al. [73] empleando métodos modificados con referencia a los usados por Zhang et al. [74]. También se realizaron los crecimientos en colaboración con investigadores de Uruguay (Universidad de la República, Montevideo), [68]. Las capas-semillas se prepararon por sol-gel sobre sustratos de cuarzo, con y sin aditivos, y se depositaron por "spin-coating". En una segunda etapa, los nanohilos de ZnO fueron crecidos electroquímicamente (Figura 16) sobre las capas semillas (se han empleado hasta seis u ocho capas controlándose el crecimiento y espesor de las mismas por GISAXS en el LNLS (Brasil) (Figuras 17 a y 17b).

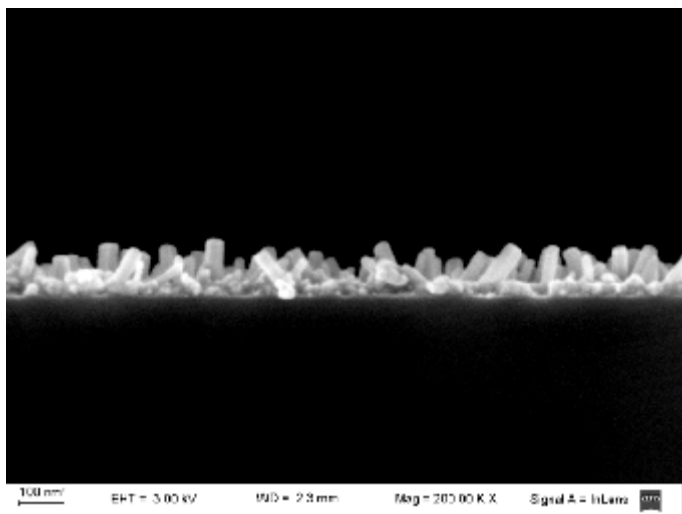


Fig. 16: Nanohilos de ZnO obtenidos sobre sustrato de ocho capas, con orientación [00.1]

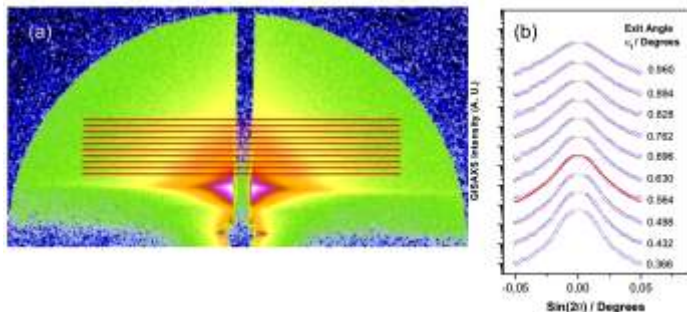


Fig. 17a y 17b: (a) Imagen GISAXS 2D (ángulo de incidencia: 0.35 grados) (b) Perfiles de intensidad difractada, experimental (símbolos) y valores ajustados (líneas), a ángulos fijos de salida.

La Figura 16 muestra los nanohilos preferencialmente orientados a lo largo de la dirección [001]. El diámetro promedio de los nanohilos fue de ~ 48 nm, cercano al diámetro óptimo para la conversión fotovoltaica. Las muestras también fueron caracterizadas por DRX, SEM y transmitancia óptica y los resultados fueron comparados [75].

AGRADECIMIENTOS:

El CINSO-CITEDEF-(UNIDDEF-MINDEF-CONICET) agradece al MINDEF por el PIDDEF No. 017/11) y al CONICET por el PIP, No. 11 22 0090 100 355 sobre el tema: “Materiales Nanoestructurados para Sensores de Gases y Dispositivos electro-ópticos”, ambos todavía en vigencia.

