

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID  
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS  
DEPARTAMENTO DE CIENCIAS DE LOS  
MATERIALES E INGENIERIA METALURGICA**

**ESTUDIO DEL COMPORTAMIENTO DEL OXIDO DE  
ESTAÑO COMO MATERIAL SENSOR  
PARA LA DETECCION DE MEZCLAS  
GASEOSAS CONTAMINANTES**

**TESIS  
para optar al grado de  
DOCTORA EN CIENCIAS QUIMICAS  
presentada por  
ISABEL SAYAGO OLMO**

**Director: JOSE IGNACIO ROBLA VILLALBA  
Colaborador Científico del C.S.I.C  
LABORATORIO DE SENSORES ( C.S.I.C )  
MADRID 1.993**

18.796



\* 5 3 0 9 5 5 9 3 9 3 \*

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

A mi padre y a mi familia

"Todo lo que no se da se pierde en el camino"

A aquellos que tanto me han dado.

## **AGRADECIMIENTOS**

En primer lugar, deseo expresar mi gratitud a José Ignacio Robla por el seguimiento e interés mostrado en la dirección de esta tesis.

También quiero agradecer a todos los miembros del Departamento de Ciencias de los Materiales e Ingeniería Metalúrgica y en especial a mi tutor Angel Pardo, por la colaboración y ayuda prestada.

Asimismo, deseo dar las gracias a todos los componentes del Laboratorio de Sensores del CSIC. Compañeros y amigos que me apoyaron con su ánimo y su afecto en los momentos difíciles, sin los que no hubiese sido posible realizar este trabajo:

A Javier Gutiérrez, jefe del laboratorio, por las facilidades y el interés mostrado.

A Luis Arés, por la elaboración de los programas informáticos gracias a los cuales ha sido posible la adquisición de datos. Por el enfoque que sabe darle a la vida.

A Julio Rino, por el desarrollo, diseño y puesta en marcha del equipo, gracias a él cualquier imprevisto tiene solución. Por los gratos días de trabajo que nos hace pasar y por la ayuda que me ha prestado.

A José Pintado, que ya se ha jubilado, y al que le debemos el diseño y la realización de los controladores de los caudalímetros.

A Ricardo Sanjurjo, por la colaboración en la rotulación de las figuras. Por la compañía de compartir despacho y los comentarios de cada día.

A M<sup>a</sup> Carmen Horrillo, por el apoyo recibido y las luchas comunes.

José Getino, por su colaboración desinteresada en las medidas de efecto Hall.

A Pilar Romero, por la ayuda recibida en todos estos años.

Tampoco quiero olvidarme, del resto de personal de apoyo del Torres Quevedo: encargados del taller, de reprografía, de la biblioteca, fotógrafo y conserjes. Con los que en mayor o menor medida, a lo largo de estos cuatro años, he compartido los momentos de trabajo.

A Juan Andrés Agapito, Catedrático de Electrónica, por la ayuda en la interpretación de las medidas de impedancia compleja.

Mi reconocimiento también, a las siguientes personas y entidades del CSIC que han facilitado sus equipos para la caracterización química de las muestras:

A Lorena Pardo Mata del Instituto de Ciencias de Materiales ( Materiales Ferroeléctricos ), por la realización de los difracción de RX.

A José Palacios del centro de Catálisis por los análisis realizados de microscopía electrónica de barrido ( SEM ) y energía dispersa de RX (EDX)

A mi padre que me enseñó a luchar, a sufrir y a esperar, a todos los que se fueron con los que descubrí el lado oscuro de la vida.

A mi madre, mi hermana, mi sobrina y al resto de mi familia que en todo momento nos han apoyado y animado.

A mis amigos y en especial a Gemma, que me han ayudado a superar los momentos difíciles.

Este trabajo significa el triunfo de todos a aquellos han confiado en mi, a ellos les doy las gracias.

## INDICE

1- INTRODUCCION .....	1
1.1- Sensores .....	2
1.2- Sensores para magnitudes físicas .....	7
1.3- Sensores para magnitudes químicas .....	10
1.3.1- Sensores electroquímicos .....	10
1.3.2- Sensores para la detección de gases .....	13
1.4- Futuro de los sensores .....	26
1.5- Semiconductores .....	32
1.5.1- Espacio de carga superficial .....	33
1.5.2- Los semiconductores como materiales sensores de gases: Interacción sólido-gas .....	39
1.5.2.1 Modelo de adsorción de oxígeno .....	41
a) Muestras sinterizadas .....	45

b) Películas delgadas . . . . .	47
1.5.3- Mecanismos de detección . . . . .	48
1.5.4- Mecanismos de detección en los semiconductores tipo n	52
1.5.4.1 Películas delgadas . . . . .	52
1.5.4.2 Muestras sinterizadas . . . . .	59
1.5.5- Acción de los dopantes . . . . .	62
2- OBJETIVOS DEL TRABAJO . . . . .	68
3- PARTE EXPERIMENTAL . . . . .	71
3.1- Justificación de la elección del SnO <sub>2</sub> como material sensor . . .	72
3.1.1- Defectos estructurales y diagrama de bandas . . . . .	74
3.1.2- Interacción con diferentes gases . . . . .	78
3.1.3- Justificación de la elección de los dopantes . . . . .	86
3.2- Técnicas alternativas para la detección de óxidos de nitrógeno .	89
3.2.1- Analizadores . . . . .	90

3.2.2- Sensores . . . . .	92
3.3- Métodos preparativos . . . . .	94
3.4- Parámetros para la caracterización del material sensor . . . . .	102
3.5- Preparación de las muestras . . . . .	107
3.6- Parámetros que afectan a la respuesta de los materiales sensores	113
3.7- Descripción del sistema de medida . . . . .	115
4- RESULTADOS Y DISCUSION . . . . .	122
4.1- Medidas de resistencia en proceso continuo . . . . .	123
a) Atmósfera oxidante . . . . .	124
b) Atmósfera inerte . . . . .	129
c) Energías de activación . . . . .	131
d) Comparación de los resultados obtenidos en ambas atmósferas	133
4.2- Curvas de detección en atmósfera de aire . . . . .	135
4.2.1 Exposición al CO . . . . .	137
4.2.1.1 Procesos de detección a concentración constante	138

a) Películas de SnO <sub>2</sub> . . . . .	138
b) Influencia del tratamiento térmico . . . . .	141
c) Películas dopadas . . . . .	142
d) Influencia del dopante . . . . .	145
e) Tiempos de respuesta y recuperación . . . . .	146
4.2.1.2 Procesos de detección a temperatura constante .	148
a) Películas de SnO <sub>2</sub> . . . . .	148
b) Películas dopadas . . . . .	150
c) Curvas de calibración . . . . .	155
4.2.2 Exposición a NO <sub>x</sub> . . . . .	159
4.2.2.1 Procesos de detección a concentración constante	159
a) Películas de SnO <sub>2</sub> . . . . .	160
b) Influencia del tratamiento térmico . . . . .	163
c) Películas dopadas . . . . .	165
d) Influencia del dopante . . . . .	170

e) Tiempos de respuesta y recuperación . . . . .	172
4.2.2.2 Procesos de detección a temperatura constante . . . . .	173
a) Películas de dióxido de estaño . . . . .	173
b) Películas dopadas . . . . .	174
c) Curvas de calibración . . . . .	176
4.2.2.3 Sensores dopados con indio y aluminio . . . . .	180
4.2.2.4 Influencia del espesor en los procesos de detección de las películas dopadas con aluminio . . . . .	186
4.2.3 Exposición simultánea a NO <sub>x</sub> y CO . . . . .	188
4.3- Procesos de detección en atmósfera de nitrógeno . . . . .	192
4.4- Reproducibilidad de los procesos de detección . . . . .	196
4.5- Medidas de impedancia compleja . . . . .	201
4.5.1- Películas de SnO <sub>2</sub> . . . . .	207
4.5.2- Muestras dopadas . . . . .	212
4.5.3- Modelo propuesto . . . . .	215

4.6- Medidas de efecto Hall . . . . .	218
4.6.1- En atmósfera inerte . . . . .	223
4.6.2- En atmósfera oxidante . . . . .	227
4.6.3- Comparación de los resultados obtenidos en ambas atmósferas . . . . .	231
4.7- Caracterización química . . . . .	233
4.7.1- Difracción de RX . . . . .	233
4.7.2- Microscopía electrónica de barrido SEM . . . . .	239
4.7.3- Energía dispersa de RX (EDX) . . . . .	247
4.8- Sensibilidad y selectividad de los materiales sensores ensayados	249
4.9- Mecanismos de conducción . . . . .	253
4.10- Mecanismos de detección . . . . .	259
5- CONCLUSIONES . . . . .	268
6- PERSPECTIVAS FUTURAS . . . . .	271
7- BIBLIOGRAFIA . . . . .	275

## **1- INTRODUCCION**

## **1.1- SENSORES**

Los enormes avances en la Ciencia de los Materiales han dado lugar a un gran número de aplicaciones y al desarrollo de nuevas técnicas que permiten mejorar los procesos de fabricación para dar solución a requerimientos cada vez más complejos, sin bien paralelamente se simplifican los procesos de fabricación, permitiendo la obtención de series cada vez mayores y a más bajo coste.

No cabe duda que estos avances han revolucionado el mundo de la instrumentación y control, de forma que lo que antes era si no imposible de realizar al menos muy difícil de conseguir, hoy se puede llevar a cabo con facilidad. Ahora bien, por muy precisa y flexible que sea la instrumentación no serviría de nada si no tuviera como primer paso de la cadena un material sensor capaz de suministrar la información de parámetros medibles precisos para el funcionamiento del dispositivo.

Un sensor es un dispositivo que convierte un parámetro físico o químico en un señal eléctrica u óptica. Los parámetros físicos comúnmente monitorizados por los sensores son: temperatura, presión, fuerza, campo etc; mientras que el parámetro químico de mayor interés es la concentración de sustancias, ya sea en disolución o en fase gaseosa.

Es necesario presentar al sensor es sus dos aspectos: el primero como elemento sensible a una magnitud física o química y el segundo como elemento generador de otra variable física cuyo valor es función de la primera.

El sensor permite realizar de forma indirecta pero sencilla, cómoda y flexible la medida deseada. Estas características son esenciales para su posterior utilización en cualquier proceso industrial de medida. Es evidente que la posibilidad de realizar medidas permite el avance científico al mismo tiempo que acrecienta el conocimiento del entorno. Hoy en día su campo de aplicación se extiende más y más de forma que prácticamente no existe variable física o química que no pueda ser determinada por un sensor.

Las ventajas principales que han motivado el desarrollo de los dispositivos sensores son:

- Simplicidad de los sistemas de medida ( en la mayoría de los casos son innecesarios los equipos accesorios ).
- Bajo coste de fabricación y mantenimiento.
- Posibilidad de actuar "in situ" y en continuo.

Antecedentes:

Los primeros sensores químicos aparecieron hace 30 años, los dispositivos se denominaron de diferentes formas hasta que surgió el término de "sensor". De 1.960 a 1.970 se desarrollaron nuevos dispositivos, este período se puede considerar como el primer estado de los sensores que culmina con el Congreso Internacional sobre Sensores Químicos en Fuknok 1.983. En la actualidad, se encuentran en un segundo estado en donde los enormes avances en la ciencia de los materiales han permitido ampliar sus aplicaciones.

Aplicaciones:

El mercado de los sensores se extiende por todo tipo de industrias principalmente petroquímicas, metalúrgicas, de control de la polución, de conservación de la energía y de medicina. En la Tabla I se muestra los campos de aplicación de diferentes sensores (1).

**Tabla I: Aplicaciones de los sensores.**

<b>APLICACIONES</b>	<b>ESPECIES DETECTADAS</b>	<b>PROPOSITOS</b>
Productos de consumo eléctrico y aplicaciones en el hogar	Humedad, punto de rocío. Especies gaseosas: O <sub>2</sub> , hidrocarburos, especies iónicas.	Confor, seguridad Ahorro de energía Control de la polución
Automóvil	Humedad, punto de rocío, humos. Especies gaseosas: O <sub>2</sub> , CO, NO, hidrocarburos.	Confor, aumentar la seguridad y control de la polución. Ahorro de energía
Industria química	Compuestos orgánicos o inorgánicos. Medidas de pH. Especies iónicas.	Control del proceso. Economía. Sistemas de seguridad. Control de la polución. Conservación de la energía.
Petroquímica Minería Edificios	Disolventes volátiles. Especies gaseosas: O <sub>2</sub> , CO <sub>2</sub> , hidrocarburos. Sustancias tóxicas: CO, NO, H <sub>2</sub> S..	Sistemas de seguridad Prevención de fuegos
Uso doméstico	Humedad. Especies gaseosas: gas ciudad, H <sub>2</sub> Fuego, humos etc.	Seguridad, confor. Control de los procesos de combustión, ahorro de energía. Prevención de fuegos, detección de gases tóxicos.
Salud Medicina	Componentes de la sangre: pH, O <sub>2</sub> , Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , azúcar etc. Componentes urea: iones, compuestos bioquímicos. Microorganismos	Control de la salud. Inspecciones para diagnósticos. Tratamientos médicos. Implantación de órganos artificiales
Agricultura Pesca Montes	Contenido de humedad. Contenido de especies gaseosas. Biocompuestos, pH, electrolitos.	Facilitar la agricultura, pesca. Conservación de los alimentos.
Meteorología Oceanografía	Humedad, salinidad. Especies gaseosas ambientales.	Estaciones meteorológicas
Energía Energía atómica Recursos naturales	Especies gaseosas. Elementos metálicos, iones metálicos. Humedad, pH.	Control de los procesos de combustión. Conservación de la energía

Si el siglo pasado fue el de la revolución industrial, en el que la producción aumentó enormemente con la introducción de las máquinas, este siglo debería conocerse como el de la robótica; posible gracias a los sensores.

La aplicación de los sensores químicos en el campo de la robótica está limitada a las áreas de control de gases y la concentración de iones en determinados procesos.

Un ejemplo típico de la aplicación de los sensores en la industria es el control de la concentración de oxígeno en la obtención de aceros y cobres a elevada temperatura y en procesos de fermentación a temperatura ambiente. A elevada temperatura el oxígeno es detectado por un sensor de  $ZrO_2$  ( 2 ) y a temperatura ambiente por sensores orgánicos. El gran inconveniente de estos dispositivos es su corto período de utilidad debido a las condiciones especiales de operación.

Recientemente, se han instalado en los automóviles sensores químicos y microprocesadores con el fin de controlar los procesos de combustión, ajustando la relación óptima entre el aire y el combustible para el ahorro de este. Estos sensores son llamados sonda lambda.

En la actualidad se están desarrollando sistemas de seguridad para la detección de gases tóxicos, explosivos y humos, estos dispositivos son capaces de detectar bajas concentraciones al tiempo que actúan sobre algún tipo de alarma.

En cuanto al confort, los multisensores controlan temperatura, humedad, intensidad de luz etc., permitiendo el acondicionamiento de edificios y mejorando la calidad de vida.

Las aplicaciones en el campo de la medicina permiten regular el nivel de glucosa en la sangre; medir la concentración de  $CO_2$ ,  $H_2$ ,  $O_2$  y el pH de la corriente sanguínea; controlar los tiempos y las dosis de aplicación de fármacos etc.

## **Clasificación:**

Es difícil establecer una clasificación ya que una misma magnitud puede ser determinada por sensores basados en principios muy dispares. Por tanto, una clasificación general sería agruparlos en función de la magnitud que se desea medir; así cabría diferenciar entre:

**Sensores para magnitudes físicas**

**Sensores para magnitudes químicas**

El número de sensores existentes hoy en día es elevado, muchos ya se han comercializado y otros están en fase de desarrollo y experimentación a nivel de laboratorio. A continuación se da una visión general de los diferentes dispositivos así como las bases de su funcionamiento.

## **1.2- SENSORES PARA MAGNITUDES FISICAS**

Son dispositivos que determinan variables físicas como: presión, temperatura, fuerza, velocidad, aceleración, deformación etc. Según la señal de salida obtenida ( 3 ) se clasifican en: activos y pasivos.

### **- SENSORES ACTIVOS**

Los sensores activos se basan en el efecto físico que asegura la conversión en energía eléctrica de la forma de energía que se mide ya sea energía térmica, mecánica o radiación. La señal que se obtiene es una tensión, corriente o carga. En la Tabla II se muestra el efecto físico en el que se basa su funcionamiento, las variables que se pueden medir y la señal de salida obtenida.

### **- SENSORES PASIVOS**

El funcionamiento de los sensores pasivos se basa en la variación de parámetros propios sin afectar a su naturaleza. La señal puede ser una resistencia, inductancia o capacidad, se modificará por la variación de la geometría o de las propiedades eléctricas del material pero rara vez se producirá por la variación de ambas simultáneamente. La geometría o dimensiones pueden variar si el sensor se comporta como un elemento móvil

o deformable ( 3 ).

En el primer caso, a cada posición del elemento móvil le corresponde un valor; este es el principio de operación de los sensores de posición o desplazamiento: pontenciométricos, condensadores con armadura móvil etc. En el segundo caso, la deformación resultante de la fuerza aplicada directa o indirectamente al sensor origina una variación de la señal equivalente a la deformación producida.

**Tabla II: Sensores activos: principios físicos.**

<b>VARIABLE A MEDIR</b>	<b>EFECTO UTILIZADO</b>	<b>SEÑAL DE SALIDA</b>
Temperatura	Termoeléctrico	Tensión
Flujo de radiación óptica	Piroeléctrico Fotoemisión Fotovoltaico Fotoelectromagnético	Carga Corriente Tensión Tensión
Fuerza Presión Aceleración	Piezoeléctrico	Carga
Velocidad	Inducción electromagnética	Tensión
Posición	Efecto Hall	Tensión

Las propiedades eléctricas de los materiales ( resistividad, permeabilidad

magnética, constante dieléctrica ... ) pueden ser sensibles a las variables físicas como: temperatura, presión, humedad etc. Al modificarse alguna se produce una variación en la respuesta del sensor. En la Tabla III se muestran las diferentes variables que pueden afectar a las propiedades eléctricas del material.

**Tabla III:** Variables que afectan a las propiedades eléctricas del material.

<b>VARIABLE</b>	<b>CARACTERISTICAS ELECTRICAS SENSIBLES</b>	<b>MATERIAL</b>
Temperatura muy baja	Resistividad	Metales Semiconductores
Temperatura	Constante dieléctrica	Cristales
Deformación	Resistividad Permeabilidad magnética	Aleaciones de Ni Aleaciones ferromagnéticas
Flujo de radiación óptica	Resistividad	Semiconductores
Posición	Resistividad	Materiales magnetoresistentes
Humedad	Resistividad Constante dieléctrica	LiCl Polímeros
Nivel	Constante dieléctrica	Líquidos no conductores

### **1.3- SENSORES PARA MAGNITUDES QUIMICAS**

Los sensores químicos se utilizan para determinar la concentración de sustancias que se encuentran presentes en el seno de una disolución o en la atmósfera circundante. Por tanto, se pueden dividir en sensores electroquímicos y sensores para la detección de especies gaseosas ( 3, 4, 5, 6, 7, 8 ).

#### **1.3.1- Sensores electroquímicos**

Un sensor electroquímico es un conductor eléctrico que se incorpora en el seno del medio a estudiar, donde se establece una transferencia de cargas entre las sustancias presentes en la solución y el sensor, de forma que la variación de energía libre en la interfase queda recogida por el sensor y transmitida mediante la cadena de medida bajo la forma de una señal eléctrica de corriente o tensión ( 3, 7 ).

La selectividad de estos sensores depende de su naturaleza química y del medio en el que se hallan inmersos. Si el material es noble será sensible a equilibrios químicos en los que participan electrones ( reacción redox ); en el caso de conductores iónicos, el sensor se verá afectado por las especies que le suministren o capten los iones móviles,

tanto en el medio como en el material que constituye la parte activa del sensor ( 9, 10 ).  
Teniendo en cuenta la gran variedad de los sensores electroquímicos actualmente utilizados, es preciso establecer una clasificación ( Tabla IV ) basada en su principio de operación, lo que nos permite agruparlos en tres grandes grupos: Sensores potenciométricos, amperimétricos y conductimétricos

#### - SENSORES POTENCIOMETRICOS

El funcionamiento de estos dispositivos se debe a la diferencia de potencial que se establece entre un electrodo de medida y un electrodo de referencia. Esta diferencia de potencial es función de la activación del ión ( o iones ) presentes en el electrólito donde el sensor está sumergido.

#### - SENSORES AMPERIMETRICOS

El funcionamiento responde al paso de corriente en el circuito de medida, para ello se aplica una diferencia de potencial entre dos electrodos, generalmente un electrodo metálico y un electrodo de referencia. La concentración de la especie estudiada es proporcional a la intensidad de corriente que circula entre ambos electrodos.

#### - SENSORES CONDUCTIMETRICOS

En este caso, se aplica una tensión o corriente alterna entre dos electrodos no atacables sumergidos en la célula de medida. Permite determinar la resistencia o conductancia del medio estudiado.

**Tabla IV: Principales sensores electroquímicos.**

METODO ELECTRO- QUIMICO APLICADO	TIPO DE SENSOR	NATURALEZA DEL ELEMENTO SENSIBLE	ESPECIE MEDIDA
Potenciométricos	Electrodo redox	Pt, grafito, carbono vitrificado	Todos los sistemas redox
	Electrodo de pH	Vidrios especiales Metal/óxido: Sb/Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> H <sup>+</sup> Membranas catiónica	H <sup>+</sup>
	Electrodos específicos	Vidrios especiales Membranas de intercambiador líquido Membranas policristalinas Membranas de difusión gaseosa + electrodos de pH	Na <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> NH <sup>4+</sup> , Ca <sup>2+</sup> , K <sup>+</sup> , Na <sup>+</sup> , NO <sup>3-</sup> , ClO <sup>4-</sup> Br <sup>-</sup> , I <sup>-</sup> , CN <sup>-</sup> , SCN <sup>-</sup> , S <sup>2-</sup> , O <sub>2</sub> NH <sub>3</sub> , CO <sub>2</sub> , SO <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> S
Polarográficos	Electrodo redox	Hg, Pt, C, Au	Especies oxidadas o reducidas en disolución
	Electrodo enzimático	Membrana con enzimas inmovilizadas	Glucosa, urea
	Electrodo de O <sub>2</sub>	Membrana de difusión gaseosa	O <sub>2</sub>
Conductimétricos	Células de medida de conductividad o resistividad	Pt, grafito, acero inoxidable	Especies ionizables en disolución

### **1.3.2- Sensores para la detección de gases**

El desarrollo de los sensores químicos para la detección de gases se está llevando a cabo con más pujanza que nunca. La razón principal de ello, es el aumento de la demanda de protección del medio ambiente.

Cuando el sensor es expuesto a la acción de los gases se producen modificaciones de diversas propiedades. De cualquier manera, el principio general de estos dispositivos está basado en la interacción química de la especie de interés, que modifica alguno de los parámetros físicos como corriente eléctrica, conductividad, intensidad de luz, masa, temperatura y presión. La concentración de la especie química puede ser determinada por la medida de estos parámetros físicos ( 2, 6 ).

Las características que establecen la aceptación o no de un sensor son: sensibilidad, selectividad, tiempo de respuesta, reproductibilidad y estabilidad. Por definición:

**Sensibilidad:** Cantidad de sustancia adsorbida por el sensor.

**Selectividad:** Posibilidad de que otras sustancias interfieran en la adsorción.

**Tiempo de respuesta:** Tiempo necesario para que se produzca una variación del 50% al 90% de la variable medida.

**Estabilidad:** No deben producirse reacciones que degraden el material utilizado como sensor.

Según el principio de operación se pueden clasificar en:

- Sensores de electrólito sólido
- Sensores resistivos: Materiales semiconductores como sensores de gases
- Sensores catarómetros

- Sensores paramagnéticos
- Sensores ópticos

### - SENSORES DE ELECTROLITO SOLIDO

Estos sensores empezaron a ser comercializados a finales de la década de los sesenta, hoy en día presentan un amplio campo de operación que va desde la metalurgia, pasando por los motores de vehículos, hasta su utilización en calderas domésticas.

El fundamento básico puede describirse a partir de una pila de concentración como se muestra en la Figura 1:



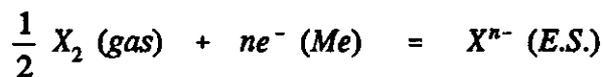
Me' y Me'' son los conductores electrónicos e inertes químicamente que configuran los electrodos de referencia y de medida de la pila.

E.S. es el conductor iónico de la especie gaseosa a detectar que contiene los iones  $X^{n-}$  y es impermeable al gas.

$X_2$  es el gas a analizar. Puede ser puro, diluido o estar en equilibrio con un sistema gaseoso, líquido o sólido.

P y  $P_{ref}$  son las presiones parciales de medida y referencia.

En cada electrodo se produce una reacción del tipo:



En las condiciones ideales de funcionamiento la célula está caracterizada por una diferencia de potencial o f.e.m. ( E ) entre los conductores Me' y Me'' que obedece a la ley de Nernst:

$$E = \frac{RT}{nF} \ln \left( \frac{P}{P_{ref}} \right) \quad (1.2)$$

Conocida la temperatura y  $P_{ref}$  se calcula la presión del gas a partir de la medida de la f.e.m de la pila.

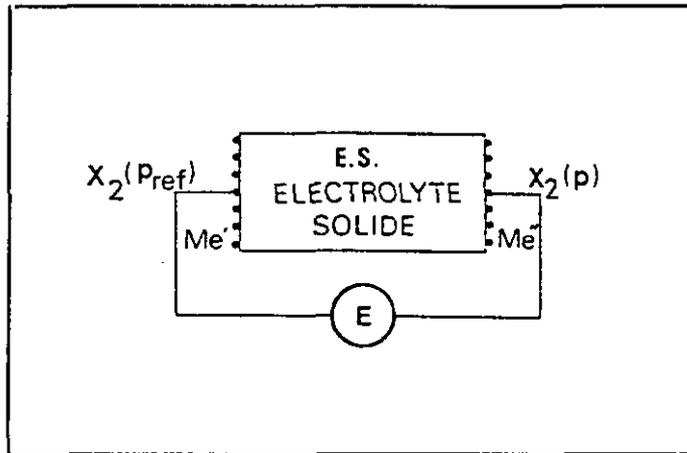


Figura 1. Esquema de un sensor de electrolito sólido.

El tiempo de respuesta es función de las propiedades catalíticas de los electrodos, del electrolito, de la composición del gas, de la temperatura y de la geometría del sensor.

El electrolito sólido está constituido por materiales con elevada resistencia que son estables químicamente y suelen ser específicos para cada gas, especialmente a elevada temperatura.

El electrodo de referencia que fija el potencial químico de la especie oxidada o reducida puede ser un gas ( puro, diluido en un gas inerte o obtenido por descomposición de un sólido ) o una mezcla de gases o de sólidos. El sistema de referencia debe ser elegido de forma que se alcance el equilibrio termodinámico en las condiciones de utilización y sea poco sensible a perturbaciones eventuales.

El electrodo de medida debe ser inerte al electrolito y al gas a analizar. Tiene que poseer buena sensibilidad y tiempos de respuesta cortos. Los materiales más utilizados son Pt y Ag obtenidos por evaporación o pulverización catódica. Para detectar gases halógenos se emplea el RuO<sub>2</sub>.

Fuentes de error:

Una imprecisión de 0.1 mV en la medida de la f.e.m. de la célula produce un error del 0.5% en el valor de la presión. La influencia de una incertidumbre en la medida de la temperatura es más importante; un error de un grado corresponde con una incertidumbre de 1.5% a 3% en la medida ( 3, 4 ).

La mayoría de estos dispositivos están comercializados y se conocen con el nombre de sondas, a continuación se da una breve descripción de las más utilizadas ( 11, 12 ).

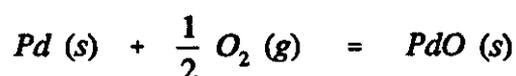
- Sondas de oxígeno:

a) De referencia externa

Formada por un tubo cerrado de zirconio estabilizado con ytrio ( ZYS ), los electrodos son de pintura de platino, el externo está en contacto con el aire y constituye el electrodo de referencia ( presión atmosférica ), el interno es expuesto a la atmósfera cuyo contenido en oxígeno se desea medir como se muestra en la Figura 2. La temperatura normal de operación oscila entre 873 y 1.073 K.

b) De referencia interna

El electrodo de referencia ( Figura 3 ) está formado por el sistema Pd/PdO y la presión de referencia viene dada por la reacción química siguiente que es función de la temperatura.



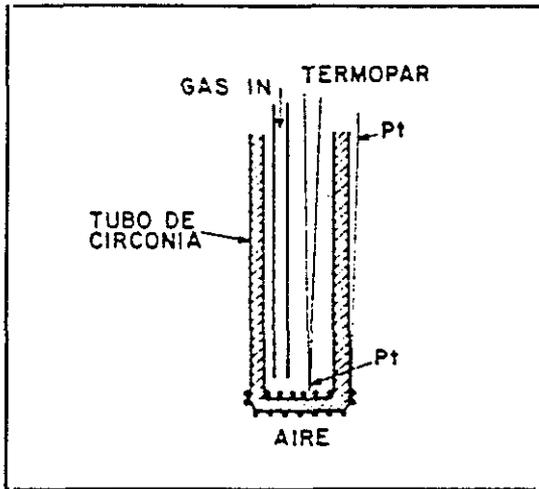


Figura 2. Sonda convencional de O<sub>2</sub>

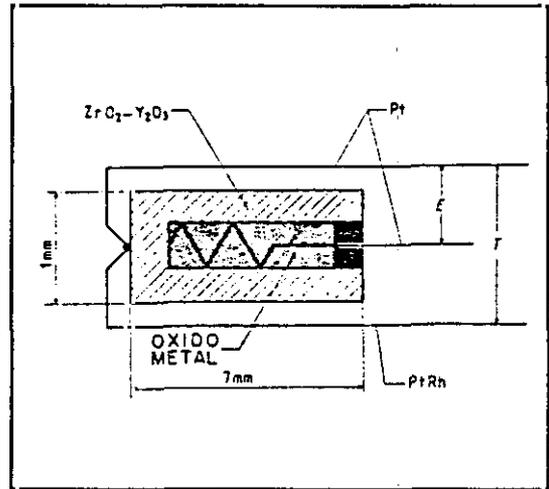


Figura 3. Sonda de O<sub>2</sub> con referencia interna

- Sonda de cloro

Está constituida por una mezcla fundida de SrCl<sub>2</sub>-KCl-AgCl, que se encuentra en el interior de un capilar de alúmina. El electrodo de referencia es un hilo de plata incrustado en el electrolito y el de medida esta formado por cloruro de rutenio oxidado al aire a 723 K para que se forme RuO<sub>2</sub> ( Figura 4 ).

- Sonda de SO<sub>2</sub> / SO<sub>3</sub>

La sonda se compone de un electrolito formado por una mezcla de sulfatos, el electrodo de referencia se obtiene por disociación del sulfato de plata en el electrolito y el de medida es de Pt ( Figura 5 ).

La respuesta es del tipo:

$$E = cte + \frac{RT}{2F} \ln (P_{SO_2}) + \frac{RT}{2F} \ln (P_{O_2}) \quad (1.3)$$

Por lo que es preciso utilizar la sonda de oxígeno acompañada de otra, sobre todo cuando se trata de mezclas en zonas tales como chimeneas donde tienen lugar cambios importantes en el contenido de oxígeno.

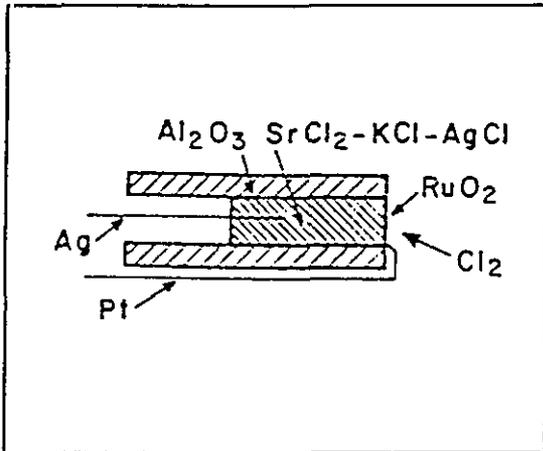


Figura 4. Sonda para cloro

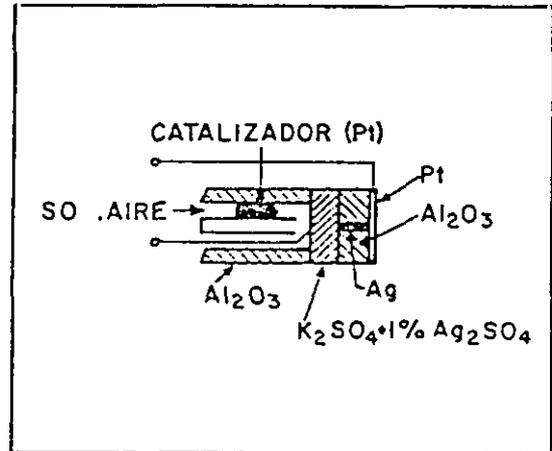


Figura 5. Sonda para SO<sub>2</sub>/SO<sub>3</sub>

#### - SENSORES RESISTIVOS: SEMICONDUCTORES COMO SENSORES DE GASES

Los semiconductores como sensores de gases han sido desarrollados en esta década. Sus aplicaciones principales son: alarmas para uso doméstico, controladores de sistemas de combustión, detectores de gases tóxicos e inflamables y sensores de humedad.

Desde hace bastantes años es conocida la modificación de las propiedades eléctricas de los semiconductores debido a la presencia de diferentes gases. La detección está basada en la reacción entre el semiconductor y el gas, que produce cambios en la conductancia.

Los mecanismos de detección no están claros, las hipótesis establecidas son las siguientes ( 13 ):

Una posible reacción es aquella en la que el semiconductor se convierte en otro producto o al menos modifica su estequiometría. Por ejemplo, debido a los procesos de oxidación del oxígeno atmosférico, o por la presencia de vapores orgánicos que reducen la relación catión/oxígeno en el óxido. Estos cambios estequiométricos pueden tener un efecto significativo en la conductividad del material.

La teoría más aceptada es que los cambios de conductividad son debidos a la adsorción del gas. Los efectos de los gases ambientales son interpretados no como cambios en la composición del "bulk", si no debidos a la adsorción de los gases en la superficie del semiconductor. El mecanismo de adsorción es el siguiente: El oxígeno adsorbido desde la atmósfera extrae electrones del semiconductor esto supone una disminución de la conductividad. Cuando un compuesto orgánico está presente en la atmósfera reacciona con los iones oxígeno favoreciendo la oxidación, en la mayoría de los casos acompañada de la formación de  $H_2O$  y  $CO_2$ , los electrones son de nuevo incorporados al sólido recuperando el valor de la conductividad inicial.

La tercera reacción posible entre el semiconductor y el gas es el intercambio iónico cerca de la superficie, puede considerarse como un proceso intermedio entre los anteriormente comentados. Por ejemplo, el ión  $S^{2-}$  puede reemplazar a los iones oxígeno de la superficie del óxido semiconductor cuando este se encuentra en presencia de  $H_2S$ . Los iones sulfuro son mucho más conductores que los iones oxígeno, el intercambio de estos produce un aumento de la conductividad superficial.

La variación de la conductividad por la adsorción de gas depende de las propiedades superficiales, niveles de dopantes, temperatura y tratamientos térmicos. Estos parámetros son factores decisivos para determinar la respuesta del material sensor.

Los sensores más extendidos corresponden a los pelistores y semiconductores basados en óxidos metálicos. En la Figura 6 se muestra la estructura típica de este último tipo de sensores, fundamentalmente son sensibles a diferentes gases pero a su vez están afectados por la humedad que activa la detección de algunas sustancias o enmascara la de otras.

El pelistor es un dispositivo formado por un material sinterizado normalmente  $\text{SnO}_2$  que se encuentra en un tubo cerámico. En su interior hay un filamento calefactor que permite alcanzar la temperatura de funcionamiento. Son materiales fabricados sobre sustancias porosas y ellos mismos exhiben una porosidad que hace que presenten una gran superficie a la acción de los gases. No obstante, su tiempo de respuesta suele ser largo y en numerosas ocasiones presentan un comportamiento irreversible, no recuperan las condiciones iniciales de partida, lo que limita su utilización como dispositivos asociados a alarmas.

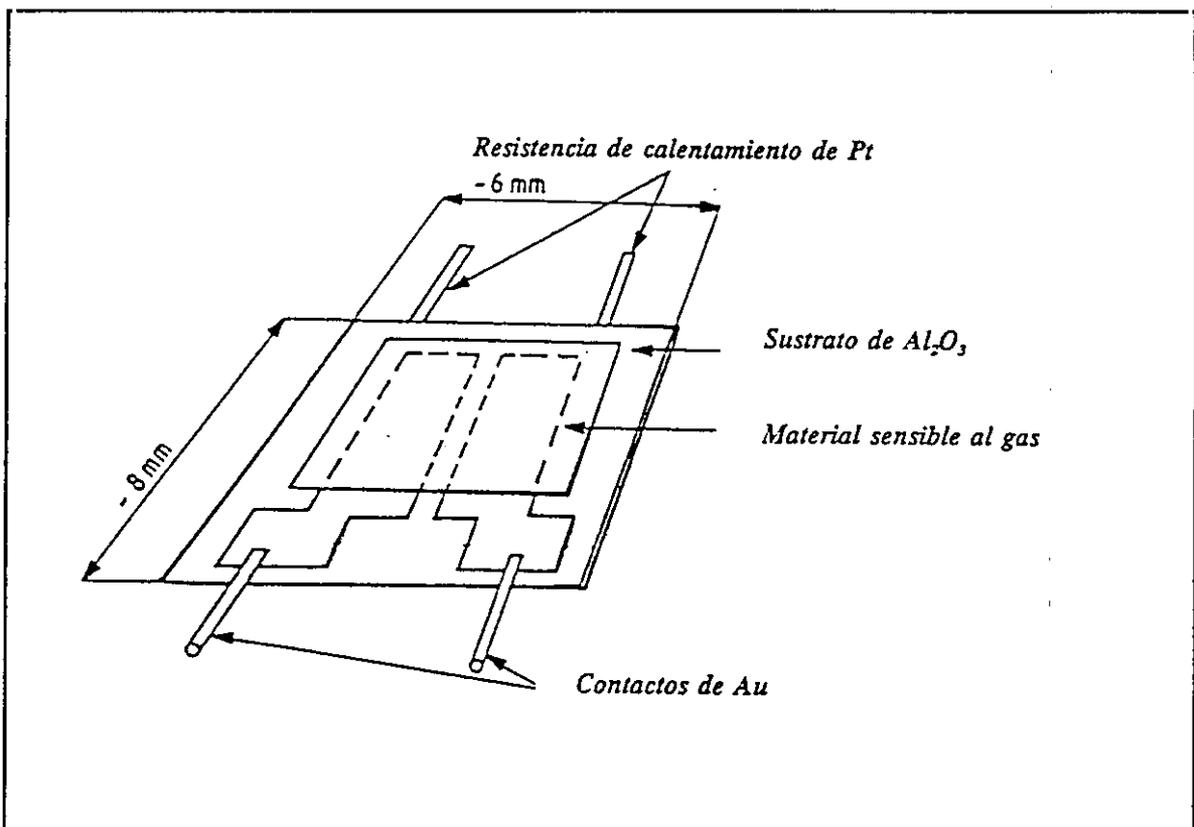


Figura 6. Estructura típica de los sensores resistivos.

Los óxidos más utilizados como sensores son:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{V}_2\text{O}_3$  etc. Si el material utilizado es un semiconductor tipo n la resistencia disminuye cuando un gas

reductor ( CO, H<sub>2</sub>, hidrocarburos ... ) es adsorbido en la superficie. Si el gas es oxidante ( SO<sub>2</sub>, SO<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub>, NO<sub>2</sub>, O<sub>2</sub> ... ) la resistencia se incrementa. En semiconductores tipo p la respuesta que se obtiene es opuesta, es decir, en presencia de gases reductores la resistencia aumenta ( 12 ).

Los dispositivos comercializados son pocos pues todavía se encuentran en una fase de experimentación y desarrollo a nivel de laboratorio. A pesar de los notables avances observados, el problema que se plantea es su pobre selectividad y sensibilidad.

El primer dispositivo comercializado fue realizado en 1.963 por la casa Figaro en Japón ( denominado Taguchi ), está formado por películas sintetizadas de SnO<sub>2</sub> y se utiliza para la detección de CO y metano. También están en el mercado los producidos por Panasonic, basados en Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> para la detección de H<sub>2</sub>, etano, propano e isobutano.

