

Distribució dels Additius Metà·lics en Nanostructures Semiconductores TiO_2 i SnO_2 per a Sensors de Gas

Distribució dels Additius Metà·lics en Nanostructures

<i>Semiconductores TiO_2 i SnO_2 per a Sensors de Gas</i>	329
Motivacions i Objectius	331
Estructura	333
Additius Metà·lics en els Materials SGS	337
Difusió Metà·lica	340
Agregació Superficial	344
Ultradispersió Metà·lica	349
Conclusions i Futurs Treballs	354

Motivacions i Objectius

Recentment, hi ha hagut un creixent interès en el món de l'electrònica per aquells aspectes relacionats amb els materials per a sensors de gas semiconductors (SGS). In vistes a l'increment dels estrictes límits legals per a les emissions contaminants, hi ha un gran interès en desenvolupar sensors de gas d'alt rendiment per aplicacions com el control d'aire contaminat i gasos de combustió. En aquest sentit, els sensors de gas semiconductors ofereixen bones avantatges respecte als altres tipus de sensors de gas (com ara els sistemes espectroscòpics i òptics), degut a la seva simple Implementació, baix cost i bones propietats per tal d'implementar sistemes de control a temps real .

En els últims anys, el Departament d'Electrònica de la Universitat de Barcelona has estat centrant part dels seus esforços en aquest camp de coneixement, obtenint grans resultats pel que fa a la síntesi i caracterització dels materials semiconductors per a sensors de gas, així com en el desenvolupament i test de dispositius sensors de gas. No obstant això, la comprensió dels fenòmens físics i químics més importants que involucren el material sensor són encara un punt feble que està sota estudi. De cara a millorar la comprensió del fenomen de detecció, molts més estudis són necessaris, especialment aquells relacionats amb la física i la química de superfícies i amb les propietats nanocristal·lines dels materials sensors.

Encara que existeixen bastants treballs en la literatura dedicats a la caracterització elèctrica i analítica, així com al coneixement dels mecanismes físics que governen el comportament de la detecció de gas,

només una minoria han estat dedicats a una caracterització nanoestructural dels semiconductors en nanopólvores i a la morfologia i distribució en aquests sistemes SGS. Atenent a aquestes consideracions, vam voler implementar i desenvolupar en el nostre Departament aquelles tècniques nanoscòpiques que ens permetessin portar a terme els estudis avançats que necessitàvem en el camp dels materials SGS. Les enriquidores col·laboracions i estades al Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz i al Centre d'Elaboration de Matériaux et d'Estudes Structurales, CEMES-CNRS, de Toulouse, han estat de gran importància alhora de millorar en el coneixement de la caracterització nanoestructural. El treball dut a terme en les tècniques relacionades amb el TEM i HRTEM ens han aportat un alt grau de coneixement de les característiques nanoscòpiques i del comportament dels nostres materials. Els últims resultats obtinguts en aquest camp es troben inclosos en aquesta Tesi Doctoral.

Estructura

En el present treball, em posat especial interès en l'estudi de les diferents possibilitats de distribució dels additius metàl·lics en els materials SGS més comuns utilitzats avui en dia i a més a més en l'estudi de les propietats de detecció que poden presentar, tant físiques com químiques.

El *Capítol 1* ha estat dividit en dues parts principals, en la primera, hem donat una breu aproximació general del que són els sensors de gas semiconductors, centrant els nostres esforços, especialment en la descripció de les característiques generals dels materials utilitzats en aquest treball. També ha estat donada una descripció bàsica del mecanismes involucrats en la detecció de gas. En la segona part, hem introduït les maneres més comuns de disposició dels additius metàl·lics en els semiconductors en nanopólvores, com ara: la *Difusió Metàl·lica*, *l'Agregació Superficial*, la *Macroaglomeració* i la *Ultradispersió Metàl·lica*. Per tant, el rerafons presentat en aquest capítol serà de gran interès per tal d'entendre i seguir els resultats i les discussions presentades en els propers capítols.

El *Capítol 2* s'ha dedicat a donar una breu explicació de les tècniques més comuns utilitzades per a la caracterització dels sensors de gas semiconductors. En una primera part, s'ha presentat un recull d'aquelles tècniques espectroscòpiques com ara: XRD, XPS, Raman i ICP, les quals aporten una bona caracterització general sobre les composicions químiques i de fase de les mostres. En la segona part, hem descrit aquelles tècniques relacionades amb la TEM, com ara la TEM convencional, la HRTEM, la SAED i la EDS, les quals es presenten com a poderoses tècniques de cara a

aportar una caracterització nanoestructural dels materials SGS. El processat digital de les Imatges així com la Simulació de les Imatges per Ordinador, es presenten també com a eines complementaries indispensables com veurem en els següents *Capítols*, quan aplicarem aquestes tècniques en l'anàlisi dels diferents tipus de distribució dels metalls.

En el *Capítol 3*, hem agafat el sistema Nb/TiO₂ des que com hem vist, el Nb pot entrar substitucionalment dintre l'estructura del TiO₂, en el lloc de les vacants de Ti. Aquest *Capítol* s'ha dedicat a l'estudi de la influència de la *Difusió Metàl·lica* dins del bulk de les nanopólvores semiconductores. En aquest sentit, hem presentat un complet estudi de la influència del percentatge de Niobi carregat en la transició de fase d'anatasa a rutil. Aquesta part a estat duta a terme gràcies a la utilització de tècniques espectroscòpiques com ara Raman i XRD, la comparació dels resultats obtinguts amb els de SAED ha estat també feta. En la segona part del *Capítol* hem realitzat una caracterització nanoestructural detallada de les mostres a través de les tècniques relacionades amb la TEM. L'objectiu d'aquesta part, ha estat establir una relació entre els efectes macroscòpics que envolten la transició de fase i els mecanismes de creixement, amb els canvis observats a nivell nanoscòpic, com ara la segregació del Nb durant la transició de fase. A més a més, també hem fet un estudi de l'evolució de la mida de gra del TiO₂ en funció del percentatge de Nb a baixes (600 °C) i altes (900 °C) temperatures d'escalfament.

En el *Capítol 4*, hem estudiat els sistemes Pt/TiO₂. En aquest cas, el Pt nuclea sobre la superfície del nanoagregats metàl·lics. Aquest *Capítol* ha estat dedicat a estudiar l'*Agregació Superficial*, com una altra de les possibilitats per a la distribució dels additius metàl·lics en les nanopólvores semiconductores per als sensors de gas. Ja que en aquest cas la fase estructural de les nanopólvores semiconductores roman estable en les

condicions de creixement utilitzades i no es veu afectada per la càrrega metàl·lica, hem donat només un breu cop d'ull als resultats espectroscòpics al començament del *Capítol*, i ens hem centrat en la caracterització nanoestructural i morfològica de les mostres a través de les tècniques relacionades amb la TEM. A més a més, hem dedicat l'última part del *Capítol* a analitzar la distribució del platí sobre de les nanopólvores de titania utilitzant la informació experimental obtinguda a partir de les tècniques de TEM i ICP. Una breu descripció del fenomen de Macroaglomeració ha estat també donada.

En el *Capítol 5*, el sistema metall/semiconductor seleccionat ha estat el Pd/SnO₂. Els àtoms de Pal·ladi romanen atòmicament ultradispersats sobre la superfície del SnO₂, com serà demostrat. Aquest *Capítol* ha estat dedicat, doncs, a l'estudi de la *Ultradispersió Metàl·lica*. En aquest cas, hem analitzat l'evolució de la dispersió metàl·lica des de baixos fins a alts percentatges de càrrega. En una primera part, pe a baixos percentatges, la utilització de mètodes in-situ i ex-situ de reducció ens ha permès de reproduir les condicions experimentades per les nanopólvores durant la detecció de gas, el que ens ha donat la oportunitat d'avaluar i analitzar els canvis nanoestructurals corresponents a la càrrega metàl·lica. En el cas d'alts percentatges de càrrega, hem reportat la influència de l'excés de Pd en el SnO₂. Les mostres han estat també estudiades abans i després dels processos de reducció ex-situ. Al final del *Capítol*, els resultats experimentals a nivell nanoscòpic han estat relacionat amb la resposta elèctrica a nivell macroscòpic donada per un dispositiu sensor utilitzant el mateix material i testat en el nostre Departament.

