

## EVALUACIÓN DE LA PEROVSKITA $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ COMO SENSOR DE CO GASEOSO

M.C. Reyes O.,<sup>2</sup> D. A. Landínez Téllez,<sup>1</sup> L.D. López-Carreño,<sup>2</sup> J. E. Alfonso,<sup>2</sup> J. Roa-Rojas<sup>1</sup>  
1. Grupo de Física de Nuevos Materiales, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá DC

2. Grupo de Física de la Materia Condensada, Departamento de Física, Universidad Nacional de Colombia,, Bogotá DC

(Recibido 09 de Sep.2005; Aceptado 22 de Jun. 2006; Publicado 04 de Oct. 2006)

### RESUMEN

En el presente trabajo se estudian los procesos de síntesis y caracterización de algunas propiedades físicas del óxido cerámico  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ . Este sistema de tipo manganita fue producido mediante reacción de estado sólido. Comparando con el archivo de datos de muestras en polvo PDF, se encuentra que este óxido pertenece a la familia estructural de las llamadas perovskitas, con celda unitaria monoclinica. La morfología superficial de la muestra se estudió mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido y el análisis composicional cualitativo se efectuó a través de dispersión de rayos x por electrones. Finalmente, se caracterizó la respuesta eléctrica del material en ausencia y en presencia de gas CO a presión constante en función de la temperatura y del tiempo. Los resultados permiten inferir la posible aplicación del  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  como eventual sensor de CO a altas temperaturas.

**Palabras claves:** Sensor de gas, transporte eléctrico, mecanismos de dispersión

### ABSTRACT

In this work we report the study of the processes used for the synthesis and characterization of physical properties in the ceramic oxide compound  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ . This manganite-like system was produced by the solid state reaction method. The refinement of x-ray diffraction data showed that this material belong to the perovskita family, with a monoclinic structure. Surface morphology was performed by scanning electron microscopy technique and qualitative compositional analysis by energy dispersive x-ray spectroscopy. At last, we characterized the electric response in presence and absence of constant pressures of CO gas as a function of temperature and time. The results permits to infer the possible application of  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  as CO gas sensor at high temperatures.

**Key Words:** Gas sensor, electrical transport, mechanisms of dispersion

### 1. Introducción

Los dispositivos que se utilizan como detectores de gas son denominados *sensores*. El principio de detección de gas más utilizado es el que se basa en sistemas semiconductores. Estos materiales generalmente presentan un cambio significativo en la respuesta eléctrica causado por la adsorción del gas en la superficie de la muestra [1]. Algunos de los materiales que se han estudiado a través de este principio son los basados en películas delgadas de  $ZnO$ ,  $SnO_2$ ,  $SnO_2$  dopado con  $ThO_2$ , óxidos basados en  $Cu_2O$  y  $LaYO_3$ ,  $TiO_2$  con  $Al$ ,  $Ga$ ,  $Sc$ ,  $In$ ,  $Pd$ , entre otros.