#### - SENSORES CATAROMETROS

Estos sensores son los primeros que se utilizaron para la detección de gases. El primero se desarrollo 1.880 para controlar el contenido de H<sub>2</sub> en el vapor de agua. En la actualidad son empleados en la cromatografía de gases, del 70% al 80% de los cromatógrafos de gases utilizan un catarómetro como detector. Este método tiende a ser desplazado por técnicas más selectivas ( espectrometría de masas, espectroscopia de infrarrojo, sensores de electrolito sólido etc. ).

Su funcionamiento se basa en la diferente conductividad térmica de los gases. Si hay mezclas de dos gases, la conductividad varia linealmente con la composición de los gases. El método de medida consiste en comparar la conductividad térmica de las mezclas binarias a analizar con la del gas de referencia.

El aparato de medida consta de una célula termostática, que es recorrida por el gas y lleva incorporado un filamento metálico de Pt o W. Al aplicar una tensión constante en

los extremos del filamento, se genera calor por efecto Joule, una parte es disipada por radiación y/o convección y otra por la conductividad térmica del gas. La temperatura del filamento y su resistencia son función de la composición del gas.

El dispositivo lo forma un puente de Wheatstone y está equipado de dos células idénticas M y N ( Figura 7 ). Un mismo gas ( G ) circula inicialmente en estas dos cámaras y el puente esta equilibrado. Cuando la mezcla a analizar ( G + H ) es enviada a la célula N, la resistencia del filamento se modifica y esta variación es mediada por el puente.

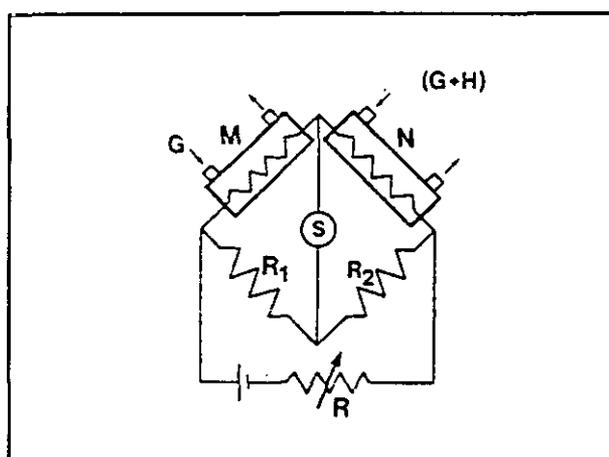
Inconvenientes:

Son dispositivos no específicos, sólo pueden utilizarse para mezclas binarias conocidas.

El gas de referencia utilizado es el aire para mezclas de baja conductividad y el He o H<sub>2</sub> para las de conductividad elevada.

Existe el riesgo de reacción química en el filamento calefactor.

Puede haber interferencias importantes por la presencia de gases extraños.



*Figura 7. Esquema del principio de funcionamiento de un catarómetro.*

## - SENSORES PARAMAGNETICOS

Cuando un gas es sometido a un gradiente de inducción magnética  $\vec{B}$ , se produce una fuerza paralela al campo cuyo sentido e intensidad depende de la susceptibilidad magnética  $\chi$  y viene dada por la ecuación siguiente:

$$d\vec{F} = \frac{\chi}{2\mu_0} dV \nabla \vec{B}^2 \quad (1.4)$$

Donde:  $\mu_0$  es la permeabilidad magnética en el vacío,  $dV$  es la unidad de volumen.

La mayor parte de los gases son diamagnéticos ( $\chi$  negativo). Algunos gases ( $O_2$ ,  $NO$ ,  $NO_2$ ) poseen al menos un electrón desapareado y son paramagnéticos. Cuando una mezcla gaseosa está sometida a un campo magnético este actúa sólo sobre los gases paramagnéticos.

Otra particularidad de los gases paramagnéticos es que la variación térmica de su susceptibilidad magnética es inversamente proporcional a la temperatura absoluta. Estas dos propiedades son el origen de dos tipos de aparatos comercializados que se utilizan para el control del  $O_2$ : aparatos magnetodinámicos y de convección termomagnética.

### - Aparatos magnetodinámicos

La diferencia entre los diversos aparatos existentes radica en la manera que la fuerza es creada por el campo magnético ( 2 ).

La Figura 8 muestra esquemáticamente uno de estos aparatos. En una cámara de acero recorrida por el gas a analizar, se crea un campo magnético no uniforme por los polos de un imán de sección triangular. Una pesa constituida por dos bolas de cuarzo llenas de nitrógeno, es suspendida de un filamento de sílice que lleva un espejo. Cada esfera está dentro de los polos de un imán.

Si el gas a analizar contiene  $O_2$ , este es atraído hacia el campo magnético más intenso, lo que desplaza las esferas que giran alrededor del hilo de suspensión hasta que la fuerza ejercida es equilibrada por el par de torsión. Un rayo luminoso reflejado sobre el cristal transmite la posición angular del equipo que gira. La cantidad de  $O_2$  es leída en una escala graduada sobre la que se desplaza el punto luminoso.

- Aparatos de convección termomagnética

Se fundamentan en el principio siguiente: Cuando el oxígeno que se va a analizar se calienta en el interior de un campo magnético, el  $O_2$  caliente se vuelve menos magnético y es disipado por un flujo de  $O_2$  frío existente a su alrededor ( Figura 9 ). El sistema de calefacción consiste en un hilo de platino, los extremos están unidos a un puente de Wheatstone, el puente está equilibrado y la célula es atravesada por un gas inerte.

Cuando el gas analizado contiene  $O_2$ , este es atraído por el campo magnético, calentado y reemplazado por gas más frío. La corriente gaseosa de refrigeración desequilibra el puente, esta variación que se produce es función de la concentración de  $O_2$ .

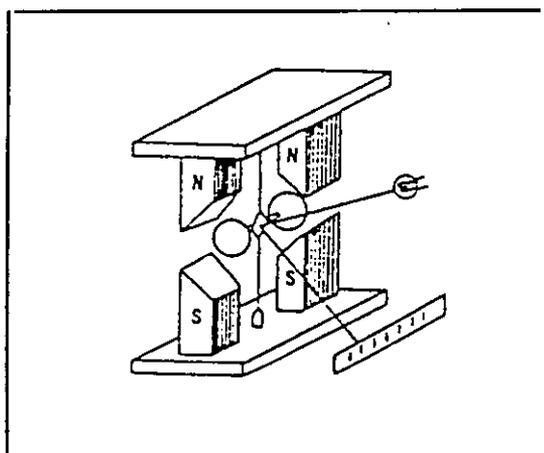


Figura 8. Esquema de un aparato de magnetodinámico.

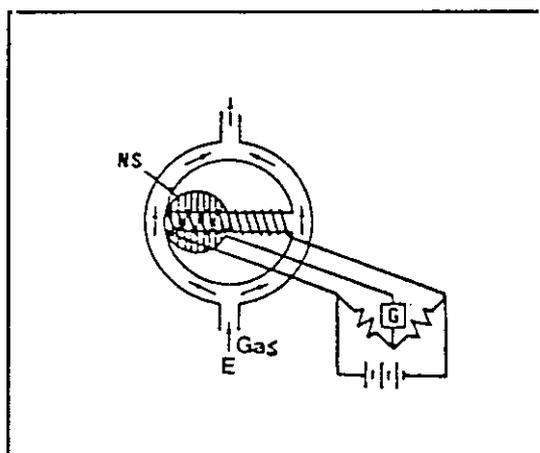


Figura 9. Esquema de un aparato de convección termomagnética.

## - SENSORES OPTICOS

La absorción de una radiación electromagnética por una molécula de gas puede provenir no sólo de la excitación de un electrón sino también de la variación de energía vibracional ( vibraciones relativas de los átomos de cada enlace químico ) y rotacional ( rotación de toda o parte de la molécula ). Sólo son posibles ciertos valores particulares del momento angular de rotación o de la energía de vibración, estos son los niveles de energías vibracionales y rotacionales.

La absorción de radiación visible, ultravioleta y RX produce variaciones en la energía electrónica de las moléculas. Mientras que la absorción de radiación del infrarrojo provoca modificaciones en los estados vibracionales y rotacionales.

La medida de la intensidad de radiación electromagnética, absorbida por una mezcla de gases, permite determinar la concentración de gas en la mezcla. La ley de Lambert-Beer muestra como la fracción  $( I/I_0 )$  de la intensidad de radiación absorbida en una célula que contiene el gas varía exponencialmente con la longitud  $l$  del dispositivo, la concentración  $c$  de gas en la mezcla y el coeficiente de absorción según la ecuación:

$$\log \left( \frac{I}{I_0} \right) = a.l.c \quad (1.5)$$

Posibles fuentes de error:

La ley no es rigurosa si la radiación es perfectamente monocromática.

El coeficiente de absorción varía con la longitud de la banda utilizada.

Modificaciones en la temperatura del gas a analizar producen desplazamiento de las bandas.

La ley no tiene en cuenta la influencia de los gases no absorbidos presentes en la mezcla, ni la presión total.

## **1.4- FUTURO DE LOS SENSORES**

Las tendencias en la fabricación de los sensores van dirigidas hacia dos campos:

En primer lugar se tiende a disminuir su tamaño para conseguir su colocación en puntos más inaccesibles, reduciendo la potencia disipada en ellos y no utilizada después.

En segundo lugar las investigaciones van dirigidas a la obtención de dispositivos que no necesiten para su interconexión con el sistema de cálculo ningún adaptador o acondicionador intermedio. En este sentido se pretende integrar al sensor en estructuras de silicio que permitan la fabricación de matrices de elementos sensibles a diferentes estímulos de manera que su respuesta sea función de varias variables a la vez ( 4, 14, 15).

Mediante la técnica planar del silicio es posible no sólo la obtención de circuitos integrados ( CI ), sino que también constituye la base para la realización de microsensores ( MS ) y sensores inteligentes ( SI ).

### **- MICROSENSORES**

Son sensores de reducido tamaño que se encuentran integrados en circuitos electrónicos. La cantidad de ellos ya comercializados es reducida, ello en el fondo no es

más que un reflejo de una situación basada en una tecnología reciente que conlleva fases de desarrollo más o menos largas hasta la consecución de un dispositivo fiable. Están basados en los sistemas utilizados en la microelectrónica.

#### Sistema FET:

Formado por un óxido semiconductor en contacto con un electrodo metálico (denominado puerta), la tensión aplicada entre el electrodo puerta y el semiconductor induce las carga conductivas en las proximidades de la superficie creándose un potencial superficial. Se denomina efecto campo, ya que se produce la variación de la conductividad del sólido por la aplicación de un campo eléctrico transversal.

#### Dispositivos ionosensibles ISFET:

Formado por un aislante en contacto con un electrolito. La detección está vinculada con la interfase electrolito-aislante y depende de los parámetros superficiales del aislante como grupos  $(OH)^-$  o cargas superficiales.

En los óxidos metálicos aislantes es difícil medir el potencial superficial como una función del pH, debido a la actuación del aislante como separador en el circuito de medida. Es necesario generar en el aislante un campo eléctrico, este campo es medible de forma sencilla mediante un semiconductor contiguo, como el  $SiO_2$ , en el cual se produce un medidor de carga. También se pueden incorporar capas específicas para la medida selectiva de diferentes iones, moléculas etc.

#### Dispositivos sensibles a gases CHEM-FET:

La parte FET del dispositivo se utiliza para la medida del potencial de superficie

de un aislante. El electrodo puerta es el que determina la sensibilidad química del dispositivo. Actualmente se están llevando a cabo estudios para la modificación de los electrodos puerta, variando su porosidad, modificando su naturaleza, añadiendo otros materiales o modificando la temperatura de operación.

#### - SENSORES INTELIGENTES ( SI )

Se caracterizan por su capacidad de cálculo, posibilitando la elaboración de información numérica que comunican a una red de información. La inteligencia no reside en la zona de captación, sino en el equipo electrónico el cual a partir de la señal extraída del sensor elabora una información numérica y la comunica a un ordenador. La Figura 10 muestra el esquema de un sensor inteligente, el dispositivo estaría formado por dos bloques:

**Bloque sensor:** Realiza la medida de las magnitudes ( principales y parásitas ) mediante multisensores apropiados.

Identifica el sensor.

Posee memoria de las características metrológicas que permite hacer las correcciones oportunas.

**Bloque transmisor:** Los cálculos los realiza mediante microprocesadores, necesitando de una fuente de alimentación.

Está en comunicación con la red o sistema de adquisición, permitiendo el envío de medidas, estados, controles etc, así como la recepción de órdenes o datos en forma numérica.

A priori, desde el sensor más elemental al más complejo podría mejorarse con la adición de una inteligencia local. No obstante, hasta el presente sólo se tiene experiencia

de un transmisor de presión inteligente como dispositivo probado y comercialmente accesible.

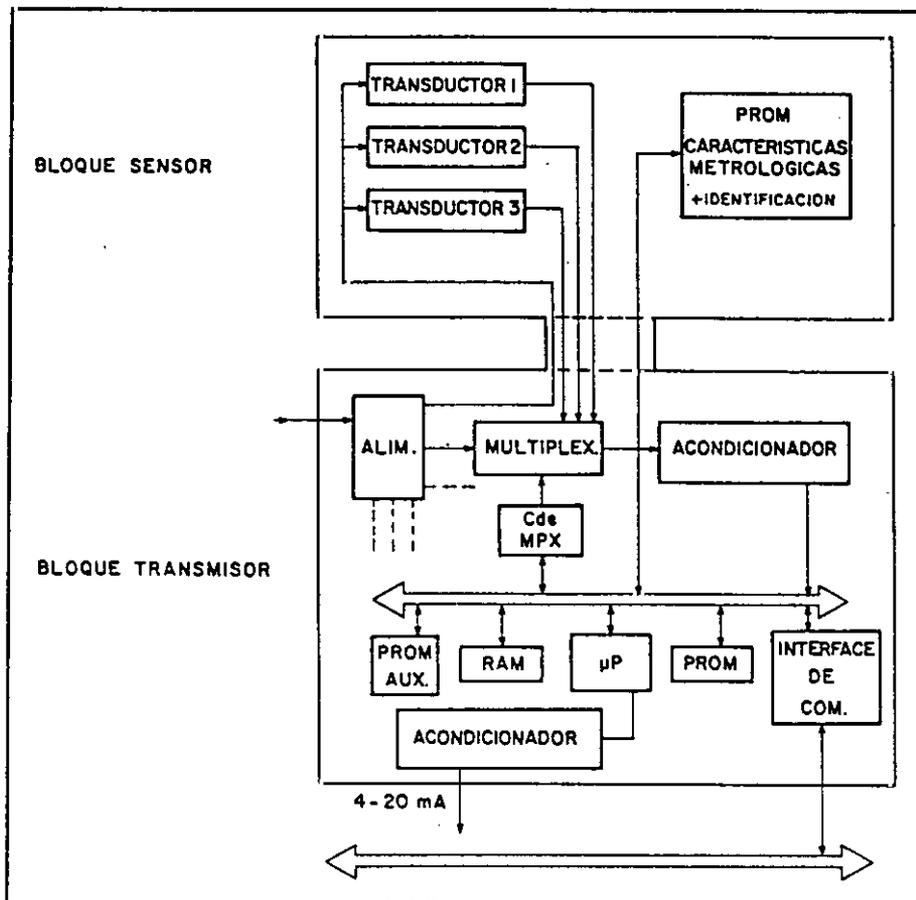


Figura 10: Esquema de un sensor inteligente.

#### - SISTEMA INTEGRADO DE SENSORES ( SIS )

La incorporación de multisensores asociados o ensamblados sobre un mismo "chip" confiere a estos dispositivos un grado de especificidad que permite incorporar sistemas de pretratamiento de la señal del sensor y corrección de variables cruzadas que inciden sobre la medida. Así como la incorporación en memoria de sistemas con calibración interna sobre el mismo soporte. Todo este conjunto dará una medida selectiva, fiable, corregida y capaz de ser transmitida por sistemas convencionales a un computador de proceso como se muestra en la Figura 11.

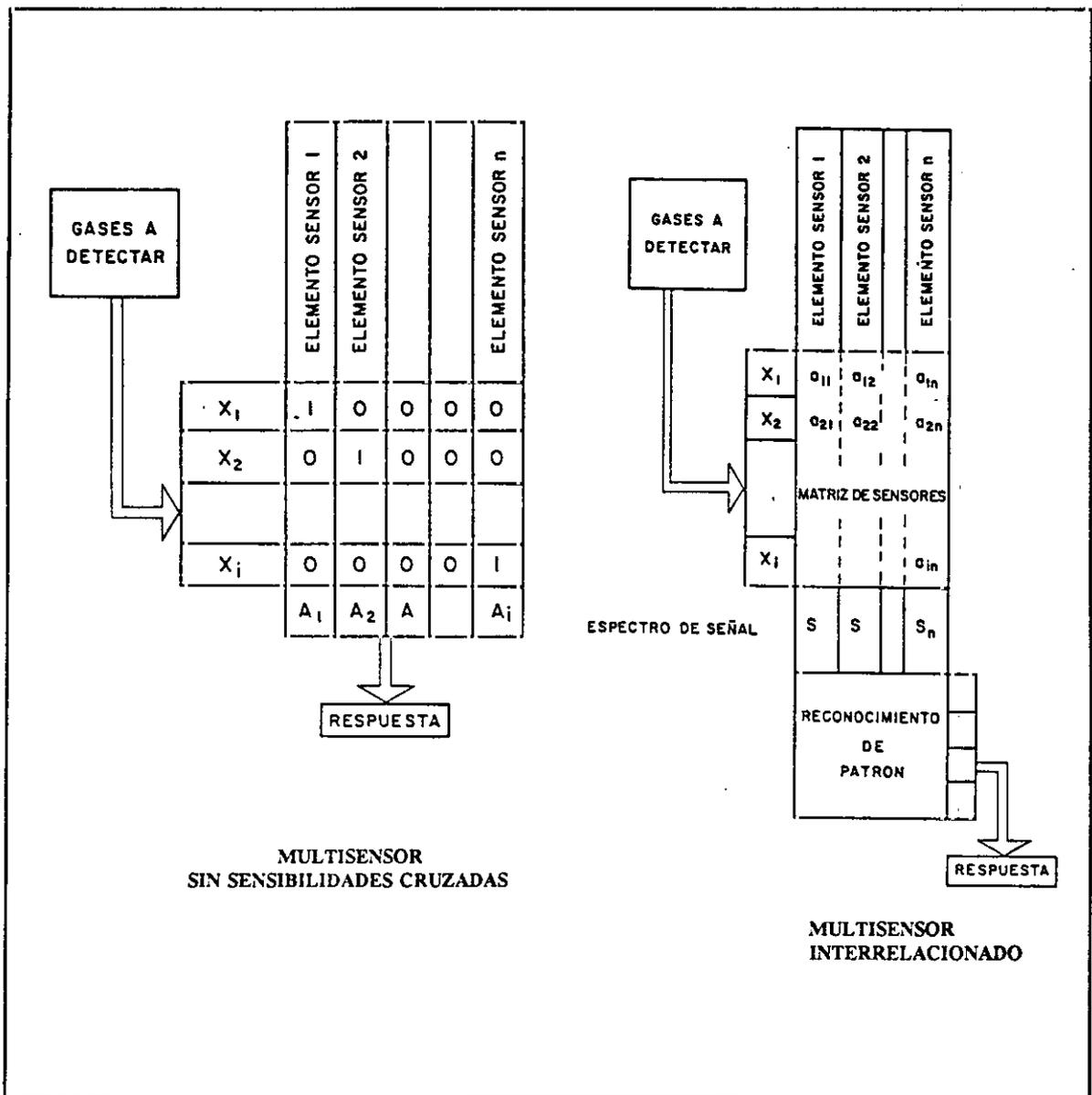


Figura 11: Esquema de la respuesta de un sistema formado por multisensores.

Ikegami y colaboradores ( 16 ) han desarrollado un multisensor capaz de reconocer olores. El sistema está formado por seis sensores distintos fabricados sobre un sustrato de alúmina ( Figura 12 ) cada elemento no es selectivo ya que tiene sensibilidad a varios olores. Los olores son identificados a partir del espectro de respuesta obtenido por los multisensores que es comparado con espectros patrones.

Un sistema similar ha sido desarrollado por Müller y colaboradores ( 17 ) aunque su aplicación se extiende a la detección de gases. Los sensores son de zeolita y poseen distinto tamaño de poro, dependiendo del tamaño las moléculas gaseosas penetrarán más o menos. Cada sensor tiene distinta sensibilidad a las especies gaseosas, el espectro obtenido permite identificar y determinar las especies gaseosas también por reconocimiento de patrones.

El desarrollo de la electrónica asociada así como la necesidad de mejorar la calidad en las medidas y las informaciones en los sistemas de producción están favoreciendo la creación de nuevos sensores inteligentes ( 18 ).

La cantidad de parámetros a determinar por diseñadores e investigadores, sin olvidar las necesidades del usuario y los motivos económicos auguran a esta naciente tecnología un futuro muy prometedor. Se ha realizado un gran esfuerzo en I+D con el fin de poder llevar a la práctica todas aquellas funciones que a priori pueden realizar estos dispositivos.

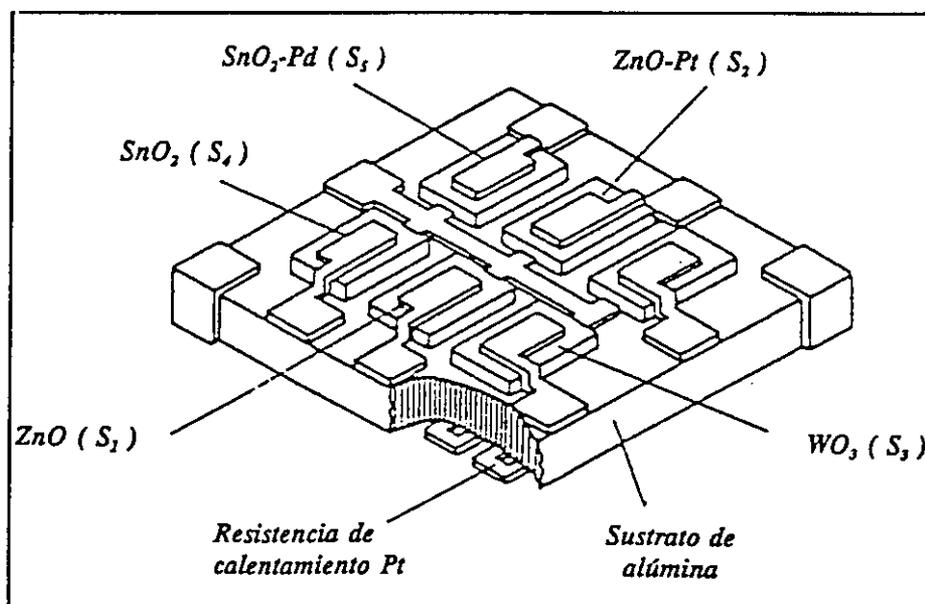


Figura 12. Esquema de un multisensor.

## **1.5- SEMICONDUCTORES**

Los procesos de detección en los semiconductores son debido a los cambios de resistencia. Estos son producidos por la modificación de la concentración de electrones en las capas superficiales, causados por los procesos de adsorción-desorción y reacción química superficial. El tipo de oxígeno disponible en la superficie es crucial en el comportamiento de estos materiales cuando son expuestos a diferentes atmósferas (19, 20).

Por tanto, los procesos involucrados en la detección de este tipo de materiales sensores están relacionados con sus propiedades físico-químicas.

En este apartado se estudian las propiedades eléctricas que nos permiten conocer el porqué de las modificaciones de la resistencia del semiconductor cuando se encuentra en presencia de gases. La existencia de un espacio de carga que da lugar a la formación de niveles de energía superficial originados por los portadores móviles de carga atrapados por las moléculas adsorbidas o por los estados electrónicos superficiales. Así como las modificaciones producidas por la presencia de los dopantes. Estos fenómenos serán descritos a través del modelo de bandas. Por último, se estudiará el tipo de interacción entre el gas adsorbido y la superficie del sólido.

Todos estos fundamentos teóricos nos permitirán establecer y determinar los posibles mecanismos de detección.

### **1.5.1- Espacio de carga superficial**

La concentración de portadores de carga móviles (electrones o iones difundidos) determina en gran medida las propiedades físico-químicas de las superficies sólidas. Las superficies metálicas tienen gran concentración de electrones libres; casi todos los átomos contribuyen con un electrón a la red. Sin embargo, en los semiconductores o aislantes, sólo uno de cada  $10^6$  átomos puede contribuir con un electrón libre.

Los electrones en los materiales cristalinos tienen unos niveles de energía permitidos, ocupándose según el principio de exclusión de Pauli. Los niveles continuos de energía de acuerdo con la mecánica cuántica dan lugar al modelo de bandas.

Cuando la banda electrónica más externa se encuentra parcialmente ocupada, el sólido presenta conductividad eléctrica. En los semiconductores los electrones pueden ser excitados térmicamente pasando a la banda de conducción, dejando tras sí estados electrónicos vacantes en la banda de valencia ( huecos positivos ). Esta situación también se puede presentar debido a las imperfecciones de los cristales.

La mayoría de los semiconductores utilizados como materiales sensores están basados en la extracción o inyección de electrones en la banda de conducción que origina cambios considerables en la resistencia ( 13 ).

Se pueden distinguir dos tipos de semiconductores:

Semiconductores intrínsecos y extrínsecos.

En los semiconductores intrínsecos el paso de electrones a la banda de conducción puede hacerse por excitación directa ( térmica, óptica etc. ) a través de la separación entre

las bandas de conducción y de valencia. En este caso la concentración de electrones libres en la banda de conducción es igual a la de vacantes o huecos en la banda de valencia.

Los semiconductores extrínsecos o de impureza, son aquellos en los que se produce una gran concentración de electrones en la banda de conducción o huecos en la banda de valencia mediante la adición de impurezas controladas, que por ionización proporcionan uno o más tipos de portadores de carga. En este caso, podemos obtener semiconductores con exceso de conductividad electrónica (electrones dadores en la banda de conducción), denominados tipo n. Los semiconductores que tienen un exceso de huecos positivos en la banda de valencia, debido a las impurezas ionizadas, se los denomina tipo p.

Los cristales no son perfectos, las imperfecciones producidas accidentalmente como vacantes, impurezas, átomos intersticiales y dislocaciones o bien la adición de pequeñas concentraciones de dopantes pueden modificar las propiedades eléctricas de los materiales.

En los semiconductores o aislantes, la concentración de portadores es, en general pequeña a temperatura ambiente, y si se introducen átomos de impurezas que tengan una energía de ionización baja o afinidad electrónica alta, la concentración de electrones puede aumentar o disminuir en varios órdenes de magnitud. Las impurezas pueden ser introducidas en la red por dos caminos distintos, bien reemplazando a los átomos del cristal en cuyo caso se la denomina impureza sustitucional o bien ocupando una posición entre los puntos de la red denominándose impureza intersticial.

La mayoría de los materiales sensores para detección de gases son óxidos, que conducen por electrones, y, en general, la conducción de electrones se debe a su no estequiometría ( exceso de metal o vacantes de oxígeno ) ( 21 ). Como consecuencia de los electrones extras, el nivel de Fermi  $E_F$  está por encima de la mitad de separación entre las bandas. Es decir,  $E_c - E_F > 2KT$ , y la densidad de electrones (  $n$  ) será:

$$n = N_c \exp \left( - \frac{E_c - E_F}{KT} \right) \quad (1.5.1)$$

Donde:  $N_c$  es la densidad de estados efectivos próximos a la banda de conducción y  $n$  es la densidad de electrones.

Al aumentar  $n$ ,  $E_F$  se aproxima a  $E_c$ . Cuando un sólido es reducido  $E_F$  aumenta, produciéndose modificaciones en la resistencia del semiconductor debido a los cambios de  $E_F$ .

Alternativamente, se puede dopar la muestras con "aceptores" impurezas que pueden generar huecos en la banda de valencia. Así en el silicio, los átomos de silicio ( con cuatro  $e^-$  de valencia ) se pueden sustituir por átomos de boro ( con tres  $e^-$  de valencia ), al existir huecos disponibles en la banda de valencia, el semiconductor puede conducir la electricidad. Como hay más huecos en la banda de valencia que electrones en la de conducción el nivel de  $E_F$  estará por debajo de la mitad de separación entre las bandas ( 22 ). Teniendo en cuenta que  $E_F - E_v > 2KT$ , la densidad de huecos en la banda de valencia (  $p$  ) será:

$$p = N_v \exp \left( - \frac{E_F - E_v}{KT} \right) \quad (1.5.2)$$

Donde:  $N_v$  es la densidad de estados efectivos en la banda de valencia.

$E_v$  es la energía de la banda de valencia

Las superficies de los cristales son imperfectas, en aquellas regiones donde se interrumpe la periodicidad del cristal se localizan niveles de energía; semejantes niveles pueden capturar o dar un electrón ( comportándose como aceptores o dadores o ambos ). Si la superficie presenta heterogeneidades como límites de grano, dislocaciones, fases mixtas, regiones amorfas, impurezas, partículas de óxidos u otras fases extrañas, también se forman niveles de energía superficial.

Cuando el semiconductor tiene elevada conductividad iónica, como es el caso de los óxidos metálicos, los cationes metálicos ( aceptores ) y los iones oxígeno ( dadores ) de la superficie tienen tendencia a capturar o dar electrones.

En la Figura 13 se representa el modelo de banda superficial en el que se observa que no todos los estados superficiales tienen la misma energía.

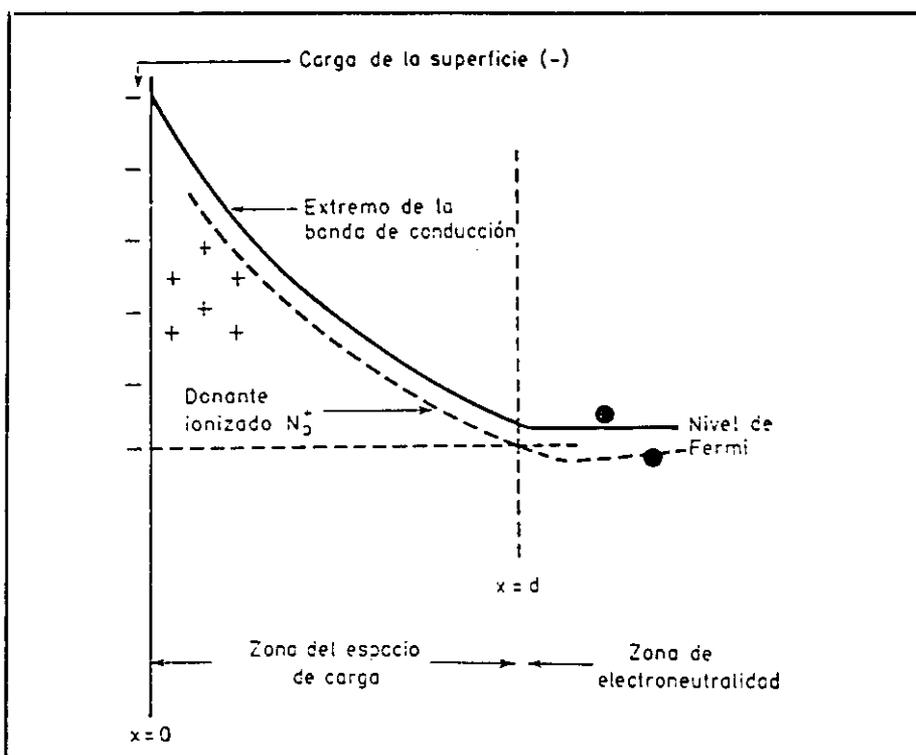
Los portadores móviles de carga de la superficie ( electrones o huecos ) pueden interactuar con moléculas adsorbidas y participar en reacciones superficiales. El flujo de estos portadores libres por la superficie o hacia ella da lugar a un gradiente de potencial entre la superficie y el interior del sólido, que influye en la reactividad superficial. Cualquier acumulación o defecto de portadores de carga en la superficie, con respecto al interior, establece un espacio de carga estático en una región próxima a la superficie ( 23).

El espacio de carga se puede inducir por la aplicación de un campo eléctrico externo o por la presencia de una carga en la superficie, como iones adsorbidos o estados electrónicos superficiales, que actúan como fuentes o sumideros de electrones. La altura de la barrera de potencial en la superficie (  $V_s$  ) y su penetración en el interior del cristal (  $d$  ), dependen de la concentración de portadores móviles de carga en la región superficial.

Con objeto de discutir las propiedades del espacio de carga superficial, consideramos un semiconductor tipo n con una concentración de portadores ( en el interior del cristal )  $n_e$ . Cuando el gas adsorbido sobre la superficie es aceptor de electrones, los electrones móviles son atrapados por él, dejando tras de sí una capa "exhausta" de concentración igual a la de los átomos ionizados inmóviles  $N_D$ . En el sólido tiene que mantenerse la electroneutralidad; sin embargo, en la superficie hay un desequilibrio de cargas, como se muestra esquemáticamente en la Figura 13.

La región de cargas desequilibradas se denomina espacio de carga, a mayor concentración de portadores libres, menor penetración del campo. En la mayor parte de los metales, casi todos los átomos contribuyen con un electrón libre,  $V_s$  y  $d$  son tan pequeños que pueden despreciarse. Sin embargo, en los semiconductores o aislantes, a temperatura ambiente hay una barrera de carga de apreciable altura y penetración que se extiende sobre miles de capas atómicas del interior.

Esta es la razón de la sensibilidad de los semiconductores a cambios del ambiente que afectan a este espacio de carga. En su superficie hay un campo inducido que aparece, la mayor parte de las veces, a causa de gases adsorbidos o debido a la presencia de estados electrónicos superficiales; por esto, muchas de las propiedades físico-químicas de estos materiales dependen en gran parte de las propiedades de este espacio de carga ( 24 ).



**Figura 13.** Esquema del espacio de carga en la superficie de un semiconductor del tipo n, con adsorción de electrones por las moléculas del gas.

Si en la zona superficial hay escasez de electrones, se requerirá más energía para transferir un electrón a la banda de conducción en las proximidades de la superficie, que en cualquier otro punto del cristal, debido a la necesidad de salvar la barrera de potencial del espacio de carga. El exponente de la ecuación 1.5.1 en la superficie del semiconductor se modifica y será  $(E_c + eV_s) - E_F$ , donde  $V_s$  es la altura de la barrera de espacio de carga y  $E_F$  el nivel Fermi (tomado como estado de referencia). Por el contrario, será más fácil transferir un hueco a la superficie, puesto que la diferencia entre

$E_F$  y  $E_v$  es más pequeña. El exponente de la ecuación 1.5.2 es ahora  $E_F - (eV_s + E_v)$ , en la superficie. Se puede escribir la relación que establece la densidad de estados superficiales  $n_s$  a través de la ecuación siguiente:

$$n_s = N_c \exp \left( - \frac{E_c + eV_s - E_F}{KT} \right) = N_D \exp \left( - \frac{e V_s}{KT} \right) \quad (1.5.3)$$

Donde:  $N_D$  es el número de electrones por unidad de volumen

$N_c$  es la densidad de estados efectivos y  $e$  la carga del electrón

Una consecuencia importante de la presencia de estados electrónicos superficiales es que las bandas electrónicas se modifican en la superficie, incluso en ausencia de espacio de carga o de especies aceptoras o donadoras de electrones ( tales como gases adsorbidos ) ( 25 ). La forma de la banda de conducción en la superficie de un semiconductor intrínseco; en presencia de estados superficiales donantes o aceptores, está representada en los diagramas de la Figura 14 donde se ve el curvamiento de las bandas.

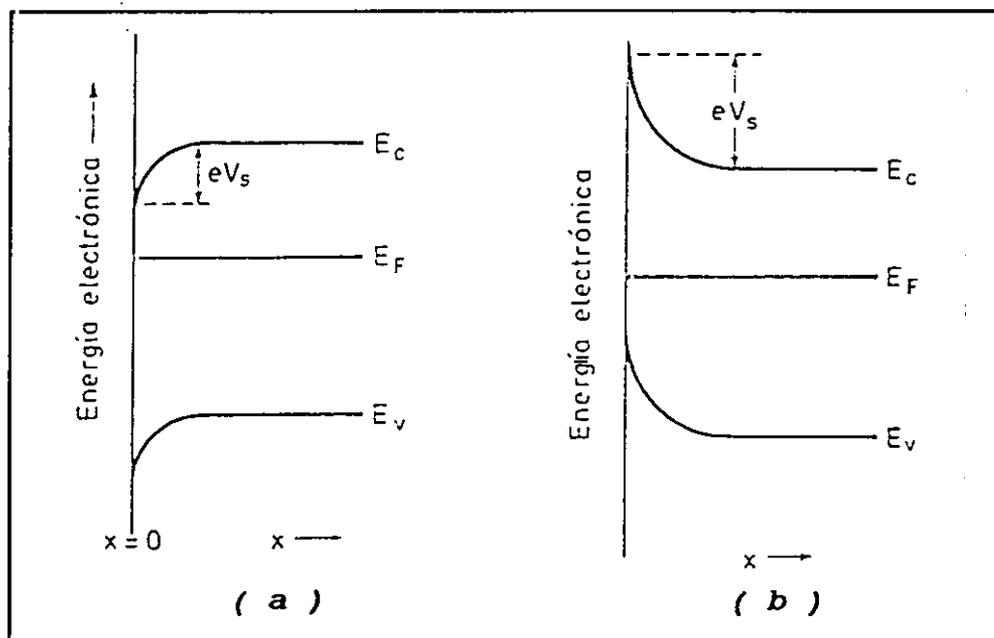


Figura 14. Niveles de energía de un semiconductor intrínseco en presencia de estados superficiales: ( a ) tipo p ( b ) tipo n

## **1.5.2- Los semiconductores como materiales sensores de gases:**

### **Interacción sólido-gas**

Las propiedades eléctricas de los semiconductores dependen fuertemente de la densidad de carga libre y de los factores que activan o limitan su movilidad dentro del material. Estos factores pueden actuar en todo el volumen del material o sólo en la superficie del mismo. Debido a esto, se comprende que la conductividad depende de entre otras variables de la atmósfera que rodea al semiconductor. De esta forma, los gases presentes en el ambiente influyen en las propiedades del semiconductor modificando el espacio de carga superficial debido a la adsorción de los mismos. Esta característica es aprovechada para la utilización de los semiconductores como materiales sensores de gases.

Los materiales sensores estudiados en la presente memoria de investigación están basados en semiconductores de SnO<sub>2</sub> tipo n, las muestras ensayadas son películas delgadas y los procesos de detección estarán determinados por el tipo de interacción entre la superficie del sensor y las moléculas gaseosas.

Un átomo o molécula gaseosa "siente" un potencial atractivo al acercarse a una superficie, que puede ser de diferentes tipos. La intensidad de este potencial determina la naturaleza de la interacción del gas con los átomos superficiales.

Se distinguen dos tipos de interacciones:

Débiles o fisisorción ( Fuerzas de enlace de 6 Kcal/mol o menos )

Fuertes o quimisorción ( Fuerzas de enlace de 15 Kcal/mol )

En principio se puede suponer que tanto en la fisisorción como en la quimisorción

no se producen movimientos de los átomos del adsorbente ( sólido ). En la práctica, especialmente en la quimisorción se ha comprobado experimentalmente que se originan movimientos y recombinaciones de los átomos superficiales ( 26 ).

A bajas temperaturas, las vacantes de oxígeno superficiales están congeladas y los cambios de conductancia son debidos a la quimisorción ( 27 ). Los procesos de quimisorción afectan a las propiedades eléctricas de los semiconductores.

Las investigaciones se han centrado en la quimisorción de aceptores (principalmente el oxígeno) sobre semiconductores tipo n. Los cálculos realizados sólo son válidos para un número discreto de estados superficiales. Sin embargo, la caracterización total es difícil, porque las propiedades del "bulk" no se pueden determinar y los análisis realizados no dan nada más que una única distribución superficial ( 28, 29 ).

Las especies quimisorbidas interaccionan fuertemente con el sólido y esta interacción puede ser el inicio de la formación de una nueva fase ( 30 ). En la superficie del semiconductor tiene lugar un tipo de adsorción relacionada con las especies de oxígeno denominada ionosorción, donde la carga es transferida desde la banda de conducción a la de valencia debido a la ionización de las especies adsorbidas ( 13 ).

La fisisorción se produce por la fuerza neta de atracción entre el sólido y el gas debida a la interacción de la distribución de carga permanentes o inducidas, denominadas fuerzas de dispersión de London. Dado que los átomos o moléculas gaseosas tienen un momento dipolar no permanente, al aproximarse a la superficie, las cargas superficiales inducen un dipolo que genera una fuerza atractiva, que a su vez atrae al átomo hacia la superficie. Este tipo de interacción no cambia mucho si la molécula gaseosa posee dipolo permanente, en este caso se pueden polarizar unas a otras, dando interacciones dipolo - dipolo ( 31 ).