L'aplicació de les tècniques nanoscòpiques relacionades amb la TEM (com HRTEM, DIP i CIS) a l'anàlisi de les mostres, ens ha permès d'estudiar diferents aspectes del fenomen de detecció a escala atòmica. Totes

aquestes tècniques han estat presentades com a eines poderoses i necessàries de cara a futurs treballs si es vol obtenir una perfecta comprensió dels mecanismes de detecció en els materials SGS.

Finalment, en el *Capítol 6*, hem resumit les conclusions més rellevants del treball, així com les propostes per a futurs treballs.

Additius Metà·lics en els Materials SGS

L'interès generat pels materials sensors prové del canvi en les propietats elèctriques d'aquests en presència d'un determinat gas. Depenent dels materials, aquest canvi pot ser degut a *Efectes de Conductància Superficial* o *Efectes de Bulk*. De totes maneres, no només les propietats sensores són interessants, també l'estabilitat del material juga un paper força important. En aquest cas, les propietats de bulk han de ser també tingudes en compte. En aquest treball, estudiarem els materials més comuns: SnO₂ i TiO₂ com a exemples dels mecanismes de conductància superficial i en bulk, respectivament. Mentre que el SnO₂ presenta el màxim de sensibilitat a 200-400 °C, exhibint una pobre sensibilitat i baixa estabilitat a altes temperatures, el TiO₂ serà perfecte per a treballar en entorns a alta temperatura. A més, depenent de les espècies de gas que vulguin ser detectades i de les condicions de treball de l'entorn (com la temperatura) utilitzarem un o altre material SGS.

La quantitat i distribució de metall és un dels paràmetres més importants a tenir en compte de cara a obtenir la màxima sensibilitat. Quan carreguem els materials semiconductors amb additius metà·lics, per una banda, s'espera que aquests aportin un efecte dopant. Aquest és el cas del Nb i del Ce carregats sobre TiO₂, els quals difonen entrant substitucionalment dins del bulk del semiconductor, o bé ocupant posicions intersticials, o bé induint canvis estructurals en l'estructura de l'òxid metà·lic. D'altra banda, la gent que treballa en catàlisi esperaria la formació d'agregats metà·lics o nanoagregats sobre la superfície de les nanopólvores semiconductoras, com

és el cas observat en Pt i Pd. Encara que aquest sigui el comportament general esperat per a la disposició dels additius, aquests metalls també es poden distribuir d'altres maneres. De vegades, quan el metall es carrega en baixes concentracions es pot trobar dispersat com a centres monoatòmics, llavors el metall es troba ultradispers o atòmicament dispers sobre la superfície del semiconductor, com passa en el cas del Pd sobre SnO₂. En el

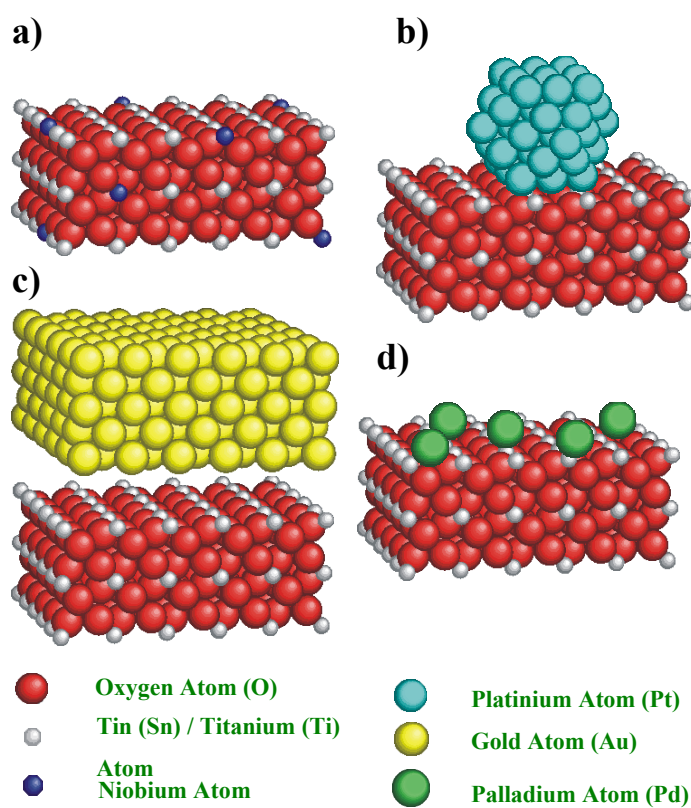


Figura 1. Representació esquemàtica dels modes de distribució dels additius metàl·lics sobre l'estructura semiconductora (SnO₂ or TiO₂). **a)** Difusió metàl·lica en el bulk, amb àtoms de Nb dins de l'estructura del TiO₂. **b)** L'agregació superficial es representa mostrant un agregat cuboctahèdric de de 55 àtoms sobre la superfície d'una estructura rutil SnO₂ o TiO₂. **c)** Metall macroaglomerat, mostrant agregats d'or tan grans com la partícula semiconductora. **d)** Metalls Ultradispersos, amb diversos àtoms de Pd sobre la superfície de SnO₂.

Distribució dels Additius Metà·lics en Nanostructures...: RESUM

costat oposat, la distribució metà·lica pot donar lloc a la formació d'agregats macroaglomerats, tan grans com les pròpies partícules semiconductores, com s'ha demostrat que de vegades passa en el cas del Au en SnO₂ i del Pt en TiO₂. A la *figura 1* hem mostrat una representació esquemàtica de tots aquests patrons de distribució dels additius metà·lics.

Difusió Metà·lica

Aquesta *Capítol* ha estat dedicat a l'anàlisi de la influència de la difusió del Niobi en el TiO_2 com a material semiconductor sensor de gas. Dos aspectes principals han estat analitzats: per una banda la transició de fase d'anatasa a rutil i per l'altra la inhibició del creixement del gra degut a la presència d'ions Nb^{5+} en l'estructura anatasa.

Els resultats obtinguts semblen ser consistents amb l'evidència que el Niobi entra substitucionalment com a Nb^{5+} en l'estructura anatasa. L'alentiment de la transició de fase d'anatasa a rutil ha estat observat i analitzat per Raman, XRD i SAED, observant que el màxim alentiment en el procés de transformació es produeix per a les mostres amb baixos percentatges de càrrega (al voltant del 3 % Nb. at), seguit per les mostres més dopades (fins al 25 % Nb at.). Aquesta inhibició en el creixement ha estat atribuïda a la valència extra dels ions de Niobi, la qual, per tal de mantenir l'equilibri de càrrega en l'estructura, fa que es redueixi el nombre de vacants d'oxigen en la fase anatase, retardant així la transformació a rutil.

L'evolució de la mida de gra, ha estat estudiada per TEM. El creixement dels grans de TiO_2 ha estat inhibit degut a l'estrès induït a l'estructura anatasa pels ions substitucionals Nb^{5+} , amb radi iònic lleugerament superior al del Ti^{4+} .