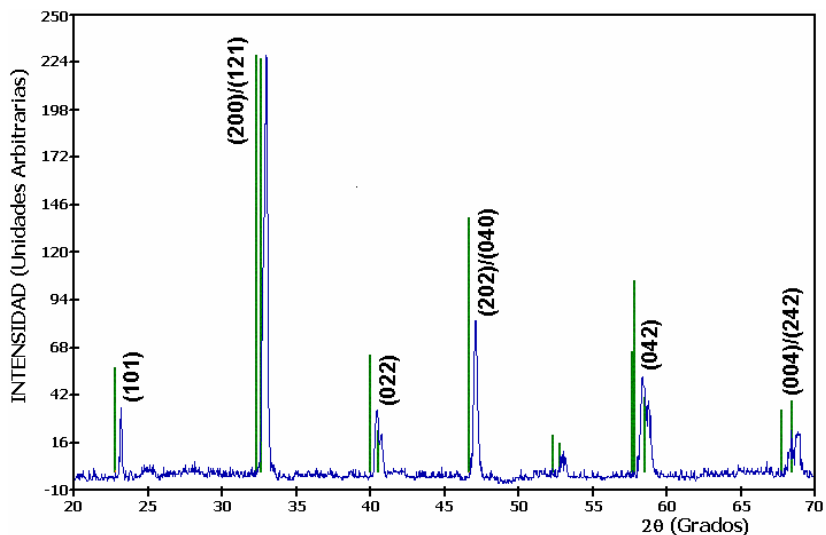
Sin embargo, una de las deficiencias de estos óxidos es la selectividad que presentan como sensores de gas, al ser difícil asignar un tipo de respuesta en una mezcla de gases a un gas en particular, sin distinguir entre un gas que puede estar presente en una cantidad nociva y otro que esté presente en cantidades menores. Otra de las limitaciones es su inestabilidad en diferentes atmósferas químicas y térmicas [2] y es de allí de donde resulta apropiado utilizar algunos óxidos con estructura tipo perovskita, debido a la estabilidad que presentan condicionadas a altas presiones y temperaturas. En este trabajo se reporta la síntesis del material  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  con estructura tipo perovskita y su respuesta eléctrica en presencia de CO a presiones constantes, con el fin de determinar su eficiencia como posible detector de dicho gas.

## 2. Técnicas Experimentales

Las muestras fueron producidas mediante la técnica de reacción de estado sólido, a partir de polvos precursores de  $La_2O_3$ , SrO y  $MnO_2$ , Aldrich (99,98%, 99,5% y 99% de pureza, respectivamente), mezclados en proporciones estequiométricas y macerados en un mortero de ágata. Inicialmente los polvos fueron calentados a 200 °C para extraer la humedad y se mezclaron en un mortero durante 40 min. Este óxido se calcinó en un horno marca Lindberg/Blue M, modelo número TF55035A-1 donde se sinterizó durante un tiempo total de 172 horas a 1090 °C con tres interrupciones en las cuales se maceró de nuevo, la tercera vez, el compuesto se dividió en seis, una de estas partes fue llevada a un troquel y se compactó utilizando una prensa hidráulica, ejerciendo 3.2 toneladas sobre el compuesto, generando un disco de 6,8 mm de diámetro y 2,5 mm de alto aproximadamente. La caracterización estructural se realizó mediante la utilización de un difractómetro Siemens D5000 con radiación  $CuK_\alpha$  ( $\lambda = 1,54$  Å). Imágenes de Microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectros mediante dispersión de rayos x por electrones (EDX) se efectuaron utilizando un equipo SEI, modelo Quanta 200, aplicando una función trabajo  $HV = 28$  kV y a una altura  $WD = 10,8$  mm. Finalmente, las mediciones de curvas de característica I-V fueron realizadas, a través del método de las cuatro puntas, localizando la muestra en el interior de una cámara de vacío, la cual tiene la posibilidad de inyección y mezcla de gases.