### 1.5.2.1 Modelo de adsorción de oxígeno

En este tipo de interacción no existe en principio un enlace local entre la especie adsorbida y la superficie del sólido. Esta última actúa como un estado superficial, capturando un electrón o hueco que es retenido en la superficie por atracciones electrostáticas ( 13, 32 ).

Este fenómeno tiene gran importancia, ya que el aire es la atmósfera más común de los materiales sensores. El oxígeno ionosorbido contribuye a la formación de estados superficiales cargados negativamente. El oxígeno puede estar ionosorbido como:  $O_2^-$ ,  $O^-$  y en principio como  $O^{2-}$  ( 33, 34 ). Este último no es adsorbido normalmente, ya que una carga tan elevada puede llevar a inestabilidad, a menos, que los lugares donde se produce la adsorción del ión  $O^{2-}$  tengan un elevado potencial de Madelung ( 13, 31 ).

Las especies  $O_2^-$  y  $O^-$  son paramagnéticas y pueden ser detectadas por las técnicas de resonancia paramagnética ( EPR ). Cuando el semiconductor es expuesto a un agente reductor como el CO, la señal del  $O^-$  desaparece casi al instante, indicando que el ión  $O^-$  reacciona más rápidamente que los otros aniones ( 35 ). El oxígeno adsorbido contribuye a la carga de los estados superficiales, dando una carga superficial  $eV_s$ . La barrera superficial  $V_s$  es función de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno.

Suponiendo que en el equilibrio no hay presencia de agente reductores y las reacciones que se producen son las siguiente:





Todas estas especies en principio se consideran adsorbidas sobre la superficie del material. La adsorción de oxígeno sigue la ley de Henry, es decir, la cantidad adsorbida es constante y proporcional a la presión de oxígeno ( 36 ).

Si consideramos que sólo hay adsorción de la especie  $O_2^{-}$  se puede establecer la velocidad neta de adsorción de esta especie que vendrá dada por la ecuación siguiente:

$$\frac{d [ O_2^{-} ]}{dt} = K_{ad} n_s [ O_2 ] - K_{des} [ O_2^{-} ] \quad (1.5.7)$$

Aplicando la ley de acción de masas y la estadística de distribución de Fermi se establece la relación entre las concentraciones de las diferentes especies, obteniéndose:

$$\frac{[ O_2^{-} ]}{[ O_2 ]} = e^{\frac{-( E_{O_2} - E_F )}{KT}} \quad (1.5.8)$$

$$[ O ]^2 = [ O_2 ] e^{-\Delta G/KT} \quad (1.5.9)$$

$$\frac{[ O^{-} ]}{[ O ]} = e^{-( E_o - E_F ) / KT} \quad (1.5.10)$$

Donde  $E_{O_2}$  y  $E_o$  son los niveles de energía de las moléculas y átomos de  $O_2$ , para simplificar se supone que los niveles de energía aceptores son los mismos estén ocupados o no;  $\Delta G$  es el cambio de energía libre asociado con la reacción 1.5.5.

Sin embargo, hay dos cuestiones por resolver, la primera saber bajo que condiciones domina la especie  $O^-$  sobre la  $O_2^-$  y la segunda es establecer la relación entre la carga superficial y su dependencia con la temperatura y la presión de oxígeno. La primera cuestión es importante en los materiales sensores; por ser la base de la catálisis, la especie  $O^-$  es más reactiva y por tanto será más sensible a la presencia de vapores orgánicos o agentes reductores en general. La segunda cuestión es importante porque determina la resistencia de medida como se discutirá a continuación.

Combinando y reagrupando las ecuaciones 1.5.8 y 1.5.10 se obtiene:

$$\frac{[O_2^-]}{[O^-]} = [O_2]^{1/2} \exp - \left( \frac{E_{o_2} - E_o - \frac{\Delta G}{2}}{KT} \right) \quad (1.5.11)$$

A partir de esta ecuación y teniendo en cuenta que la concentración de oxígeno es proporcional a la presión de oxígeno se puede concluir estableciendo las siguientes relaciones: la concentración de la especie  $O^-$  disminuye al aumentar la presión de oxígeno pero aumenta al incrementar la temperatura. Los estudios realizados por Chon y Pajares ( 37 ) muestran que en el ZnO la especie dominante es  $O_2^-$  a 450 K y a temperaturas superiores lo es el ión  $O^-$ . Para el SnO<sub>2</sub> los estudios llevados a cabo por Yamazoe y colaboradores ( 38 ) mediante medidas de desorción, establecen que en el intervalo de temperatura comprendido entre 323 y 833 K la especie dominante es  $O^-$ . Si el SnO<sub>2</sub> está dopado con indio los experimentos realizados por Sberveglieri y colaboradores ( 39 ) ponen en evidencia que en el rango de temperatura de 373 a 523 K la especie ionosorbida es el  $O_2^-$ .

La adsorción total de la carga negativa del oxígeno es más complicada que la anterior relación ( ecuación 1.5.11 ), ya que la modificación de la barrera superficial supone un cambio en la ionosorción. Cuando la barrera superficial varía se modifican las diferencias  $(E_o - E_F)$  y  $(E_{o_2} - E_F)$  como se indica en la Figura 15. El valor de los

exponentes de las ecuaciones 1.5.10 y 1.5.8 dependen de  $V_s$ , y se puede escribir la energía de Fermi como función de ésta.

$$E_F = E_{CS} - \mu eV_s \quad (1.5.12)$$

Donde  $\mu$  es la diferencia de energía entre la banda de conducción del "bulk" y la energía Fermi.

En resumen, la superficie de un semiconductor tipo n, está saturada en oxígeno a presiones atmosféricas. Físicamente esto significa que el doblamiento de las bandas paraliza las futuras adsorciones. Los niveles de energía de los estados superficiales han aprovechado la  $E_F$  ( Figura 15 ) incrementándola sustancialmente y haciendo que la cantidad adsorbida no pueda aumentar por el elevado valor de  $V_s$ .

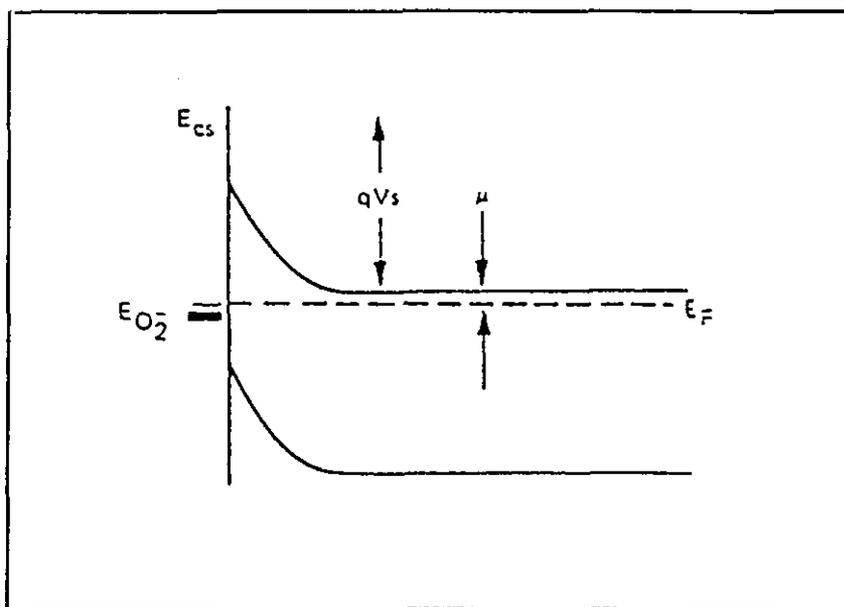
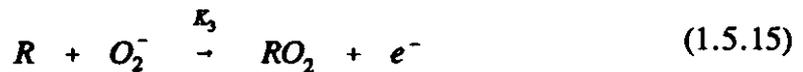
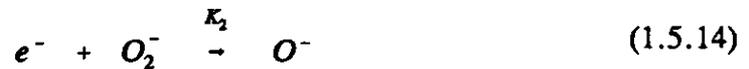


Figura 15. Esquema del espacio cargado una vez producida la adsorción.

**a) Muestras sinterizadas**

En este tipo de materiales sensores, la conductancia depende del área de contacto intergranular y de la barrera de potencial superficial ( 40 ).

Los materiales sensores normalmente presentan estados estacionarios donde la cantidad de oxígeno adsorbido es constante con la concentración de agente reductor (R). El oxígeno adsorbido puede ser representado por las siguientes ecuaciones ( 21 ):



La reacción global de detección del gas reductor viene dada por la siguiente reacción:



Las K representa la constante de la reacción, teniendo en cuenta que la especie más reactiva es el O<sup>-</sup> la velocidad de la reacción 1.5.15 es tan pequeña que puede

despreciarse. La reacción 1.5.13 se supone que es reversible en el intervalo de temperatura en el que se utilizan los materiales sensores, pero la reacción 1.5.14 no lo es, si lo fuese el material no sería sensible al gas ya que la concentración de oxígeno en la superficie sería constante.

Mediante una serie de cálculos teóricos ( 13 ) en los que se considera la concentraciones de las especies implicadas en las reacciones anteriores se llega a una función que relaciona la resistencia del semiconductor con la presión del agente reductor:

$$S = \frac{d(\log R)}{d(\log P_R)} = -\frac{1}{2} \left( 1 + \frac{1}{1 - \frac{2aR}{b}} \right) \quad (1.5.17)$$

Donde:  $R$  es la resistencia del semiconductor.

$P_R$  es la presión del agente reductor

$$a = K_1 N_s$$

$$b = \propto K_1 ( [O_2] - K_2 N_s )$$

$N_s$  es la densidad de electrones extraídos desde el semiconductor.

Como  $P_R$  es mucho menor que  $R$ ,  $S$  se aproxima a  $-1/2$ , que coincide con los valores obtenidos experimentalmente en los sensores comercializados por la casa Figaro ( 41 ). Por lo tanto, la resistencia es inversamente proporcional a la presión o concentración del agente reductor:

$$R \propto P^{-1/2} \quad (1.5.18)$$

Si  $P_R$  es muy grande  $S \rightarrow -1$  ya que  $R \rightarrow 0$

## b) Películas delgadas

En este tipo de materiales los granos están en íntimo contacto y por tanto, no hay obstáculos para que el flujo de corriente atraviese la muestra. Las reacciones 5.1.13, 5.1.14 y 1.5.15 se producen sobre la superficie del material sensor ( 42 ).

La conductancia superficial será:

$$\delta G = N_s e u \frac{W}{L} = G_s \quad (1.5.19)$$

Donde  $N_s$  es la densidad de electrones extraídos desde el semiconductor y llevados a la superficie,  $u$  es la movilidad de los electrones,  $W$  es la anchura de la muestra y  $L$  su longitud.

La conductancia en el "bulk" será:

$$G = N_D e u W \frac{t}{L} \quad (1.5.20)$$

Donde  $N_D$  es la densidad de donores en el "bulk" y  $t$  es el espesor de la muestra.

Cuando  $N_s < N_D t$  ; entonces  $G_s / G = N_s / N_D t$

En la mayoría de los óxidos semiconductores  $N_s$  y  $N_D$  oscilan entre  $10^{16} \text{ m}^{-2}$  y  $10^{13} \text{ m}^{-3}$  y el valor  $t$  es del orden  $10^{-7} \text{ m}$ ,  $G_s$  se aproxima a  $G$  y la sensibilidad del material aumenta al disminuir el espesor de la muestra. Estas películas delgadas pueden ser obtenidas por pulverización catódica o evaporación.

### 1.5.3- Mecanismos de detección

Morrison ( 43, 44 ) establece los posibles mecanismos de interacción entre las especies gaseosas y el material sensor que afectan a la resistencia del semiconductor.

Las modificaciones pueden ser debidas:

- a) Reacciones de óxido-reducción.
- b) Intercambio iónico con el semiconductor.
- c) Adsorción directa sobre el semiconductor
- d) Adsorción por reacción con un estado superficial.

#### a) Reacción de óxido-reducción

Los electrones o huecos producidos en la banda de conducción se deben a la no estequiometría del material. Si los gases ambientales afectan a la estequiometría, también modificarán la conductancia del semiconductor.

Algunos semiconductores presentan un exceso de cationes metálicos y los electrones aportados por estos se alojan en la banda de conducción, este es el caso del dióxido de titanio ( 32 ). Cuando el material tiene una apropiada estequiometría ( asumiendo que no existen impurezas electronegativas ), la resistencia es elevada. Si por el contrario el semiconductor tiene un exceso de iones oxígeno las vacantes catiónicas atrapan electrones de la banda de valencia generando huecos y la conductividad es alta debido al movimiento de los electrones a través del cristal. Cuando uno de estos compuestos se oxida o se reduce la conductividad se modifica.

En la oxidación de moléculas orgánicas se produce el intercambio del oxígeno de la red con la sustancia orgánica. Las investigaciones realizadas en atmósfera de aire y en presencia de agente reductor muestran que el oxígeno es reducido y posteriormente es reoxidado ( 45 ).

En la bibliografía existen algunos casos de semiconductores que son utilizados como materiales sensores y cuyo proceso de detección se basan en las reacciones redox. Un ejemplo de estos estudios es el realizado por Stetter ( 46 ) sobre el óxido de cobalto para la detección del CO, el oxígeno de la red es intercambiado durante la oxidación del CO. Kirner y colaboradores ( 47 ) utilizan el  $\text{TiO}_2$  como sensor de oxígeno, observando como a temperatura elevada la estequiometría del óxido depende de la presión de oxígeno. Hishinuma ( 48 ), utiliza el ZnO para la detección de hidrógeno atómico, observando que en vacío el efecto es irreversible y acumulativo, esto indica que tiene lugar la reducción del ZnO aunque quizás también pudiera ser debido a la difusión de los átomos de hidrógeno que actúan como donores intersticiales.

#### b) Intercambio iónico

El intercambio iónico es otro mecanismo posible de interacción superficial entre el gas y el semiconductor que tiene una fuerte influencia en la conductividad. Se ha observado que el  $\text{TiO}_2$  intercambia iones con el  $\text{CS}_2$  en fase gaseosa. Otras investigaciones han puesto en evidencia ( 49 ) la sulfatación del  $\text{MoO}_2$  por el  $\text{H}_2\text{S}$ , más directamente el  $\text{WO}_3$  es convertido en  $\text{WS}_2$  a 573 K y moderadas presiones de  $\text{H}_2\text{S}$ . Sin embargo, el simple intercambio iónico no puede explicar los cambios bruscos de resistencia.

#### c) Adsorción directa sobre el semiconductor

En estos procesos domina la adsorción del gas sobre la superficie del material. Si el gas es reductor inyecta uno o más electrones en el semiconductor; si es un agente

oxidante los extrae.

En principio como agentes reductores se usarían semiconductores tipo n, con pocos electrones en el "bulk" ya que la carga debida a los electrones aumentará. De forma similar, se necesitarán semiconductores tipo p con pocos huecos para detectar agentes oxidantes. En la práctica, se ha observado un único caso donde el modelo simple de adsorción puede ser aplicado, en los procesos de adsorción del  $O_2$  o  $NO_x$ . En este caso, a temperaturas intermedias con óxidos catalíticos se puede tener procesos reversibles de adsorción de oxígeno; este proceso se da normalmente en el semiconductores tipo n. Los estudios de adsorción/desorción de  $O_2$  sobre el  $TiO_2$  ( 50 ) y la adsorción del  $NO_x$  sobre el  $SnO_2$  ( presumiblemente  $O^-$  ) ( 51 ) son ejemplos donde la simple adsorción puede explicar el mecanismo.

Si el material sensor es un semiconductor tipo n y detectan gases que contienen oxígeno, la adsorción no es el mecanismo probable ya que al realizar las medidas en aire, el oxígeno está siempre adsorbido. La adsorción normalmente se produce a través de una reacción con los estados superficiales asociados con las especies de oxígeno preadsorbido como se discutirá a continuación.

### c) Estados superficiales

En los óxidos semiconductores tipo n las propiedades electrónicas superficiales juegan un importante papel en la detección de los gases. En presencia de aire se crea un espacio de carga superficial como resultado de la transferencia de electrones desde el óxido al oxígeno quimisorbido, produciendo un aumento de la barrera de potencial. Si la carga negativa del oxígeno adsorbido es consumida por un gas inflamable, disminuye la barrera debido al incremento de la densidad de portadores en las capas superficiales, lo que se traduce en un aumento de la conductancia.

El modelo de estados superficiales ( 52 ) se representa en la Figura 16. En el caso

de películas gruesas ( Figura 16 (a) ) los niveles de energía de la banda de conducción ( $E_c$ ) aumentan cerca de la superficie al estar en una atmósfera de aire debido a la transferencia de electrones por el oxígeno adsorbido, mientras que en el interior las modificaciones son pequeñas. Para películas delgadas ( Figura 16 (b) ) cuyo espesor es muy pequeño en comparación con la profundidad del espacio de carga superficial, la banda de conducción presenta modificaciones en el interior del semiconductor. Si el ión  $O^-$  ( la especie de oxígeno adsorbida más reactiva ) es consumido por el  $H_2$ , entonces la barrera de potencial se reduce. La conductancia debe ser proporcional al área de la curva encerrada entre  $E_c$  y el nivel de Fermi ( $E_f$ ), este área disminuye cuando el sensor se encuentra en presencia de gases reductores.

Si el oxígeno adsorbido o los estados dadores presentan una baja concentración; entonces, la barrera de potencial no sufre modificaciones y esto supone una disminución de la sensibilidad.

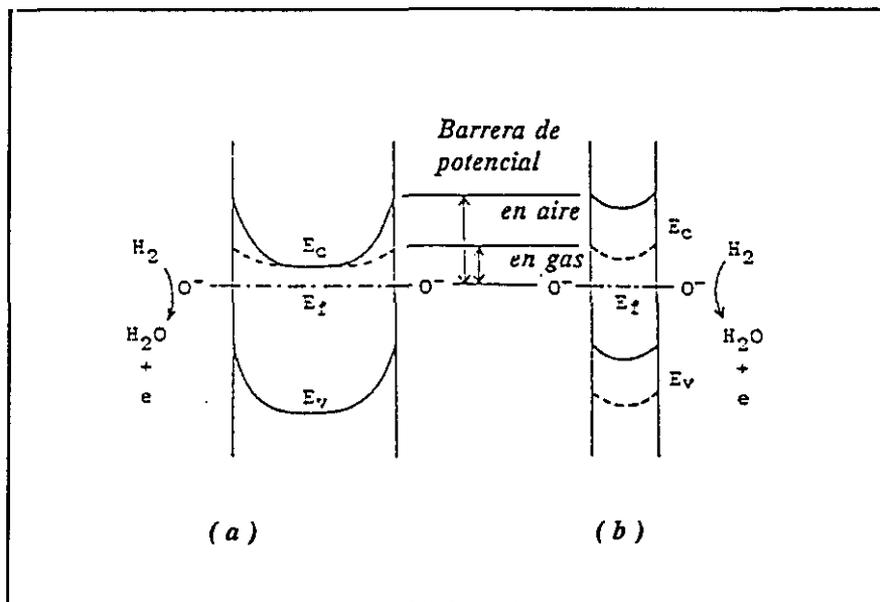


Figura 16. Modelo para la detección de gases: (a) Películas delgadas. (b) Películas gruesas.

#### **1.5.4- Mecanismos de detección en los semiconductores tipo n**

Cuando los materiales sensores basados en semiconductores tipo n se encuentran en presencia de agentes reductores la resistencia disminuye, mientras que con agentes oxidantes se incrementa. La respuesta del material puede ser de dos tipos ( 53, 54 ): por modificaciones en la conductancia superficial ( películas delgadas ) o bien por cambios en la conductancia del "bulk" ( películas sintetizadas ).

##### **1.5.4.1 Películas delgadas**

Los mecanismos de detección se basan en las modificaciones de los estados superficiales que provocan el doblamiento de las bandas originando variaciones en la conductancia. Este tipo de película son estudiadas en ésta memoria de investigación, así como su comportamiento frente a la acción de contaminantes atmosféricos (  $\text{NO}_x$  y CO ).

##### **- GASES REDUCTORES**

De acuerdo con los datos experimentales, cuando un semiconductor tipo n como el  $\text{SnO}_x$  está en presencia de un gas reductor la conductancia depende de la presión parcial del gas, la detección se produce en un rango de temperatura fuera del cual el material no detecta y es necesaria la presencia de oxígeno como constituyente del gas base para que el dispositivo pueda ser utilizado en la detección ( 55 ).

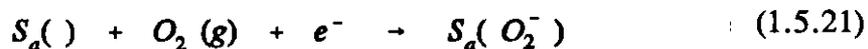
Windischmam y Mark ( 56 ), establecen un modelo para la detección de gases reductores en películas delgadas de  $\text{SnO}_x$ . El modelo supone que los procesos de

detección se deben a la oxidación del gas reductor por el oxígeno adsorbido y la subsiguiente emisión de electrones en la banda de conducción del material por la especie quimisorbida.

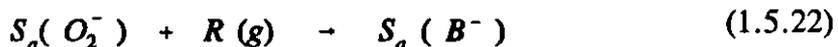
Los niveles de energía se muestran en la Figura 17 (a) ( no se considera el curvamiento de las bandas en la interfase sustrato/SnO<sub>x</sub> ). El oxígeno es adsorbido en la superficie del semiconductor en las posiciones disponibles S<sub>a</sub> ( ), extrayendo un electrón de la banda de conducción ( Figura 17 (b) ). Como resultado de la adsorción de oxígeno los estados superficiales creados provocan una carga eléctrica y una curvatura de las bandas. El gas reductor R es adsorbido en los sitios donde previamente ha sido adsorbido el oxígeno, dando una nueva especie B<sup>-</sup>. La energía de los nuevos estados superficiales está situada por debajo de la banda de conducción y los electrones son reinyectados en ella cuando la especie gaseosa B<sup>-</sup> es desorbida ( Figura 17 (c) ).

Las reacciones de quimisorción pueden ser resumidas de la forma siguiente:

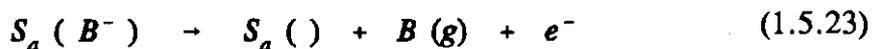
- Extracción de electrones de la banda de conducción por el oxígeno adsorbido ( Figura 17 (a) —> Figura 17 (b) ).



- Adsorción del gas reductor en los sitios donde el oxígeno ha sido previamente adsorbido, oxidándose el gas reductor ( Figura 17 (b) —> Figura 17 (c) ).



- Reinyección de electrones en la banda de conducción por desorción del gas reductor oxidado ( Figura 17 (c) —> Figura 17 (a) ). Volviendo a las condiciones iniciales.



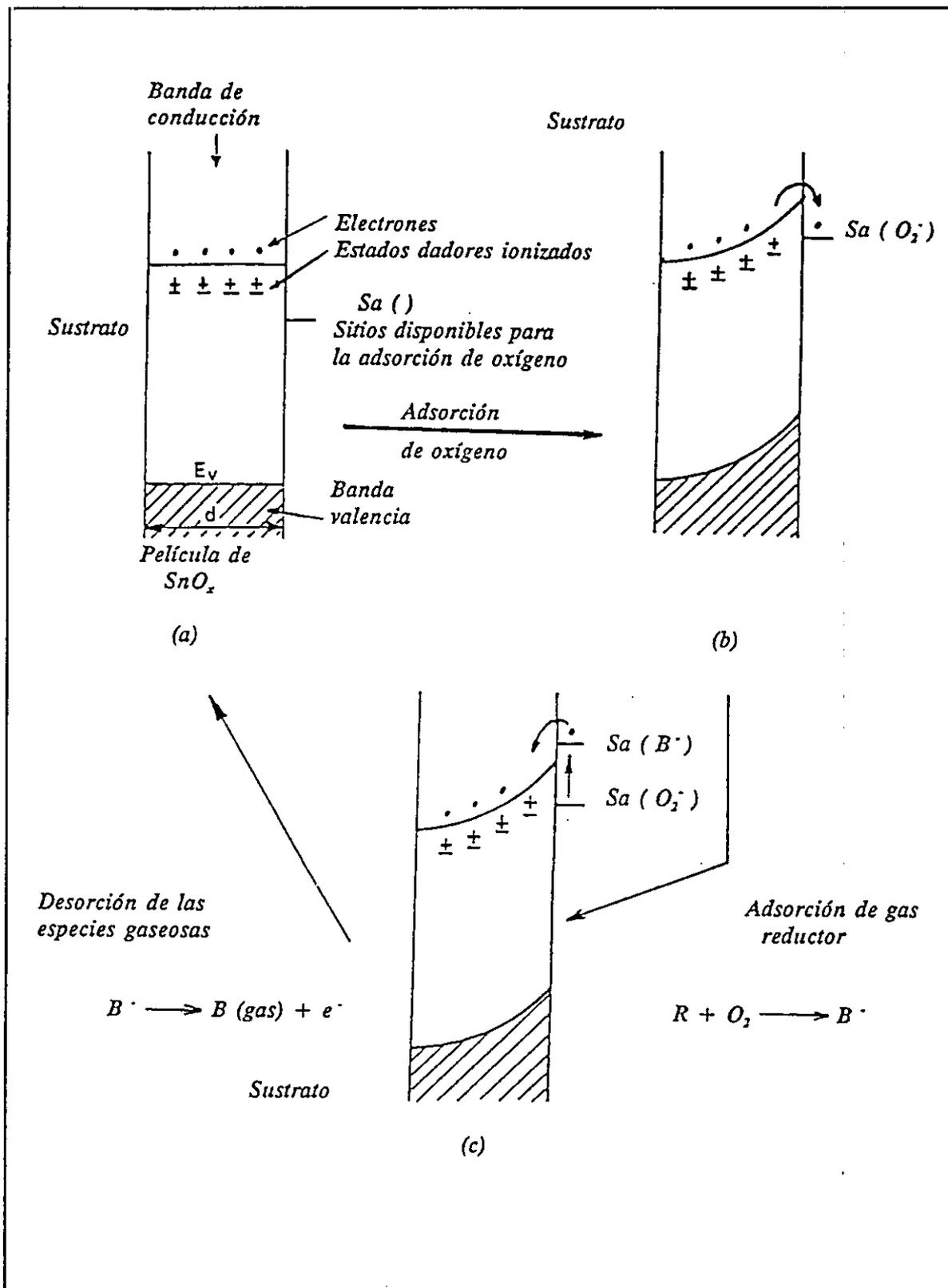


Figura 17. Secuencia de detección mediante el modelo del diagrama de bandas para el  $\text{SnO}_2$ :  
 (a) Estado inicial. (b) Adsorción de oxígeno. (c) Adsorción del gas reductor.

El aumento del número de electrones (  $n$  ) en la banda de conducción por unidad de superficie y tiempo viene dado por:

$$\frac{dn}{dt} = r_e - e_x \quad (1.5.24)$$

En donde  $r_e$  es la velocidad de reinyección de electrones en la banda de conducción y  $e_x$  es la velocidad de extracción.

Este modelo puede ser aplicado si hay un exceso de oxígeno con respecto al gas reductor, alcanzándose un estado estacionario. En estas condiciones, la velocidad de reinyección es proporcional a la presión parcial del gas reductor  $P_R$ .

$$r_e = \alpha P_R \quad (1.5.25)$$

Donde:  $\alpha$  es el coeficiente de proporcionalidad.

La velocidad de extracción  $e_x$  es proporcional al número de electrones por unidad de superficie, en la banda de conducción los sitios disponibles para la adsorción de oxígeno  $S_a( )$  son:

$$e_x = \beta [S_a( )] \quad (1.5.26)$$

Donde:  $\beta$  es el coeficiente de proporcionalidad.

Windischmam y Mark establecen que para un semiconductor con una densidad de portadores pequeña,  $n$  se puede aproximar a  $\Delta n$  (  $n_0 \ll \Delta n$  ).

$$n = n_0 + \Delta n \quad (1.5.27)$$

Donde:  $n$  es el número total de electrones,  $n_0$  es el número de electrones en

ausencia de gas reductor y  $\Delta n$  es el incremento de electrones. Por otra parte, el número de sitios activos  $S_x$  ( ) es del mismo orden que  $\Delta n$ , resultando:

$$e_x \sim \beta (\Delta n)^2 \quad (1.5.28)$$

Para un estado estacionario, donde  $dn/dt = 0$  y  $r_e = e_x$ . La sensibilidad será proporcional a la variación de conductancia:

$$\Delta G \propto \Delta n \propto P_R^\beta \quad (1.5.29)$$

Experimentalmente se ha establecido que  $0.8 \leq \beta \leq 0.3$ , el valor de  $\beta$  depende del tipo de gas ( 57 ).

#### - GASES OXIDANTES

En presencia de sustancias oxidantes se plantea el siguiente problema, la superficie es oxidada por la adsorción de  $O_2^-$  o  $O^-$ , ya que el material sensor está expuesto a una atmósfera de aire. Si el agente oxidante es menos activo que el oxígeno del aire, ya sea por motivos cinéticos o termodinámicos, no se observan modificaciones. Sólo aquellas sustancias oxidantes más fuertes o con una cinética más rápida son detectadas por los materiales sensores.

El modelo establecido por Chang ( 51 ) está basado en las propiedades electrónicas y en los procesos de quimisorción. Si una molécula como el oxígeno o el  $NO_x$  ( NO y  $NO_2$  ) se aproxima a la superficie y su afinidad electrónica A es mayor que la función de trabajo  $W_\phi$  del semiconductor ( energía necesaria para extraer un electrón desde el nivel  $E_F$  ), la molécula extrae electrones de la banda de conducción, favoreciendo la quimisorción del gas. Las futuras adsorciones hacen que la superficie se cargue más negativamente.

El modelo de bandas se muestra en la Figura 18 (a), donde  $E_s$  es un estado superficial vacío, situado por debajo del nivel de Fermi  $E_F$ . En este proceso las bandas superficiales de energía se curvan hacia arriba, y la función de trabajo aumenta ( Figura 18 (b) ).

El resultado de la quimisorción de sustancias oxidantes es una disminución de la concentración de electrones en la banda de conducción ( próxima a la superficie ) y como consecuencia de esto se reduce la conductancia superficial. Estos fenómenos han sido observados en la adsorción del  $O_2$  ( aire ) y  $NO_x$  sobre películas de  $SnO_x$ .

De acuerdo con las hipótesis de Mark ( 58 ) cuando una cierta cantidad de gases oxidantes es quimisorbida sobre la superficie de un semiconductores tipo n, la conductividad disminuye mientras que la concentración de los estados superficiales aceptores se incrementa. Existiendo una relación lineal entre el logaritmo de la concentración de electrones promedio [  $n_e$  ] y la inversa de la temperatura, es decir:

$$\ln [n_e] = B \frac{E_a}{KT} \quad (1.5.30)$$

Donde: **K** es la constante del Boltzman, **T** es la temperatura en grados Kelvin,  $E_a$  es la energía de activación y **B** es una constante de proporcionalidad.

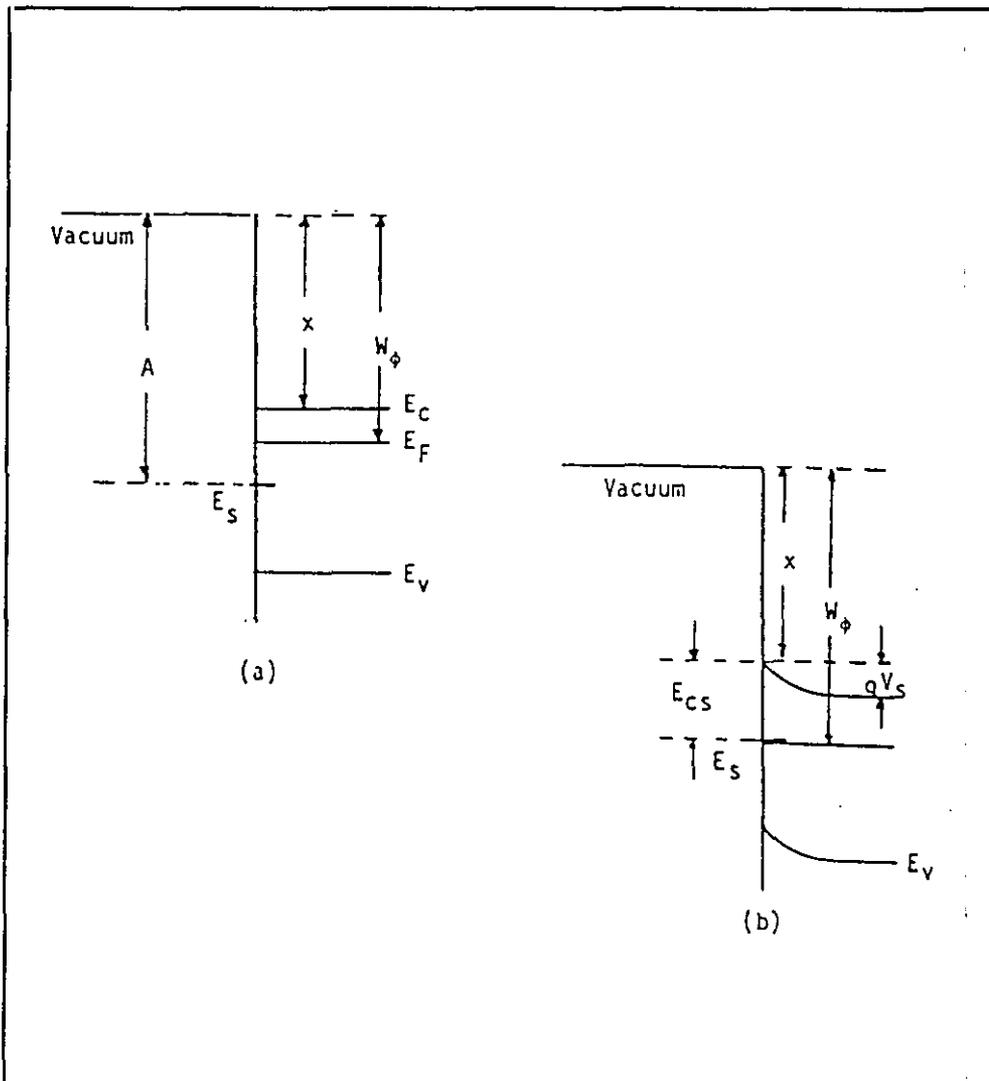
De la pendiente se obtiene la energía de activación, que es función del nivel de energía superficial  $E_{sc}$  y de la barrera de potencial  $V_s$  producido por la adsorción del gas quimisorbido, es decir,  $E_a = E_{cs} - V_s$  ( Figura 18 (b) ).

Suponiendo que la movilidad electrónica es independiente de la temperatura, la resistencia será inversamente proporcional a la [  $n_e$  ] cumpliéndose:

$$\ln \left( \frac{1}{R} \right) = c + \frac{E_a}{KT} \quad (1.5.31)$$

Donde:  $R$  es la resistencia del material y  $c$  es una constante.

La energía de activación se modificará cuando las moléculas quimisorbidas presenten diferente afinidad electrónica.



**Figura 18.** Efecto de la quimisorción de moléculas sobre el  $\text{SnO}_2$ .

(a) Antes de la quimisorción. (b) Después.

$A$  = Afinidad electrónica de la molécula de gas.

$W$  = Función de trabajo.  $E_f$  = Nivel de Fermi.

$V_s$  = Potencial superficial.  $E_c$  = Banda de conducción.

$E_v$  = Banda de valencia.

$x$  = Afinidad electrónica del semiconductor.

#### 1.5.4.2 Muestras sinterizadas

El mecanismo de detección depende del tipo de contacto intergranular ( 59 ). Las películas sintetizadas presentan una estructura irregular, existen zonas de baja resistencia que alternan con otras de resistencia elevada ( en los puntos de contacto intergranular ). Los diferentes tipos de contacto ( 53, 54 ) son estudiados a continuación ( Figura 19 ).

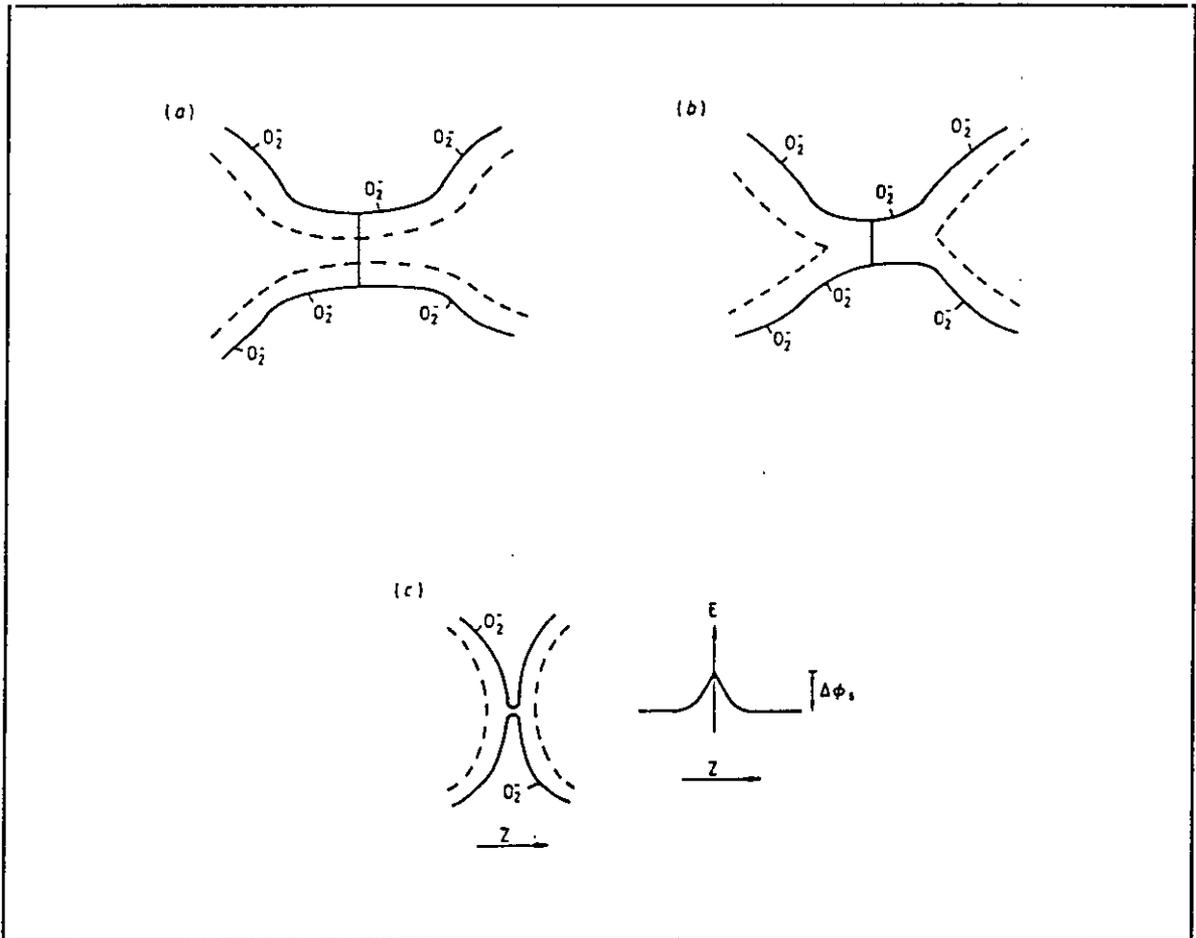
En la Figura 19 (a), muestra la situación en que los granos están en contacto a través de pequeños canales por los que circulan los electrones, denominado "control cuello". Los estados superficiales atraen los iones oxígeno que son adsorbidos en la superficie y originan una zona profunda de deplexión ( marcada en la Figura 19 (a) por la línea punteada ). Los canalitos son lo suficientemente estrechos y su espesor suele ser del mismo orden que la zona de deplexión.

Cuando un gas reductor es adsorbido, en los límites de grano disminuye el espesor de la zona de deplexión y aumenta indirectamente la unión entre granos. Este aumento en el espesor de los canales es el que gobierna la conductancia del material ( 43 ). En presencia de gases sólo se producen modificaciones en la anchura del canal.

La Figura 19 (b) representa el caso de un material formado por granos en íntimo contacto denominado "control cuello cerrado", esta situación se alcanza cuando el proceso de sinterización no es bueno. La resistencia está determinada por la activación de los electrones desde los estados superficiales a la banda de conducción y los gases de la atmósfera circundante modifican los estados superficiales.

Las Figuras 19 (a) y (b) corresponden a un materiales porosos que pueden responder de igual manera que una película delgada.

La Figura 19 (c) muestra la tercera situación aplicable a un material poroso pero no a una película delgada. Los puntos de contacto entre granos forman una barrera de potencial o barrera Schottky que surge de la carga atrapada en la superficie. Para que los electrones pasen de un grano a otro deben superar la barrera de potencial  $\phi_s$ . El gas adsorbido modifica la altura de la barrera y por tanto la conductancia del material.