L'aplicació de la HRTEM i DIP als nostres anàlisis ens ha donat un punt de vista innovatiu respecte a la resta de treballs duts a terme en aquest camp. Els nostres anàlisis per HRTEM mostren que el Nb és segregat fora de l'estructura de la fase anatasa just abans o fins i tot durant la transformació

de fase. És per això que sempre hem trobat els agregats de Nb segregats sobre grans en estructura rutil, i mai sobre anatasa (Figures 2 i 3). La segregació de Nb està íntimament lligada amb la transició de fase i pot estar

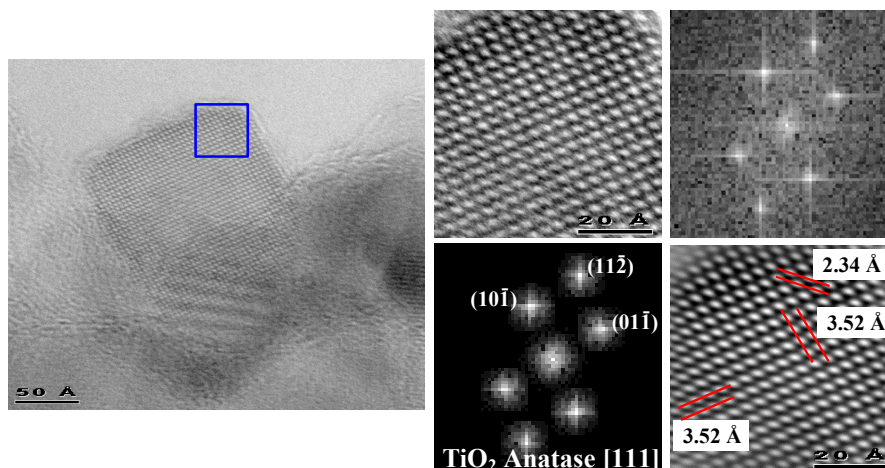


Figura 2. Micrografia HRTEM mostrant una nanopartícula en fase anatasa A la dreta, es presenta el processat digital de la selecció enquadrada en blau a la imatge, obtenint l'estructura atòmica del gra seleccionat. En aquest cas no s'observen agregats de Nb a la superfície del gra.

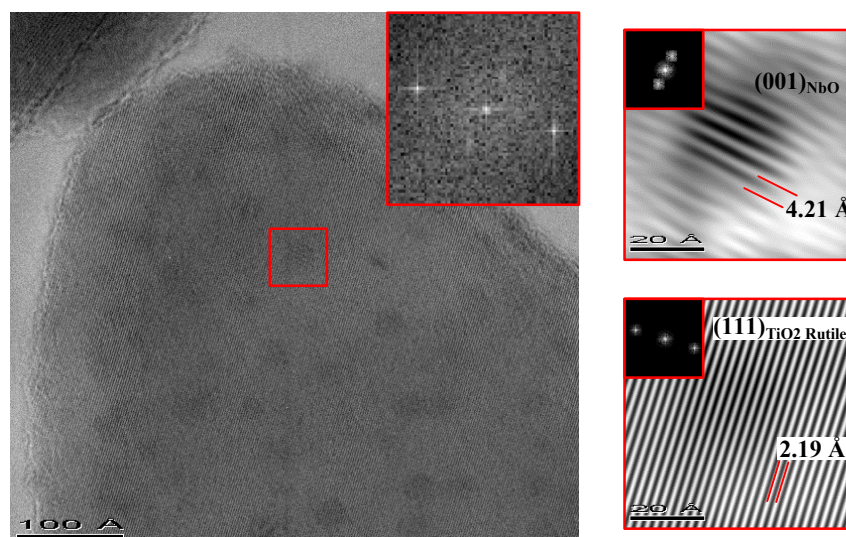


Figura 3. Micrografia HRTEM on es mostren alguns agregats de NbO (en contrast fosc) sobre la superfície d'una partícula de TiO₂ en fase rutil. L'anàlisi digital de la imatge ens permet extreure la informació de la fase NbO de la corresponent al senyal rutil.

causada per l'increment de la temperatura d'escalfament i accelerada en el cas d'alts percentatges de càrrega de Nb per tal de reduir l'estrès a l'estructura. Un cop la nanopartícula de TiO_2 ha segregat el Nb en excés, comença a créixer en augmentar la temperatura.

Que nosaltres sapiguem, aquesta és la primera vegada que la segregació de Niobi ha estat relacionada amb la transició de fase i amb els mecanismes de creixement.

El Niobi segregat fora del TiO_2 ha estat trobat sempre en la seva fase oxidada NbO, formant nanoagregats sobre la superfície del gra i seguint un mode de creixement del tipus Volmer-Weber, fins que els agregats s'acaben tocant i fonent en una capa fina per alts percentatges de càrrega.

Com a resum, els mecanismes generals de transició de fase i mecanismes de creixement proposats serien els següents:

- 1) La presència d'ions de Nb substitucionals en l'estructura anatasa inhibeix la transició de fase i el creixement de les nanopólvores.
- 2) Quan incrementem la temperatura d'escalfament, els ions de Nb són segregats fora dels grans formant espècies oxidades (hem trobat NbO formant nanoagregats a la superfície dels grans de TiO_2). Aquesta segregació es veuria afavorida quan s'incrementa el percentatge de càrrega metàl·lica degut a un augment en l'estrès introduït en la fase anatasa.
- 3) Un cop part d'aquest Nb es troba fora de l'estructura d'anatasa, el nombre de vacants d'oxigen es podria restablir assegurant la neutralitat de càrrega al cristall i afavorint la transició de fase d'anatasa a rutil. Al mateix temps, la reducció de l'estrès induït pels ions de Nb afavoriria el creixement dels grans, donant lloc a la formació de nanopartícules de TiO_2 en fase rutil més grans, com s'ha observat per HRTEM.

Com hem mostrat, una bona selecció de la càrrega de Nb en les mostres de TiO₂ pot controlar el creixement dels grans de TiO₂ donant lloc a nanopólvores amb una àrea específica més gran, la qual cosa pot incrementar notablement les propietats sensores del material. A més, el Nb en baixos percentatges de càrrega dona a les partícules d'anatasa una molt bona estabilitat davant dels canvis de temperatura, incrementant el punt mig de temperatura per a la transició de fase. La introducció de Nb dóna més sensibilitat als dispositius sensors de gas implementats gràcies al seu important rol com a catalític en la matriu de TiO₂.

El treball dut a terme en aquest *Capítol* pot ser utilitzat de cara a millorar el coneixement sobre els mecanismes de creixement de gra i de transició de fase, influenciats per la introducció del Nb. Un bon coneixement d'aquest fenomen pot ajudar a millorar les característiques dels futurs materials SGS.

Agregació Superficial

En aquest apartat hem analitzat les propietats de l'agregació metàl·lica superficial en les nanopólvores SGS, agafant com a exemple el Platí carregat en el TiO_2 a partir dels mètodes d'impregnació. La investigació ha inclòs l'anàlisi de l'estructura i la morfologia del Pt duent a terme un rigorós anàlisi TEM, i un complet anàlisi estadístic sobre la dispersió del metall noble. A continuació farem esment dels resultats principals obtinguts:

Hem obtingut que la major part de les nanopólvores de TiO_2 han adoptat l'estructura de la fase estable rutil després del tractament tèrmic a que han estat sotmeses. La fase anatase ha estat rarament trobada en les nanopartícules de TiO_2 com mostren les observacions dutes a terme a través de la HRTEM. Els pics de TiO_2 rutil apareixen clarament en els espectres de XRD, i a més no hi ha dades referides a la fase anatasa. Els resultats obtinguts suggereixen que el tractament tèrmic utilitzat ha estat altament efectiu de cara a estabilitzar les nostres mostres de TiO_2 en la fase estable rutil.

Els efectes del procés de moldre en les nostres mostres ha tingut diferent influència depenent en la posició del procés en la qual han estat aplicats, abans o després del tractament tèrmic. Per una banda, quan molem les nanopólvores en l'últim esglao del procés de preparació (*Mostres A*), els nanograns de TiO_2 mostraven vores irregulars facetades a baixos augments, mentre que a alts augments, aquests nanograns presentaven una estructura policristal·lina. El procés de moldre trenca petites parts de les partícules originals de TiO_2 creant les facetes observades, mentre que els cristalls

despresos quedarien enganxats a la superfície de les nanopartícules més grans. D'altra banda, el fet de moldre la mostra abans del tractament tèrmic final (*Mostres B*) ens ha permès d'obtenir nanopartícules de TiO_2 quasi-esfèriques amb vores ben definides. A alts augments aquestes nanopartícules es mostren policristal·lines.