REFERENCIAS

- [1] Government nanotechnology funding: An international Outlook, M. C. Roco, JOM-J. Minerals, Metals and Materials, 54 (2002) 22-26.
- [2] Introduction to nanocrystalline solids origins, H. Gleiter, Prog. Mater. Sci., 33 (1989) 223-230.
- [3] Nanostructure materials, H. Gleiter, Adv. Mat., 4 (1992) 474-482.
- [4] Small-particle research: physicochemical properties of extremely small colloidal metal and semiconductor particles, A. Henglein, Chem. Rev., 89 (1989) 1061-1067.
- [5] Colloidal Semiconductor Q-Particles: Chemistry in the transition region between Solid State and Molecules, H. Weller, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32 (1993) 41-45.

- [6]** Nanostructured materials: basic concepts and microstructure, H. Gleiter, *Acta Mater.* 48 (2000) 1-19.
- [7]** Nanoscale metal oxide particles/clusters as chemical reagents. Unique surface chemistry on magnesium oxide as shown by enhanced adsorption of acid gases (sulfur dioxide and carbon dioxide) and pressure dependence, J. V. Stark, D. G. Park, I. Lagadie, K. J. Klabunde, *Chem. Mat.*, 8 (1996) 1904-1910.
- [8]** Chemistry of Advanced Materials, K. L. Klabunde, C. Mohs, L.V. Interrante, M. J. Hampden-Smith editors, Wiley VCH, New York (1998).
- [9]** Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles, Y. Sun, Y. Xia, *Science*, 298(2002) 2176-2183.
- [10]** Nanocomposites of block copolymer and hydroxyapatite with the nanocrystal size controlled by citrate, O. B. Kopper, K. J. Klabunde., *Chem. Mat.* 9 (1997) 2481-2490.
- [11]** Nanocrystalline phase formation and extension of solid solubility by mechanical alloying in Ti-based systems, C. Monty, *Nanostruct. Mater.* 1(1993) 450-475.
- [12]** Interfacial effects and novel Properties of Nanomaterials, Ed. W. Lojkowski y J. Blizzard, Scitec Publications Ltd., Zürich, Suiza (2003).
- [13]** Nanomaterials, Synthesis, Properties and Applications, Ed. A. S. Edelstein, R. C. Cammarata, Institute of physics Publishing, Bristol y Philadelphia, USA (1997).
- [14]** Threshold behaviour in the formation of nanoscale silicon particles prepared by sputtering, D. H. Pearson, A.S. Edelstein, *Nanostruct. Mater.*, 11 (1999) 1111-1116.
- [15]** Synthesis and characterization of nanophase particles obtained by d.c. sputtering, G. González, J. A. Freitas, C. E. Rojas, *Scr. Mater.*, 44 (2001) 1883-1890.
- [16]** Structure and properties of nanocrystalline Ag and Cu₂O synthesized by sputtering, P. Taneja, R. Chandra, R. Banerjee, P. Ayyub, *Scr. Mater.*, 44 (2001) 1915-1920.