**Figura 19. Modelos de conductancia dependiendo del tipo de contacto intergranular. (a) Cerrado. (b) Abierto. (c) Barrera de potencial.**

Este modelo relaciona la energía de activación con la altura de la barrera. En este caso, la conductividad está limitada por el transporte de carga a través de la barrera y viene dada por la expresión:

$$\sigma = cte \exp \left( \frac{-e\Delta\Phi_s}{KT} \right) \quad (1.5.32)$$

Clifford ( 60 ) estudia el comportamiento de los materiales sinterizados y establece que la conductancia está controlada por las barreras entre granos. Los trabajos realizados por Jones y colaboradores ( 61 ), para muestras igualmente sinterizadas, ponen de manifiesto que predomina el "control cuello cerrado". Sin embargo, es evidente que tal distinción es difícil de realizar.

Si la resistencia eléctrica de los contactos tipo barrera es mayor que el tipo cuello, entonces, los argumentos teóricos considerados son válidos. Cuando se tiene un material policristalino, en donde cada cristal está conectado con los adyacentes por contactos que pueden ser de los dos tipos considerados ( barrera o cuello ). Si se da la situación en la que el tipo barrera es mayor, en algunos puntos los transportadores de corriente cruzarán la barrera, cuando esto sucede el efecto dominante es el tamaño de grano y este será proporcional a la altura de la barrera ( 62 ).

La situación límite en los materiales porosos es aquella en donde el gas no puede acceder por igual a todos los puntos del interior del sensor. Esto implican una microestructura no estable, entonces, el tamaño efectivo se modificará con el tiempo lo que conduce a cambios en el comportamiento del material sensor ( 53 ).

Finalmente, hay que considerar las barreras de potencial formadas en los electrodos de contacto eléctrico ( suelen ser de Au o Pt ) y existe la posibilidad de que algunos gases respondan debido a la modulación de la barrera de contacto ( 63 ). Sin olvidar que los contactos eléctricos y el semiconductor constituyen una barrera, pero el contacto se puede considerar óhmico ya que la resistencia del metal es despreciable frente a la del semiconductor ( 64 ).

### 1.5.5- Acción de los dopantes

La mayoría de los procesos químicos requieren de una energía de activación ( $E_a$ ) para que la reacción química se produzca, los sensores de gases basados en óxidos semiconductores dependen de la reacción química superficial y por tanto estarán influenciados por la energía de activación necesaria para que se inicie la reacción. Las reacciones superficiales son exotérmicas y si la energía de activación es elevada, la cinética de la reacción será lenta.

La adición de aditivos que actúan como catalizador disminuyen la  $E_a$  necesaria para que se inicie el proceso. No es fácil encontrar en la bibliografía un catalizador que sea adecuado y que proporcione selectividad al sensor, nos encontramos con el problema de los objetivos. En los catalizadores los objetivos son la selectividad a los productos y la elevada actividad catalítica. En los materiales sensores se busca selectividad a los gases y una razonable actividad catalítica. En un proceso catalítico normal, lo que interesa es obtener productos muy puros y por ello se parte de reactivos con elevada pureza. En los sensores se trabaja en atmósferas con elevado número de contaminantes y se busca selectividad de forma que tenga lugar la interacción con uno de los gases contaminantes a una velocidad razonable y con los otros no se produzca interacciones. Por otra parte, tampoco hay que olvidar que en algunas ocasiones el propio semiconductor tiene propiedades catalíticas y es innecesario el catalizador ( 65 ).

Los estudios realizados por Moseley ( 66 ) muestran los posibles efectos de los catalizadores sobre el material sensor, estos pueden ser:

- i) El catalizador puede afectar a la velocidad de reacción, disminuyendo la temperatura de respuesta.
- ii) Modifica la respuesta del material y aumenta la selectividad.

- iii) En presencia de gases inflamables, a elevada temperatura se puede producir una combustión sobre la superficie del material. Reduciendo la concentración de gas y por tanto disminuyendo la respuesta.
- iv) Puede producir nuevas especies químicas.
- v) Pueden producirse interacciones electrónicas entre el catalizador y el semiconductor.
- vi) La composición química del catalizador puede cambiar en presencia de algunos gases, alterando la respuesta del sensor.
- vii) Puede producirse efectos térmicos que generan una respuesta debida a un gradiente de temperatura.

La mayoría de los catalizadores utilizados son metales nobles debido a la elevada densidad de sitios activos que presentan. Prasad y colaboradores ( 67 ) estudian el comportamiento de diversos catalizadores ( Ru, Rh, Pd, Os, Ir y Pt ) a elevada temperatura; la desventaja de todos ellos excepto el platino y paladio es que favorecen la oxidación. El Pd tiene una elevada actividad para el CO, olefinas, metano y anillos aromáticos, mientras el Pt lo tiene para las parafinas de tres átomos de carbono. Algunos óxidos presentan actividad catalítica (  $V_2O_5$ ,  $Co_2O_3$ ,  $Cu_2O$ , NiO ... ) y otros son elevadamente activos ya que favorecen la disminución de la energía de la banda de conducción sobre todo en los semiconductores tipo p ( 38, 65, 68 ).

La capacidad de un catalizador de acelerar la reacción química depende frecuentemente de las heterogeneidades de la superficie catalítica ( 69 ). Los catalizadores con elevada heterogeneidad presentarán un amplio espectro de sitios superficiales activos donde tiene lugar la reacción de interés. Tienen elevada actividad ya que existen numerosos puntos donde se producen reacciones con distintos gases y por tanto la selectividad disminuye.

Las heterogeneidades pueden aparecer cuando el cristal presenta diversas caras expuestas a la acción de los gases ( la actividad depende sensiblemente del plano de exposición del cristal ( 70, 71 ) ). Estas heterogeneidades también pueden ser debidas a

la presencia de impurezas o sustancias adsorbidas sobre la superficie o por cambios de dirección de los planos producidos por dislocaciones que emergen a la superficie o límites de grano.

Los experimentos realizados por Betty y Jones ( 72 ) y Firth ( 73 ) confirman la pobre selectividad debida a las heterogeneidades; así el ZnO es selectivo para el CO pero si el material presenta elevada heterogeneidad deja de serlo.

La desactivación del catalizador disminuye la velocidad de reacción, por dos efectos: 1) El soporte catalítico se envenena por la formación de especies activas provenientes de la atmósfera. 2) Disminución del crecimiento de los cristales del catalizador debido a migraciones superficiales, que producen una reducción de la activación del catalizador con el tiempo.

El catalizador se distribuye en la superficie o en el interior del material. Si se tiene un catalizador disperso sobre la superficie de un semiconductor tipo n y el catalizador es el idóneo para acelerar la reacción, se sabe que éste tiene efectos sobre la resistencia de contacto intergranular del semiconductor aunque no se conoce exactamente como tiene lugar la reacción sobre la superficie del catalizador. Hay dos formas en las que el catalizador afecta a la región de contacto intergranular y por tanto a la resistencia del semiconductor: Una es la dispersión del catalizador y otra es el control de la energía Fermi ( 13 ).

Para disponer de un catalizador efectivo, debe existir buena dispersión de las partículas y deben de estar disponibles cerca de los contactos intergranulares. Sólo entonces el catalizador puede afectar a la resistencia de contacto intergranular.

El otro camino en el que el catalizador afecta a la resistencia de contacto intergranular es el control de la energía Fermi. El modelo establecido por Morrison (69) ignora la carga de oxígeno adsorbida directamente sobre el semiconductor que parece inefectiva comparada con la que se produce sobre el catalizador.

En la Figura 20 se representa la situación con el control de energía Fermi. La Figura 20 (a) muestra dos granos en contacto con el catalizador, su pobre dispersión excluye posibles influencias sobre la resistencia de contacto intergranular. En otras palabras, el oxígeno adsorbido sobre el catalizador remueve los electrones hacia las regiones próximas del semiconductor, sólo una pequeña porción de la superficie del semiconductor tiene una barrera superficial controlada por el catalizador. Los cambios de las partículas catalíticas aparecen bastante cerca de los contactos intergranulares y el control de la barrera superficial es pequeño. La Figura 20 (b) representa la situación más idónea donde se tiene buena dispersión de las partículas catalíticas afectando a los contactos intergranulares. El control de la energía Fermi refleja el equilibrio en el proceso de transferencia de electrones entre las fases, la energía Fermi a través del sistema es constante.

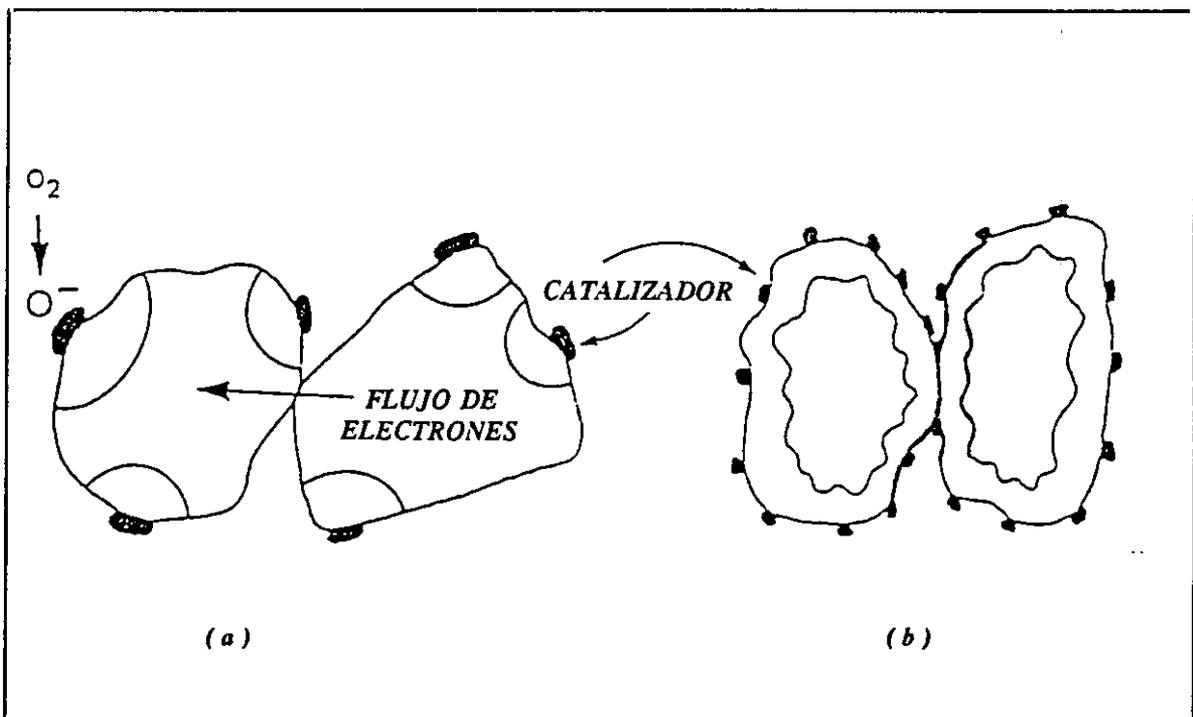


Figura 20. Control de la energía Fermi: (a) Pobre dispersión del catalizador (b) Dispersión adecuada.

Si el catalizador tiene elevado espesor como se muestra en la Figura 21 (a) la reacción superficial no controla las propiedades del semiconductor. Entonces, la reacción en el catalizador no tiene efecto en  $V_s$ . Si las partículas de catalizador son pequeñas como se muestra en la Figura 21 (b) el efecto de la reacción superficial se produce a través del catalizador y afecta directamente a la  $E_F$  del semiconductor y por tanto a la barrera superficial  $eV_s$ .

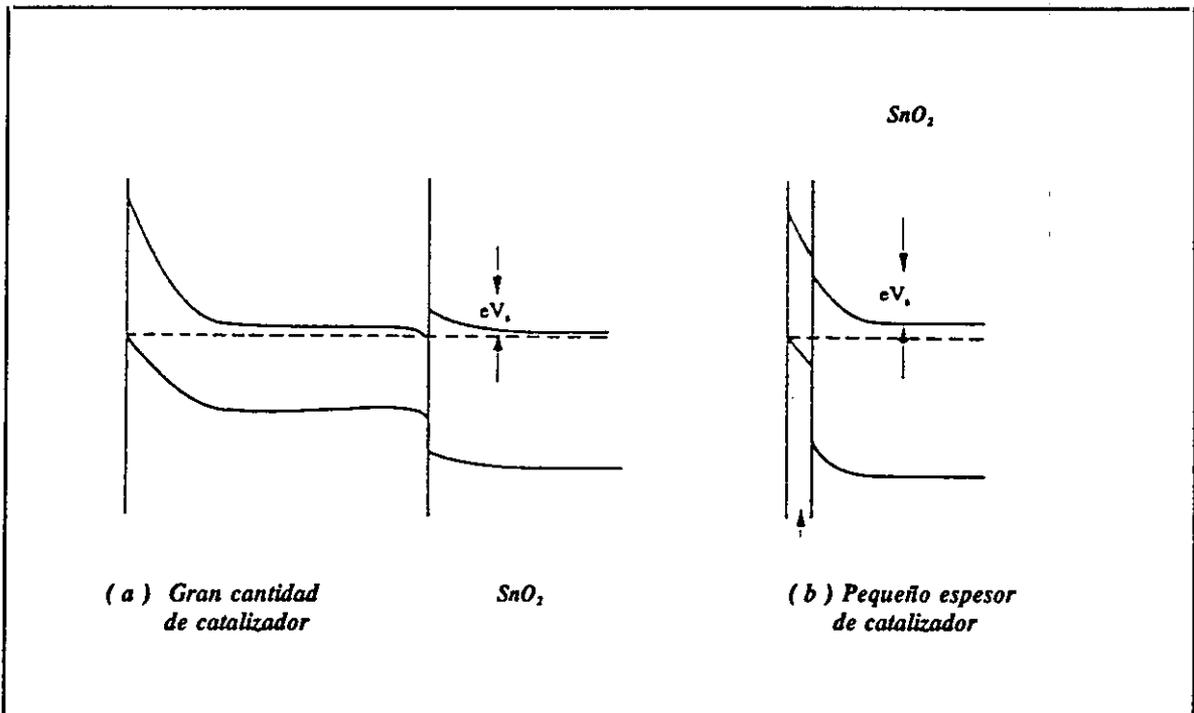


Figura 21. Modificación de la barrera superficial: (a) Catalizador de elevado espesor. (b) Catalizador con buena dispersión y pequeño espesor.

En resumen, el catalizador domina los "estados superficiales" reemplazando las especies de la superficie, controlando el doblamiento de las bandas del semiconductor y por tanto, controla la conductancia del semiconductor. La energía Fermi del catalizador cambia cuando el oxígeno es adsorbido. Los cambios de  $E_F$  son significativos, si se producen modificaciones en la estequiometría del catalizador o bien tienen lugar cambios

en la densidad de dadores. Los procesos en la superficie del catalizador afectan al semiconductor como se observa en la Figura 21 (b). La  $E_f$  del catalizador cambiará cuando tenga lugar la adsorción del gas.

El catalizador opera por dos mecanismos ( 74 ):

El primero es debido al incremento de la concentración de reactantes que son adsorbidos sobre el catalizador, es decir, aumenta la probabilidad de interacción.

El segundo es debido a la disminución de la energía de activación y por tanto, aumenta la velocidad de reacción. Un ejemplo de este último, es la disociación del  $H_2$  sobre el Pt que activa la reacción del  $H_2$ , este es disociado y quimisorbido, sin el Pt como catalizador se requiere una elevada energía para que se produzca la disociación de los átomos de hidrógeno ( 68 ).

El aire es la atmósfera más común de los materiales sensores, las especies de oxígeno adsorbidas sobre la superficie del catalizador pueden ser:  $O_2$ ,  $O_2^-$ ,  $O^-$ ,  $O^{2-}$  ( 27, 30, 33, 35 ). El oxígeno no disociado es inactivo, lo mismo sucede con los iones  $O^{2-}$  debido a su baja concentración (encontrar un sitio donde el oxígeno atrape dos cargas negativas es más bien difícil, para ello se requieren sitios con elevado potencial positivo). Sin embargo, mediante spin electrónico de resonancia se ha detectado la presencia de los iones  $O_2^-$  y  $O^-$  sobre el catalizador ( 74 ), cada una de estas especies tiene una señal característica. En presencia de un agente reductor la señal de  $O^-$  desaparece rápidamente indicando que es la especie más activa.

En los óxidos semiconductores tipo n las vacantes de oxígeno están enlazadas fuertemente a la red y existen pocos electrones disponibles para que se produzca la adsorción de oxígeno; por tanto, suelen ser poco catalíticos. Por el contrario, en los tipo p las vacantes de oxígeno pueden ser muy activas y favorecen la adsorción de los iones oxígeno sobre la superficie.

## **2- OBJETIVOS DEL TRABAJO**

El objetivo de la presente memoria de investigación es estudiar el comportamiento del óxido de estaño como material sensor para la detección de mezclas gaseosas contaminantes y el papel del oxígeno en los procesos de detección.

Los gases a detectar son: El monóxido de carbono y un óxido de nitrógeno de estequiometría  $\text{NO}_x$  ( formado por la mezcla en equilibrio de  $\text{NO}_2$  y  $\text{NO}$  ). El intervalo de concentración para el  $\text{NO}_x$  oscila entre 70 y 1 p.p.m. y de 4.500 a 50 p.p.m para el  $\text{CO}$ .

Primero se estudia la respuesta de los sensores al monóxido de carbono y a los óxidos de nitrógeno por separado para establecer la sensibilidad cruzada y después el comportamiento cuando ambos gases están presentes, determinado así la selectividad.

Los estudios preliminares permiten establecer las condiciones óptimas de preparación y pretratamientos para después estudiar la influencia de los diferentes dopantes ( Pt, Al, In y Cr ).

El material sensor (  $\text{SnO}_2$  ), los dopantes y los contactos eléctricos se obtienen por pulverización catódica. El espesor de las películas es de  $3 \cdot 10^{-7}$  m.

La caracterización del material sensor se establece a partir de las curvas de

detección, determinando la sensibilidad, selectividad y tiempos de respuesta y de recuperación.

La caracterización eléctrica de las películas se realiza mediante medidas de efecto Hall obteniendo la movilidad, conductividad y el número de portadores.

Las medidas de impedancia compleja nos ayudan a conocer la estructura del semiconductor: límites de grano, interfase electrodo-semiconductor etc.

Los análisis superficiales permiten identificar las fases presentes, orientación preferente, morfología y tamaño de grano.

La información obtenida nos da idea de los mecanismos involucrados en los procesos de conducción y detección.

### **3- PARTE EXPERIMENTAL**

### 3.1- JUSTIFICACION DE LA ELECCION DEL $\text{SnO}_2$ COMO MATERIAL SENSOR

El material elegido como sensor es un semiconductor tipo n. Los sensores de gases basados en óxidos semiconductores tipo n son más utilizados que los tipo p, la razón de esta preferencia se debe a la inestabilidad de los óxidos semiconductores tipo p ( 75 ). Estos, en presencia de aire intercambian el oxígeno de la red cristalina con el del aire, modificando sus propiedades. Un ejemplo típico de su inestabilidad es el  $\text{CuO}_x$  ( 76 ), con  $0 < x \leq 1$ , el valor de x depende de la temperatura, presión parcial de oxígeno y presión del gas a detectar, el material presenta propiedades semiconductoras sólo si  $x = 1/2$  .

Los óxidos semiconductores tipo n más utilizados son ( 75, 13 ): dióxido de estaño, óxidos de hierro ( III ), dióxido de titanio y óxido de zinc.

El  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , es empleado en la detección de gases reductores ( 77 ). Aunque, sus propiedades no son del todo conocidas y sus aplicaciones limitadas.

$\text{TiO}_2$ , su principal inconveniente es la difusión del oxígeno en la red cristalina, especialmente a 573 K ( 78 ). Esto restringe sus aplicaciones como material sensor.

El  $\text{ZnO}$  es menos utilizado que los anteriores. La conversión del  $\text{O}_2^-$  a  $\text{O}^-$  tiene lugar a 473 K y la desorción a 523 K y en este intervalo de temperaturas es donde se obtienen los mejores resultados ( 79 ).

La elección del dióxido de estaño como material sensor se debe a dos factores:

- Su elevada sensibilidad a bajas temperaturas.
- Ser químicamente inerte, no se oxida en aire; evitando los problemas de estabilidad observados en otros materiales, donde los procesos de oxidación modifican sus propiedades.

El primer sensor de  $\text{SnO}_2$  fue realizado en 1.968 para la detección de gases domésticos. Después se descubrió que podía detectar otros gases como  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{SH}_2$ ,  $\text{H}_2$ ,  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$  etc... Los dispositivos existentes son numerosos, sin embargo, en la práctica sólo pueden ser utilizados unos pocos materiales basados en el  $\text{SnO}_2$ , ya que dependiendo del método preparativo, tratamiento térmico y espesor de las películas puede ser sensible o no a la acción de los gases.

Los inconvenientes que presenta son los mismos que el resto de los materiales sensores: La sensibilidad disminuye cuando están en funcionamiento durante largos períodos de tiempo, no suelen ser selectivos ya que son sensibles a numerosos gases y la influencia de la humedad ambiental modifica la resistencia con el tiempo ( 13 ).

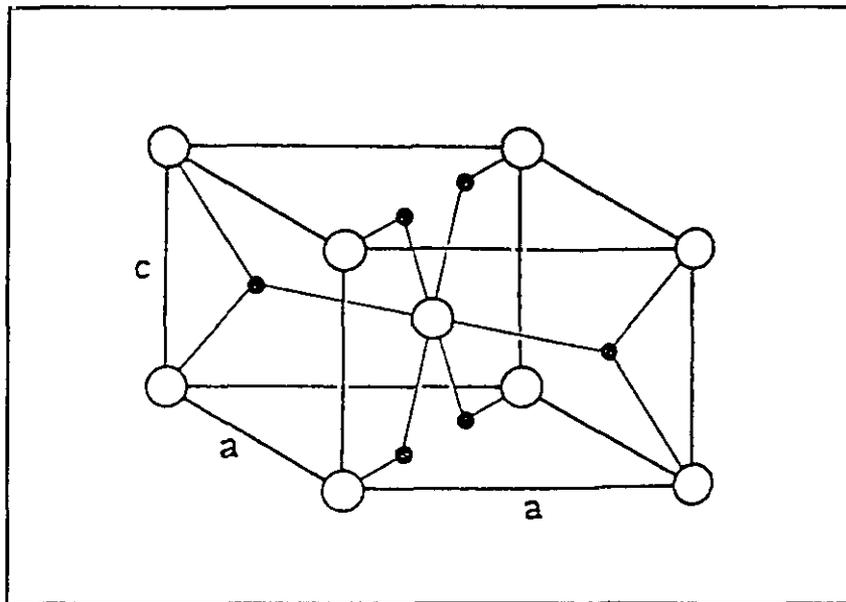
A pesar de estos inconvenientes, actualmente no existe ningún otro material capaz de competir con el dióxido de estaño. Puede detectar concentraciones de gases del orden de p.p.m.. La adición de aditivos permite mejorar su sensibilidad y selectividad, y las investigaciones actuales están encaminadas en este sentido, con el fin de conseguir sensores selectivos para cada gas. Por estos motivos, ha sido elegido como material base en la presente memoria de investigación.

El  $\text{SnO}_2$  es el material base de numerosos componentes electrónicos ( debido a su transparencia ), sensores de gases, electrodos de infrarrojo lejano y células solares. Los mecanismos de operación de estos dispositivos están relacionados con la estructura electrónica superficial y su conocimiento permite desarrollar y ampliar el campo de aplicación.

### 3.1.1- Defectos estructurales y diagrama de bandas

El  $\text{SnO}_2$  presenta una estructura tetragonal tipo rutilo. La celdilla unidad esta formada por seis átomos ( dos de estaño y cuatro de oxígeno ), como se muestra en la Figura 22. Cada átomo de estaño se encuentra rodeado por seis átomos de oxígeno situados en los vértices de un octaedro distorsionado, a su vez cada átomo de oxígeno está rodeado de tres átomos de estaño que se disponen en los vértices de un triángulo equilátero.

El índice de coordinación es 6:3. Los parámetros de la red ( 80 ) son :  $a = b = 4.377 \text{ \AA}$  ,  $c = 3.185 \text{ \AA}$  y la relación  $c/a = 0.673$ . Los radios iónicos de los iones  $\text{O}^{2-}$  y  $\text{Sn}^{4+}$  son respectivamente de  $1.4 \text{ \AA}$  y  $0.71 \text{ \AA}$ .



*Figura 22. Celdilla unidad del  $\text{SnO}_2$ . Los círculos grandes representan los átomos de oxígeno y los pequeños los de estaño.*

El dióxido de estaño es un semiconductor tipo n. Su elevada conductividad eléctrica se debe al exceso de electrones, que son generados por vacantes de oxígeno o exceso de estaño. Sus propiedades dependen de su no estequiometría, de la naturaleza y concentración de los átomos incorporados a la red cristalina ( 80, 81 ). La concentración de portadores oscila entre  $10^{25}$  y  $10^{26} \text{ m}^{-3}$  y la movilidad varia de 5 a  $30 \cdot 10^{-4} \text{ m}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ( 82, 83 ).

Las vacantes de oxígeno,  $V_o$ , o los átomos intersticiales de estaño  $Sn_i$ , se comportan como estados dadores ( 84, 85 ).

Por cada vacante de oxígeno se generan dos electrones. Este tipo de defectos confirma la relación de proporcionalidad existente entre la conductividad y la presión parcial de oxígeno ( 83 ).

$$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/6} \quad (3.1.1)$$

Resultados similares se obtienen si se considera que predominan los átomos de estaño en posición intersticial, cada átomo de estaño genera cuatro electrones. La proporcionalidad entre la conductividad y la presión de oxígeno es entonces ( 80, 81 ):

$$\sigma \propto P_{O_2}^{-1/5} \quad (3.1.2)$$

El tipo predominante de defectos viene determinado por el método preparativo. Si bien, las vacantes de oxígeno deben ser dominantes en películas delgadas, ya que los átomos intersticiales de estaño pueden difundir a la superficie y ser oxidados ( 86 ). Las vacantes de oxígeno superficiales son producidas por calentamiento en vacío, reducción química o bien por oxidación con agentes reductores.

El modelo de bandas para el  $\text{SnO}_2$  ( 87 ), se muestra en la Figura 23. En él aparece la contribución de los orbitales que participan en el enlace, los 2s y 2p del oxígeno y los 5s y 5p del estaño.

La banda localizada a -17 eV formada por los orbitales s del oxígeno y una pequeña fracción de los orbitales s y p del estaño. Esta banda está débilmente acoplada a la banda de valencia y por tanto no es considerada en el modelo.

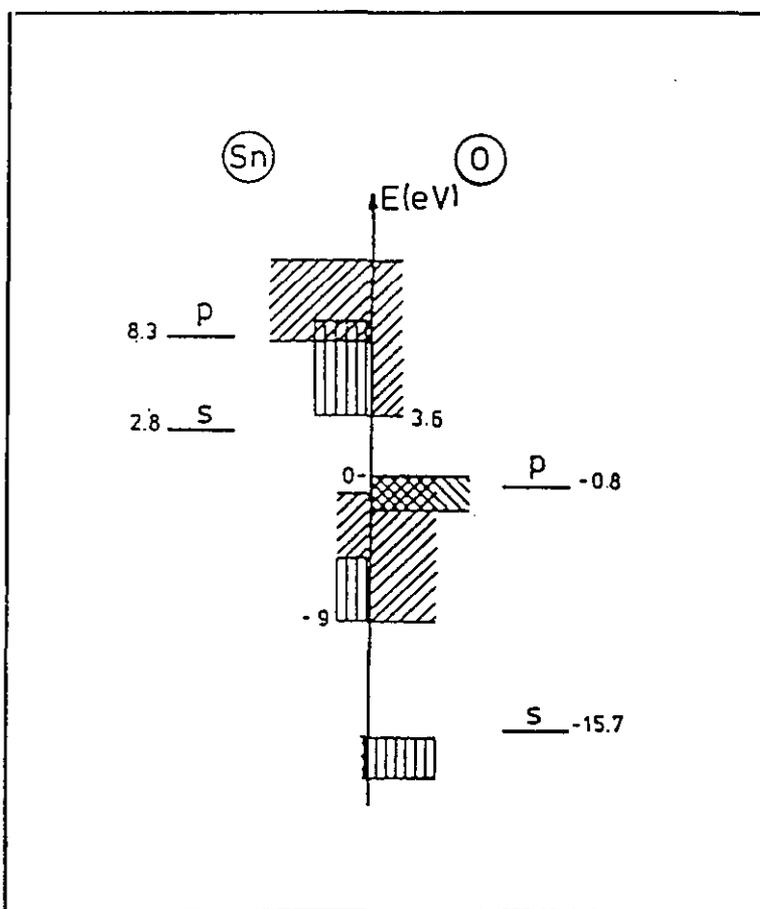


Figura 23. Bandas del  $\text{SnO}_2$ , los orbitales son: s ( | | | ) y p ( / / / ) para el Sn y el oxígeno. Los p vacío del oxígeno ( \ \ \ ).

La banda de valencia presenta una anchura de 9 eV y en ella se pueden distinguir tres zonas ( 88 ):

1) La región que va desde -9 a -5 eV que resulta del acoplamiento de los orbitales s del estaño y los p del oxígeno, que contribuyen al enlace químico. La fuerte interacción entre los orbitales s y p produce una elevada dispersión de la banda.

2) La región comprendida entre -5 y -2 eV, formada por los orbitales p del oxígeno y una pequeña fracción de los orbitales p del estaño.

3) La región superior que se extiende desde -2 a 0 eV, formada por el orbital vacío p del oxígeno, que es perpendicular al eje Sn-O y contribuye poco en el enlace. Esta geometría es desfavorable para el transporte de corriente por huecos en la banda de valencia ( 89 ).

La zona prohibida tiene una anchura de 3.6 eV, este valor coincide con las medidas experimentales ( 90 ).

La banda de conducción que se extiende desde 3.6 a 8 eV, presenta una fuerte dispersión y una baja densidad de estados. El 90% la forman los orbitales s del estaño y en la parte superior dominan los orbitales p. Por otra parte, todos los estados de la banda de conducción contienen una pequeña fracción de los orbitales enlazantes p del oxígeno.

Por último, hay que señalar que el par libre del orbital p vacío del oxígeno es perpendicular al plano Sn-O-Sn e interacciona débilmente con los átomos de estaño próximos, dando una carga localizada sobre el oxígeno. Este par libre origina una débil dispersión de las bandas.

### 3.1.2- Interacción con diferentes gases

La mayoría de los procesos de detección están basados en la extracción o inyección de electrones que modifican el espacio de carga superficial. La concentración de electrones cerca de la superficie varía con la densidad de sitios ocupados por las especies oxidantes o reductoras. En los materiales sensores, la densidad de estados superficiales depende de las reacciones que tienen lugar con los gases del entorno.

En presencia de sustancias oxidantes como oxígeno, óxidos de nitrógeno, grupos metoxi, formilo etc., los electrones se acumulan en la superficie y en el interior del cristal los estados dadores son ionizados. Si la sustancia es reductora como el monóxido de carbono, hidrógeno, formaldehído, etanol, amoníaco etc., la superficie se carga positivamente y en el interior se concentran los electrones. Las sustancias reductoras interactúan con la superficie del  $\text{SnO}_2$  a través de los orbitales vacíos p del oxígeno (19).

En el  $\text{SnO}_2$  hay simultáneamente niveles aceptores y donores, produciendo un aumento de la concentración de portadores de carga ( 88 ). Las vacantes de oxígeno pueden ser generadas por tratamiento térmico, o al ser expuesto a hidrógeno o moléculas que contienen hidrógeno como hidrocarburos ( 91 ).

#### EXPOSICION A OXIGENO

Los iones oxígeno adsorbidos actúan como aceptores superficiales, disminuyendo la conductividad. En la Figura 24 se muestra las diferentes especies relacionadas con las reacciones superficiales. A temperatura ambiente el equilibrio entre los iones ( $\text{O}_{2\text{ads}}^-$ ) adsorbidos y el oxígeno gas se alcanza lentamente, si bien la reacción es exotérmica. Antes de alcanzar las condiciones de equilibrio ( concentración de oxígeno constante ), la

densidad de carga superficial incrementa. Las medidas de conductividad demuestran que la transición se realiza lentamente ( 92 ).

A 458 K el  $(O_{ads})^-$  es la especie dominante. La reactividad del  $(O_{ads})^-$  es mucho mayor que la del  $(O_{2ads})^-$ , esta última es inestable ( 33, 34, 35 ). Los iones  $O_2^-$  y  $O^-$  son electrófilos, atacan preferentemente los dobles enlaces de las moléculas de carbono. El ión  $O^{2-}$  es nucleófilo reacciona con el hidrógeno de los hidrocarburos y produce la deshidratación de estas moléculas ( 19 ).

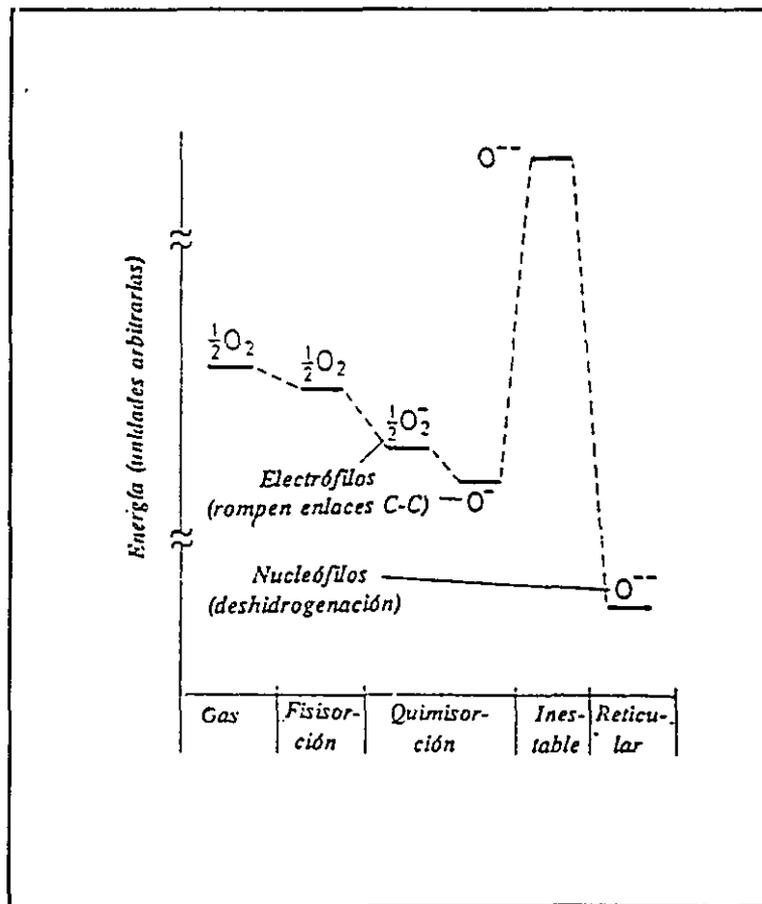
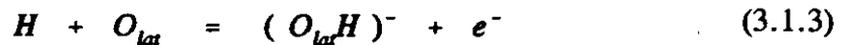


Figura 24. Diagrama de energía de las diferentes especies de oxígeno.

## EXPOSICION A HIDROGENO

La reacción superficial del SnO<sub>2</sub> con el hidrógeno es importante, no sólo por la detección del gas hidrógeno. Si no también porque los hidrocarburos y el hidrógeno pueden disociarse uno u otro en la superficie del SnO<sub>2</sub> o de metales nobles. Los átomos de hidrógeno formados, emigran y son adsorbidos reaccionando sobre el SnO<sub>2</sub> o el catalizador. Si el hidrógeno fuera adsorbido en forma molecular no se producirían cambios de conductividad, el incremento de conductividad observado es debido a la adsorción de los átomos de hidrógeno ( 19, 92 ).

A temperaturas moderadas los átomos de hidrógeno adsorbidos reaccionan con el oxígeno de la red O<sub>lat</sub> y proporcionan electrones adicionales ( 2 ):



A elevada temperatura tiene lugar la reducción del oxígeno de la red con formación de agua y vacantes de oxígeno V<sub>o</sub> ( 2 ):

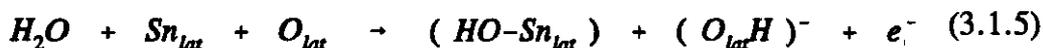


Los espectros de infrarrojo ( 93 ) muestran una débil desorción de las moléculas de agua en el intervalo de temperatura de 388 a 458 K, mientras que la mayor desorción tiene lugar a 648 K por la condensación en la superficie de los grupos hidroxilos.

## EXPOSICION A VAPOR DE AGUA

El vapor de agua se encuentra presente en el aire y la respuesta del material sensor depende de la humedad relativa ambiental.

El aumento de conductividad que presentan las muestras al ser expuestas al vapor de agua puede ser descrito por una secuencia de procesos de disociación y reducción. Las moléculas de agua son disociadas y adsorbidas en la superficie a través de los grupos hidroxilos. Estos grupos pueden ser adsorbidos sobre los átomos de oxígeno ( $O_{lat}$ ) o estaño ( $Sn_{lat}$ ) de la red, generando electrones o vacantes de oxígeno. Las reacciones que se producen son ( 2, 19, 94 ):



Experimentalmente se ha comprobado que tiene lugar dos tipos de desorciones:

- A 458 K, cuando las muestras son expuestas a hidrógeno atómico ( 2, 95 ), o hidrógeno molecular ( en muestras dopadas con paladio ( 96 ) ), o bien por la acción del metano, ácido acético y etanol ( 97, 98 ).

- En el intervalo de temperatura de 668 a 758 K, como resultado de la condensación de los grupos hidroxilos ( 54, 99 ), estos son observados cuando las muestras son expuestas a hidrógeno atómico ( 2 ), etanol ( 96 ) o agua ( 100 ).

## EXPOSICION A HIDROCARBUROS

Los hidrocarburos de cadena corta como metano, ácido acético, acetaldehído y etanol son adsorbidas sobre la superficie del  $SnO_2$  mediante la formación de especies intermedias como grupos metilos, etoxidos, acetatos y formatos como se muestra en la Tabla V ( 2, 19 ). Las medidas experimentales demuestran que los grupos hidroxilos y el hidrógeno están también adsorbidos en la superficie cuando el  $SnO_2$  es expuesto a estos hidrocarburos ( 45, 101 ).

En presencia de aire, los iones  $O^{2-}$  ( nucleófilos ) facilitan la deshidrogenación de estas moléculas, mientras que los iones  $O_2^-$  y  $O^-$  ( electrófilo ) favorece la rotura de los dobles enlaces de carbono (  $C=C$  ) ( 19 ).

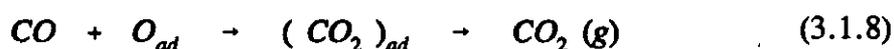
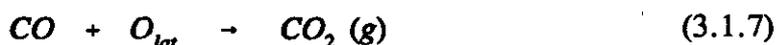
**Tabla V:** Especies superficiales formadas en el  $SnO_2$ .

GAS		ESPECIES SUPERFICIALES	
Metano	$CH_4$	Grupo metil	$-CH_3$
Etileno	$CH_2=CH_2$	Grupo etoxi	$-O-CH_2-CH_3$
Etanol	$CH_3-CH_2-OH$	Etanol	] Adsorción vía
Acetaldehído	$CH_3-\underset{\substack{  \\ H}}{C}=O$	Acetaldehído	
		Acido acético	
Acido acético	$CH_3-\underset{\substack{  \\ OH}}{C}=O$	Acetato (bidentado)	$\begin{array}{c} CH_3 \\ O = C = O \\   \quad   \end{array}$

La conductividad superficial depende de la densidad de estados dadores ( átomos de hidrógeno adsorbidos o vacantes de oxígeno ) y de los estados aceptores ( quimisorción de oxígeno ). Obviamente, la densidad de éstas varia por su interacción con las especies intermedias. La abundancia de estas especies influye en la cantidad de hidrógeno disponible y en las reacciones que tienen lugar con los grupos hidroxilos. Algunas de las especies intermedias pueden interaccionar con el oxígeno de la red y aumentar la densidad de vacantes superficiales ( 2 ).