El platí nuclea com a nanoagregats cuboctahèdrics per a mides de diàmetre més petites de 3 nm (cuboctahedres amb cares triangulars i

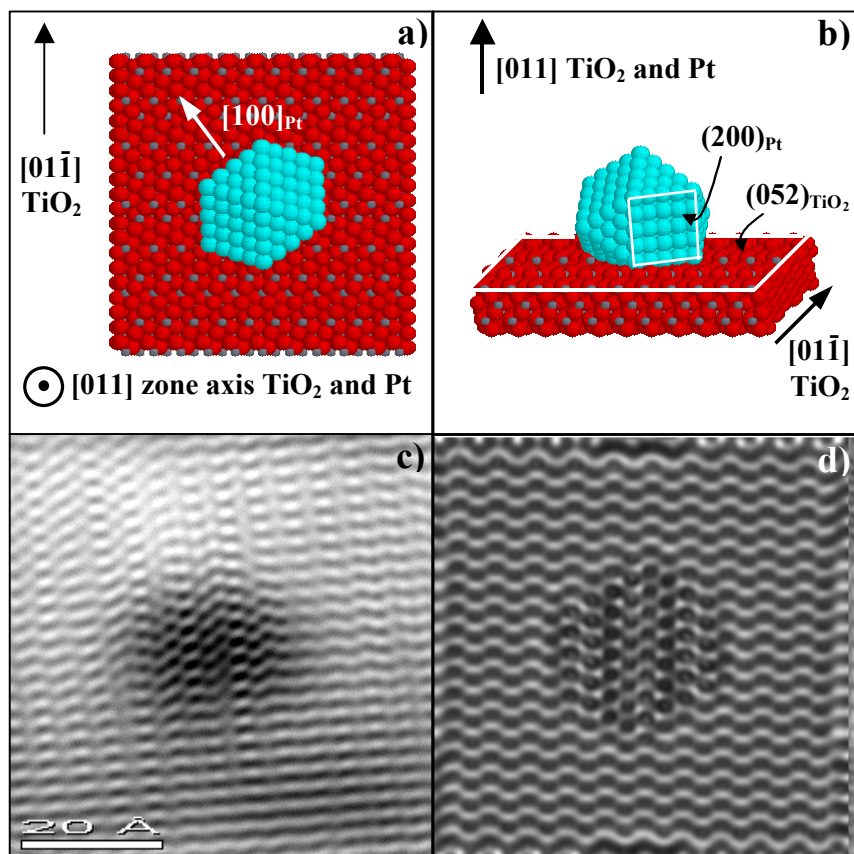


Figura 4. a) i b) Model de supercel·la per a l'agregat de Pt mostrat a c). Ha estat triat un model cuboctahèdric per a representar la morfologia de l'agregat de Pt. Les imatges inferiors corresponen al sistema agregat/suport obtingut experimentalment (després d'un filtrat del soroll) (c) i a una simulació per ordinador del model presentat a dalt (d). El gruix del suport triat per a la simulació té un valor de 48 Å

quadrades, veure *figura 4*) i en formes facetades no regulars, que tendeixen a ser esfèriques, per a mides més grans (agregats 3 nm, 561-atoms). Aquestes morfologies han estat trobades independentment del procés de moldre (abans o després de l'estabilització de la mostra), encara que la configuració per a la mostra A ha fet difícil la posterior estadística. A més, les dues geometries, cuboctahèdrica i esfèrica, mostren facetatge en la interfície amb l'òxid semiconductor. En els models proposats, els agregats han estat truncats més o menys en ¼ del seu volum, romanent ¾ del volum de la morfologia de l'agregat.

A més, hem posat de manifest l'existència de dues relacions d'epitàxia entre els nanoagregats de Pt i els suports de TiO₂: $[1\bar{1}\bar{1}](011)_{Pt} \parallel [200](052)_{TiO_2}$ (Figura 5) i $[001](020)_{Pt} \parallel [210](\bar{1}\bar{2}0)_{TiO_2}$. Encara que aquestes relacions puguin ser considerades representatives d'alguns dels agregats metàl·lics de les mostres estudiades en aquest treball, no exclouem l'existència d'altres relacions.

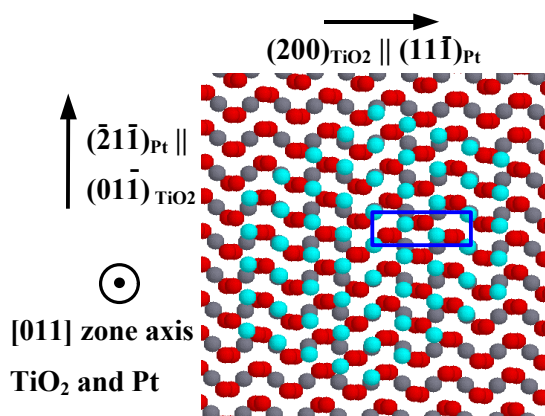


Figura 5. Model estructural de les interfícies metall/suport corresponents al cas estudiat a la *figura 4*. La relació d'epitàxia descrita és:

$$[1\bar{1}\bar{1}](011)_{Pt} \parallel [200](052)_{TiO_2}$$

Encara que el platí mostra una bona distribució sobre la superfície de les nanopòlvres de titania, part del metall noble carregat roman fora de la superfície com a agregats de platí macroaglomerats (MAC). Aquests MACs poden tenir dimensions tan grans com els propis grans de TiO₂ disminuint

l'àrea efectiva involucrada en les reaccions de detecció de gas. Per tal de determinar la variació en la dispersió del Platí i diferenciar el percentatge de Pt/TiO₂ involucrat en la formació de grans agregats de l'involucrat en els nanoagregats de Pt dipositats sobre la superfície del TiO₂, hem desenvolupat un mètode empíric quantitatiu.

També hem trobat que de cara a seleccionar la a priori millor mostra per a la implementació de SGS, s'ha d'arribar a un compromís entre la quantitat de Pt format nanoagregats, la mida d'aquests agregats (relacionada amb la proporció d'àtoms de Pt actius) i la quantitat d'aquests nanoagregats per gra de TiO₂. Tenint en compte les consideracions anteriors, la millor mostra de cara a la detecció de gas seria l'obtinguda a una temperatura de tractament mitja (~ 900 °C).

El percentatge de Platí superficial augmenta en augmentar la càrrega de metall noble. Hem seleccionat la mostra amb un percentatge nominal de 5.8 % de Pt en pes com la millor candidata alhora d'implementar un dispositiu SGS. Primerament, la mostra ha estat tractada a la temperatura òptima (900 °C). En segon lloc, el percentatge de càrrega metàl·lica utilitzat presenta el nombre més alt de nanoagregats metàl·lics per gra de TiO₂, a més, encara que el 70 % del Platí carregat queda inclòs en MACs, el percentatge de Platí que roman formant nanoagregats és també més alt que el de la resta de mostres a càrregues inferiors. A més a més, la dispersió del Platí a la mostra és > 50 %.

Hem estimat també el percentatge crític de Pt nominal necessari per a que els agregats de Pt s'acabin tocant i fusionant sobre la superfície de les partícules de TiO₂. Aquest percentatge correspon al 7.02 ± 0.35 % de Pt en pes. Per a valors propers al calculat, el transport electrònic en el nostre sensor es produiria majoritàriament a través dels agregats metàl·lics, perdent-se les característiques sensores del nostre dispositiu.

El mode de creixement del Platí carregat en les nostres mostres de TiO_2 és purament tridimensional. El agregats de Platí segueixen el mecanisme de Volmer-Weber, donant lloc a la formació d'agregats tridimensionals, i descrivint un creixement tridimensional.

Una variació de la massa del Platí respecte al valor nominal de la massa durant els primers estadis del mètode de preparació ha estat reportat. De totes maneres, els resultats obtinguts en les nostres mostres, així com una bona dispersió dels agregats de Platí i un alt percentatge dels àtoms metàl·lics actius suggereixen que hem superat àmpliament els objectius proposats.