- [17]** Synthesis and characterization of nanocrystalline powders for partially stabilized zirconia ceramics, D. G. Lamas, G. E. Lascalea, N. E. Walsöe de Reca, *J. Eur. Ceram. Soc.* 18 (1998) 1217-1221.
- [18]** Synthesis of nanocrystalline zirconia powders for TZP ceramics by a nitrate-citrate combustion route, R. Juárez, D. G. Lamas, G. E. Lascalea, N. E. W. de Reca, *J. Eur. Ceram. Soc.* 20 (2000) 133.
- [19]** Novel method to prepare nanocrystalline SnO₂ powders by a gel-combustion method, L. B. Fraigi, D. G. Lamas, N. E. Walsöe de Reca, *Nanostruct. Mater.* 11(1999) 311-318.
- [20]** Comparison between two combustion routes for the synthesis of nanocrystalline tin oxide SnO₂ powders, L. B. Fraigi, D. G. Lamas, N. E. Walsöe de Reca, *Mater. Lett.* 47(2001) 262-266.
- [21]** Microsensores de Estado Sólido para Monitoreo de Medio Ambiente, L. B. Fraigi, D. G. Lamas, N. E. Walsöe de Reca, Programa CYTED (Ciencia y Tecnología para el Desarrollo), Proyecto IX.2, Ed. Control S.R.L., Bs. As. (1999), pág. 57-72.
- [22]** 22 a) Estudio de la interfaz [óxido semiconductor/óxido de conducción iónica/gas]. Una nueva forma de sensado de gases, D. G. Lamas, Tesis Doctoral (Física), FCEyN-Universidad de Buenos Aires-UBA (1999). 22b) Nuevo método de sensado, D. Lamas, L. Fraigi y N. E. Walsöe de Reca, Patente R.A. en proceso.
- [23]** Preparación y estudio de propiedades de polvos de base circonia nanocristalina y materiales cerámicas sub-micrométricos por gelificación-combustión, G. E. Lascalea, PhD Tesis Doctoral (Sci. y Tecnología de Materiales), Instituto de Tecnología "Prof. Jorge A. Sabato", UNSAM (2004).
- [24]** Nanostructures and Nanomaterials- Synthesis, Properties & Applications", Ed. G. Cao, Imperial College Press, London (2004).
- [25]** Sol-Gel Processing: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing, J. C. Brinker, J. W. Scherer, Academic Press, Boston (1990).
- [26]** Introduction to Sol-Gel Processing, A. C. Pierre, Kluwer Academic Press, Boston (1998).
- [27]** ZnO nanostructures, J. Ying, *J. Aerosol Sci.*, 24 (1993) 315-319.
- [28]** Zinc oxide nanostructures and their applications, W. Chung, J. Yu, *J. R. Health. Appl. Phys. Lett.*, 76 (2000) 2068-2073.
- [29]** X-Ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous Materials, H. P. Klug, L. E. Alexander, Wiley Interscience Publication, New York (1974).