## EXPOSICION A MONOXIDO DE CARBONO

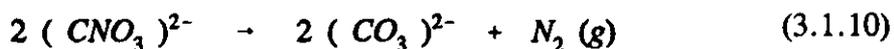
Cuando el material sensor está sometido a una atmósfera de CO la conductividad se incrementa. El monóxido de carbono reacciona con el oxígeno de la red  $O_{lat}$  ( Figura 25 (a) ) formando  $CO_2$  ( 102 ) o bien con el oxígeno adsorbido mediante una especie intermedio el grupo carboxilo ( Figura 25 (b) ) que posteriormente es desorbido con formación de dióxido de carbono ( 103, 104 ):



En presencia de humedad se forman grupos formilos ( 105 ) ( Figura 25 (c) y (d) ), estos al ser desorbidos generan gases como formaldehído,  $CO_2$ , vapor de agua e  $H_2$  (106).

La detección de este gas es de sumo interés en la prevención de intoxicaciones que pueden tener lugar en los procesos de combustión incompleta. En dichos procesos suelen estar presentes también los óxidos de nitrógeno.

La sensibilidad del CO disminuye en presencia del NO. Ambos gases forman un compuesto intermedio  $(CNO_3)^{2-}$  ( Figura 25 (d) y (e) ) que se descompone (106, 107) en carbonatos y nitrógeno gaseoso ( Figura 25 (f) ).



Posteriormente el carbonato es desorbido, si bien el mecanismos no es del todo conocido ( 93, 102 ).

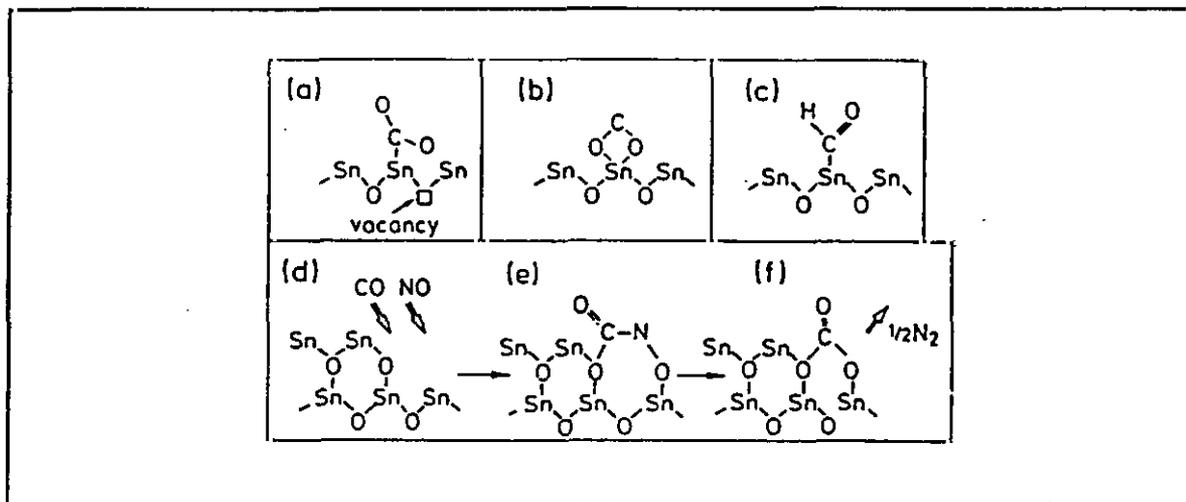
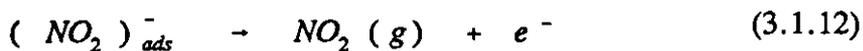


Figura 25. Se muestra las diferentes especies intermedias que se pueden formar cuando el SnO<sub>2</sub> es expuesto al CO: (a) Adsorción de carbonato unidentado con formación de vacantes de O<sub>2</sub>, (b) Formación de grupos carboxilos. (c) Formación de grupos formilo en presencia de H<sub>2</sub> o H<sub>2</sub>O. (d), (e) y (f) En presencia de CO y NO.

## EXPOSICION A MONOXIDO DE NITROGENO.

Si el monóxido de nitrógeno es adsorbido sobre la superficie del SnO<sub>x</sub> se comporta como un gas oxidante ( 108, 109, 110 ), disminuyendo la conductancia del material. Las posibles reacciones superficiales son ( 111, 112, 113 ):



Las técnicas de análisis superficiales XPS, permiten estudiar el comportamiento del monóxido de nitrógeno sobre películas de SnO<sub>x</sub>. Las investigaciones realizadas por Chang ( 92 ) establecen que las moléculas de NO pueden ser adsorbidas o disociadas dependiendo de la estequiometría del material.

Si la estequiometría se aproxima al  $\text{SnO}_2$  ( la resistencia del material es elevada ) el NO es adsorbido; por el contrario, cuando el material sensor presenta una elevada concentración de defectos ( baja resistencia ) la molécula de NO es disociada (Figura 26). En el primero caso las muestras son reducidas y los espectros XPS muestran la formación de nitruros, cuando el NO es disociado las muestras son oxidadas y los espectros indican la presencia de nitrógeno molécula.

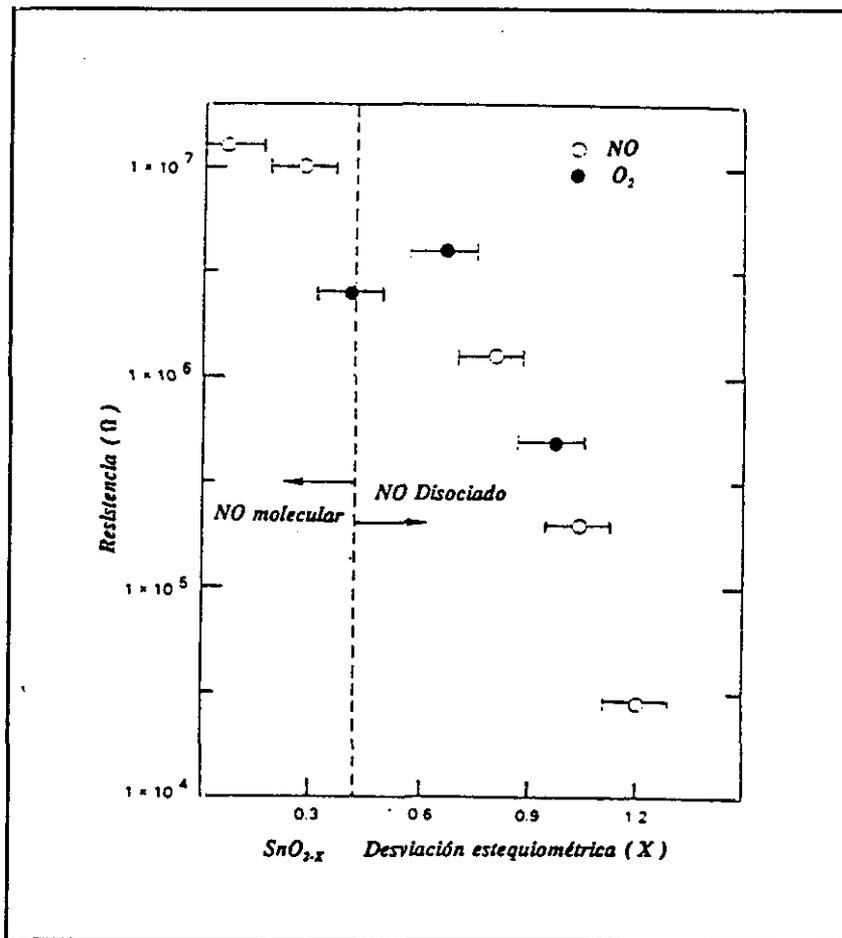


Figura 26. Resistencia de las películas de  $\text{SnO}_{2-x}$  : Donde x es la desviación estequiométrica determinada por XPS.

### 3.1.3- Justificación de la elección de los dopantes

El principal inconveniente del SnO<sub>2</sub> como material sensor es su no selectividad. Los experimentos realizados muestran como puede ser sensible a numerosos gases. El problema se plantea cuando se encuentra en presencia de varias sustancias, en estas condiciones se establecen reacciones competitivas y en algunos casos puede que no se observen cambios aparentes en la conductividad o que existan saltos sin que se pueda determinar a cual de los gases se debe la respuesta.

Por estos motivos, se han introducido aditivos capaces de hacerlos selectivos, los elementos ensayados son diversos, desde los metales nobles ( por su acción catalítica ), aditivos trivalentes y óxidos metálicos.

Sin embargo, todavía no se han alcanzado los resultados deseados, la mayoría de ellos no son específicos y responden a diversas sustancias. Si bien, en algunos casos se ha conseguido incrementar la respuesta del material sensor y disminuir la temperatura de detección ( 66 ). La Tabla VI muestra los diferentes dopantes utilizados para el SnO<sub>2</sub> según las referencias bibliográficas que se especifican.

Por otra parte, el metodo de adición del dopante juega un importante papel en la acción efectiva del mismo. Las referencias que se citan corresponden a materiales sensores dopados, donde el aditivo se incorpora de forma diversa:

- Por impregnación en una solución acuosa
- Por "co-sputtering" ( pulverización simultánea de dos blancos a la vez )
- Por "sputtering" a partir de blancos de SnO<sub>2</sub> con una concentración determinada de dopante.

**Tabla VI: Dopantes utilizados en la detección de diferentes gases.**

ADITIVOS	REFERENCIA	GAS
Pd, ThO <sub>2</sub> , ZnO, MgO, PdO.	( 114, 115, 92 )	CO
Al, In, Cr y sus óxidos.	( 109, 110 )	NO <sub>x</sub>
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Au, Pd, Ag.	( 114, 116 )	H <sub>2</sub>
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Au, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .	( 116 )	O <sub>2</sub>
Sb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Au, Pt, Pd/Cu, Au/Pt.	( 114, 116 )	H <sub>2</sub> S
Ag, Pt, Au, Pd, Mg, Nb, V, Ti, óxidos de molibdeno.	( 115, 117 )	Hidrocarburos ( CH <sub>3</sub> -R )
Pt, Pd.	( 114, 115 )	Alcoholes ( OH-R )
Exceso de estaño.	( 114 )	Arsina ( AsH <sub>3</sub> )

Los estudios realizados ( 118, 119 ) muestran como la interacción entre los aditivos y el SnO<sub>2</sub> puede ser de dos tipos:

- a) Interacción química
- b) Interacción electrónica

a) La interacción química se produce debido a que los aditivos intervienen en los procesos redox del óxido semiconductor. El H<sub>2</sub> y posiblemente el CO sobre el Pt-SnO<sub>2</sub> son ejemplos de este tipo de procesos.

A determinadas temperaturas, los gases son primeramente adsorbidos sobre la

superficie de los aditivos y después emigran a la superficie del  $\text{SnO}_2$ . Aquí tiene lugar la reacción con el oxígeno ionosorbido, produciendo un incremento en la conductividad superficial.

b) La interacción electrónica entre el metal y la superficie de semiconductor crea una barrera Schottky. Si el metal presenta una elevada función de trabajo ( como es el caso del Pd ), en la interfase se produce un doblamiento de los niveles de energía (120). Las moléculas gaseosas se adsorben sobre la superficie del metal y pueden formar dipolos modificando sustancialmente los potenciales superficiales ( 121 ).

Los dopantes elegidos son: Platino, indio, aluminio y cromo.

Los aditivos trivalentes ( In, Al y Cr ), de acuerdo con las citas bibliográficas (109, 110), incrementan la respuesta a los óxidos de nitrógeno a bajas temperaturas.

El platino es selectivo para el monóxido de carbono ( 114, 116 ) y se probó para comparar el efecto combinado de los metales nobles y los aditivos trivalentes.

Ante la imposibilidad de realizar "co-sputtering" ya que el equipo experimental no está diseñado para realizar dicha operación y ante la dificultad que suponía el disponer de diversos blancos de  $\text{SnO}_2$  con concentraciones mínimas de dopantes, se optó por dopar las muestras en capas intermedias discontinuas en las que el dopante se introduce por pulverización catódica en plasma de argón a partir de blancos metálicos.

### **3.2- TECNICAS ALTERNATIVAS PARA LA DETECCION DE OXIDOS DE NITROGENO**

La política de protección ambiental de la mayoría de los países está encaminada a regular la concentración de los gases nocivos presentes en la atmósfera y por tanto a determinar y controlar la concentración de los mismos.

Uno de los componentes más tóxicos es el monóxido de nitrógeno, su acción nociva en los seres humanos se caracteriza por una irritación de la mucosa. La máxima concentración recomendable durante ocho horas por día sin efectos secundarios es de 25 ppm o 30 mg/m<sup>3</sup> ( 122 ). Si bien es cierto que concentraciones de 200 a 700 ppm son letales en breves exposiciones y de 60 a 150 ppm provocan irritación de la garganta, tos incesante y en algunas ocasiones convulsiones, insuficiencia circulatoria y enema pulmonar.

En cuanto a los efectos en la naturaleza, los óxidos de nitrógeno contribuyen a la acidificación de las aguas y de los suelos, fertilizan excesivamente ciertos suelos ( si las dosis son moderadas pueden jugar un papel de abono ). Sin embargo, el principal efecto se produce al combinarse con compuestos orgánicos volátiles fotoquímicamente reactivos con formación de ozono en la troposfera ( 123 ).

La concentración de monóxido de nitrógeno se determina en función del NO<sub>x</sub> ya que el NO es inestable en presencia de oxígeno y tiende a oxidarse progresivamente a

NO<sub>2</sub>. La concentración de NO disminuye con el tiempo y la de NO<sub>2</sub> aumenta, sin embargo, la de NO<sub>x</sub> permanece constante si las medidas están referidas a unidad de volumen. En la práctica se ha observado que la concentración de NO<sub>2</sub> es menor del 5 % de NO. Normalmente se mide la concentración de NO y en algunos casos particular la de NO<sub>2</sub> ( humos procedentes de turbinas ), en estos se opera de forma indirecta, mediante la transformación térmica o catalítica del NO<sub>2</sub> en NO ( 124 ).

Los dispositivos de medida pueden ser analizadores y sensores. La frontera entre ambos se establece en función de los criterios que caracterizan a un sensor, si bien los límites en algunas ocasiones no son fáciles de determinar. Los analizadores de gases que no están basados en sensores son los espectrómetros de masas, los basados en la técnica de quimiluminiscencia y los aparatos de resonancia magnética nuclear ( 3 ).

### **3.2.1- Analizadores**

Los analizadores utilizados para determinar la concentración de NO están basados en la absorción de radiación de infrarrojo o ultravioleta y la quimiluminiscencia ( 124 ).

La mayoría de los analizadores clásicos funcionan de la forma siguiente: se recoge una muestra de gas y se inyectada en la cuba de medida o en el recinto de reacción del analizador. En estos últimos antes de introducir el gas es necesario eliminar el polvo y evitar en lo posible la condensación del agua. Estas operaciones se realizan cuidadosamente ya que pueden conducir a problemas de mantenimiento ( 124 ).

Algunos dispositivos de IR o UV están diseñados para el análisis "in situ": la cuba de medida del aparato está formada por una sección que permite conducir el gas desde la atmósfera.

### Absorción de IR o UV

En los procesos de radiación de IR o UV, las moléculas de NO están sometidas a la rotación o vibración intramolecular ( IR ) o a las de transición electrónica ( UV ), que se traduce en una absorción de energía de ciertas longitudes de onda: el espectro de absorción presenta forma de banda y está constituido por una sucesión de rayas continuas y finas separadas por una diferencia de longitud de onda idéntica.

La absorción de energía luminosa crece con el número de moléculas presentes y es función de la concentración de NO. Estos fenómenos de absorción no son específicos del NO, otros gases presentes en la atmósfera como CO, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O ..., dan líneas de longitudes de onda distintas pero más próximas. Los aparatos se construyen de forma que permiten una medida selectiva y no perturbada por la presencia de otros gases.

### Quimiluminiscencia

La quimiluminiscencia es una emisión de energía luminiscente resultado de una reacción química entre el monóxido de nitrógeno y el ozono:



La luz generada por la citada reacción se mide a través de un tubo fotomultiplicador y es función de la concentración de NO. El O<sub>3</sub> necesario se genera en el propio analizador, a partir de aire seco y limpio suministrado en continuo. En estos dispositivos el NO<sub>2</sub> se pasa a NO mediante conversión catalítica en condiciones estrechamente controladas de presión y temperatura, por lo que la determinación se hace como NO<sub>x</sub> total.

Es un método muy utilizado en la determinación de NO, sensible y específico, si bien es cierto que algunos gases como el CO<sub>2</sub> pueden absorber una parte de la radiación producida en el recinto de reacción. Este método requiere un estrecho control de la temperatura del conversor catalítico y de la cámara de reacción ya que mínimas desviaciones pueden afectar significativamente a los resultados. Igualmente son necesarias calibraciones periódicas del aparato.

Los sistemas anteriores sólo permiten efectuar las medidas en íntimo contacto con el gas a analizar, pero existen costosos sistemas de monitorización basados en espectroscopía de absorción óptica diferencial que permiten determinar la concentración atmosférica a distancias de hasta 500 m, mediante el cálculo de la concentración media encontrada en el recorrido del haz de luz entre el emisor y el receptor. El haz de luz que envía el transmisor es recogido por el receptor y enviado a través de fibra óptica a una unidad central de análisis donde se calculan las concentraciones mediante análisis espectroscópicos ( 125 ).

### 3.2.2- Sensores

Los dispositivos existentes en el mercado para la detección del NO están basados en los sensores electroquímicos ( 125 ). El dispositivo está formado por una parte activa (cabeza) que es sensible al gas. La cabeza se compone de un ánodo, cátodo, electrodo de referencia, electrolito y una membrana semipermeable, a través de la cual el gas se pone en contacto con el sistema. Todo ello se encuentra en el interior de un tubo de plástico. La detección está basada en los procesos redox que tienen lugar en la parte activa del sensor.

El NO se oxida a NO<sub>2</sub> mediante la reacción:



el flujo de corriente resultante es proporcional a la concentración de NO y su medida es la base de la determinación.

Al mismo tiempo el oxígeno presente en la atmósfera a medir se reduce mediante la reacción:



lo cual facilita el agua necesaria para la reacción de oxidación.

Por último, hay que señalar que no existen en el mercado ningún dispositivo sensorial para la detección del NO basado en óxido semiconductor.

### 3.3- METODOS PREPARATIVOS

Los materiales sensores basados en películas no estequiométricas de óxidos semiconductores ( óxido de estaño, indio, cadmio, cinc etc. ) son preparados por técnicas muy diversas ( 80, 126, 127 ). Las películas suelen ser policristalinas y en numerosas ocasiones presentan una orientación preferente dependiendo de la temperatura del sustrato y de la presión parcial de oxígeno ( en el caso de "sputtering" ) ( 128 ). Sus propiedades ópticas y eléctricas se controlan ajustando los parámetros de cada proceso ( 129 ) .

Las películas son depositadas sobre sustratos como cristal, cuarzo, material cerámico, silicio, germanio, haluros alcalinos etc ( 130 ). Dependiendo del método preparativo, el sustrato puede modificar las propiedades eléctricas de las películas y la orientación preferente de los cristales ( 127 ).

Si el proceso se lleva a cabo a elevada temperatura o en vacío y se utilizan cristales como sustratos, estos pueden descomponerse liberando vapor de agua e iones alcalinos que difunden y contaminan las películas. En algunas ocasiones, éstos iones actúan como dopantes en los semiconductores tipo p ( 126 ).

La sensibilidad y selectividad del material sensor dependen de la estequiometría, tamaño de grano y naturaleza de las impurezas presentes. Todos estos parámetros vienen determinados por el método preparativo y el tratamiento térmico posterior.

La mayoría de los procesos se realizan a presiones reducidas, en una cámara de vacío que se encuentra conectada a un grupo de bombas, con lo que se consiguen presiones reducidas.

Las técnicas de preparación se pueden clasificarse en tres grupos ( 126, 127, 131):  
Evaporación térmica, pulverización catódica "sputtering" y evaporación química.

Los materiales sensores ensayados en este trabajo han sido preparados por pulverización catódica. Este proceso es conocido desde 1.852, pero hasta 1.909 no se establece la primera explicación teórica del mismo. Sin embargo, el mayor crecimiento tiene lugar hace 20 años, paralelo al desarrollo de la industria de los semiconductores y en la actualidad constituye una de las técnicas más versátiles para la obtención de películas delgadas ( 132, 133 ).

#### - DESCRIPCION GENERAL DE LA TECNICA

La pulverización catódica es un procedimiento de deposición en vacío por medio de un plasma luminiscente en un gas ( normalmente argón ) que se mantiene a baja presión.

El equipo de pulverización catódica se parece mucho al de cualquier sistema de evaporación normal o por cañón de electrones, las partes fundamentales son ( 127 ):

- Un recinto herméticamente cerrado donde se ubican los electrodos y en el que se genera el plasma.
- Un sistema de vacío de dos etapas. Formado por una bomba primaria (rotatoria), para proporcionar un vacío previo y una secundaria ( difusora ), para conseguir alto vacío.
- Una fuente de alimentación de tensión continua o alterna.

El material que se va a depositar constituye el blanco, suele ser una placa de unos milímetros de espesor. El blanco se coloca sobre un electrodo ( cátodo ) refrigerado que está conectado a una tensión negativa de 3 a 5 KV. El ánodo es un electrodo paralelo al anterior y separado unos centímetros del blanco. Generalmente, el ánodo sirve de portasustrato y se conecta a tierra.

Si la presión del recinto está comprendida entre 1 y 100 Pa, el campo eléctrico creado entre ánodo y cátodo es suficiente para provocar la ionización del gas, esta aparece en forma de nube luminiscente ( plasma ). En el momento que pasa corriente entre los electrodos el gas se convierte en conductor. Si se coloca un objeto delante del cátodo, se observa que aquel se recubre progresivamente de una lámina con material del blanco. Este depósito es debido a la condensación de los átomos que provienen del blanco expulsados de éste por el impacto de los iones positivos, contenidos en el gas luminiscente y atraídos por su polarización negativa.

Desde el punto de vista energético, el "sputtering" es un proceso de transferencia de momentos como inicialmente sugirió Stark ( 132 ). El fenómeno a escala atómica es comparable al choque entre dos bolas de billar, una de ellas es el ión incidente que bombardea el material y la otra uno de los átomos del sólido con el que el ión se va a encontrar en su camino. Este átomo comunica su cantidad de movimiento a los átomos de su entorno hasta que alcanza el material y consigue extraer los átomos de la superficie del mismo. Los átomos dejan la superficie en un estado excitado o ionizado y las recombinaciones de los mismos emiten luz característica.

#### - PLASMA

El fenómeno de ionización es un proceso físico por el cual un gas que en condiciones normales es aislante se convierte en conductor. El mecanismo responsable de la conducción es el siguiente: el gas que se encuentra entre los electrodos contiene algunos electrones libres que provienen de la adsorción de energía radiante. Cuando se

aplica un campo eléctrico entre los electrodos los electrones son acelerados y al chocar con las moléculas de gas las ionizan.

Estos iones cargados positivamente son atraídos por el electrodo negativo ( el blanco ) donde arrancan el material debido al impacto de los átomos y electrones. Estos últimos son acelerados por el campo eléctrico y en su recorrido ionizan las moléculas de gas produciendo nuevos electrones.

En función de la densidad de corriente y del voltaje aplicado ( 132 ) se distinguen tres tipos de descarga ( Figura 27 ):

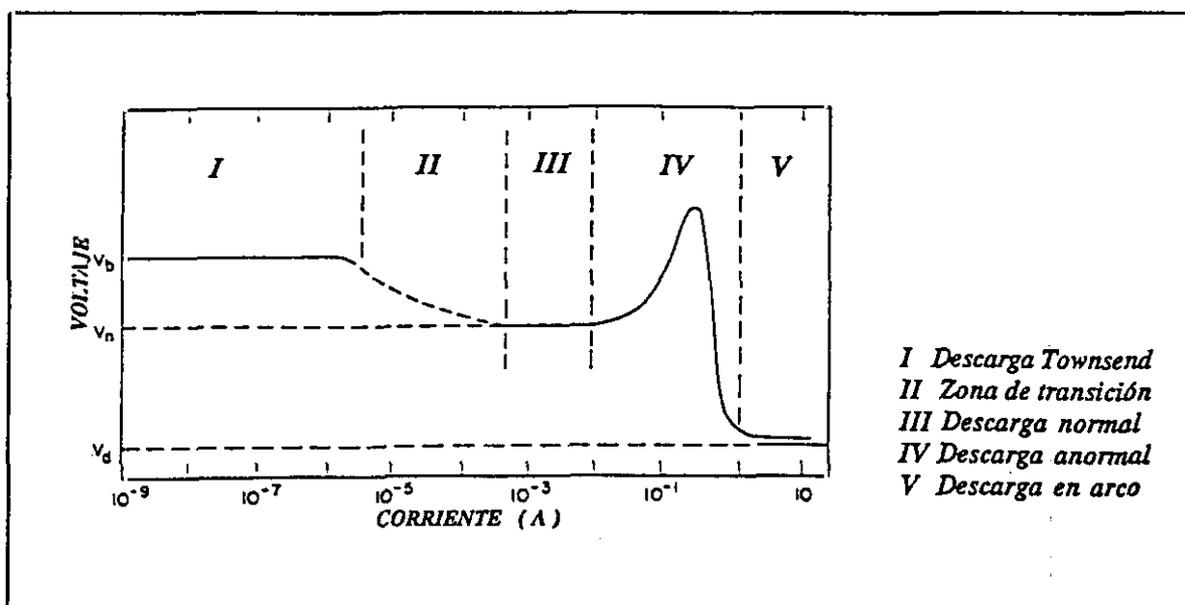


Figura 27: Diferentes tipos de descarga dependiendo de la intensidad y del voltaje aplicado.

- Descarga no luminosa o Townsend caracterizada por una densidad iónica débil.
- Descarga luminiscente o anormal.
- Descarga en régimen de arco, que se caracteriza por una fuerte luminosidad y una gran densidad iónica. Se alcanzan temperaturas elevadas por lo que es empleada en los procesos de soldadura.

La descarga de interés en la pulverización catódica es la luminiscente o anormal. La tensión entre los electrodos es elevada y la energía de los iones es grande, en estas condiciones el gas está ionizado y lo forman moléculas neutras, electrones y cationes. Se visualizan las siguientes zonas de la Figura 28 ( 127, 132 ):

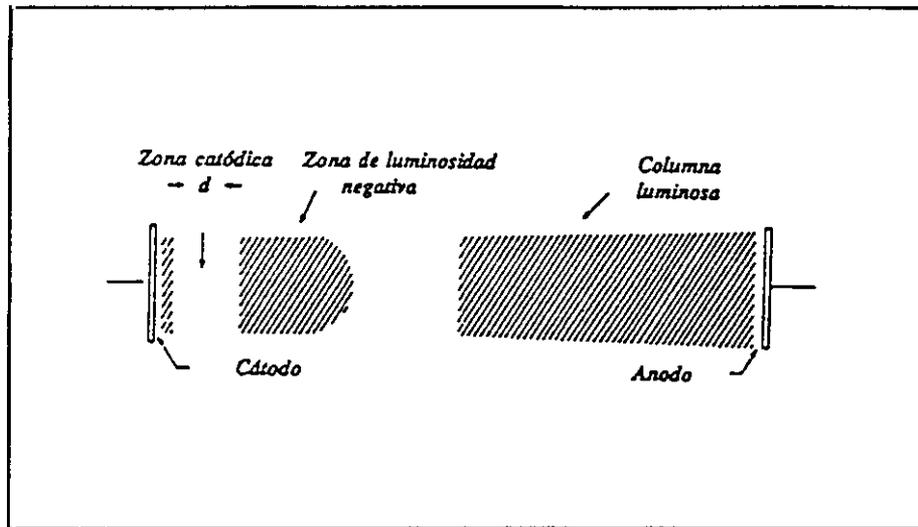


Figura 28: Zonas visualizadas en la descarga anormal.

Zona catódica: Cuando se inicia la descarga se observa que el cátodo está rodeado de una franja oscura denominada zona catódica. En ella tiene lugar la ionización del gas por los electrones emitidos por el cátodo, se generan nuevos electrones pero estos no tienen la suficiente energía para excitar las moléculas de gas. El espesor de esta zona viene dado por:

$$d^2 = \frac{4 \epsilon_0}{9j} \left[ \frac{2q}{m} \right]^{1/2} V^{3/2} \quad (3.3.1)$$

Donde:  $V$  es la tensión catódica ( diferencia de potencial entre el cátodo y el plasma ),  $j$  es la densidad de corriente iónica,  $m$  es la masa del ión,  $q$  es la carga del electrón y  $\epsilon_0$  es la permitividad del vacío.

**Zona de luminosidad negativa:** Situada a continuación de la zona catódica con una densidad iónica de diez a cien veces superior al resto del plasma. Los iones próximos a la zona catódica serán atraídos por el cátodo.

**Zona luminosa:** Cercana al ánodo. Los electrones situados en esta zona se desplazan en el gas debido a la agitación térmica. El tiempo de vida de un ión no es muy elevado, por tanto son neutralizados en el primer choque y no sufren la atracción de los electrodos.

#### - CATODO

Puede ser cualquier material ubicado sobre un soporte adecuado ( material con bajo rendimiento como el acero inoxidable ). Debido al bombardeo de los iones el cátodo se calienta y la temperatura aumenta rápidamente alcanzando un valor de equilibrio. La velocidad de calentamiento y la temperatura máxima dependen de la presión del gas y de las características térmicas del cátodo ( conductividad y emisibilidad ) ( 133 ). Aunque puede tolerar un calentamiento fuerte, es preferible refrigerarlo con agua u otro fluido.

Los cátodos pueden ser planos, en forma de cables, cilíndricos y cóncavos. También se han diseñado cátodos múltiples que permiten pulverizar varios materiales simultánea o secuencialmente.

#### - VARIANTES DE SPUTTERING

Los dispositivos pueden ser ( 127 ): diodo, triodo y magnetrón. Cada una de estos puede operar en corriente continua ( DC ) o alterna ( RF ).

Cuando se trabaja con tensión alterna de radio frecuencia ( RF ), la polarización alterna del blanco hace que durante el semiperiodo negativo el cátodo atrae a los iones que

lo pulverizan cargándolo positivamente y durante el semiperiodo positivo atraerá a los electrones que lo descargan.

**Procedimiento diodo:** El recinto donde tiene lugar la pulverización está equipado de dos electrodos, un cátodo conectado al polo negativo de una fuente de alimentación de alta tensión y un ánodo separado unos centímetros, el sistema es semejante a un diodo.

**Procedimiento triodo:** Los electrones son generados por un filamento de wolframio que es calentado por efecto Joule. El filamento se sitúa entre el ánodo y el cátodo.

**Procedimiento magnetrón:** Al campo eléctrico se le superpone un campo magnético perpendicular, es decir, paralelo al cátodo y muy cercano a él. Así se consigue aumentar la velocidad de depósito, permitiendo disminuir la presión de trabajo.

#### - SPUTTERING REACTIVO

La reactividad química de los átomos permite obtener óxidos, nitruros, carburos etc. a partir de blancos metálicos o bien películas no estequiométricas. Para ello se introduce una mezcla del gas inerte ( normalmente Ar ) y una pequeña cantidad de gas reactivo (  $O_2$ ,  $N_2$ .. ).

La reacción química puede tener lugar en el cátodo, durante el transporte de los átomos, en la superficie de la película o una combinación de estos. El papel de cada proceso depende de la presión y la actividad química de las especies reactivas, si la presión es baja la reacción se produce en la superficie de la película durante el crecimiento de la misma ( 127, 134 ). El mayor problema de esta técnica es la dificultad para controlar la estequiometría de los productos.

## - DISTRIBUCION DE LAS PELICULAS

Debido a las colisiones de las partículas que constituyen el plasma, los átomos alcanzan el ánodo con direcciones y energías aleatorias. Si la presión y el voltaje permanecen constante y la distancia cátodo-ánodo es grande la velocidad de evaporación es pequeña y se obtienen películas irregulares. Si la distancia disminuye las películas son más uniformes ( 127 ).

La separación entre el cátodo y el ánodo viene determinada por el espesor de la zona catódica (  $d$ , ecuación 3.3.1 ), para obtener un bombardeo uniforme el ánodo debe estar situado a una distancia del cátodo de tres a cuatro veces el valor de  $d$  ( 133 ).

## - PROBLEMAS DE CONTAMINACION

La contaminación se produce por la descarga del plasma que provoca un calentamiento de las paredes y contamina la cámara o bien por los vapores de la bomba difusora cuando opera a presión elevada.

## - VENTAJAS

Una de las principales ventajas de esta técnica es que la velocidad de deposición permanece constante con el tiempo, siempre que la densidad de corriente y el voltaje no varíen, esto se consigue fácilmente controlando la presión y regulando la potencia suministrada. La velocidad es visualizada con un oscilador de cuarzo.

Es una técnica muy flexible permite obtener cualquier tipo de material simple o compuesto, refractario, aleaciones, conductor o dieléctrico. El sustrato puede ser conductor o dieléctrico siempre que pueda ser sometido a vacío y calentado. Las películas presentan una gran adherencia al sustrato.

### **3.4- PARAMETROS PARA LA CARACTERIZACION DEL MATERIAL SENSOR**

El fin de la caracterización es encontrar las condiciones óptimas de operación, reproductibilidad y estabilidad de los diferentes dispositivos.

La mayoría de los problemas que presentan los materiales sensores están relacionados con las modificaciones estequiométricas y las reacciones irreversibles que tienen lugar con los gases presentes en la atmósfera. La elección del material adecuado y la adición de dopantes permite solventar las limitaciones mejorando la selectividad y sensibilidad y aumentando el tiempo de respuesta.

Si bien es cierto, que cada material sensor debe ser considerado individualmente, existen unos criterios generales comunes a todos ellos que son la base para la caracterización de los diferentes dispositivos.

Los parámetros de interés se muestran en la Tabla VII ( 2, 7, 13 ). Las variables a considerar para cada sensor son: Temperatura y naturaleza del gas.

Los parámetros a medir son: Resistencia, línea base, sensibilidad, selectividad y tiempo de respuesta y recuperación.

**Tabla VII: Parámetros de interés en la caracterización del sensor.**

<b>VARIABLE</b>	<b>VARIABLES SECUNDARIAS</b>	<b>CARACTERIZACION</b>	<b>POSIBLES PROBLEMAS</b>
<b>MATERIAL SENSOR</b>	Método preparativo Aditivos Tratamiento térmico	Conductancia ↓ Sensibilidad	Estabilización
<b>TEMPERATURA</b>	Tiempo de respuesta y de recuperación	Tª de máxima Sensibilidad  ↓	Control de la temperatura
<b>GAS</b>	Diferentes gases y concentraciones	Selectividad Sensibilidad  ↓ Diseño del sensor	Interferencias de otros gases

### VARIABLES

**Material Sensor:** La detección de los semiconductores se basa en las reacciones que tienen lugar con los gases de la atmósfera. Las reacciones superficiales dependen de la morfología y ésta tiene una marcada influencia en los procesos de detección.

Las propiedades físico-químicas del semiconductor están afectadas por la presencia de trazas de impurezas; la adición de aditivos incrementa la selectividad a determinados gases.

El método preparativo, pretratamiento y temperatura de calentamiento también afectan a la caracterización. Estas condiciones se complican cuando se introducen aditivos, la cantidad de aditivo y el método de introducción de estos puede ser crítico.

**Temperatura de operación:** El intervalo de temperatura es función del material y del gas a analizar. Cada sensor presenta una temperatura de máxima sensibilidad y esta es distinta para cada material. Por tanto, se mide la sensibilidad del gas que se quiere detectar a diferentes temperaturas, para así poder establecer la temperatura de máxima respuesta.

**Gas:** El rango de concentración viene determinado por su aplicación. Cada material puede ser sensible a varios gases si bien todos los gases no afectan con la misma intensidad. Por este motivo se consideran las posibles interferencias de otros gases.

**Reactor:** La velocidad de acceso de la mezcla de gases al sensor debe ser rápida, esta variable depende del diseño del reactor y del material elegido en su construcción. El reactor no debe descomponerse con la temperatura ni adsorber el gas o desorber contaminantes ya que esto conduciría a errores de medida.

**Tiempo de exposición:** Es el período de tiempo que el sensor es expuesto a los gases. Los rangos de tiempo pueden variar desde unos segundos hasta varias horas.

### PARAMETROS A MEDIR

**Conductancia:** El principal parámetro de medida es la resistencia del semiconductor. El parámetro de medida es una resistencia superficial, ya que la conductividad no es uniforme a través del material y por tanto, no tiene sentido medir parámetros absolutos como conductividad o resistividad; aunque en determinadas ocasiones la utilización de un promedio de conductividad elimina alguno de los efectos atribuidos al tamaño de grano.

El parámetro normalmente utilizado es la conductancia o su recíproca la resistencia. La medida de este parámetro puede ser una ventaja o un inconveniente: Ventaja porque es la medida más simple. Inconveniente porque es un parámetro secundario; aunque muy sensible a algunas reacciones superficiales no indica el proceso exacto que tiene lugar.

**Línea base:** Es el valor de la conductancia en aire seco, excepto en aquellas medidas en las que se estudia el efecto de la humedad a la sensibilidad de los gases. En estos la línea base se define como el valor de la conductancia en aire con un tanto por ciento de vapor de agua cuyo valor es conocido.

**Sensibilidad:** Viene dada por el incremento de conductancia en función de su valor en aire expresado en porcentaje, es decir:

$$\frac{\sigma_{aire} - \sigma_{gas}}{\sigma_{aire}} \times 100 \% \quad (3.4.1)$$

o bien:

$$\frac{\Delta R}{R_{aire}} \times 100 \% \quad (3.4.2)$$

Esta definición de sensibilidad es arbitraria, en algunas ocasiones es preferible el valor de  $(\Delta\sigma/\text{concentración})$  ya que la variación de  $\Delta\sigma$  con la concentración sólo es lineal para rangos de concentraciones pequeñas.

A la hora de comparar la sensibilidad entre materiales sensores los parámetros a considerar son: la máxima sensibilidad y la temperatura a la cual ésta se produce.

Si hay una mezcla de gases el parámetro a tener en cuenta es la selectividad. La selectividad se define como el cociente entre la sensibilidad del gas uno frente a la del gas dos para concentraciones equivalentes de ambos gases, o para concentraciones conocidas de alguno de ellos.

La curva que resulta de representar la sensibilidad frente a la concentración se conoce con el nombre de curva de calibración. No es necesario obtenerla para todas las temperaturas y todos los gases, sino para la temperatura fijada por la sensibilidad y selectividad.

**Tiempo de respuesta:** Se define como el tiempo necesario para que se produzca una variación del 90% del cambio final, a veces se utiliza el 50% o 70%. El tiempo de respuesta es función de la temperatura y concentración de gas. En algunas ocasiones, especialmente a temperaturas bajas, los tiempos de respuestas son elevados. Este parámetro es importante ya que determina la aplicación del material sensor.

#### **Efecto de períodos prolongados:**

El comportamiento del material sensor durante largos períodos de tiempo permite establecer la estabilidad y reproductibilidad del mismo. La resistencia debe ser constante y los procesos de detección reversibles. Esto implica que el sensor debe ser estable y los procesos que tienen lugar deben ser reversibles, volviéndose a las condiciones iniciales. Este parámetro determinan la frecuencia de calibración y el tiempo de vida útil del dispositivo.

el vacío y sin contaminar la cámara. La operación se realiza de forma automática, por medio de un sistema de electroválvulas que accionan el brazo de transferencia de la precámara a la cámara de vacío.



*Figura 29: Equipo utilizado en la preparación de las muestras.*

## CAMARA DE VACIO

La cámara de vacío es de acero inoxidable, tiene forma cilíndrica con una altura de 0.5 m y un diámetro de 0.45 m. En la parte inferior de la misma están ubicados los blancos de  $\text{SnO}_2$ , Sn, Au, y dopante (In, Al, Pt o Cr). Los blancos están físicamente aislados unos de otros y operan por separado en radio frecuencia. Encima de los blancos

hay un obturador que se controla manualmente y evita la contaminación de los blancos que no se utilizan en el proceso.

El material que se va a depositar se coloca sobre un blanco refrigerado (cátodo) que está conectado a tierra. El ánodo se sitúa paralelo al blanco y está conectado a una tensión negativa de 3 a 5 KV. Ambas conexiones pueden ser permutadas, según sea la potencia de operación.

El ánodo sirve de portasustrato y dispone de una resistencia de calefacción conectada a un regulador de temperatura que permite calentar el sustrato hasta 673 K.

Los blancos son circulares y planos de espesor de 1 a  $1/10 \cdot 10^{-3}$  m, diámetro de 25 a  $200 \cdot 10^{-3}$  m y de elevada pureza ( 99.99 % ), los empleados están comercializados por la firma CERAC Incorporated.

## SISTEMA DE GASES

El sistema de gases tiene dos líneas de entrada equipadas con electroválvulas y conectadas a los caudalímetros que ajustan y controlan el flujo de gas. Los gases utilizados son argón y oxígeno de elevada pureza, suministrados por diferentes firmas comerciales según las necesidades.