Ultradispersió Metàl·lica

En aquest *Capítol* hem centrat els nostres esforços en l'estudi dels catalítics metàl·lics que romanen ultradispersos com una altra de les possibles vies de distribució dels catalítics. Hem analitzat per HRTEM els sistemes Pd/SnO₂ seguint l'evolució dels àtoms de Pal·ladi des de la dispersió monoatòmica, en el cas de baixa càrrega de Pal·ladi, fins a l'agregació metàl·lica, per a altes càrregues de Pal·ladi.

En el cas de baixes càrregues de Pal·ladi (mostres preparades per el mètode d'electroless), les nanopólvores SGS acabades de créixer presenten una estructura pura d'òxid d'estany (SnO₂), amb formes arrodonides i amb un ampli rang de mides, des de 30 a 300 nm de diàmetre. Les micrografies HRTEM mostren la presència d'uns pocs agregats de PdO sobre la superfície de les partícules semiconductores, però ni de bon tros tants com caldria esperar comparant amb els resultats obtinguts en els sistemes Pt/TiO₂ per a valors similars de càrrega (*Capítol 4*).

Els resultats d'ICP suggereixen que la major part dels àtoms de Pd no nucleen en forma d'agregats superficials, obtenint que aquest Pal·ladi podria trobar-se com a una ultradispersió monoatòmica sobre el SnO₂. El petit pic de PdO trobat per XRD ha estat atribuït als agregats de Pal·ladi formats a la superfície, ja que el Pal·ladi ultradispers no pot ser detectat utilitzant aquesta tècnica.

Les experiències de reducció in-situ i ex-situ han estat utilitzades per tal de visualitzar els àtoms ultradispersos, ja que aquests tractaments doten

als àtoms de Pal·ladi amb energia suficient per tal que puguin nuclear en petits agregats.

Després dels processos de reducció, les micrografies TEM mostren que petits turons decoren la superfície de les partícules de SnO₂. Després d'un estudi detallat per HRTEM hem trobat que les bases dels turonets estan compostes de monòxid d'estany (SnO) mentre que petits agregats de Pal·ladi es troben just al cim dels turons. Ja que la densitat d'agregats de Pd és molt més gran que la trobada abans de la reducció, podem suggerir que la major part dels nanoagregats són el resultat de la nucleació del Pal·ladi ultradispersat deguda als processos de la reducció (Figura 6).

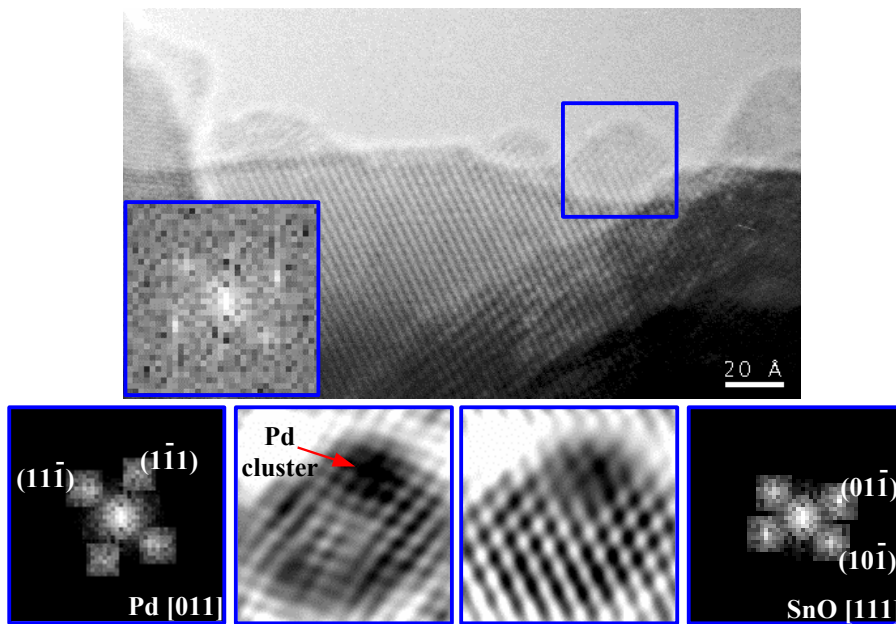


Figura 6. Anàlisi detallat dels agregats de Pd després de la reducció a 473 K. Els petits turons que decoren la superfície de les partícules de SnO₂ són de fet SnO com a conseqüència del tractament de reducció. Els nanoagregats de Pd sembla que hagin nucleat al cim d'aquests turons de SnO.

Les experiències de reducció in-situ ens han permès d'observar en temps real la formació dels turons reduïts i la nucleació del metall. L'energia

transferida per els electrons al material promou el trencament dels enllaços Sn-O, la qual cosa porta a la lenta evaporació dels cristalls de SnO₂ durant la irradiació. El decreixement de la mida de les partícules de SnO₂ es duu a terme com a conseqüència d'aquest procés, així com la formació dels turons sobre la superfície de les nanopartícules i la nucleació del metall sobre els cims dels turons.

En el cas de les mostres amb gran càrrega de Pal·ladi (obtingudes a través del mètode de microones), hem trobat que l'excés de Pal·ladi pot tenir una influència cabdal en el creixement del SnO₂, determinant el facetatge de les nanopartícules de rutil i modelant-les fins a formar nanopartícules de SnO₂ en forma de bastó (Figura 7).

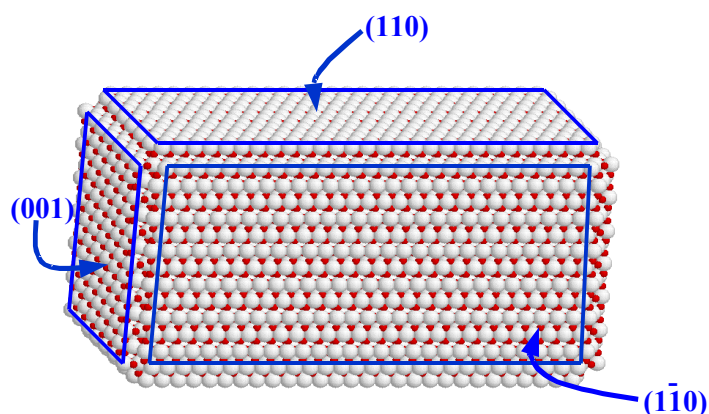


Figura 7. Model de nanopartícula de SnO₂ del tipus bastó. Aquest model ha estat utilitzat per dur a terme les simulacions per ordinador del *Capítol*.

En la mostra acabada de créixer, la major part dels àtoms de Pd nucleen formant petits nanoagregats en la seva fase oxidada (PdO). El típic agregat de PdO ha estat modelat com una esfera “deixada caure” sobre la superfície del SnO₂, sense cap evidència de creixement epitaxial sobre la superfície del semiconductor.

Després dels tractaments de reducció ex-situ, la major part de les nanopartícules de SnO₂ adopten una morfologia en forma de bastó i una alta densitat de nanoagregats de Pd passen a decorar les seves superfícies {110} (Figura 8). Els nanoagregats de Pd presenten un creixement epitaxial sobre aquestes superfícies {110}, seguint la relació d'epitàxia: $[1-10](111)_{\text{Pd}} \parallel [001](110)_{\text{SnO}_2}$. La morfologia adoptada per aquests nanoagregats és