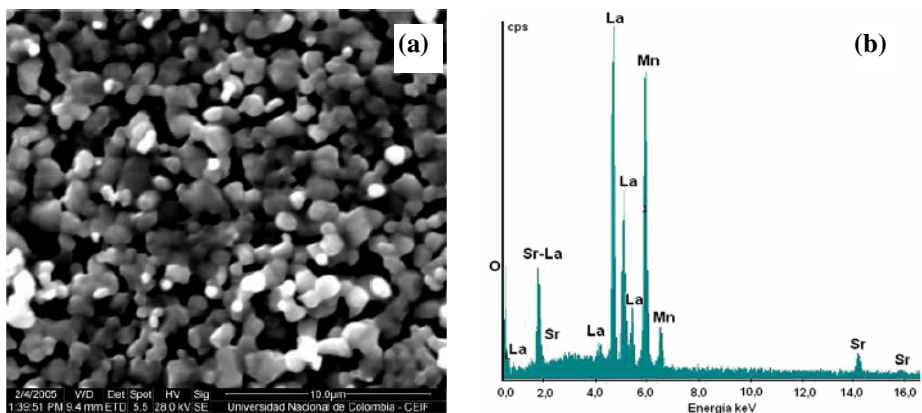
## 3. Resultados y discusión

En la figura 1 se presenta el patrón de difracción de rayos x de una muestra de  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ . El análisis de dicho patrón permitió determinar los parámetros cristalográficos  $a = 5,484(3)$ ,  $b = 5,534(9)$  Å y  $c = 7,791(6)$  Å, correspondientes a una celda monoclinica de tipo perovskita, siendo esta la única fase cristalográfica existente en la región examinada en la caracterización por DRX. El análisis superficial de las muestras fue realizado mediante micrografías obtenidas a través de SEM. En la figura 2(a) se evidencia el carácter sustancialmente granular del sistema  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$ , que corrobora la esperada policristalinidad de las muestras volumétricas.



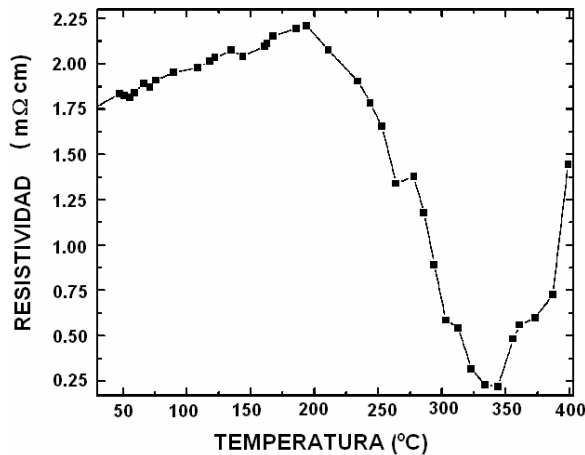
**Figura 1:** Patrón de rayos x característico de la estructura monoclinica de la manganita  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ .

Por otro lado, experimentos de EDX permitieron el análisis cualitativo de la composición de las muestras. El espectro correspondiente puede verse en la figura 2(b), en la cual se observa que no existen otros elementos químicos aparte de los constituyentes La, Sr, Mn y O.



**Figura 2:** (a) Micrografía en la que se observa la característica granular superficial de una muestra de  $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$ . (b) Espectro resultante de la caracterización composicional mediante EDX.

La manganita en estudio, a temperaturas inferiores a la temperatura de Curie  $T_C \approx 370$  K, evidencia un comportamiento metálico en las curvas de resistividad como función de la temperatura y por encima de  $T_C$  presenta una característica semiconductora [3]. Conforme se puede observar en la figura 3, en presencia de CO gaseoso la curva de resistividad en función de la temperatura evidencia un desvío significativo del comportamiento semiconductor esperado, con una anomalía aguda para un valor de temperatura  $T=645$  K. Esta anomalía, asociada a una transición semiconductor-conductor, es atribuida a la adsorción de CO en la superficie de la muestra. Las moléculas de CO adsorbidas se ubican en las vacancias de oxígeno y son confinadas en las fronteras de grano. Debido a que el CO dona electrones cuando se incrementa la energía, la conductividad eléctrica crece, disminuyendo la barrera de potencial Schottky. Este resultado sugiere la utilización de la manganita  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  como eventual sensor de CO en regímenes de temperatura próximos de 645 K.



**Figura 3:** Resistividad eléctrica en función de la temperatura para una muestra de  $La_{0,7}Sr_{0,3}MnO_3$  en presencia de CO gaseoso.

**Agradecimiento:** Este trabajo tuvo el apoyo parcial de COLCIENCIAS: proyecto No. 1101-05-13604 y Centro de Excelencia en Nuevos Materiales, contrato No. 043-2005.

**REFERENCIAS**

[1] W. H. Brattain, and J. Bardeen, Bell Systems Tech. J., 32 1 (1953).  
 [2] Z. A. Ansari, S. G. Ansari, T. Ko, J. H. Oh, Sens. Actuators B 87 105 (2002).  
 [3] A. Urushibara et al. Phys.Rev.B 51 14103 (1995).