## FUENTE DE ALIMENTACION

La fuente de alimentación de alta frecuencia proporciona la descarga eléctrica necesaria para transferir el material, ésta aparece en forma de nube luminiscente (plasma). En el momento que pasa corriente entre los electrodos el gas se convierte en conductor y está formado por electrones atraídos por el ánodo e iones positivos que son atraídos por el blanco, de esta forma se bombardea el blanco comenzando el proceso de pulverización.

## PANEL DE CONTROL

El equipo dispone de un programador semiautomático que controla por una parte los movimientos de portasustrato ( rotación, traslación, altura etc ) y por otra el espesor, velocidad y tiempo de depósito de las películas. En este panel están situados los medidores de presión de las diferentes cámaras, el regulador de temperatura y los controladores de flujo másico. Así como todos los sistemas preventivos de seguridad.

El programador controla diez funciones que regulan diferentes parámetros alguno de los cuales pueden ser modificados ( tiempo, distancia cátodo-ánodo etc. ). Los parámetros son memorizados y si se produce algún fallo automáticamente se detiene el proceso y no se reanuda hasta su eliminación, apareciendo en un panel la causa del defecto.

Los diferentes dispositivos son accionados mediante un sistema neumático, visualizándose en el panel la apertura y cierre de los mismos.

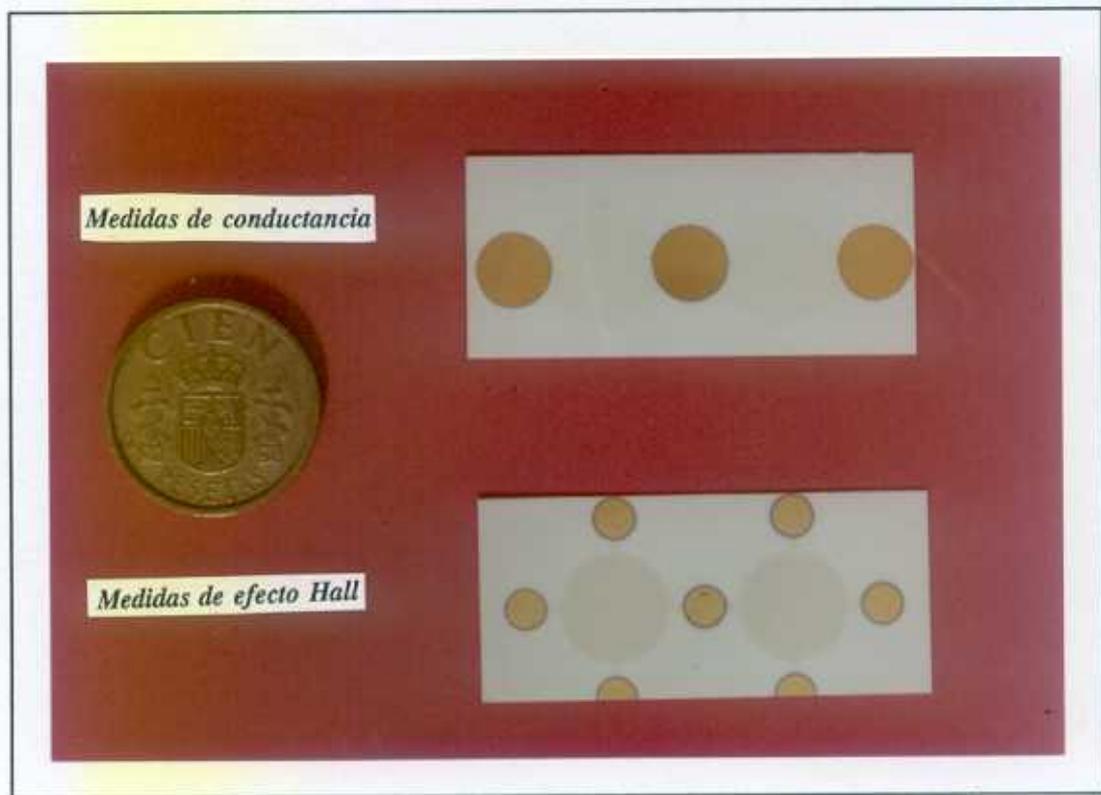
Los parámetros de operación ( potencia, distancia ánodo-cátodo, voltaje, presión etc. ) se establecieron durante el período de puesta a punto del equipo en función de los parámetros dados por el fabricante.

Las condiciones de operación son: Presión  $6.66 \cdot 10^{-4}$  Pa, distancia ánodo-cátodo  $6 \cdot 10^{-2}$  m, temperatura del sustrato es de 523 K, potencia suministrada a los blancos metálicos 100 W y al dióxido de estaño 60 W. Los dopantes y el oro se depositan con un plasma de argón y las películas de óxido de estaño en uno de argón más oxígeno.

El espesor del  $\text{SnO}_2$  se mide con un cristal de cuarzo, y en el panel se visualiza el espesor y la velocidad de depósito, ésta última oscila entre  $1.66$  y  $5 \cdot 10^{-12}$  m/s ( 1 y 3 Å/min ). El sistema electrónico asociada corta automáticamente la RF, finalizando el proceso de pulverización una vez alcanzado el espesor fijado. Dado que el equipo disponía sólo de un oscilador de cuarzo, las películas de dopantes y los contactos de oro

se han controlado fijando el tiempo, de 15 y 180 segundos respectivamente. Al igual que en el caso anterior, el proceso finaliza cuando concluye el tiempo fijado.

Las películas se depositan sobre sustratos de alúmina para ello se dispone de unas máscaras de acero inoxidable. La geometría del sensor es circular como se muestra en la Figura 30, de esta forma se facilita el mecanizado de las máscaras. Los contactos eléctricos lo forman dos contactos de oro para las medidas de resistencia y cuatro para las de efecto Hall. Los contactos son óhmicos es decir, su resistencia es despreciable frente a la resistencia de la película.



*Figura 30: Geometría y dimensiones del sensor.*

Los pasos seguidos para la preparación del sensor son:

1- Limpieza del sustrato: Para eliminar los contaminantes orgánicos. Se realiza con alcohol y agua destilada y desionizada.

2- El sustrato se acopla junto con las máscaras en el portasustrato y se coloca en la precámara hasta que alcanza el vacío adecuado para poder ser introducido en la cámara de pulverización. En esta última, permanece durante dos horas a 573 K con el fin de desgasificar.

3- Una vez fijados los distintos parámetros de operación, se abre la válvula de entrada de gas hasta que se ajusta la presión deseada y se ceba el plasma, iniciándose el proceso de pulverización. Primero se deposita el óxido de estaño y sobre él los contactos de oro. Los dopantes se introducen entre dos capas de óxido de estaño, de forma secuencial, SnO<sub>2</sub> - dopante - SnO<sub>2</sub> y por último los contactos. En cada operación se obtienen simultáneamente varios sensores.

4- Cuando termina el proceso, el portasustrato se lleva de nuevo a la precámara donde permanece un tiempo con el fin de enfriar y evitar la contaminación.

5- Posteriormente el material sensor es sometido a tratamiento térmico en un horno eléctrico y después se deja en un desecador para que no adsorba humedad ni se contamine.

Los sensores ensayados aparecen la Tabla VIII.

**Tabla VIII: Sensores ensayados.**

SENSOR	BLANCO	PLASMA
SnO <sub>2</sub>	Sn	5% O <sub>2</sub> - 95% Ar
SnO <sub>2</sub>	Sn	10% O <sub>2</sub> - 90% Ar
SnO <sub>2</sub>	Sn	15% O <sub>2</sub> - 85% Ar
SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	100% Ar
SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	5% O <sub>2</sub> - 95% Ar
SnO <sub>2</sub> - Pt -SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	5% O <sub>2</sub> - 95% Ar
SnO <sub>2</sub> - Al -SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	5% O <sub>2</sub> - 95% Ar
SnO <sub>2</sub> - In -SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	5% O <sub>2</sub> - 95% Ar
SnO <sub>2</sub> - Cr -SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub>	5% O <sub>2</sub> - 95% Ar

### **3.6- PARAMETROS QUE AFECTAN A LA RESPUESTA DE LOS MATERIALES SENSORES**

Las referencias bibliográficas muestran como los óxidos semiconductores no estequiométricos son capaces de actuar como materiales sensores. Los óxidos presentan una elevada conductividad y una gran transparencia en la región del visible. Estas propiedades dependen de la microestructura y de la estequiometría y pueden ser controladas por las parámetros de deposición.

En los procesos de pulverización los parámetros que afectan a la microestructura y estequiometría son la temperatura del sustrato y el porcentaje de oxígeno.

El calentamiento del sustrato durante el proceso favorece por una parte la formación de estructuras policristalinas y por otra evita la contaminación gaseosa de este ( 128 ). El intervalo óptimo de temperatura oscila entre 423 y 773 K. Teniendo en cuenta que al incrementar la temperatura aumenta el tamaño de grano y que un tamaño de grano no muy elevado favorece la detección, la temperatura elegida fue de 523 K ( 135 ).

La presencia de oxígeno en el plasma determina la formación de películas no estequiométricas, fundamentales en los procesos de detección.

Una vez fijada la temperatura del sustrato, se modificó la presión de oxígeno con el fin de obtener películas policristalinas, con un tamaño de grano del orden de  $100 \text{ \AA}$  ( $10^{-8}$

m. ), que presenta una elevada conductividad y gran transparencia.

Las primeras muestras se prepararon a partir de blancos de estaño en "sputtering reactivo", los porcentajes de oxígeno se modificaron del 5 a 15%. Las películas presentaban una tonalidad marrón y al aumentar el porcentaje de oxígeno en el plasma el color se iba desvaneciendo. Ya que el límite de oxígeno en el plasma recomendado por el fabricante es del 20%, no se supero el 15%.

Después se obtuvieron películas a partir de blancos de óxido de estaño, en plasma de argón y de Ar + 5% O<sub>2</sub>. Las primeras presentaban un color marrón y su comportamiento era similar a las obtenidas a partir de blanco de estaño en "sputtering reactivo" ( 95% Ar + 5% O<sub>2</sub> ), mientras que las segundas eran transparentes y son las que mejor detectan de entre los sensores no dopados.

Mediante tratamientos térmicos se logra la homogeneización y se favorece la difusión del dopante. Las citas bibliográficas dan un intervalo de temperatura óptimo entre 673 y 873 K ( 62, 136, 137 ).

Las muestras fueron sometidas a diferentes temperaturas de recocido ( 673, 773 y 873 K ), durante 4 horas en atmósfera de aire:

A 673 K las muestras tienen peor sensibilidad y son más inestables.

A temperaturas intermedias de 773 K, con este tratamiento se consigue gran estabilidad y sensibilidad.

A 873 K la resistencia de la películas aumentaba considerablemente y los proceso de detección no podían ser cuantificados. Por otra parte, estos sensores eran bastante inestables.

### **3.7- DESCRIPCION DEL SISTEMA DE MEDIDA**

Las variables fundamentales en la caracterización del material sensor son la temperatura y concentración de gas. El disponer de una instrumentación adecuada capaz de controlar y regular estas variables nos permite hacer cualquier tipo de experimentación. El acoplamiento de equipos ya existentes en el mercado y el diseño de otros más acorde con nuestras necesidades han dado como resultado el sistema de medida, formado por los dispositivos que se muestra en la Figura 31.

Las partes fundamentales son: Línea de gases: Caudalímetros  
Reactor  
Sistema de calefacción  
Instrumentación de medidas

#### **- Línea de gases**

La preparación y calibrado de las mezclas gaseosas es fundamental en la caracterización de los sensores. Las líneas de gases instaladas en el Laboratorio de Sensores, permite preparar mezclas con alta precisión. Dada la naturaleza de los gases ( de alta toxicidad ), las líneas de gases están ubicadas en una vitrina con ventilación forzada al exterior, todos los conductos por los que circulan los gases son de acero

inoxidable y los sistemas eléctricos son externos a las zonas de posible escape de los gases y de tipo antideflagrante.

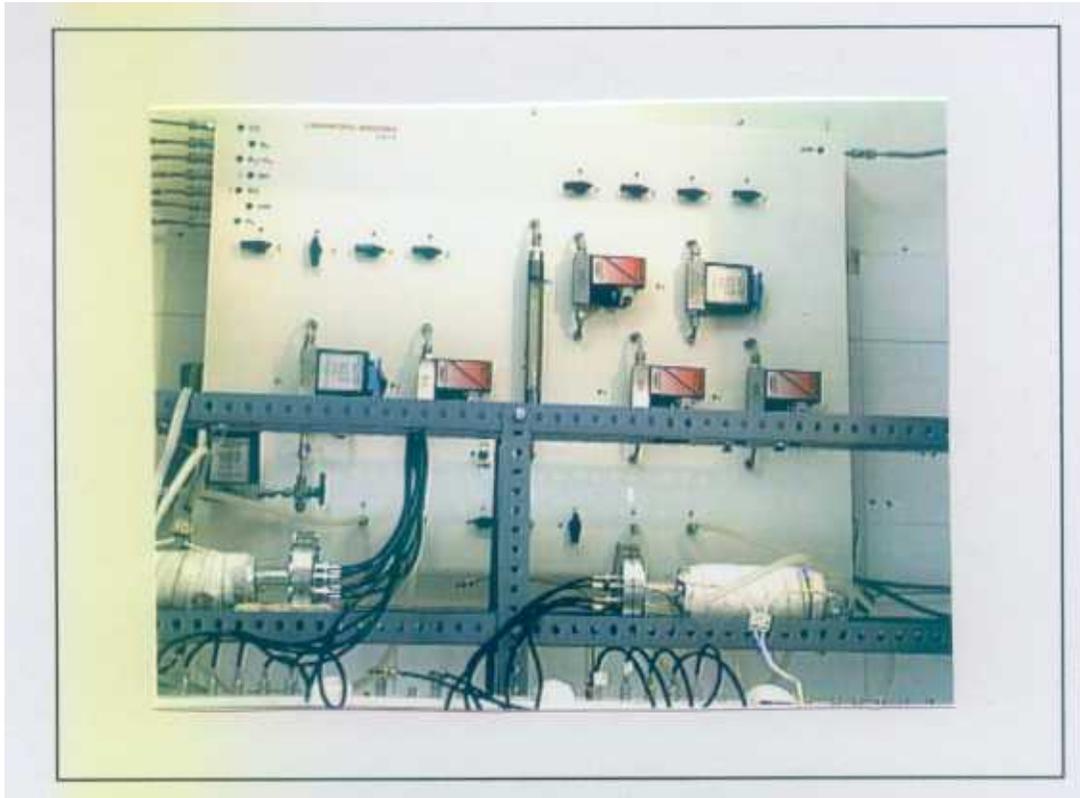


*Figura 31: Visión general del laboratorio con los dispositivos de medida.*

La línea de gases tiene seis vías de entrada, por lo que en principio, podemos mezclar hasta seis gases diferentes ( Figura 32 ).

Los gases pasan desde las botellas con una presión determinada por el manoreductor ( atmosférica ) a las válvulas de entrada, que son de todo o nada. Y de aquí van a los controladores de flujo másico ( los dispositivos fundamentales de la línea ).

A la salida de los controladores se tiene la mezcla dosificada como se había preestablecido y por un conducto va directamente al reactor. La línea posee también un sistema de evacuación, recuperación o análisis de gases procedentes del reactor.



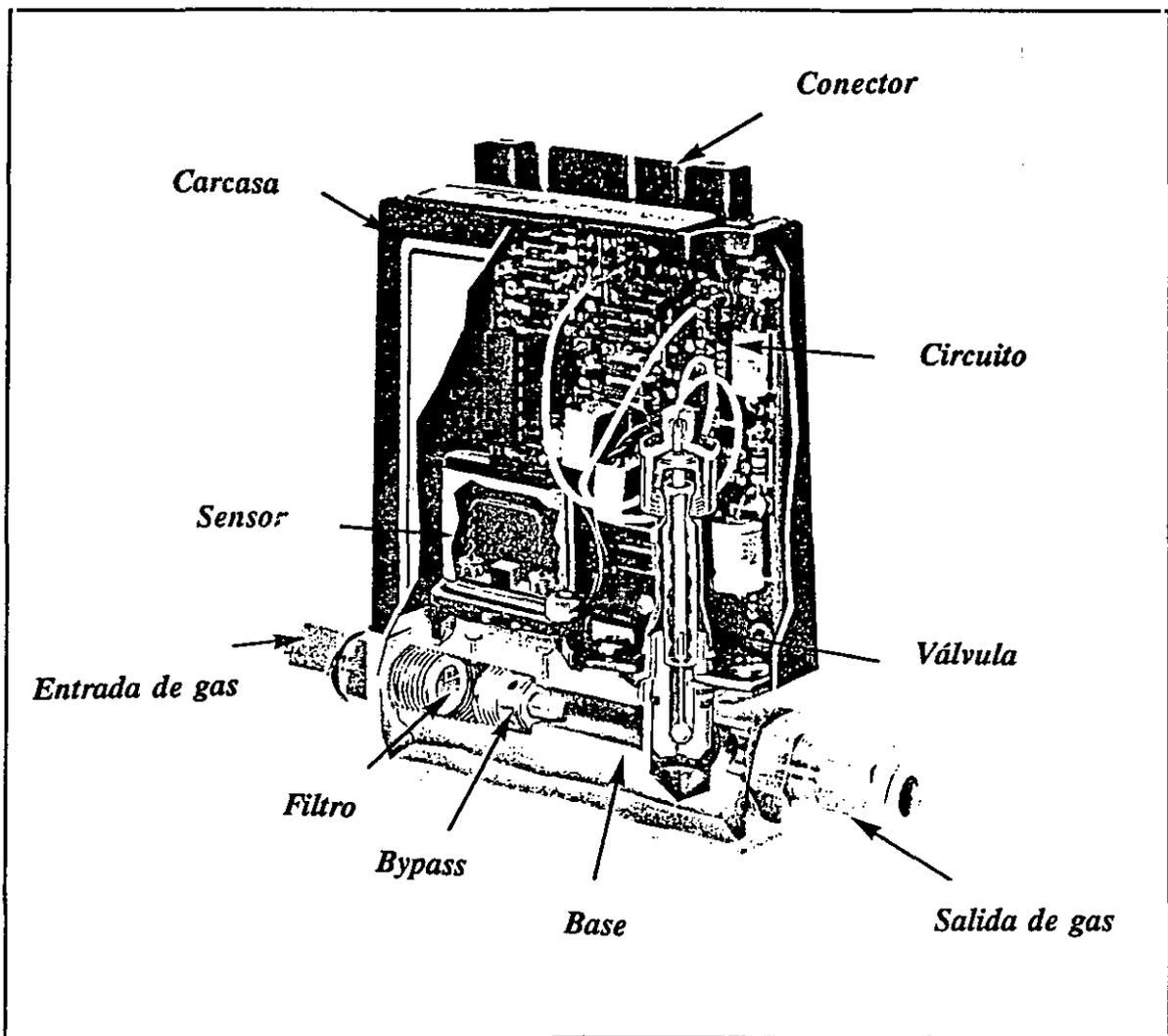
*Figura 32: Línea de gases.*

## CONTROLADORES ELECTRONICOS DE FLUJO: CAUDALÍMETROS

Los caudalímetros son controladores de flujo másico, los empleados son suministrados por la firma Tylan. Los caudalímetros están fijados a los paneles de la línea de gases. A través de controladores reciben una señal eléctrica que sirve de referencia para regular el flujo de gas.

Los controladores consisten en un sistema electrónico de gran precisión, de diseño propio e independientes para cada caudalímetro y están dotados de "display" de control. Siendo la salida de 5 V para el máximo caudal y de 0 V cuando el controlador cierra el paso del gas, de esta forma se ajusta el caudal de 0 a  $8.33 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$  ( 0 a 5 ml/min ).

Siguiendo la trayectoria del gas se va a describir el funcionamiento de los caudalímetros ( Figura 33 ):



*Figura 33: Esquema del interior del caudalímetro.*

El gas entra en el dispositivo a través de un filtro que evita el paso de partículas extrañas. A continuación se encuentra con un "bypass" que desvía un caudal de 5 ml/min a un tubo sensor. En este tubo están enrollados dos termómetros de resistencia, de forma que cuando el gas está pasando por el elemento sensor el calor es transferido a lo largo de la línea de flujo. Cuanto mayor es el flujo mayor es la diferencia de temperatura entre los dos termómetros, ya que el aumento de temperatura es función del flujo de gas. Cada termómetro forma parte de un puente y un circuito amplificador que produce una señal de 0 a 5 V, proporcional al flujo.

Los dispositivos están calibrados para un gas y un rango de flujo determinado, con una precisión del 1%. Para establecer el caudal de gases distintos al de calibración se usan unos factores de conversión fijados respecto el nitrógeno o aire (gas de referencia), estos factores dependen entre otras variables de la viscosidad del gas y son facilitados por el fabricante.

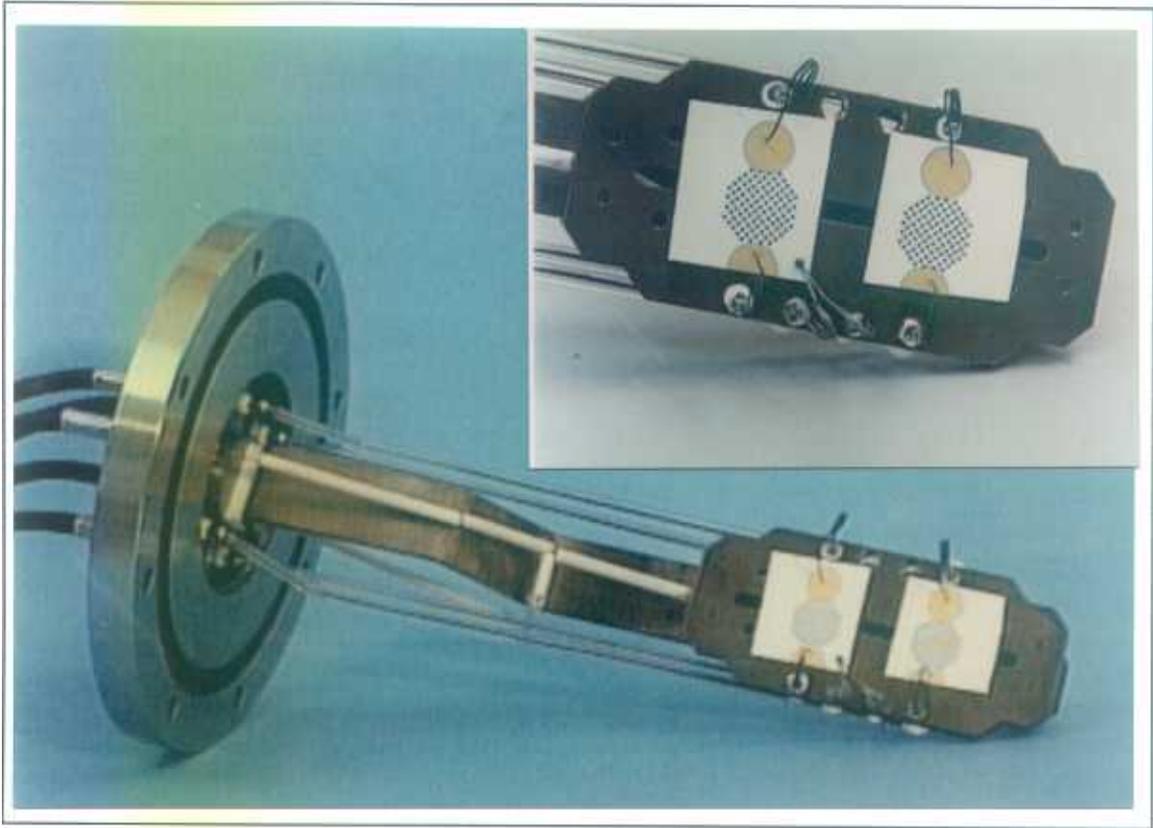
Los caudalímetros son los dispositivos fundamentales de la línea de gases que nos permiten a partir de mezclas de referencia proceder a su dilución. El caudal de entrada en el reactor es de  $1.66 \cdot 10^{-8} \text{ m}^3/\text{s}$  ( 1 ml/min ). Las mezclas se realizan a partir de gases puros ( O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, aire, NO en N<sub>2</sub> y CO en aire ), suministrados por diferentes firmas comerciales. Una vez fijada la concentración de los gases, mediante un balance de masas se establece el caudal de cada uno de ellos; de esta forma, se controla la concentración, consiguiendo una atmósfera lo más parecida a las condiciones reales de operación.

#### **- Reactor**

Los materiales utilizados han sido elegido de forma que no sufran alteraciones por los gases corrosivos ni por las temperaturas alcanzadas durante los procesos de experimentación (  $T \leq 673 \text{ K}$  ).

Como reactor de medida se utiliza un tubo cilíndrico de vidrio de un litro de capacidad con un orificio de entrada y otro de salida conectado a la línea de gases ( Figura 34 ). La base del reactor es de acero inoxidable y en ella se encuentran las conexiones que van a los aparatos de medida mediante conectores coaxiales tipo BNC. El reactor está cerrado por su base con juntas toroidales de goma que impiden el escape de gas.

Dentro del reactor se colocan los sensores con sus correspondientes conexiones eléctricas sobre el soporte. El reactor está diseñado de forma que se pueden hacer medidas simultáneas de dos sensores como se muestra en la Figura 34.



*Figura 34: Reactor de medida y detalle del soporte del reactor.*

La resistencia de las pastillas se mide a través de sus contactos, mediante unas pinzas de wolframio que se sitúan encima del contacto de oro del sensor. La temperatura se mide mediante un termopar cromel-alumel situado sobre el sustrato de alúmina. Tanto las conexiones eléctricas como las del termopar se encuentran protegidas con varillas de vidrio que se prolongan hasta la base del reactor.

Para las medidas de efecto Hall el reactor utilizado es igual, pero las partes metálicas ( soporte y base ) son de aluminio, dado el campo magnético al que es sometido y el termopar es de Pt-Pt 10% Rh.

#### **- Sistema de calefacción**

Los problemas más frecuentes en los procesos de experimentación son debidos a

la falta de estabilidad de la temperatura, los cambios ambientales afectan a la temperatura del material sensor y modifican su respuesta. Por este motivo se ha diseñado un sistema de calefacción externa. Este consiste en un soporte de mica enrollada al tubo de vidrio sobre el cual se bobina una resistencia de alta potencia ( para que la inercia sea muy pequeña ), recubierta con un aislante térmico, así se evita que el calor se disipe y se consigue la estabilidad térmica del sistema.

La resistencia de calefacción y el termopar están conectados con un regulador de temperatura. Una vez fijada la temperatura de trabajo, el controlador regula de forma automática el sistema de calefacción mediante el encendido y apagado del mismo, manteniendo constante la temperatura del sensor.

En las medidas de efecto Hall el sistema de calefacción es interno y consiste en dos lámparas de iodo conectadas al regulador de temperatura.

#### **- Instrumentación de medida**

Para las medidas de resistencia y temperatura se utiliza un "scanner" con ocho canales ( Keithley 199 ) con el que se establece de forma simultánea la resistencia y temperatura de los sensores. Las medidas de impedancia se realizan con un "1260 Impedance/gain-phase analyzer" ( Schlumberg ).

Para las medidas de efecto Hall la temperatura se registra en un multímetro digital ( Fluke 8840A ). La corriente continua se suministra con una fuente de corriente (Keithley 224 ) y el campo magnético se genera con un electroimán ( Bruker BE15C8 ).

En todos los casos, los datos se introducen en un ordenador compatible PC a través de la salida digital según las normas IEEE 488 y el tratamiento informático se realiza mediante programas propios en un entorno de red local.

## **4- RESULTADOS Y DISCUSIONES**

A la hora de presentar los resultados, se ha optado por hacerlo en forma de tablas y gráficas; se ha procedido **así** para dar una imagen más clara y comparativa.

#### **4.1- MEDIDAS DE RESISTENCIA EN PROCESO CONTINUO**

Las muestras objeto de estudio antes de su caracterización **eléctrica** son sometidos a ciclos continuos de calentamiento y enfriamiento con una modificación de 2 **K/minuto** en el intervalo desde temperatura ambiente hasta 673 K.

En orden a establecer la energía de **activación** se realizaron medidas simultaneas de temperatura y resistencia. Cada medida corresponde a un promedio de tres y la adquisición de datos se realiza cada minuto.

A continuación se muestran los resultados obtenido en las diferentes atmósferas estudiadas.

## al Atmósfera oxidante

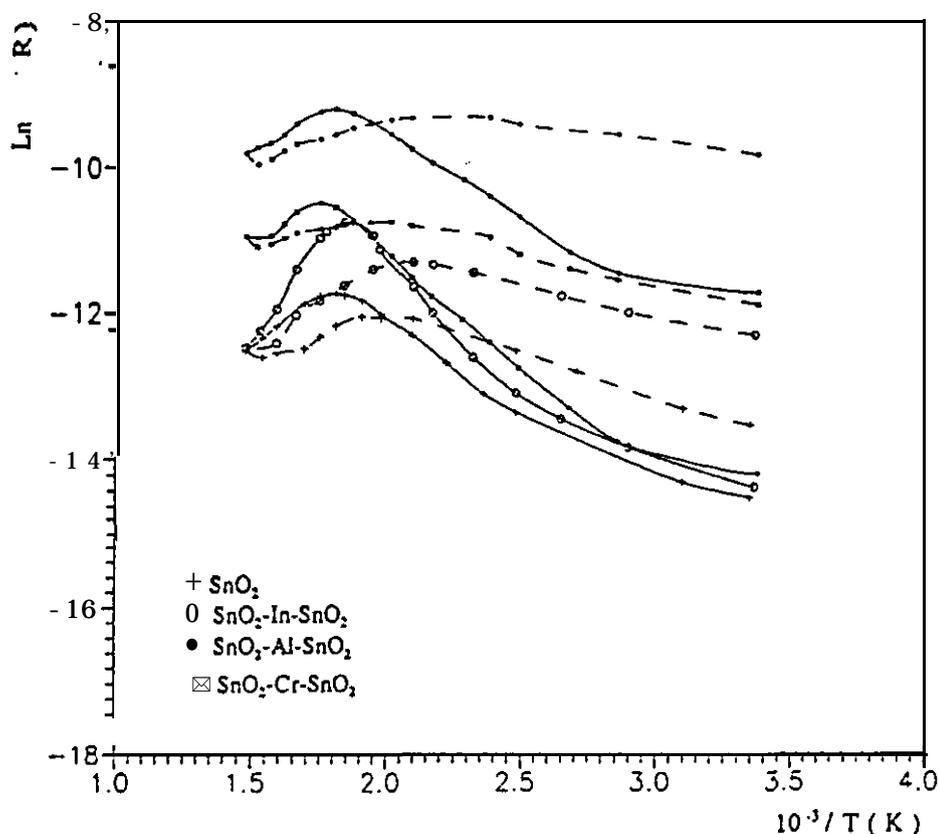
Las Tabla IX y X muestran los valores de resistencia a diferentes temperaturas en atmósfera de aire. Las temperaturas consideradas van de 273 a 673 K de 50 en 50 grados.

La Figura 35 representa la variación de la resistencia con la temperatura para los diferentes **sensores** de óxido de estaño sin dopar:

En los ciclos de calentamiento se observa un intervalo de temperaturas que oscila entre 553 y 513 K donde la resistencia alcanza un valor mínimo y a partir de estos intervalos el comportamiento se invierte, aumentando la resistencia con la temperatura.

En los procesos de enfriamiento las modificaciones son más suaves. Las muestras preparadas a partir de **SnO<sub>2</sub>** en plasma de argón y las obtenidas con blanco de estaño en plasma reactivo ( 5% **O<sub>2</sub>** ) tienen una variación lineal con la temperatura y los valores obtenidos son del mismo orden de magnitud, estas películas son las que tienen menor resistencia de entre las muestras ensayadas. En el resto de las muestras se observan intervalos de temperaturas donde la resistencia disminuye, estos **están** comprendidos entre 673 y 423 K.

Al aumentar la proporción de oxígeno en el plasma la resistencia de las películas se incrementa y las modificaciones con la temperatura son más acusadas. **Los** mínimos en los ciclos de calentamiento se alcanzan a temperaturas inferiores y en los procesos de enfriamiento aparecen intervalos donde la resistencia disminuye.



**Figura35:** Variación de la resistencia con la temperatura tomada como  $\ln(1/R)$  y  $10^3/T$  (K), de los sensores de óxido de estaño en atmósfera de aire: curvas de calentamiento (—) y enfriamiento (---).

La Figura 36 representa las curvas de calentamiento y enfriamiento en aire para los diferentes sensores dopados obtenidos a partir de blancos de óxido de estaño. Para una mejor visualización de las mismas no se ha representado las muestras dopadas con platino y cromo.

En los ciclos de calentamiento se observan intervalos de temperaturas comprendidos entre 473 y 533 K donde la resistencia alcanza un valor mínimo, durante el enfriamiento el mínimo se desplaza a temperaturas inferiores ( 493 a 503 K ) y las modificaciones son menos acusadas.

Los valores de resistencia finales son menores que los de partida; al tratarse de procesos **rápidos** y continuos no se alcanzan las condiciones de equilibrio, aunque una vez que las muestras **están** a temperatura ambiente suelen recuperar el valor inicial **después** de varias horas.

Las muestras dopadas con aluminio e indio en los procesos de **calentamiento** experimentan cambios bruscos de resistencia en intervalos cortos de temperatura, una vez alcanzado el mínimo, la resistencia aumenta considerablemente y a 673 K los valores obtenidos son mayores que a temperatura ambiente.

Las películas dopadas con cromo tienen un variación similar a las dopadas con indio, si bien a 673 K la resistencia es menor que a temperatura **ambiente**; mientras que en las muestras de óxido de estaño y en las dopadas con platino las modificaciones con la temperatura son más suaves.

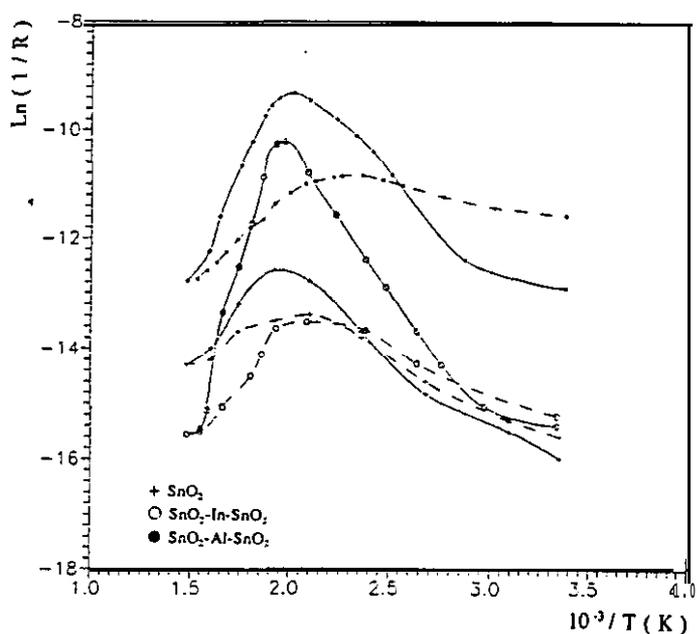


Figura 36: **Variación de la resistencia con la temperatura tomadas como  $\ln(1/R)$  y  $10^3/T$  (K) en aire por los sensores obtenidos a partir de blancos de óxido de estaño en plasma reactivo: Curvas de calentamiento (—) y enfriamiento (---).**

Tabla IX: Variación de la resistencia durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento en atmósfera de aire, para los diferentes sensores de óxido de estaño.

SENSOR	1 / T (10 <sup>3</sup> K <sup>-1</sup> )	T (K)	R ( Ω 10 <sup>3</sup> )		La (1/R)	
			Calentamiento	Enfriamiento	Calentamiento	Enfriamiento
SnO <sub>2</sub>  Blanco: Sn  Plasma: 95 % Ar - 5 % O <sub>2</sub>	3.35	298	0.228	4.90	-7.70	-10.99
	3.09	323	0.218	4.09	-7.65	-10.79
	2.68	373	0.185	3.09	-7.50	-10.48
	2.36	423	0.159	2.40	-7.35	-10.20
	2.10	473	0.161	1.98	-7.30	-10.99
	1.92	523	0.168	1.64	-7.73	-9.80
	1.74	573	0.213	1.39	-7.67	-9.65
	1.60	623	0.493	1.19	-8.50	-9.48
1.48	673	0.926	0.93	-9.30	-9.30	
SnO <sub>2</sub>  Blanco: Sn  Plasma: PO % Ar - 10 % O <sub>2</sub>	3.35	298	18.1	15.73	-12.10	-12.01
	3.09	323	15.8	13.01	-11.97	-11.77
	2.68	373	11.4	9.53	-11.64	-11.46
	2.36	423	8.3	7.34	-11.32	-11.20
	2.10	473	5.4	6.08	-10.90	-11.01
	1.92	523	4.2	5.62	-10.65	-10.93
	1.74	573	3.5	5.58	-10.47	-10.92
	1.60	623	5.1	6.71	-10.83	-11.11
1.48	673	7.2	7.23	-11.18	-11.18	
SnO <sub>2</sub>  Blanco: Sn  Plasma: 85 % Ar - 15 % O <sub>2</sub>	3.35	298	66.7	41.2	-13.41	-13.11
	3.09	323	52.2	32.6	-13.16	-12.69
	2.68	373	31.4	17.6	-12.66	-12.07
	2.36	423	19.9	11.9	-12.20	-11.69
	2.10	473	9.5	10.3	-11.46	-11.54
	1.92	523	5.6	12.7	-10.92	-11.75
	1.74	573	7.7	15.4	-11.25	-11.94
	1.60	623	21.6	20.8	-12.28	-12.24
1.48	673	23.4	23.4	-12.36	-12.36	
SnO <sub>2</sub>  Blanco: SnO <sub>2</sub>  Plasma: 100% Ar	3.35	298	3.68	7.05	-10.51	-11.16
	3.09	323	2.03	4.86	-9.91	-10.79
	2.68	373	1.08	2.89	-9.29	-10.27
	2.36	423	0.67	2.01	-8.81	-9.90
	2.10	473	0.45	1.54	-8.42	-8.43
	1.92	523	0.36	1.24	-8.18	-9.43
	1.74	573	0.38	1.14	-8.88	-9.35
	1.60	623	0.56	0.97	-8.63	-9.17
1.48	673	0.75	0.75	-8.93	-8.93	
SnO <sub>2</sub>  Blanco: SnO <sub>2</sub>  Plasma: 95 % Ar - 5% O <sub>2</sub>	3.35	298	825	780	-15.93	-15.78
	3.09	323	546	449	-15.48	-15.32
	2.68	373	273	226	-14.82	-14.64
	2.36	423	95	106	-13.74	-13.86
	2.10	473	38	72	-12.84	-13.39
	1.92	523	31	74	-12.63	-13.51
	1.74	573	54	91	-13.21	-13.73
	1.60	623	121	141	-14.03	-14.24
1.48	673	159	159	-14.31	-14.31	

Tabla X: Medidas de resistencia obtenidas durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento en atmósfera de aire, para los sensores dopados preparadas a partir de blancos de óxido de estaño.

SENSOR	1 / T ( 10 <sup>3</sup> K <sup>-1</sup> )	T ( K )	R ( 10 <sup>4</sup> Ω )		Ln ( 1/R )	
			Calentamiento	Enfriamiento	Calentamiento	Enfriamiento
SnO <sub>2</sub> -Pt-SnO <sub>2</sub>	3.35	298	269	179	-14.80	-14.40
	3.09	323	217	122	-14.59	-14.00
	2.68	373	104	80.2	-13.86	-13.59
	2.36	423	56	55.8	-13.23	-13.23
	2.10	473	40	42.8	-12.87	-12.96
	1.92	523	24	39.2	-12.39	-12.88
	1.74	573	23	44.6	-12.35	-12.99
	1.60	623	41.3	54.8	-12.79	-13.21
	1.48	673	65.3	65.3	-13.38	-13.38
SnO <sub>2</sub> -Al-SnO <sub>2</sub>	3.35	298	40.6	10.7	-12.91	-11.58
	3.09	323	24.8	9.5	-12.42	-11.46
	2.68	373	7.4	6.8	-11.21	-11.13
	2.36	423	2.7	5.1	-10.21	-10.84
	2.10	473	1.3	5.7	-9.46	-11.01
	1.92	<b>523</b>	1.4	<b>8.7</b>	-9.55	-11.37
	1.74	573	4.3	16.8	-10.66	-12.03
	1.60	623	10.3	27.6	-11.54	-12.53
	1.48	673	35.3	35.3	-12.77	-12.77
SnO <sub>2</sub> -In-SnO <sub>2</sub>	3.35	298	487	410	-15.40	-15.22
	3.09	323	343	313	-15.05	-14.95
	2.68	373	88.3	159	-13.69	-14.28
	2.36	423	<b>24.1</b>	07.4	-12.40	-13.67
	2.10	473	4.9	83.8	-10.80	-13.63
	1.92	523	3.7	94.9	-10.51	-13.76
	1.74	573	27.7	241	-12.53	-14.69
	1.60	623	151	474	-14.22	-15.37
	1.48	673	573	573	-15.56	-15.56
SnO <sub>2</sub> -Cr-SnO <sub>2</sub>	3.35	298	928	151	-16.04	-14.27
	3.09	323	492	80.6	-15.41	-13.61
	2.68	373	106	45.6	-13.88	-13.17
	2.36	423	20.1	52.5	-12.21	-13.03
	2.10	473	5.2	39.6	-10.86	-12.89
	1.92	523	3.7	47.1	-10.51	-13.06
	1.74	573	19.2	74.2	-12.59	-13.52
	1.60	623	44.6	82.2	-13.01	-13.62
	1.48	673	73.7	73.7	-13.51	-13.51

## b) Atmósfera inerte

Las películas obtenidas a partir de blancos de  $\text{SnO}_2$  son sometidas a procesos continuos de calentamiento y enfriamiento en atmósfera de nitrógeno con el fin de establecer la influencia de las especies de **oxígeno** ionosorbidas, la Figura 37 representa los ciclos obtenidos en dicha atmósfera y en la tabla XI se muestra los valores obtenidos.