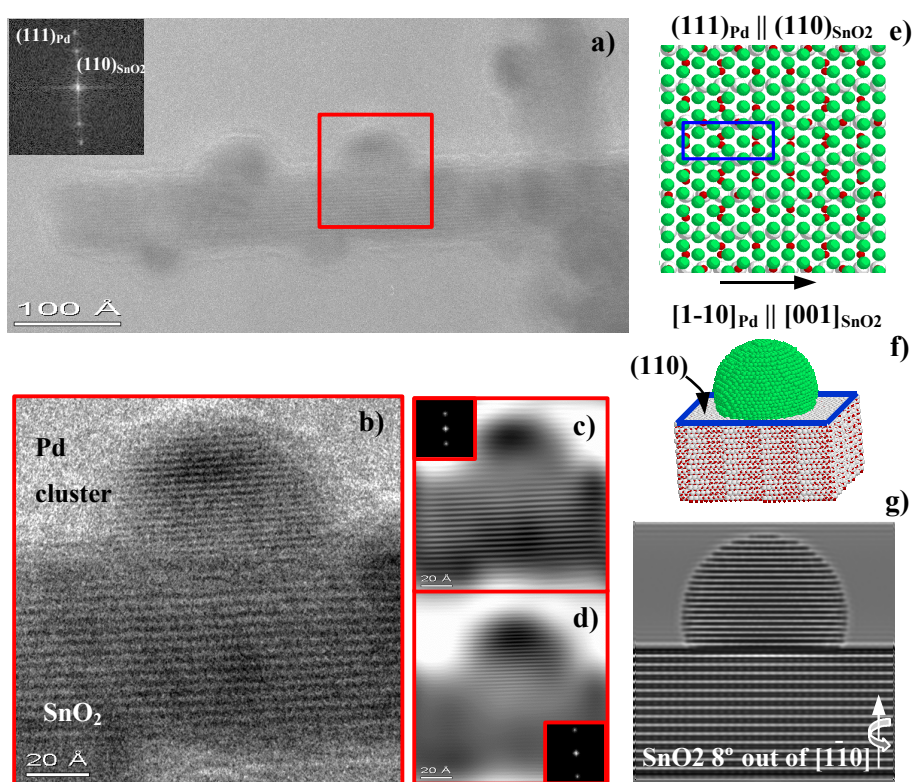


Figura 8. (a) Micrografia HRTEM de la mostra amb alta càrrega de Pd després de la reducció. (b) Detall corresponent a la selecció en vermell en (a), l'agregat de Pd es troba epitaxiat sobre el bastó de SnO₂. (c i d) Imatges filtrades mostrant els plans (110) i (111) del SnO₂ i Pd respectivament. (e) Model d'epitàxia proposat en secció planar: $[1-10](111)_{\text{Pd}} \parallel [001](110)_{\text{SnO}_2}$. (f) Model de supercel·la utilitzat en la simulació seguint la relació d'epitàxia en (e). (g) Imatge simulada corresponent al model anterior. La imatge ha estat obtinguda en la defocalització de Scherzer i mida lateral de 100 Å.

l'esfèrica, truncada en els plans (111) de la base.

D'altra banda, també hem mesurat la resposta elèctrica d'un dispositiu sensor implementat amb nanopòlvores provenint de la mostra més carregada. La resposta va ser mesurada sota polsos fluctuants de gas reductor (CO i CH₄) obtenint una alta sensibilitat.

A partir dels nostres resultats, suggerim que l'augment en la conductància del SGS, quan es treballa a 250 °C, podria ser degut a un increment en la injecció d'electrons afavorida pel bon contacte i epitàxia entre els agregats metà·lics reduïts i la superfície de l'òxid semiconductor. D'altra banda, la presència d'agregats Pal·ladi esfèrics i oxidats, no epitaxiats a la superfície del semiconductor, seria la responsable de l'increment de la funció de treball del semiconductor, ja que els nanoagregats oxidats actuarien coma acceptadors d'electrons atrapant la càrrega i disminuint la conductància.

D'altra banda, a altes temperatures (350 °C), hem observat un important decreixement de la sensibilitat del sensor en front del CO. Suggerim que aquest fenomen pot ser degut a l'efecte SMSI entre l'agregat metà·lic i l'òxid que actua com a suport. En aquest sentit, caldrà dur a terme nous estudis en el futur per tal de determinar si els agregats de Pal·ladi metà·lic poden ser encapsulats per espècies oxidades provinents del suport, com en el cas dels sistemes metall noble/TiO₂.

Conclusions i Futurs Treballs

Durant el present treball, s'ha demostrat que els mètodes nanoscòpics aplicats per a l'anàlisi (HRTEM), tractament de les dades (DIP) i posterior corroboració dels resultats obtinguts mitjançant la simulació de les estructures modelitzades (CIS), són altament imprescindibles si es vol dur a terme un estudi rigorós de les característiques dels nostres materials SGS a nivell atòmic.

L'aplicació d'aquestes tècniques ens ha permès de treure suc a aspectes fins ara no estudiats. Aquest és el cas de poder arribar a relacionar la segregació de l'additiu metàl·lic, com és el cas del Nb, amb els fenòmens de creixement i canvi de fase de les partícules semiconductoras.

D'altra banda, hem vist com aquestes tècniques ens permeten també de determinar quina de les possibles mostres pot ser a priori la que presenta unes millors característiques per tal de ser utilitzada en un dispositiu sensor de gas, podent arribar a avaluar fins i tot el percentatge d'àtoms metàl·lics actius en els processos de detecció dels gasos.

I finalment, hem pogut determinar quins són els canvis produïts a nivell atòmic quan sotmetem les nostres nanopólvores a condicions semblants a les de treball (sota ambient reductor).

No obstant això, el nostre treball no acaba aquí, ja que gràcies a la implementació d'aquestes tècniques, s'han obert noves vies d'estudi d'alt interès en el camp dels materials sensors de gas.

Per una banda, faltaria completar alguns dels buits que puguin haver quedat en els temes tractats en aquesta tesi:

- Com per exemple dur a terme reduccions a altes temperatures (350 °C) en les mostres de SnO₂ amb alta càrrega de Pd per tal de corroborar que realment l'efecte de disminució de la sensibilitat és degut a l'efecte SMSI. És a dir, arribar a comprovar que es produeix un encapsulament dels nanoagregats metàl·lics per part d'espècies oxidades provinents del suport semiconductor.
- O bé, acabar de determinar el percentatge exacte de càrrega de Nb pel qual es produeix el màxim d'inhibició en el creixement i en el canvi de fase de les partícules de TiO₂.

I d'altra banda, l'aplicació més directa serà la de l'anàlisi de mostres obtingudes utilitzant nous materials i additius, cada vegada més "exòtics" tot i estudiant les noves característiques i propietats que ens ofereixin:

- En aquest sentit, s'han començat a preparar i caracteritzar noves mostres fetes a partir de diferents òxids semiconductors com ara: BaSnO₃, BaTiO₃, WO₃, In₂O₃, ... Introduint nous additius metàl·lics com ara: Ru, La, Ni, ... o d'altres com Al₂O₃.

Appendix A. Acronyms and Notations

CIS	Computer Image Simulation
D	Metal Cluster Dispersion
DIP	Digital Image Processing
EDS	Energy Dispersive X-ray Spectroscopy
fcc	Face Cubic Centered (or close packed cubic)
FFT	Fast Fourier Transform
FRE	Fresnel Propagator
FWHM	Full Width Half Maximum
HRTEM	High Resolution Electron Microscopy
ICP	Inductively Coupled Plasma
LPG	Liquid Petroleum Gas
MAC	Macro-Agglomerated Clusters
MTP	Multiply Twinned Particles
POF	Phase Object Functions
SA	Synthetic Air
SAED	Selected Area Electron Diffraction
SC	Semiconductor
SEM	Scanning Electron Microscopy
SGS	Semiconductor Gas Sensor

SMSI	Strong Metal Support Interaction
SnO₂	Tin dioxide
STM	Scanning Tunneling Microscopy
STS	Scanning Tunneling Spectroscopy
TEM	Transmission Electron Microscopy
TiO₂	Titanium Oxide
WAXS	Wide Angle X-ray Scattering
XPS	X-ray Photoelectron Spectroscopy
XRD	X-ray Diffraction
A	Average Filter
c(x,y)	Contrast
E-W	East-West Filter
G_x	Sobel x-directional filter
G_y	Sobel y-directional filter
I	Density in a Micrograph
Lap	Laplacian Filter
NE-SW	North-East South-West Filter
N-S	North-South Filter
NW-SE	North-West South-East Filter
N_s	Number of Surface Atoms
N_s[*]	Number of Surface Atoms for a $\frac{3}{4}$ cluster
N_t	Total Number of atoms
N_t[*]	Total Number of atoms for a $\frac{3}{4}$ cluster
Ti_i⁴⁺	Quadruple ionized Ti-interstitials
V_p	Electron Projected Potential
V_{Ti}⁴⁺	Ti ⁴⁺ -ion vacancies
wt.%	weight percentage
c	Inverse of the Electron Wavelength
l	Electron Wavelength
s	Interaction Constant
y_i	Incoming Electron Wavefunction
y_o	Outgoing Electron Wavefunction
DG°	Change of Gibbs free energy

Appendix B. Selected Publications

This *thesis* is available in electronic form at:

<http://nun97.el.ub.es/~arbiol>

Publications of the author related to the subject of this thesis are:

Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol-gel nanocrystals for gas sensors. **A. Cabot, J. Arbiol, J.R. Morante, U. Weimar, N. Bârsan, W. Göpel.** *Sensors and Actuators B*, 70, 87-100 (2000).