- [30] Defect and Microstructure Analysis, D. Balzar, Oxford University Press, London, New York (1999).
- [31] Small Angle Scattering of X-Rays, A. Guinier, G. Fournet, John Wiley & Sons, New York (1955).
- [32] Phase transformation and interface structure of nanocrystalline ZrO_2 . G. Soyez, R. Würschum, H. E. Schaefer. Nanostruct. Mater., 3 (1993) 225-230
- [33] EXAFS studies of nanocrystalline materials exhibiting a new solid state structure with randomly arranged atoms, T. Haubold, R. Birringer, B. Lengeler, H. Gleiter, Phys. Lett. A, 135 (1989) 461-468.
- [34] Local structure and size effects in nanophase palladium: an X-ray absorption study, S. de Panfilis, F. D'Acapito, V. Haas, H. Konrad, J. Weissmüller, F. Boscherini, Phys. Lett. A, 207 (1995) 397-405.
- [35] EXAFS Spectroscopy, Technique and Applications, Ed. B. K. Teo, D. C. Joy, Plenum Press, New York (1980).
- [36] Absorption by powders and porous solids, J. Rouquerol, F. Rouquerol, K. S. W. Sing, Academic Press, London (1999).
- [37] Particle Size Measurement, T. Allen, Vol. I, Kluwer Academic Press, Netherlands (1999).
- [38] Sensores de CO (g) basados en óxido de estaño nanoestructurado, L. B. Fraigi. Tesis Doctoral (Ingeniería) FI-UBA, Universidad de Buenos Aires (2006).
- [39] Nanocrystalline tin oxide to be applied in a gas sensor, M.F. Bianchetti, I. Bracko, S.D. Skapin and N. E. Walsöe de Reca, Sensors and Transducers. 137(2) (2012) 155-164.
- [40] Rietveld analysis of electron powder diffraction data from nanocrystalline anatase, TiO_2 . Th. E. Weirich, M. Winterer, S. Seifried, H. Hahn, F. Fuess, Ultramicroscopy, 81 (2000) 263-269
- [41] Interactions of tin oxide surface with O_2 , H_2O and H_2 , N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kishikawa, T. Seiyama, Surf. Sci. 86 (1979) 335-340.
- [42] Yu.A. Dobrovolskii, G.V. Kalinnikov, Oxygen chemisorption by SnO_2 -based oxide electrode in solid electrolytes, Elektrokhimiya, 28, 10, 1992, 1567-1575.
- [43] Basic aspects and challenges of semiconductors gas sensors, Y. Shimizu, M. Egashira, MRS Bulletin, 24(6) (1999) 18-24.
- [44] Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO_2 -based elements, C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Sens. & Actuators, B 3 (1991) 147.
- [45] Sensor construido con óxido de estaño dopado con óxido de Al. M. Cabezas, R. Baby, E. Cabanillas, D. Lamas, N. E. Walsöe de Reca. Solicitud de Patente R.A. (en proceso).
- [46] X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders, D.G. Lamas, N. E. Walsöe de Reca, J. of Mat. Sci. 35 (2000) 5563-5567.
- [47] Metastable forms of the tetragonal phase in compositionally homogeneous nano-crystalline ZrO_2 - CeO_2 powders synthesized by gel-combustion, D. G. Lamas, G. E. Lascalea, R. E. Juárez, E. Djurado, L. Pérez, N. E. Walsöe de Reca, J. of Mater. Chem. 13 (2003) 904-910.
- [48] A VOCs gas sensor with nanostructured Al-doped tin dioxide, M. F. Bianchetti, M. E. F. de Rapp, R. E. Juárez, N. E. Walsöe de Reca. Solicitud de Patente de R.A. (en trámite).
- [49] A novel method to synthesize SnO_2 by reactive oxidation, M. F. Bianchetti, N. E. Walsöe de Reca. Solicitud de Patente de la R.A. (en trámite).
- [50] A sensor built with nanocrystalline SnO_2 to detect hydrogen, M. F. Bianchetti, N. E. Walsöe de Reca. Solicitud de Patente de la R.A. (en trámite).
- [51] Thick films resistive sensors, G. Cardinali, L. Dori, M. Fiorini, I. Sayago, G. Faglia, C. Perego, G. Sverveglieri, V. Liberati, F. Maloberti, D. Tonietto, Annual Report, Consiglieri della Ricerca, LAMEL (1998) 71.
- [52] Gas sensors with microheating device by direct contact and sensing method, L. T. Alaniz, C. L. Arrieta, M. F. Bianchetti, C. A. Gillari, J. F. Giménez, H. A. Lacomí, D. F. Valerio, N. E. Walsöe de Reca, R.A. Invention Patent. Ner. P- 070105987, granted on December 28th, 2007.
- [53] Nanocrystalline tin dioxide to be applied for a gas sensor, M.F. Bianchetti, M. Maček-Krmanc, S.D. Skapin, N. E. Walsöe de Reca, Sensors and Transducers, 137, 2 (2012) 189-204.
- [54] Air stable hybrid organic-inorganic light emitting diodes using ZnO as cathodes, H. J. Bolink, E. Coronado, D. Repetto, M.