En nitrógeno la resistencia de las **películas** es menor, los valores finales son inferiores a los de partida y no se recuperan. Los mínimos en los procesos de calentamiento y enfriamiento se desplazan a temperaturas superiores e inferiores respectivamente.

Las variaciones son menos acusadas que en aire, sin embargo, siguen existiendo intervalos de temperaturas con **mínimos** de resistencia. Las películas preparadas a partir de blancos de óxido de **estaño** en plasma de argón son las únicas que presentan una variación lineal tanto en los procesos de calentamiento como enfriamiento.

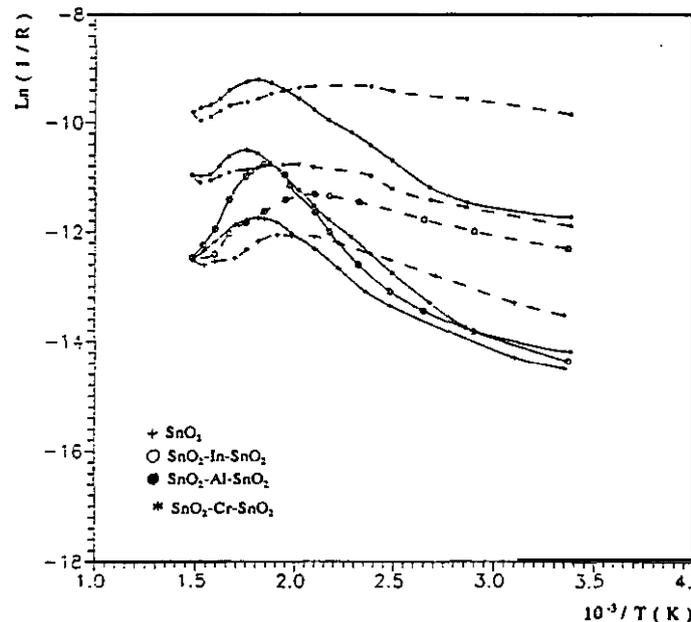


Figura 37: Variación de la resistencia con la temperatura tomadas como  $\text{Ln}(1/R)$  y  $10^3/T$  (K) en atmósfera de nitrógeno para los sensores obtenidos a partir de blancos de óxido de estaño: Curvas de calentamiento (-) y enfriamiento ( - - ).

Tabla XI: Valores de resistencia obtenidos durante los procesos de calentamiento y enfriamiento en atmósfera de nitrógeno, para los **sensores** preparados a partir de blanco de **SnO<sub>2</sub>**.

SENSOR	1 / T (10 <sup>3</sup> K <sup>-1</sup> )	T (K)	R (10 <sup>0</sup> )		Lo (1/R)	
			Calentamiento	Enfriamiento	Calentamiento	Enfriamiento
<b>SnO<sub>2</sub></b> Plasma: 100 % Ar	3.35	298	7.16	<b>6.02</b>	-11.18	-11.00
	3.09	323	6.11	3.46	-11.02	-10.45
	2.68	373	3.04	1.89	-10.32	-9.85
	2.36	423	2.05	1.16	-9.93	-9.36
	2.10	473	1.32	0.84	-9.47	-9.04
	1.92	523	1.01	0.68	-9.22	-8.83
	1.74	573	0.73	0.59	-8.89	-8.69
	1.60	623	0.57	0.52	-8.66	-8.55
	1.48	673	0.44	0.44	-8.38	-8.38
<b>SnO<sub>2</sub></b> Plasma: 95 % Ar - 5 % O <sub>2</sub>	3.35	298	198	74.6	-14.50	-13.52
	3.09	323	163	55.7	-14.30	-13.23
	2.68	373	81.4	34.3	-13.60	-12.74
	2.36	423	49.2	23.2	-13.10	-12.35
	2.10	473	22.3	17.7	-12.31	-12.08
	1.92	523	13.7	17.1	-11.83	-12.05
	1.74	573	12.9	22.4	-11.77	-12.32
	1.60	623	18.1	25.9	-12.10	-12.46
	1.48	673	27.1	27.1	-12.51	-12.51
<b>SnO<sub>2</sub>-Al- SnO<sub>2</sub></b> Plasma: 95 % Ar - 5 % O <sub>2</sub>	3.35	298	14.1	1.88	-11.72	-9.84
	3.09	323	9.55	1.59	-11.46	-9.68
	2.68	373	7.17	1.34	-11.18	-9.56
	2.36	423	3.34	1.12	-10.42	-9.29
	2.10	473	1.74	1.13	-9.76	-9.33
	1.92	523	1.21	1.19	-9.31	-9.38
	1.74	573	1.03	1.49	-9.24	-9.61
	1.60	623	1.41	1.88	-9.56	-9.89
	1.48	673	1.83	1.83	-9.81	-9.81
<b>SnO<sub>2</sub>-In- SnO<sub>2</sub></b> Plasma: 95 % Ar - 5 % O <sub>2</sub>	3.35	298	172	22.7	-14.36	-12.33
	3.09	323	140	16.9	-14.15	-12.04
	2.68	373	68.5	18.2	-13.44	-11.68
	2.36	423	36.1	9.9	-13.43	-11.50
	2.10	473	11.5	8.2	-11.65	-11.32
	1.92	523	4.7	9.4	-10.77	-11.45
	1.74	573	5.9	13.8	-10.98	-11.83
	1.60	623	15.5	24.6	-11.95	-12.40
	1.48	673	26.1	26.1	-12.47	-12.47
<b>SnO<sub>2</sub>-Cr-SnO<sub>2</sub></b> Plasma: 95 % Ar - 5 % O <sub>2</sub>	3.35	298	175.7	14.5	-14.38	-11.88
	3.09	323	144.5	12.2	-14.18	-11.70
	2.68	373	59.1	9.1	-13.29	-11.41
	2.36	423	24.4	5.9	-12.40	-10.98
	2.10	473	10.1	5.2	-11.53	-10.86
	1.92	523	5.1	4.5	-10.83	-10.73
	1.74	573	3.6	5.2	-10.50	-10.86
	1.60	623	4.8	6.2	-10.79	-11.06
	1.48	673	5.7	5.7	-10.96	-10.96

### c) Energía de activación

La representación logarítmica de la conductancia (  $1/R$  ) en **función** de la inversa de la temperatura permite calcular la energía de activación ( 58 ). La pendiente de la recta resultante representa la energía de activación como se estableció en la ecuación 1.5.31:

$$\ln ( 1/R ) = C - \frac{E_a}{KT}$$

Donde: **K** es la constante de Boltzmann, **T** es la temperatura absoluta y **C** es una constante que representa la resistencia de contacto intergranular.

Las Tablas XII y XIII muestra las energías de activación de los diferentes materiales **sensores** así como el intervalo de temperaturas en el que se ha calculado.

**Tabla XII: Energía de activación** de las muestras de  $\text{SnO}_2$  preparadas a partir de estaño.

SENSOR	PLASMA	CALENTAMIENTO		ENFRIAMIENTO	
		T ( K )	$E_a$ ( J $10^{-20}$ )	T ( K )	$E_a$ ( J $10^{-20}$ )
$\text{SnO}_2$	95 % Ar - 5% $\text{O}_2$	T ≤ 473	1.6	T ≤ 673	1.1
$\text{SnO}_2$	90 % Ar - 10 % $\text{O}_2$	T ≤ 577	1.6	T ≤ 493	1.1
$\text{SnO}_2$	85 % Ar - 15 % $\text{O}_2$	T ≤ SS3	2.4	T ≤ 473	1.9

Las películas preparadas a partir de blancos de estaño, las obtenidas con óxido de estaño en plasma de argón y las dopadas con cromo tienen menor energía de activación (  $1.6 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  ), mientras que para el resto de las muestras los valores obtenidos son mayores (  $4 \cdot 10^{-20} \text{ J}$  ).

En **atmósfera de nitrógeno** la energía de activación es menor, salvo para las **películas dopadas con cromo**. En los procesos de enfriamiento las muestras dopadas tienen valores inferiores que en aire y las no dopadas presentan energías similares. En ambas atmósferas las  $E_a$  calculadas en los procesos de enfriamiento son menores que en los ciclos de calentamiento.

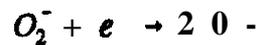
Tabla **XIII**: Energía de activación para los **sensores** obtenidos a partir de **SnO<sub>2</sub>**.

SENSOR	PLASMA	ATMOSFERA	CALENTAMIENTO		ENFRIAMIENTO	
			T ( K )	$E_a$ ( J 10 <sup>-20</sup> )	T ( K )	$E_a$ ( J 10 <sup>-20</sup> )
SnO <sub>2</sub>	100 % Ar	Aire	T ≤ 553	2.08	T ≤ 673	1.71
		Nitrógeno	T ≤ 673	4.01	T ≤ 673	1.74
SnO <sub>2</sub>	95 % Ar 5 % O <sub>2</sub>	Aire	T ≤ 517	4.01	T ≤ 493	2.24
		Nitrógeno	T ≤ 553	2.56	T ≤ 473	1.61
SnO <sub>2</sub> -Pt-SnO <sub>2</sub>	95 % Ar 5 % O <sub>2</sub>	Aire	T ≤ 553	2.41	T ≤ 503	1.34
SnO <sub>2</sub> -Al-SnO <sub>2</sub>	95 % Ar 5 % O <sub>2</sub>	Aire	T ≤ 523	4.01	T ≤ 443	0.99
		Nitrógeno	T ≤ 553	2.56	T ≤ 433	6.41
SnO <sub>2</sub> -In-SnO <sub>2</sub>	95 % Ar 5 % O <sub>2</sub>	Aire	T ≤ 507	4.32	T ≤ 487	2.14
		Nitrógeno	T ≤ 543	4.01	T ≤ 497	1.11
SnO <sub>2</sub> -Cr-SnO <sub>2</sub>	95 % Ar 5 % O <sub>2</sub>	Aire	T ≤ 497	2.73	T ≤ 503	1.74
		Nitrógeno	T ≤ 573	3.68	T ≤ 503	1.057

#### d) Comparación de los resultados obtenidos en ambas atmósferas

El comportamiento anómalo en determinados rangos de temperatura, esta relacionado con la interacción **electrónica** entre el oxígeno quimisorbido y la regiones superficiales del semiconductor. A bajas temperaturas la especie quimisorbida es el  $O_2^-$ , mientras que a temperatura elevadas son  $O^-$  y  $O^{2-}$  ( 35, 92 ).

El mínimo de resistencia observado en los ciclos de calentamiento ( en el intervalo de temperaturas de 473 a 553 K ) es debido a la disociación del  $O_2^-$  a  $O^-$ , que acepta electrones del  $SnO_2$  según las reacción siguientes:



Por otra parte, los estudios realizados por Sanjinés ( 138 ) muestran que al obtener el mínimo de resistencia se **alcanza** un número óptimo de vacantes de oxígeno que favorecen los proceso de conducción electrónica.

En las películas preparadas en plasma con mayor contenido de oxígeno los mínimos se desplazan a temperaturas inferiores y en los ciclos de enfriamiento aparecen intervalos de temperaturas ( 673 a 423 K ) donde la resistencia disminuye. Este hecho esta relacionado con los **parámetros** de deposición, **los** procesos de pulverización catódica en plasma reactivo favorecen la formación de películas no **estequiométricas** y la formación de trampas superficiales donde el oxígeno es fuertemente adsorbido.

En las películas dopadas con indio, aluminio y cromo el mínimo se **alcanza** bruscamente en intervalos cortos de temperatura, ya que estos aditivos actúan como aceptores superficiales.

Los ciclos de **histéresis** obtenidos son similares a los observados en otros materiales **sensores** basados en **SnO<sub>2</sub>** y en algunos óxidos **metálicos** ( 139, 140 ).

Los ensayos realizados en atmósfera inerte muestran el mismo comportamiento, aunque los cambios son menos acusados.

El hecho de que persistan los mínimos de resistencia, se debe a que la **desorción** de las especies de oxígeno quimisorbidas no se produce hasta temperaturas elevadas ( 34, 35, 113 ) y los **sensores** son estabilizados en nitrógeno a temperatura ambiente. **Después** del enfriamiento las muestras no recuperan el valor inicial, ya que el proceso de calentamiento al que han sido sometidos hace que las especies de oxígeno adsorbidas sean desorbidas.

Sin embargo, las películas obtenidas en plasma de argón presentan una variación lineal con la temperatura, esto confirma los comentarios realizados anteriormente ( **débil** interacción entre las especies quimisorbidas y la superficie del sensor ).

Por último, comentar que también se han realizado ensayos en atmósfera de argón y los resultados son similares a los obtenidos en nitrógeno.

## 4.2- CURVAS DE DETECCION EN ATMOSFERA DE AIRE

**Después** de los ciclos de calentamiento y enfriamiento se llevan a cabo los procesos de detección a diferentes temperaturas, para ello la variable de medida ( resistencia ) debe ser estable.

La variación de la resistencia con el tiempo al modificar la temperatura nos proporcionan información sobre la estabilidad de los dispositivos y permite establecer la curva base a partir de la **cual** se cuantificara la **detección**.

La Figura 38 representa las curvas de estabilización de uno de los **sensores** a diferentes temperaturas:

- A temperaturas  $T \geq 423$  K, inicialmente la resistencia disminuye para **después** aumentar hasta alcanzar el valor de equilibrio.
- A  $T < 423$  K la resistencia disminuye con la temperatura.

El comportamiento de los diferentes **sensores** ensayados es similar y los tiempos de estabilización oscilan entorno a las dos horas.

Una vez que la resistencia es estable, los **sensores** son expuestos a la acción de los gases. Se realizaron dos tipos de ensayos:

A temperatura constante: las muestras son expuestas a diferentes concentraciones de gas **obteniéndose** las curvas de detección a partir de las cuales se establecerán las de calibración.

A diferentes temperaturas: los **sensores** son expuestos a una misma concentración de gas estableciendo la temperatura de máxima respuesta.

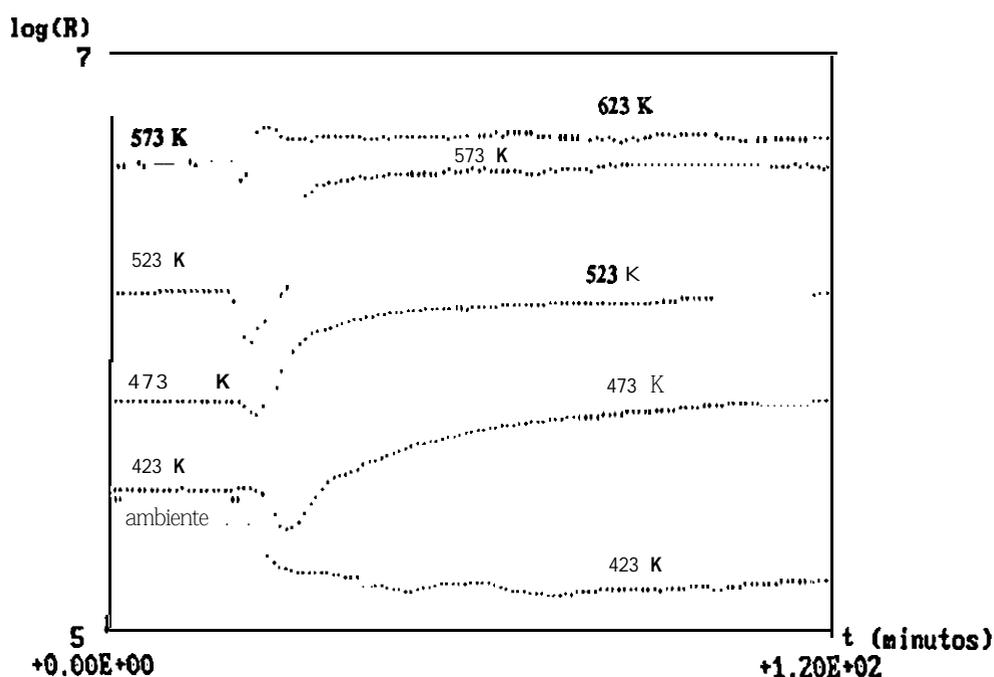


Figura 38: Curva de **estabilización** de un mismo sensor **a las diferentes temperaturas**

La variación de la resistencia en presencia de los gases a detectar determina la respuesta del sensor, para ello se dispone de sistemas informáticos que permiten registrar y almacenar los datos de resistencia en función de la temperatura y el tiempo así como su posterior representación **gráfica**. De las medidas de resistencia en función **del** tiempo se obtienen los parámetros característicos de cada sensor como son: sensibilidad, tiempo de respuesta y recuperación.

Los gases a detectar son NO, y CO en atmósfera de aire. Primero se estudia la respuesta del CO y NO, por separado para establecer la sensibilidad cruzada y **después** el comportamiento cuando ambos gases **están** presentes, determinando **así** la selectividad.

Los tiempos de exposición se **fijaron** en función de la respuesta del material **sensor**. En el caso del NO,, dada las elevadas sensibilidades obtenidas en breves minutos de exposición, se realizaron detecciones durante intervalos cortos de 5 minutos; **también** se llevaron a cabo exposiciones prolongadas de 2 horas con el **fin** de alcanzar las condiciones de equilibrio y **saturación**. En el CO los tiempos fueron de 15 a 40 minutos ya que la saturación, dependiendo de la temperatura, se **alcanza** durante estos intervalos de tiempo.

En cuanto a la sensibilidad, las películas que no detectaron son las obtenidas a partir de estaño en plasma reactivo ( 5 y 10 % de oxígeno ) y las preparadas a partir de óxido de estaño en plasma de argón. El resto de las muestras era sensible a ambos gases excepto las dopadas con cromo que no detectan el NO,. Por último, hay que señalar que sin tratamiento ninguna de las muestras ensayadas detecta.

#### **4.2.1 Exposición al CO**

El gas a detectar es el NO, y el **monóxido** de carbono es el gas de interferencia, por este motivo se reabra un barrido a diferentes temperaturas en un rango amplio de concentración que oscilan de 4.500 a 100 ppm para los **sensores** dopados con aluminio e indio y de 1.000 a 50 ppm para el resto de las muestras.

Los **sensores** se estabilizan en aire y los procesos de detección tienen lugar en dicha **atmósfera** a temperaturas superiores a 423 K. Las temperaturas ensayadas van de 473 a **673** K de 50 en 50 K.

La respuesta de todos los materiales **sensores** es la misma; al tratarse de semiconductores tipo **n** la resistencia de las películas disminuye en presencia del monóxido de carbono ( gas reductor ). Los **parámetros** obtenidos como sensibilidad, tiempo de respuesta y de recuperación **están** definidos por:

Sensibilidad:

$$S = \frac{R_{aire} - R_{CO}}{R_{aire}} \times 100 \%$$

Tiempo de respuesta: Tiempo necesario para que se produzca una variación del 90 % del valor final de la resistencia.

Tiempo de recuperación: Es el período de tiempo que los **sensores** tardan en recuperar el valor de resistencia que **tenían** antes de ser expuestos a la acción de los gases.

Los resultados que se muestran corresponden a las películas preparadas a partir de óxido de estaño en plasma reactivo ( 5%  $O_2$  + 95% Ar ).

#### 4.2.1.1 Procesos de detección a concentración constante

Todos los **sensores** son expuestos durante 40 minutos a una atmósfera con 1.000 ppm de CO, la elección de esta concentración **se** realizó en base a poder apreciar los cambios de resistencia en los procesos de respuesta y recuperación.

##### a) Películas de $SnO_2$

En la Tabla XIV se muestra la variación de la resistencia con el tiempo cuando dos de los **sensores** tratados a 673 y 773 K se encuentran en presencia de 1 .000 ppm de CO,

en esta tabla aparecen los valores obtenidos a las diferentes temperaturas de experimentación. Para una mejor visualización, en la Figura 39 se representa la modificación de la resistencia con el tiempo a diferentes temperaturas, a  $T \leq 523$  K los cambios de resistencia son **más** bruscos en las **películas** recocidas a 673 K y a temperaturas superiores en los tratados a 773 K.

Tabla XIV: **Variación** de la resistencia con el tiempo en presencia de 1.000 ppm de CO para los **sensores** de **SnO<sub>2</sub>** sometidos a dos tratamientos **térmicos** diferentes.

sensor	T (K)	R <sub>aire</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	1000 ppm CO	Tiempo ( minutos,)					
				1	5	10	20	40	
SnO <sub>2</sub>  Tratamiento  673 K	473	44.9	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	43.2	33.8	21.1	25.2	24.9	
			S ( % )	3.9	24.1	39.1	43.9	44.5	
	523	155	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	142	56.4	53.3	53.9	54.9	
			S ( % )	8.4	63.3	65.5	65.1	64.5	
	573	168	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	75.8	44.7	43.2	44.2	44.9	
			S ( % )	54.8	13.4	14.3	13.1	13.2	
	623	174	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	66.5	44.5	44.5	44.3	44.2	
			S ( % )	61.8	74.4	74.4	14.5	14.6	
	673	93.6	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	28.2	31.8	29.4	21.1	26.9	
			S ( % )	64.1	66.1	68.6	70.4	11.2	
	SnO <sub>2</sub>  Tratamiento  773 K	473	4.8	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	4.7	4.6	4.5	4.4	4.3
				S ( % )	0.4	2.3	5.6	6.9	9.5
523		19.1	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	18.9	13.5	11.4	10.5	10.2	
			S ( % )	0.6	29.2	41.6	45.1	46.2	
573		52.1	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	38.2	16.1	14.8	15.1	15.4	
			S ( % )	21.6	69.5	71.9	71.3	70.7	
623		115	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	43.1	22.2	21.6	21.5	22.1	
			S ( % )	63.1	80.9	81.4	81.6	81.1	
673		155.1	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	49.5	24.1	23.7	24.1	23.8	
			S ( % )	68.2	84.5	84.7	84.5	84.7	

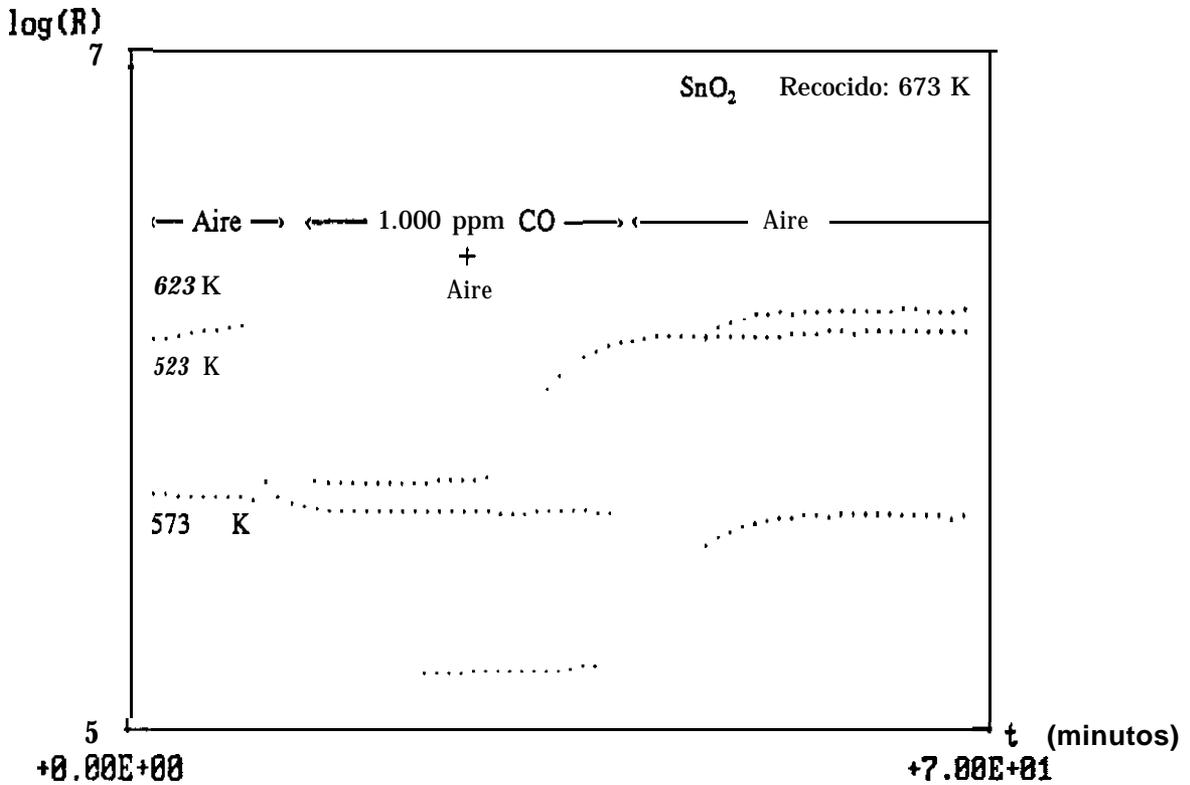
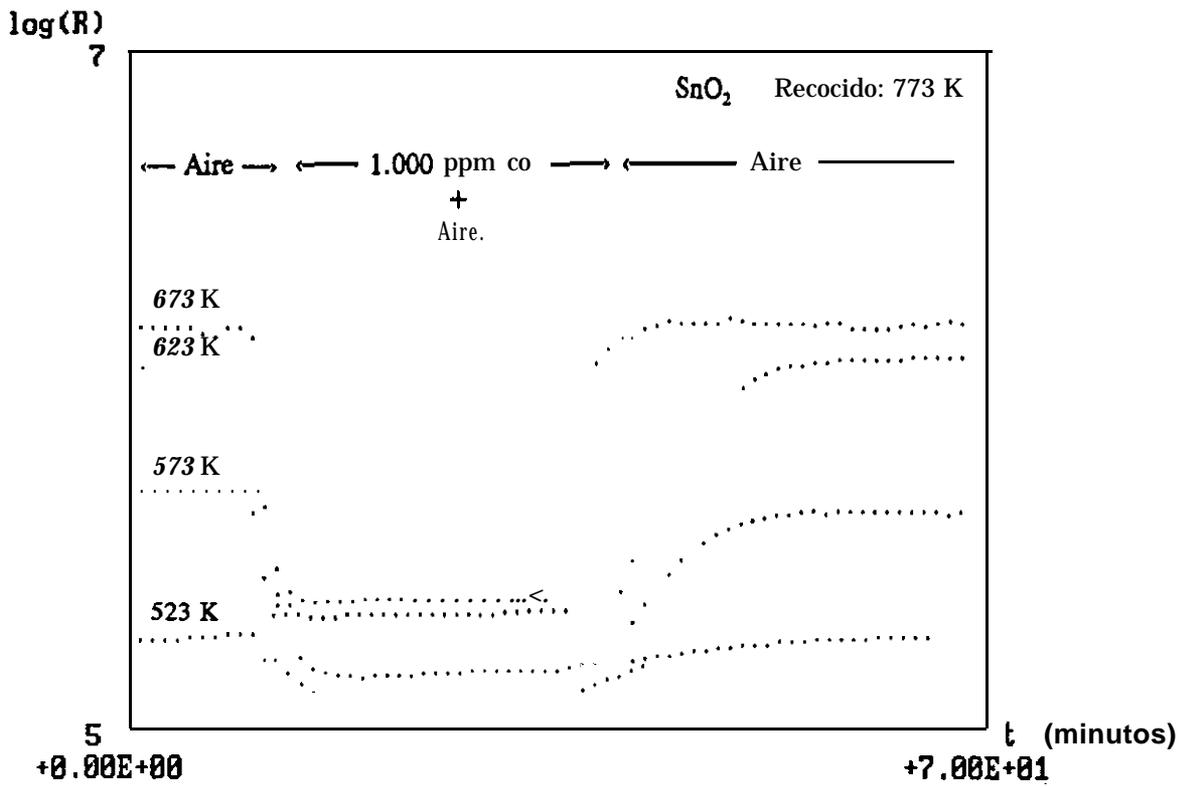
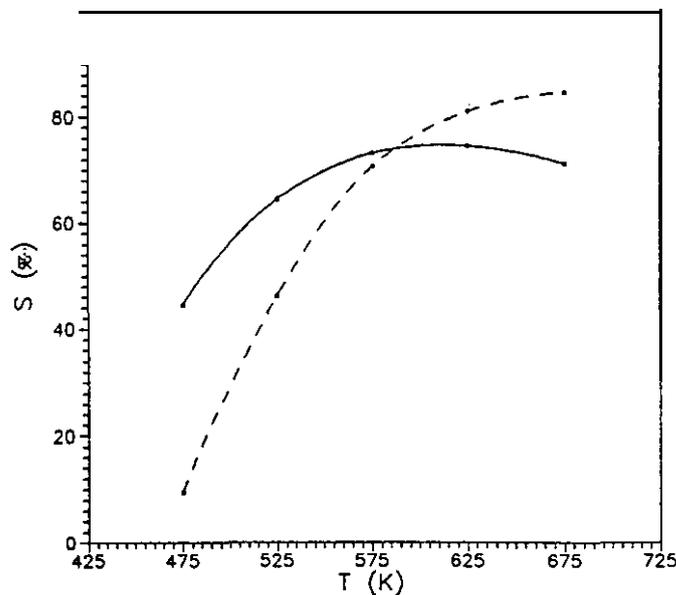


Figura 39: Variación de la resistencia con el tiempo a diferentes temperaturas, para los sensores de  $\text{SnO}_2$  sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

## b) Influencia del tratamiento térmico

La influencia del tratamiento térmico se estableció en las películas de óxido de estaño sin dopar, para ello diferentes muestras preparadas simultáneamente son calentadas en aire durante cuatro horas a las temperaturas de 673, 773 y 873 K. Los sensores recocidos a mayor temperatura tienen resistencias demasiado elevadas y no fueron ensayados, el resto son sometidos a los mismos experimentos.

La figura 40 representa la variación de la sensibilidad con la temperatura en función del tratamiento térmico. Los valores máximos se alcanzan a 623 y 673 K, a  $T \leq 573$  K la sensibilidad es mayor en las muestras sometidas a 673 K y a temperaturas superiores en las tratadas a 773 K. Estas últimas, a 473 K apenas detectan y al aumentar la temperatura la sensibilidad se incrementa considerablemente. Sin embargo, en los sensores recocidos a 673 K a partir de 523 K no se experimentan modificaciones apreciables con la temperatura.



**Figura 40:** Variación de la sensibilidad con la temperatura para los sensores de óxido de estaño sometidos a diferentes tratamiento térmico: ( — ) 673 y ( - - - ) 773 K.

### c) Películas dopadas

La temperatura de recocido produce cambios sustanciales en los proceso de respuesta y estabilización del material, las muestras tratadas a 773 K son más estables y la sensibilidad es superior, por este motivo los **sensores** dopados son sometidos a esta temperatura de recocido.

Los **sensores** de óxido de estaño no detectan el CO hasta 473 K y los procesos de saturación a esta temperatura son lentos, la **introducción** de dopantes disminuye los tiempos de respuesta y aumenta la sensibilidad a bajas temperaturas.

La Tabla XV muestra la modificación de la resistencia con el tiempo a las diferentes temperaturas de detección, cuando los **sensores** dopados se encuentran en presencia de 1.000 ppm de CO. Todas las muestras tienen una respuesta similar en el intervalo de temperaturas de 573 a 623 K. Aunque los cambios de resistencia son apreciables, los procesos de detección vienen determinados por los tiempos de respuesta y recuperación que son distintos para cada sensor.

La Figura 41 representa las curvas de detección de los **sensores** dopados con platino y cromo a diferentes temperaturas ( 473, 573 y 673 K ).

En los **sensores** dopados con platino la variación de la resistencia es progresiva y a temperaturas **superiores** a 473 la respuesta es inmediata llegando a la saturación **al** cabo de un minuto. Los procesos de recuperación son más lentos y la evolución de la resistencia con el tiempo es gradual. Al aumentar la temperatura los tiempos de respuesta y recuperación disminuyen, pero las modificaciones no son sustanciales.

Los **sensores** dopados con cromo tienen respuesta considerables **especialmente** en el intervalo de temperaturas de 523 a 673 K. Sin embargo, los tiempos de respuesta y recuperación son superiores a los **sensores** dopados con platino.

Tabla XV: Variación de la resistencia con el tiempo para los sensores dopados en presencia de 1.000 ppm de CO.

Sensor	T (K)	R <sub>aire</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	1.000 ppm CO	Tiempo ( minutos )					
				1	5	10	20	40	
SnO <sub>2</sub> -Pt- SnO <sub>2</sub>	473	21.4	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	16.7	12.6	12.5	12.2	12.1	
			S ( % )	21.7	41.1	41.7	43.1	43.2	
	523	146.2	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	69.3	45.5	44.4	44.3	44.2	
			S ( % )	52.8	68.8	69.5	69.6	69.7	
	573	368.4	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	120.3	101.6	95.9	81.9	79.1	
			S ( % )	67.3	72.4	73.8	77.7	78.5	
	623	204.2	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	51.8	44.5	44.2	43.1	42.4	
			S ( % )	74.5	78.2	78.3	78.8	79.1	
	673	104.1	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	34.5	32.2	31.8	31.4	31.3	
			S ( % )	66.8	69.1	69.4	69.7	69.8	
	SnO <sub>2</sub> -Al- SnO <sub>2</sub>	523	66.8	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	62.2	31.6	25.6	21.6	20.9
				S ( % )	0.7	55.7	65.7	67.8	67.8
573		114.1	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	109.5	60.8	30.7	23.8	22.9	
			S ( % )	4.1	46.6	73.17	79.1	79.8	
623		205.2	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	161.5	58.4	33.4	28.9	28.5	
			S ( % )	21.2	71.5	83.7	85.9	86.1	
673		148.1	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	101.1	47.5	44.3	43.3	42.6	
			S ( % )	31.8	67.8	70.1	70.7	71.2	
SnO <sub>2</sub> -In- SnO <sub>2</sub>	523	118.1	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	102.2	56.2	47.5	42.8	40.5	
			S ( % )	1.3	52.4	59.7	63.7	65.7	
	573	158.5	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	148.2	71.8	40.6	32.9	32.1	
			S ( % )	6.5	54.6	74.4	79.2	79.7	
	623	235.4	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	209.5	109.6	74.7	70.3	69.8	
			S ( % )	11	53.4	68.3	70.1	70.3	
	673	570.9	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	449.7	389.1	367.9	360.2	357.5	
			S ( % )	21.2	31.8	35.5	36.9	37.7	
SnO <sub>2</sub> -Cr- SnO <sub>2</sub>	473	85.9	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	84.7	79.4	75.7	71.5	68.1	
			S ( % )	1.4	7.6	11.9	16.8	20.7	
	523	154.5	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	145.1	104.9	85.3	71.1	69.8	
			S ( % )	6.1	32.1	44.8	54.1	54.8	
	573	549.7	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	443.5	135.1	106.7	98.9	96.7	
			S ( % )	19.3	75.4	80.6	81.9	82.2	
	623	457.6	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	396.2	125.1	113	110.2	109.4	
			S ( % )	13.4	72.6	75.3	75.9	76.1	
	673	139.7	R <sub>CO</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	114.7	92.5	89.3	88.2	86.9	
			S ( % )	17.9	33.7	36.1	36.7	37.8	

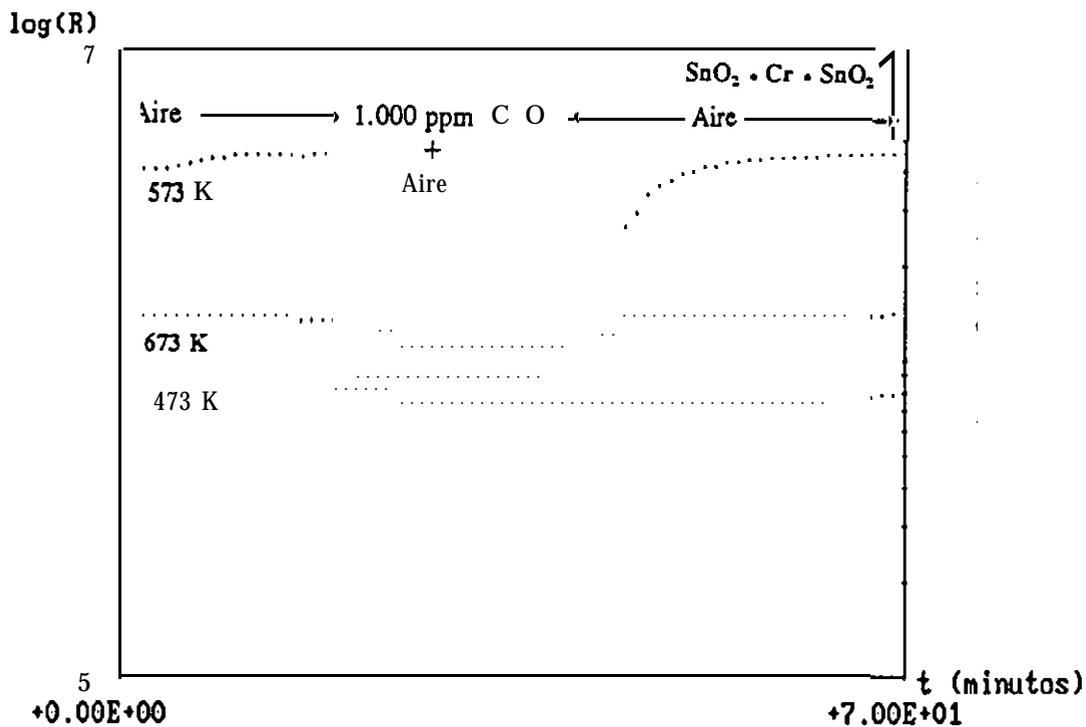
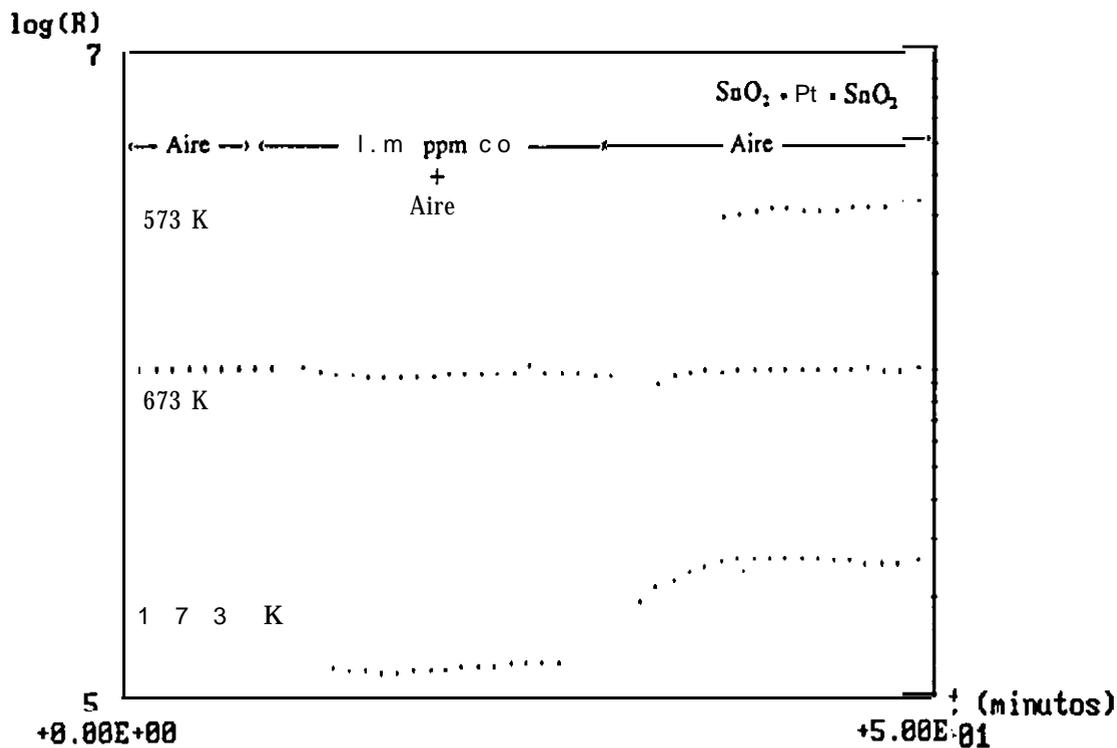
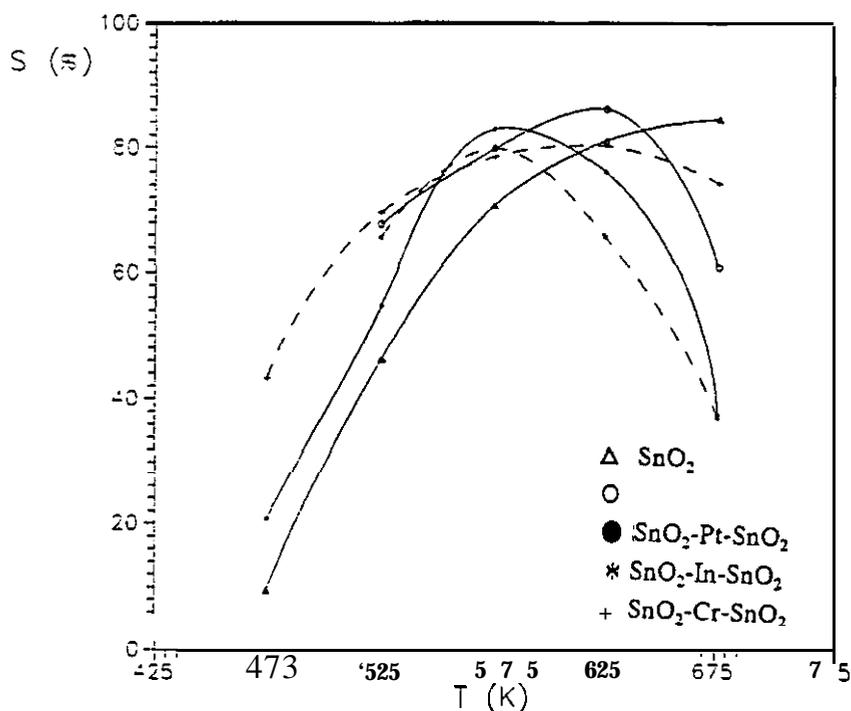


Figura 41: Variación de la resistencia con el tiempo a 473, 573 y 673 K para los sensores de SnO<sub>2</sub> · Pt · SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub> · Cr · SnO<sub>2</sub>.