In-situ analysis of the conductance of SnO₂ crystalline nanoparticles in the presence of oxidizing or reducing atmosphere by scanning tunneling microscopy. **J. Arbiol, P. Gorostiza, A. Cirera, A. Cornet and J.R. Morante.** *Sensors and Actuators B*, in press (2001).

High Resolution Electron Microscopy analysis of Pt-nanoparticles embedded on crystalline TiO₂. **J. Arbiol, A. Ruiz, A. Cirera, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, A. Alimoussa and M.- J. Casanove,** *Inst. Phys. Conf. Ser.*, in press (2001).

Effects of in-situ and ex-situ reduction of Pd/SnO₂ studied by HRTEM. **J. Arbiol, R. Díaz, A. Cirera, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, F. Sanz, C. Mira, J. J. Delgado, G. Blanco and J. J. Calvino**, *Inst. Phys. Conf. Ser.*, in press (2001).

Analysis of Pt-Nanoparticles Embedded on Crystalline TiO₂ Studied by Transmission Electron Microscopy. **J. Arbiol, A. Ruiz, A. Cirera, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, A. Alimoussa and M.- J. Casanove**, in press *MRS FALL 2000 Proceedings*.

Electroless Addition of Catalytic Pd to SnO₂ Nanopowders, **R. Díaz, J. Arbiol, A. Cirera, F. Sanz, F. Peiró, A. Cornet and J. R. Morante**, submitted to *Chem. Mat.*

Electroless Addition of Catalytic Pt to SnO₂ Nanopowders, **R. Díaz, J. Arbiol, A. Cirera, F. Sanz, F. Peiró, A. Cornet and J. R. Morante**, submitted to *J. Mat. Chem.*

Pure Perovskite-Type BaSnO₃ Powders for High Temperature Gas Sensor Applications, **J. Cerdà, J. Arbiol, G. Dezanneau, R. Díaz, J.R.Morante**, submitted to *Sensors and Actuators B*.

Surface activation by Pt-nanoclusters on titania for gas sensing applications. **A. Ruiz, J. Arbiol, A. Cirera, A. Cornet, J.R. Morante**, submitted to *Materials Science C*.

Crystallographic structure of the In₂O₃ films deposited by spray pyrolysis, **G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerniavski, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, J. Arbiol**, submitted to *Sensors and Actuators A*.

Computer Image HRTEM Simulation of Catalytic Nanoclusters on Semiconductor Gas Sensor Materials Supports, **J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, J. A. Pérez-Omil and J. J. Calvino**, submitted to *Mat. Sci. & Eng. B*.

Optimization of tin oxide nanosticks faceting for the improvement of palladium nanoclusters epitaxy, **J. Arbiol, A. Cirera, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, J. J. Delgado and J. J. Calvino**, submitted to *Appl. Phys. Lett.*

Appendix B. Selected Publications

Other publications:

Comparison between homogeneously grown and temperature-graded InAlAs buffers in the range 400 °C – 560 °C; effects on surface morphology and layer stability. **J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet, JR. Morante, K. Michelakis and A. Georgakilas.** *Thin Solid Films* **357**, 61-65 (1999).

Temperature-graded InAlAs buffers applied on InGaAs/InAlAs/InP high electron mobility transistor heterostructures. **J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet, K. Michelakis and A. Georgakilas.** *J. Vac. Sci. Technol. B*, **17(6)**, 2540 (1999).

Growth characterisation of InAlAs/InGaAs structures on InP non_(001) index substrates. **J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet and A. Christou.** *Inst. Phys. Conf. Ser.* **164**, 193-196, (1999).

Study of the correlation between GaN material properties and the growth conditions of frequency plasma-assisted Molecular Beam Epitaxy. **K. Amimer, A. Georgakilas, M. Androulidaki, K. Tsagaraki, M. Pavelescu, S. Mikroulis, G. Constantinidis, J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet, M. Calamiotou, J. Kuzmik and V.Yu. Davidov,** *Materials Science and Engineering B*, **80**, 304-308 (2001).

Selected Communications:

SPS 2000 (July 2000, Hamburg, Germany). “In-situ analysis by scanning tunneling microscopy of SnO₂ crystalline nanoparticles” **J. Arbiol, P. Gorostiza, A. Cirera, A. Cornet and J.R. Morante**

EUROSENSORS 2000 (August 2000, Copenhagen, Denmark). “In-situ analysis of the conductance of SnO₂ crystalline nanoparticles in the presence of oxidizing or reducing atmosphere by scanning tunneling microscopy” **J. Arbiol, P. Gorostiza, A. Cirera, A. Cornet and J.R. Morante**

SGS 2000 (October 2000, Ustron, Poland). “Structural analysis of the platinum as catalytic additive in TiO₂ gas sensitive layers” **A. Ruiz, J. Folch, J. Arbiol, A. Cirera, A. Cornet and J.R. Morante**

SGS 2000 (October 2000, Ustron, Poland). “Optical Characterization of Catalytic Additives on Nano-SnO₂ Gas Sensitive Layers” **A. Cabot, J. Arbiol, A. Cirera, A. Cornet and J.R. Morante**

IBEROSENSORS 2000 (November 2000, Buenos Aires, Argentina). "Gas sensors devices based on Pt-Modified TiO₂ nanoparticles". **A. Ruiz, J. Folch, J. Arbiol, A. Cirera, A. Cornet and J. R. Morante**

MRS FALL MEETING (November 2000, Boston, USA). "Analysis of Pt-Nanoparticles Embedded on Crystalline TiO₂ Studied by Transmission Electron Microscopy". **J. Arbiol, A. Ruiz, A. Cirera, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, A. Alimoussa and M.- J. Casanove.**

MSM XII (March 2001, Oxford, UK). "High Resolution Electron Microscopy analysis of Pt-nanoparticles embedded on crystalline TiO₂". **J. Arbiol, A. Ruiz, A. Cirera, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, A. Alimoussa and M.- J. Casanove.**

MSM XII (March 2001, Oxford, UK). "Effects of in-situ and ex-situ reduction of Pd/SnO₂ studied by HRTEM". **J. Arbiol, R. Díaz, A. Cirera, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, F. Sanz, C. Mira, J. J. Delgado, G. Blanco and J. J. Calvino.**

E-MRS 2001 (June 2001, Strasbourg, France). "Surface activation by Pt-nanoclusters on titania for gas sensing applications". **A. Ruiz, J. Arbiol, A. Cirera, A. Cornet, J.R. Morante.**

E-MRS 2001 (June 2001, Strasbourg, France). "Pure perovskite-type BaSnO₃ powders for high temperature gas sensor applications". **J. Cerdà, J. Arbiol, R. Díaz, A. Vilà, J.R. Morante.**

E-MRS 2001 (June 2001, Strasbourg, France). "Crystallographic structure of the In₂O₃ films deposited by spray pyrolysis". **G. Korotcenkov, V. Brinzari, A. Cerniavski, A. Cornet, J. Morante, A. Cabot, J. Arbiol**