Sessolo, Appl.Phys.Lett.,91(2007)223501.

[55]The position of transparent and conductive Al-doped ZnO thin films for fotovoltaic solar cells, M. A. Martinez, J. Herrero, M. T. Gutiérrez, Solar Energy Material sand Solar Cells,45(1997)75-86.

[56]ZnO thin film sensor, P. Mitra, A. P. Chatterjee, H. S. Maiti, Materials Letters,35 (1998)33-38.

[57]Quantum crystallite and nonlinear optics, L. Brus, Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process, 53, (1991)465-474.

[58]C-axis inclined ZnO piezoelectric shear wave films, J. S. Wang, K. M. Lakin, Appl. Phys. Lett.,42 (1983)352-356.

[59]Spatial confinement of laser light in active random media, H. Cao, J.Y.Xu, D.Z.Zhang, S.H. Chang, S.T.Ho, E.W. Seeling, X. Liu, R.P.H. Chang, Phys.Rev.Lett,84,24 (2000)5584-5589.

[60]Thin film ZnO-properties and applications, F.C.M. VandePol, Amer. Ceram. Soc. Bull. ,69(1990)1959-1963

[61]Nanogenerators for self-powdered devices and systems, Zhong L.Wang,(Ed.),Georgia Institute of Technology, USA(2011).

[62]ZnO-nanostructured defects and devices, L.Schmidt-Mende, J. McManus-Driscoll, MaterialsToday,10 (2007)40-49.

[63]Will you UV lasers beat the blues?, R.F. Severse, Science, 276(1997)895-898.

[64]Fabrication and microstructure analysis of ZnO nanotubes, R. M.Wang, Y.J.Xing,J.Xu,D.P.Yu,NewJ.Phys.,5 (2003)115-1/115-7.

[65]Thermal reduction route to the fabrication of coaxial Zn/ZnO nanocables and ZnO nanotubes, J.Q. Hu, Q.Li, X.M.Meng, C.S.Lee, S.T.Lee, Chemistry of Materials,15 (2003) 305-308.

[66]A simple route towards tubular ZnO, J.Zhang, L.Sun, C.Liao, C.Yan, Chem. Commun.,3(2002)262-263.

[67]Control synthesis of ZnO nanowires or nanotubes via sol-gel template process, G.S.Wu, T.Xie, X.Y.Yuan, Y.Li, L.Yang, Y.H.Xiao, L.D.Zhang,Solid State Communications, 134 (2005) 485-486.

[68]ZnO nanowires electrochemically grown onto sol-gel spin-coated seed layers, C.D.Bojorge, V.RKent, E.Teliz, H.R.Cánepa, R.Henriquez, H.Gómez, R.Marotti,E.A.Dalchiale, Phys. Stat. Solid iA,208, 7, 2011, 1662-1669.

[69]Synthesis and characterization of ZnO nanoparticles as pre-

pared by gel-combustion and ZnO nanomorphologies by sol-gel, M.F. Bianchetti, I. Bracko, S.D. Skapin, N.E. Walsöe de Reca, Sensors & Transducers,146,11,(2012) 36-47.

[70]Synthesis of nanocrystalline CeO₂-Y₂O₃ powders by a nitrate-glycine gel-combustion process, M.F. Bianchetti, R.E. Juárez, D.G. Lamas, N.E. Walsöe de Reca, L. Pérez, E.Cabanillas, Journal of Materials Research,17 (2002)2185-2188.

[71]Synthesis and high gas sensitivity of tin oxide nanotubes, G.X. Wang, J.S. Park, M.S. Parkand X.L. Goua, Sensors and Actuators B,131 (2008)313-317.

[72]High-performance solid-oxide fuel cells cathodes based on cobaltite nanotubes, M.G. Bellino, J. Sacanell, D.G. Lamas, A.G. Leyva, N.E. Walsöe de Reca, J.Am.Chem.Soc.,127 (2007)3066-3067.

[73]Relación entre propiedades ópticas y nanoestructura del óxido metálico semiconductor II-VI. C. Bojorge, Tesis Doctoral (Ciencia y Tecnología de Materiales) defendida en el Instituto "Jorge Sabato"-CNEA-UNSAM (2013).

[74]Synthesis, characterization, and applications of ZnO nanowires, Zhang Y., Ram M.K., Stefanakos E.K., and Goswami D.Y. Journal of Nanomaterials Vol. 2012, 2012, ID 624520,624542.

[75]Comparative Study on the Properties of ZnO Nanowires and Nanocrystalline Thin Films, E. Broitman, C. Bojorge, F. Elhordoy, V. Kent, G. ZaniniGadioli, R. E. Marotti, H. R. Cánepa, E. A. Dalchiale.; Surface & Coatings Technology 213, (2012), 59-64.