Accepted communication to MICROSCOPY 2001 (September 2001, Barcelona). "Pt-Nanoclusters as Surface Catalytics on Crystalline TiO₂". **J. Arbiol, A. Ruiz, A. Cirera, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, A. Alimoussa and M.- J. Casanove**

Accepted communication to MICROSCOPY 2001 (September 2001, Barcelona). "HRTEM Analysis of the In-situ and Ex-situ Reduction Processes on Pd/SnO₂ Semiconductor Gas Sensors Samples". **J. Arbiol, R Díaz, A Cirera, F Peiró, A Cornet, J R Morante, F Sanz, C Mira, J J Delgado, G Blanco and J J Calvino.**

Accepted communication to MICROSCOPY 2001 (September 2001, Barcelona). "In-Situ STM Analysis of Sputtered SnO₂ Nanoparticles under Gas Sensor Working Temperature". **A. Marsal, J. Arbiol, I. Díez, G. García, A. Cornet and J.R. Morante**

Appendix B. Selected Publications

Accepted communication to DRIP IX 2001 (September 2001, Rimini, Italy).
“Computer Image HRTEM Simulation of Catalytic Nanoclusters on Semiconductor
Gas Sensor Materials Supports”. **J. Arbiol, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, J.
A. Pérez-Omil and J. J. Calvino**

Agraï ments/Acknowledgements

Arribats a aquest punt, m'agradaria donar les gràcies a totes aquelles persones que m'han ajudat a dur a terme aquest projecte, tan física com moralment, i sense les quals, potser ara no podria estar escrivint aquestes línies.

Primer de tot, als meus directors, Prof. Dr. Albert Cornet i Dra. Francesca Peiró (Albert i Paqui), a vosaltres us ho dec gairebé tot, des del punt de vista científic, és clar! Sembla ahir que vaig començar, uns inicis una mica titubejants, però gràcies a la vostra empenta i guia, ara puc dir que l'esforç ha donat els seus fruits, i puc presentar aquest treball que és en bona part també una mica vostre.

També al Prof. Dr. Joan Ramon Morante que com a Cap del Departament d'Electrònica em va acollir en el seu grup d'investigació, i

d'altra banda m'ha ajudat a obrir els ulls donant-me altres punts de vista en alguns aspectes de la investigació.

Però què seria d'un pobre microscopista si no hagués tingut a bons mestres en la matèria. En aquest punt et dono les gràcies altra vegada, Paqui, per haver-me ensenyat tot el que sé sobre microscòpia. Però també vull agrair a tots aquells col·legues que en algun moment m'han donat bons consells: en especial, als microscopistes sèniors del departament, Dr. Albert Romano, Dr. Àngel Diéguez i Dra. Anna Vilà I també, a tots aquells companys i amics que compartim la "TEMsnica", per les explicacions, consells donats, i bons moments: Dra. Caroline Bonafós, Azzouz Bacchouri, Beatriz Barcones, Juan Carlos Ferrer i Yves Maniette.

En general, agrair a tot els companys del Departament d'Electrònica, el vostre bon rotllo, i ganes de passar-nos-ho bé. He dit en general, perquè en som tants, que la llista seria inacabable i de ben segur me'n deixaria algun... o sigui que doneu-vos tots per eludits, gràcies a tots! En especial faré esment dels companys de despatx... sí, els membres de Jarrelson: Àngel, Gemma, Esteve, Jaime, Miguel Àngel, Pere i Aitor, a ells els hi dec el poder treballar en un ambient insuperable.

I què dir del grup de Florensa, la penya dels gasos: a vosaltres us dec les mil i una mostres que he analitzat... que Déu n'hi do! Especialment a l'Albert Cirera per les mostres de microones i mesures elèctriques, a l'Ana Ruiz, per les mostres per impregnació i mesures XRD i ICP, a la Judith Cerdà, per les mostres de Nb i mesures XRD i RAMAN, a en Raül Díaz per les mostres per electroless, mesures ICP i els bons consells químics, a l'Andreu Marsal, pel relleu en la STM, i a tota la resta: Andreu Cabot, Jaume Folch, Jordi Puigcorbé i l'Anna Vilà.

Aquest treball no hagués estat possible, però, sense totes les tècniques apreses durant les estades que he realitzat:

En primer lugar, quisiera dar las gracias al Dr. José Juan Calvino por acogerme en el Departamento de Ciencia de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica de la Universidad de Cádiz y por hacer que durante mis estancias allí me sintiera como en casa. En gran parte, todo lo que sé sobre la simulación de imágenes se lo debo al Dr. José Antonio Pérez Omil (JAPO), creador de *RHODIUS* y al Dr. Carlos López Cartes, que además de ser unos cracks en la materia, son unos colegas geniales. A la Dra. Ginesa Blanco i a César Mira por las imágenes TEM en el JEOL y las reducciones ex-situ. En general, a JAPO, Ginesa, Cauqui y Pepe, por esas comilonas en la “nave”. Y como no, a mi gran amigo Juan José Delgado, no sólo por algunas de las reducciones, si no por los grandes momentos pasados en tu “Cai”! Que carnavales tío...

Je voudrais aussi remercier Dr. Marie-José Casanove de m’avoir accueilli dans son groupe de travail du CEMES-CNRS, où j’ai obtenu tant de bonnes images avec son CM30 et de m’avoir appris tant de choses sur la simulation avec EMS. Le Dr. Abdel Alimoussa, créateur de l’*INDEM*, avec lequel j’ai fait mes premières simulations sérieuses, de tout l’effort fait pour adapter le programme à mes systèmes. Et finalement, Dr. Caroline Bonafós, de m’avoir aidé a me sentir chez moi, me présentant tout le monde et me cherchant un bon logement.

Gràcies també a tots els amics i amigues per haver-me donat tant de suport durant aquests darrers anys, i per haver-me fet passar tants bons moments... a tu Josep M^a, et vull agrair la gran amistat que ens uneix i tranquil, que a partir d’ara pujaré més sovint a la Cerdanya... hem de recuperar les esquiades memorables!... a tu Ferran, per tots aquests anys de xerrades més que interessants, per tants cafès i cerveses amb braves... a partir d’ara una miqueta més sovint, espero... I a tu Jaume, per la teva guia espiritual, per aquests savis consells, per totes i cadascuna de les cartes i

postals, perquè gràcies a tu he après a estimar encara més aquesta nostra terra i com no, a Jesús...

I finalment, us vull donar les gràcies de tot cor a vosaltres, Enric i Glòria... els millors pares que un fill pot desitjar, per encoratjar-me en tot moment, i donar-me aquest esperit de lluita i treball, fent-me sentir estimat en tot moment i recolzant-me en els moments difícils. Hi ha però dues persones a qui vull fer especial esment, dues persones admirables, treballadores i amb visió de futur, que han marcat profundament la meua vida... Pere i Emilio, avis exemplars, des d'aquí us envio una forta abraçada i us dedico l'esforç de tot aquest treball; vetlleu per l'Anna i la Moni, les meves estimades iaiones. I com no, a vosaltres dos, Gemma i Isaac, per la vostra alegria i ganes de viure, a veure si a partir d'ara tinc més temps i puc venir a més concerts!

Ali ipak, ako postoji osoba koja me ohrabivala da nastavim u teškim trenucima, to je Mirjana, moja prekrasna djevojka. Oprosti za sve vikende bez izlazaka vani, za sve filmove koje nismo imali prilike odgledati, za sve koncerte na koje nismo otišli, za sva mjesta koja nismo posjetili, ali... evo me ponovo ovdje,... Volim te najviše na svijetu! Hajdemo na hrvatske plaže zajedno i uživajmo u ljetu!

Aquest treball de tesi ha estat parcialment subvencionat pel projecte de la Comunitat Europea INCO ICA2-CT-2000-10017 i el programa nacional CICYT MAT 99-0435-C02-01, així com per la Universitat de Barcelona gràcies a la beca de Recerca i Docència de la qual he gaudit durant aquests últims anys.

Agrai ments