#### d) Influencia del dopante

La Figura 42 representa la **variación** de la sensibilidad con la temperatura para los **sensores** de **óxido** de estaño dopados y sin dopar recocidos a 773 K. Los valores que se muestran corresponden a los de saturación ( Tabla XV ).

En el intervalo de temperaturas considerado, los **sensores** dopados tienen mayor sensibilidad y **sólo** a 673 K la respuesta es superior en las muestras no dopadas. Los dopantes disminuyen la temperatura a la cual se alcanza la máxima respuesta, desplazándola de 673 a 623 K en los **sensores** dopados con platino y aluminio **y** a 573 K en los dopadas con cromo e indio.



*Figura 42: Variación de la sensibilidad con la temperatura para los sensores obtenidos a partir de óxido de estaño.*

### e) Tiempos de respuesta y **recuperación**

De las curvas de detección, se obtienen los tiempos de respuesta y recuperación. La Tabla XVI muestra los valores obtenidos para las películas no dopadas sometidas a dos temperaturas de recocido ( 673 y 773 K ):

A  $T \leq 573$  K la respuesta es mayor en las muestras tratadas a 673 K, a temperaturas superiores la respuesta es similar y la saturación se alcanza en intervalos de tiempo que oscilan de 1 a 5 minutos. En cuanto a los tiempos de recuperación, al igual que los de respuesta, a  $T \leq 523$  K los películas recocidas a 673 K presentan tiempos menores. Al aumentar la temperatura los tiempos de respuesta y recuperación disminuyen, los cambios son más acusados en los **sensores** tratados a mayor temperatura ( 773 K ).

Los **sensores** tratados a 773 K presentan las mejores condiciones de detección a 675 K ya que el tiempo de respuesta y **recuperación** son respectivamente de 1 y 5 minutos y por otra parte, a esta temperatura se alcanza la mayor sensibilidad ( 85 % ). Para los **sensores** recocidos a 673 K, las condiciones idóneas se dan a 623 K con tiempos de respuesta y recuperación de 2 y 8 minutos y sensibilidades del 75 %.

Tabla XVI: Tiempos de respuesta y recuperación a las temperaturas de detección, para los **sensores** de  $\text{SnO}_2$  sometidos a diferentes tratamientos **térmicos**.

sensor	Tratamiento térmico	T ( K )	$t_{\text{respuesta}}$ ( minutos )	$t_{\text{recuperación}}$ ( minutos )
<b>SnO<sub>2</sub></b>	<b>673 K</b>	<b>473</b>	20	30
		523	<b>7</b>	15
		573	3	1
		623	2	8
		673	1	5
<b>SnO<sub>2</sub></b>	<b>773 K</b>	473	25	<b>40</b>
		523	10	15
		573	4	10
		623	2	8
		<b>673</b>	1	5

En la Tabla XVII aparecen los tiempos de respuesta y recuperación de los **sensores** dopados a las diferentes temperaturas de detección. Las mejores condiciones se obtienen en las muestras dopadas con platino; ya que presentan en todo el intervalo de temperaturas considerado respuestas inmediatas ( de 5 a 1 minuto ), recuperaciones **rápidas** ( de 10 a 15 minutos ) y elevada sensibilidad ( de 70 a 80 % ).

Las muestras dopadas con cromo tienen tiempos de respuesta moderados ( de 19 a 4 minutos ) pero los de recuperación son elevados ( de 50 a 15 minutos ), lo mismo sucede con los **sensores** dopados con indio y aluminio, aunque en estos los tiempos de recuperación son superiores ( de 95 a 15 minutos ).

Al aumentar la temperatura los tiempos de respuesta y recuperación disminuyen considerablemente en todos los sensores. Sin embargo, en los dopados con platino los cambios son insignificantes.

Tabla XVII: Tiempos de respuesta y de recuperación en función de la temperatura para los **sensores** dopados.

Sensor	T ( K )	t <sub>respuesta</sub> ( minutos )	t <sub>recuperación</sub> ( minutos )
<b>SnO<sub>2</sub> · Pt · SnO<sub>2</sub></b>	473	<b>5</b>	15
	523	<b>4</b>	14
	573	<b>3</b>	13
	623	<b>2</b>	12
	673	<b>1</b>	10
<b>SnO<sub>2</sub> · Al · SnO<sub>2</sub></b>	523	<b>15</b>	95
	573	<b>8</b>	<b>60</b>
	623	7	30
	673	4	15
<b>SnO<sub>2</sub> · In · SnO<sub>2</sub></b>	523	<b>15</b>	95
	573	8	<b>60</b>
	623	7	25
	673	6	15
<b>SnO<sub>2</sub> · Cr · SnO<sub>2</sub></b>	473	19	50
	<b>523</b>	11	40
	573	7	35
	623	5	30
	673	4	15

#### 4.2.1.2 Procesos de detección a temperatura constante

Los **sensores** son expuestos a diferentes concentraciones de monóxido de carbono. Los experimentos se llevan a cabo en proceso continuo o discontinuo:

--

En los procesos continuos, la detección se inicia con la concentración más baja y se va incrementando hasta alcanzar el valor máximo. El proceso de **recuperación** es similar, volviendo de forma progresiva a las condiciones de partida. En todos los casos, las concentraciones no se modifican hasta llegar a la saturación.

En los procesos discontinuos, se opera de forma que una vez alcanzada la saturación y antes de ser expuestos a otra concentración, se recupera el valor de resistencia que **tenían** inicialmente. En estos ciclos la detección tienen lugar de mayor a menor concentración.

##### a) Películas de óxido de estaño

Dado el elevado número de experimentos realizados, a continuación se muestran las curvas más representativas de los diferentes **sensores** ensayados. La Figura 43 representa las curvas de detección a 673 K para los **sensores** de óxido de estaño sometidos a diferentes recocidos. Las **gráficas** corresponden a las temperaturas de máxima respuesta y las concentraciones de CO son 1 .000, 500, 250, 100 y 50 ppm.

La Figuras 43 representan los experimentos realizados en continuo y discontinuo; en ambos casos las respuestas son iguales y los procesos son reversibles recuperando los valores iniciales de resistencia. De las curvas de detección se observa que los, tiempos de respuesta y **recuperación** son constantes e independientes de la concentración a la que los **sensores** son expuestos.

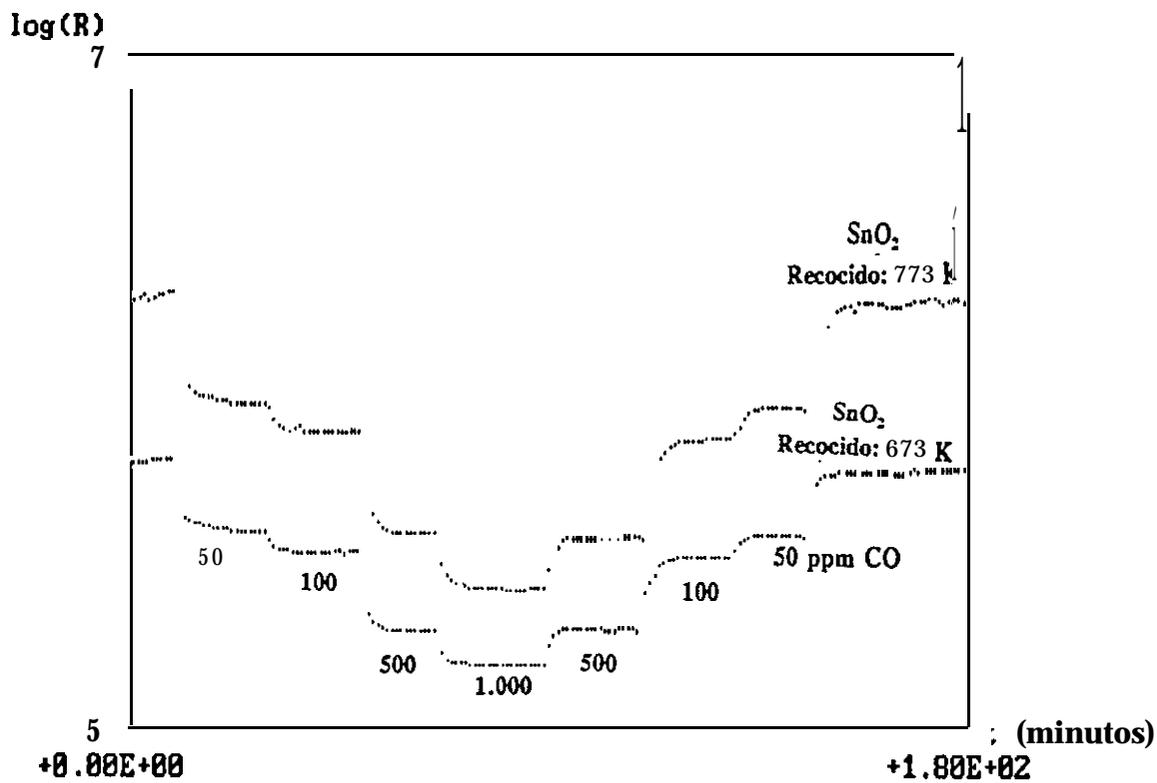
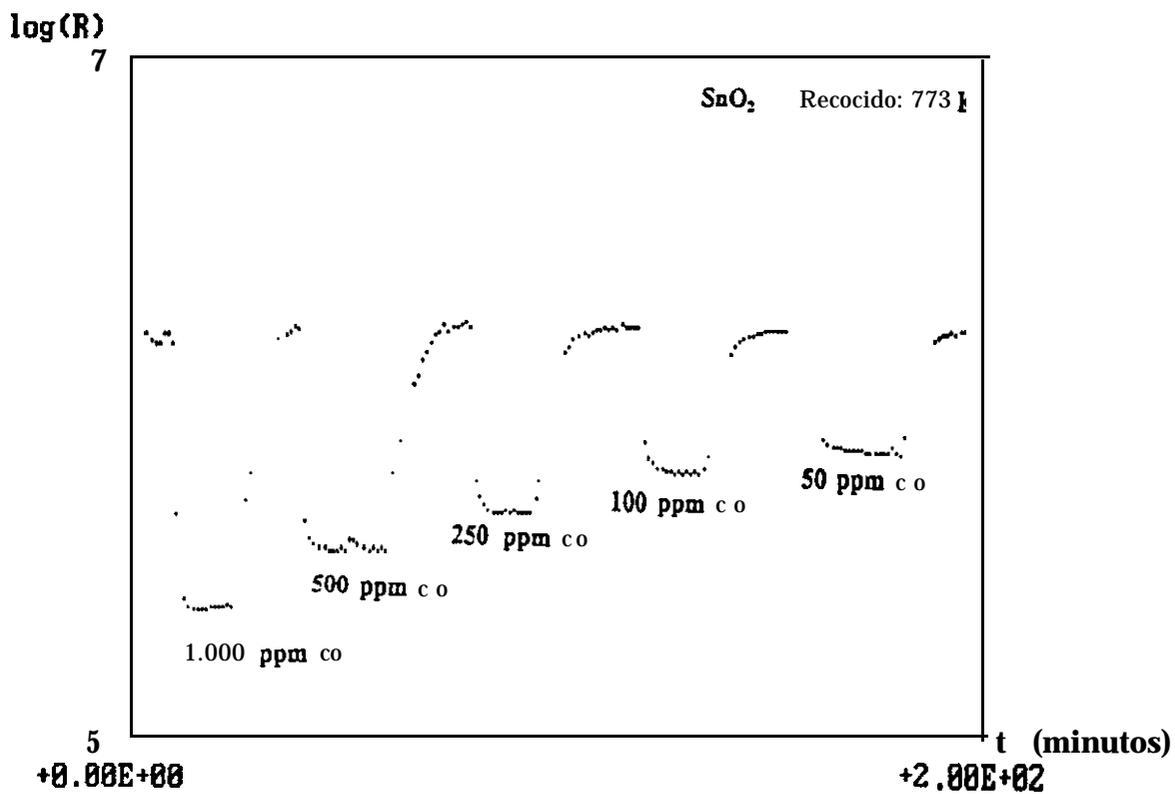


Figura 43: Curvas de detección a 673 K para los sensores de óxido de estaño sometidos a diferentes recocidos.

## **b) Películas dopadas**

En las Figuras 44 y 45 aparecen respectivamente las curvas de **detección** de los **sensores** dopados con platino y cromo a las temperaturas de 623 y 573 K. Las **gráficas** corresponden a **las** temperaturas de máxima respuesta y las concentraciones de CO son 1.000, 500, 250, 100 y 50 ppm.

Las figuras anteriores representan los experimentos realizados en continuo y discontinuo; en ambos casos las respuestas son iguales y los procesos son reversibles recuperando los valores iniciales de resistencia.

De las curvas de detección se observa que los tiempos de respuesta y recuperación son constantes e independientes de la concentración a la que los **sensores** son expuestos.

La Figura 46 muestra las curvas de respuesta a 623 K de los **sensores** dopados con aluminio e indio. Las concentraciones son: de 4.500, **1.000, 200** y 100 ppm de CO; como se aprecia en la figura, los cambios no son sustanciales cuando la concentración de CO se modifica de 4.500 a 1.000 ppm.

Si se compara las curvas de detección a 623 K de los **sensores** dopados con aluminio e indio ( Figura 46 ) con la de los óxidos de estaño o los dopados con cromo ( Figura 47 ) o con platino ( Figura 44 ), se observa que los tiempos de respuesta y recuperación son superiores en los **sensores** dopados con aluminio e indio.

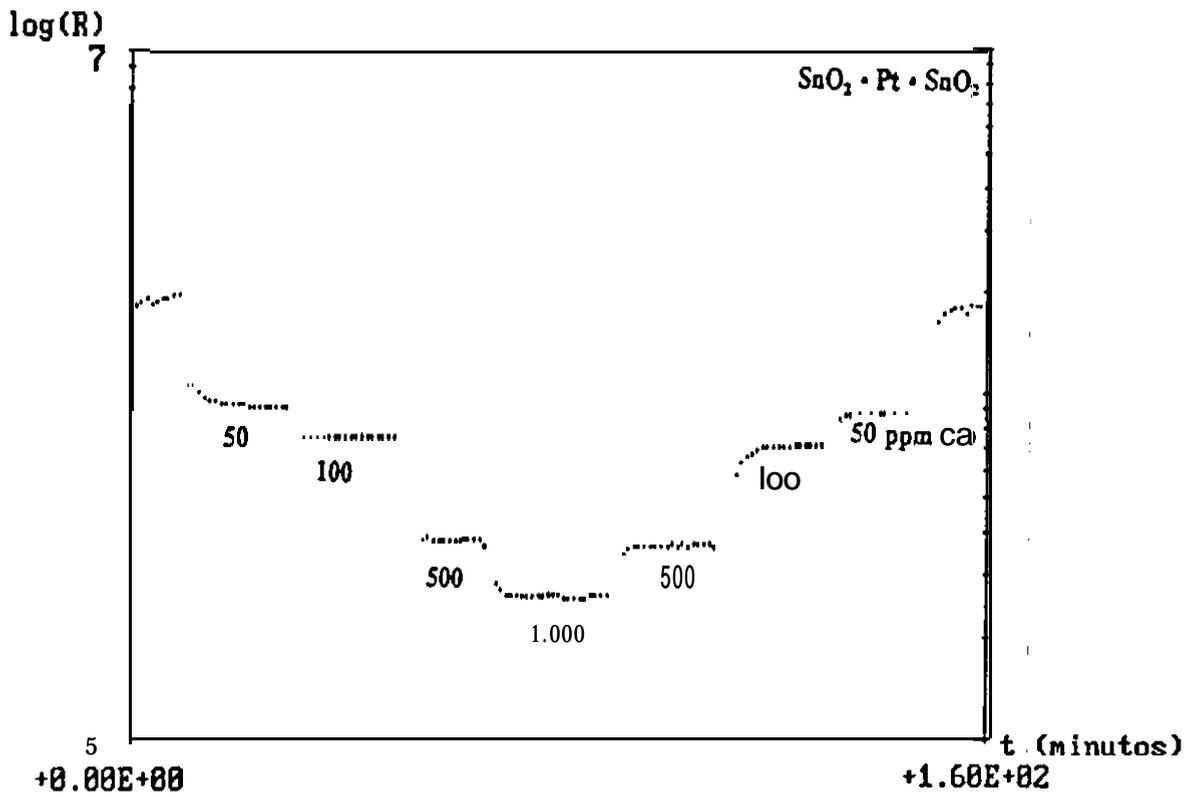
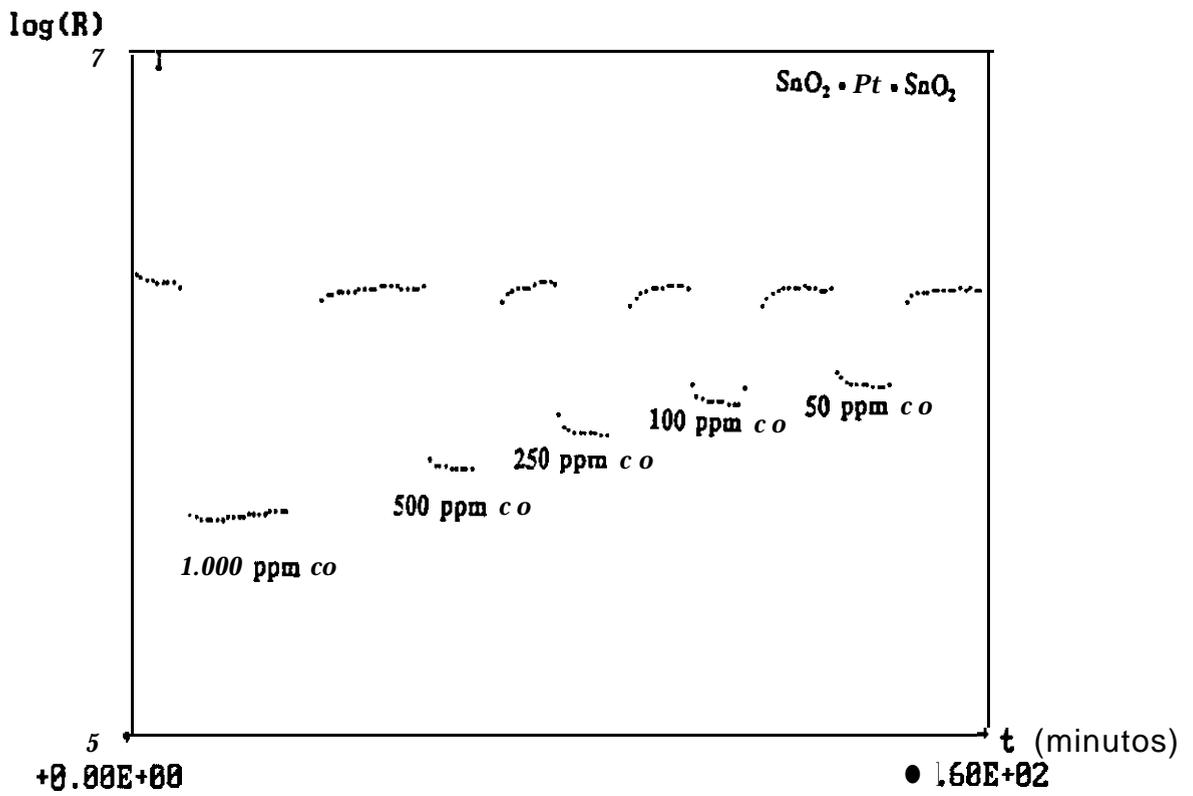


Figura 44: Curvas de detección a 623 K para los sensores dopados con Pt.

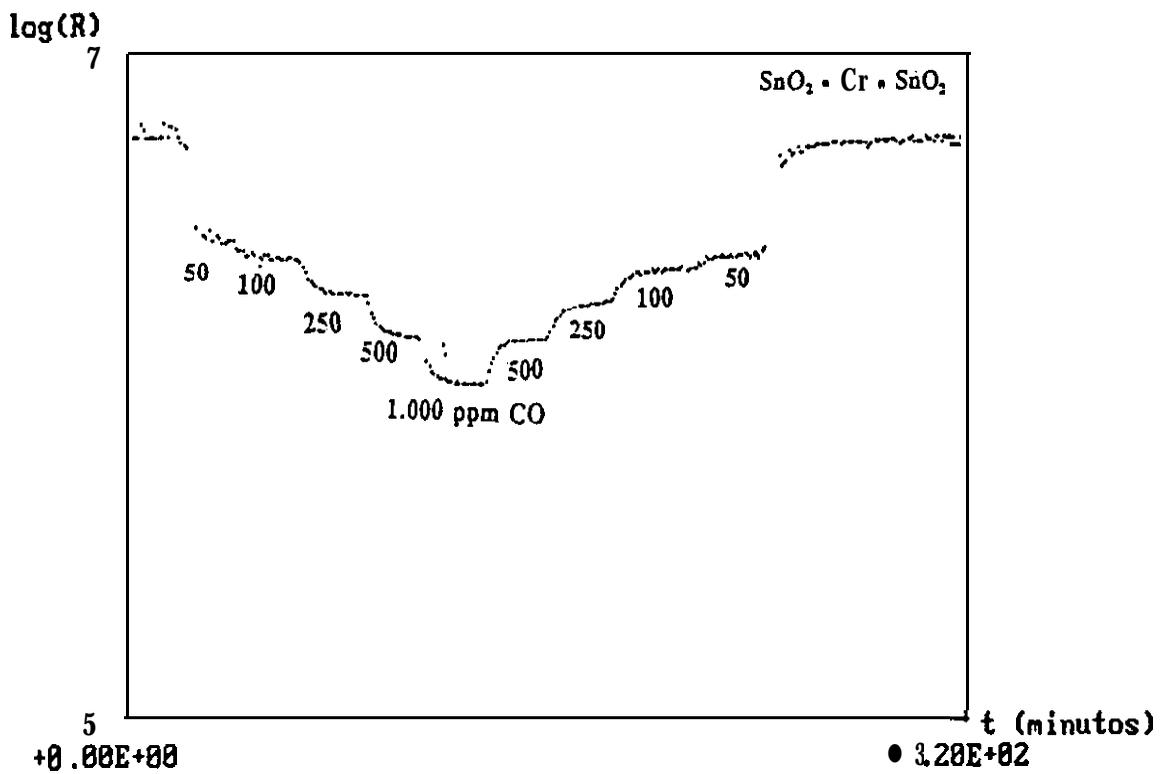
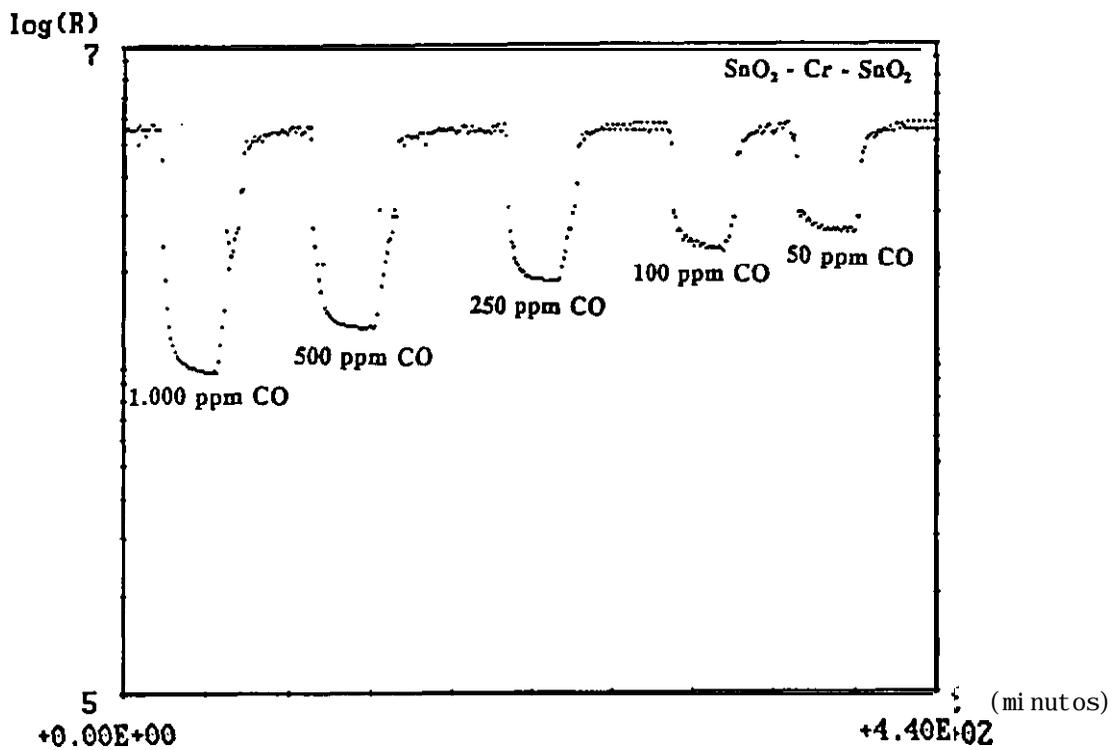


Figura 45: Curvas de detección a 573 K para los sensores dopados con cromo.

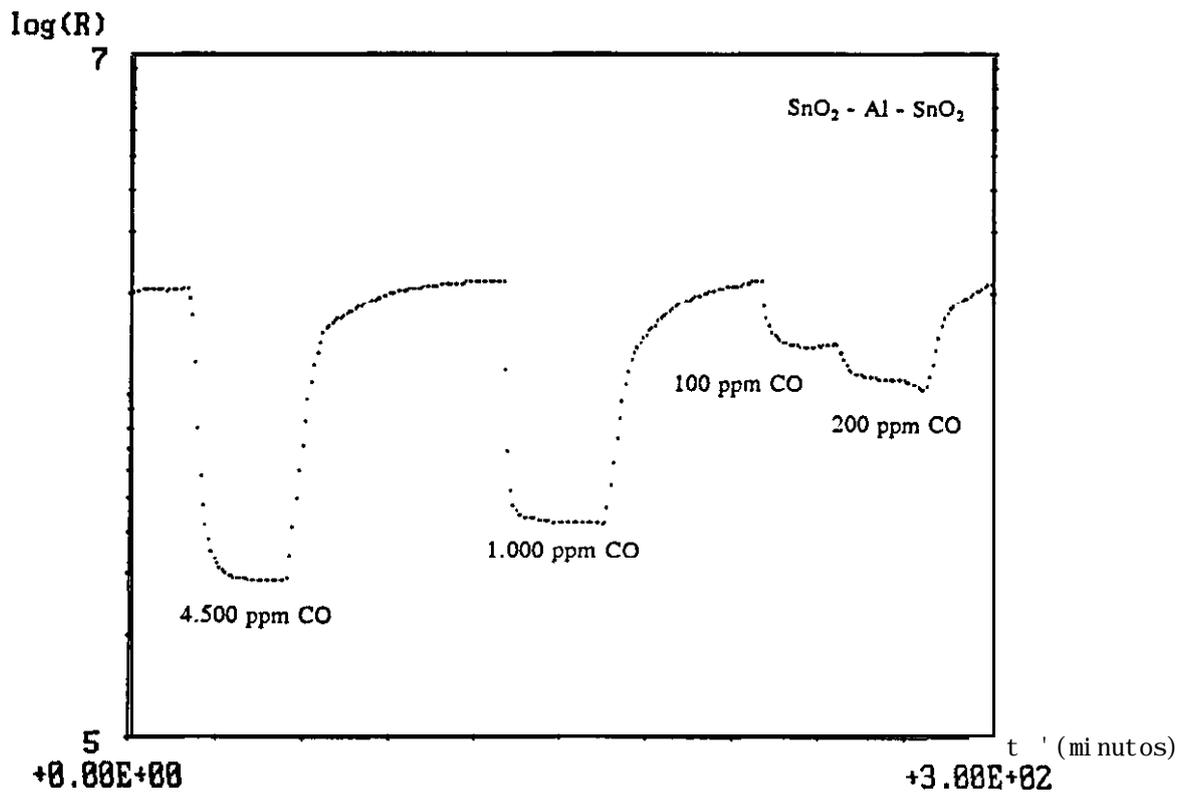
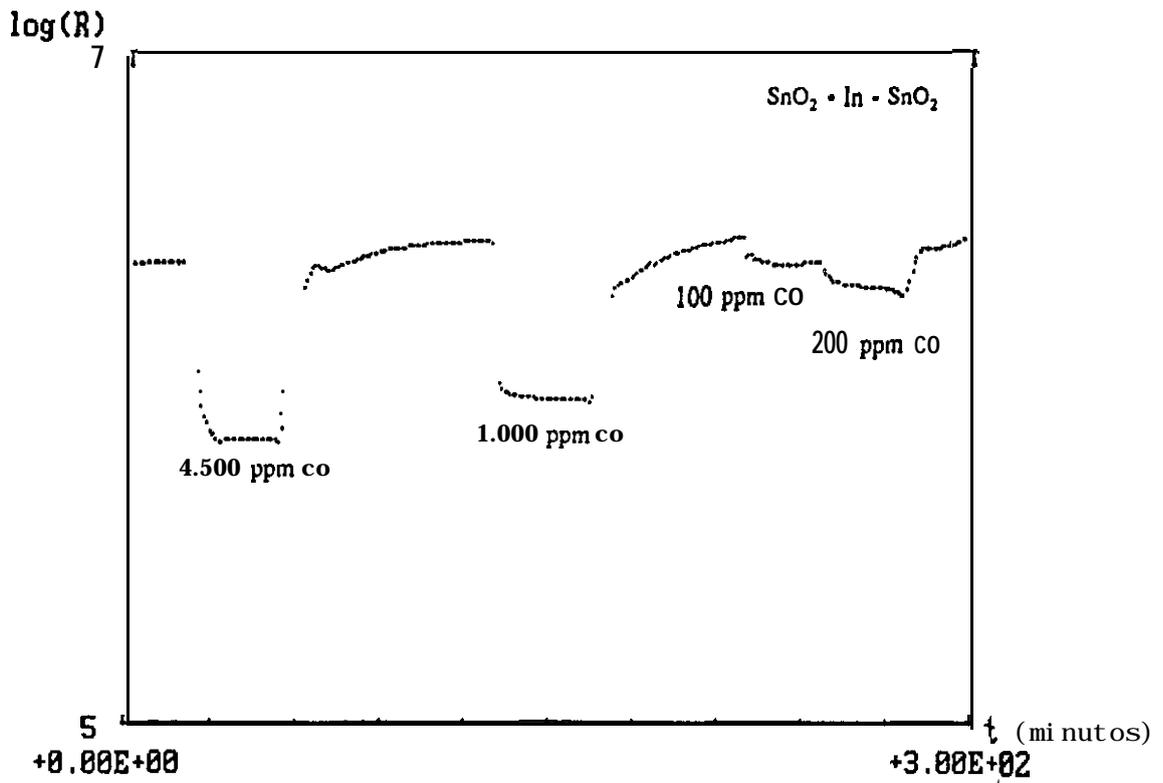


Figura 46: Curvas de detección a 623 K para los sensores dopados con indio y aluminio.

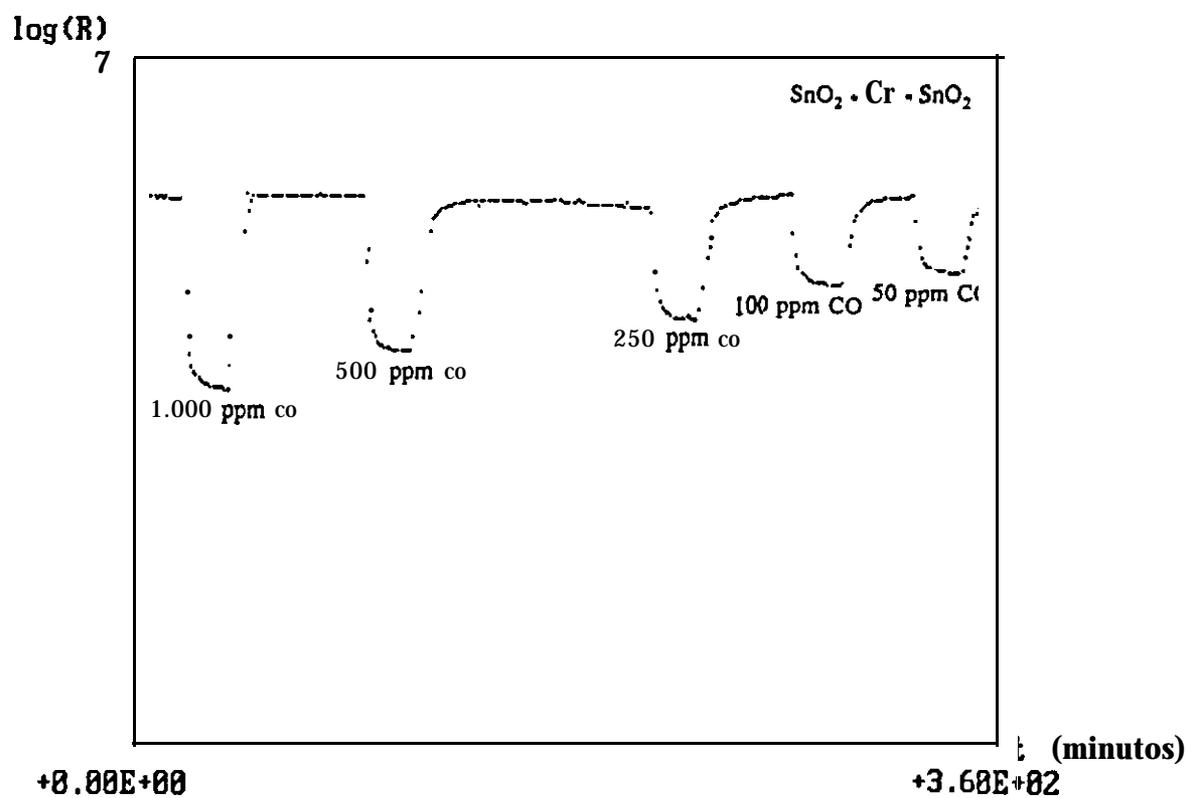
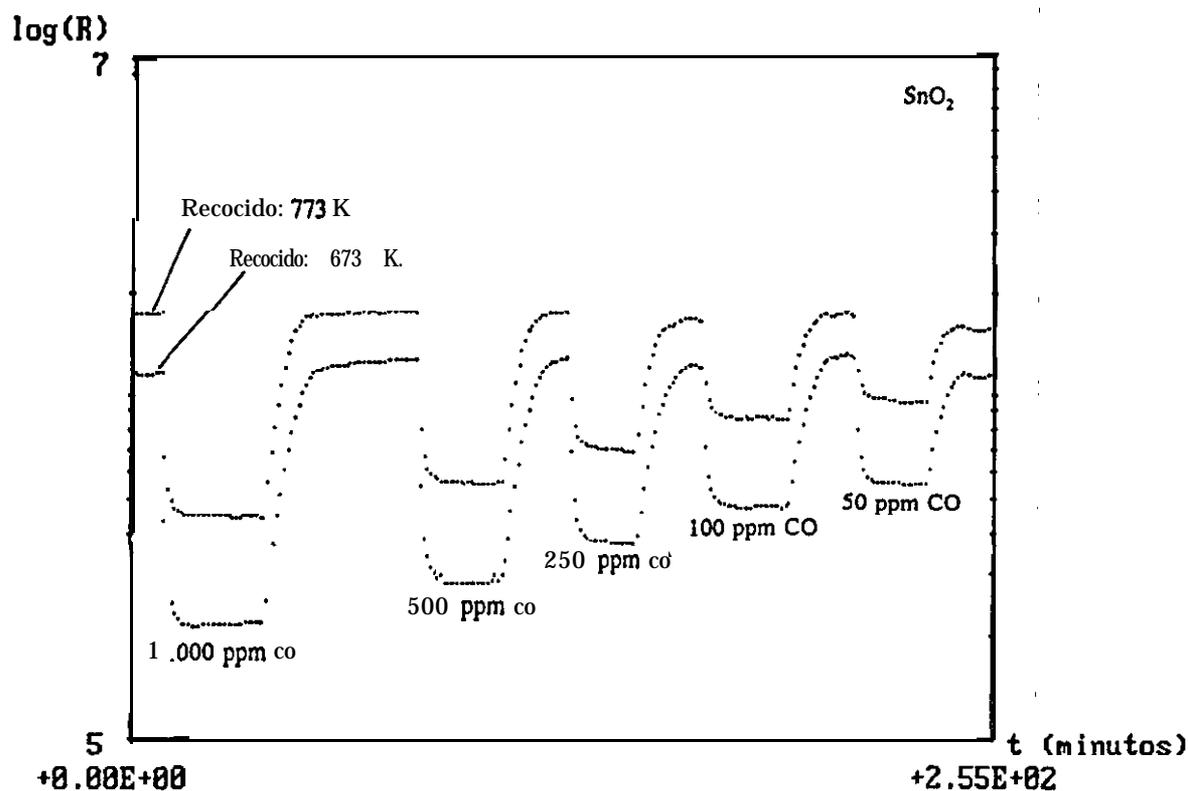


Figura 47: Curvas de detección a 623 K para los sensores de SnO<sub>2</sub> y SnO<sub>2</sub>-Cr-SnO<sub>2</sub>.

### c) Curvas de calibración

De la variación de la resistencia con la concentración se obtienen las **sensibilidades** para cada material sensor. La representación de la sensibilidad en función de la concentración permite establecer las curvas de calibración a las diferentes temperaturas de detección. La sensibilidad es función de la concentración y la expresión matemática que las relaciona obedece a una ecuación del tipo:

$$S = cte [ CO ]^{\beta}$$

Donde:  $0.1 \leq \beta \leq 0.35$

1

La Tabla XVIII muestra las sensibilidades obtenidas para dos de los **sensores** de óxido de estaño sometidos a distintos recocidos y en la Figura 48 se muestran las curvas de calibración a las diferentes concentraciones y temperaturas de detección.

**Tabla XVIII:** Valores de sensibilidad a diferentes temperaturas para los **sensores** de óxido de estaño sometidos a dos tratamientos **térmicos** distintos.

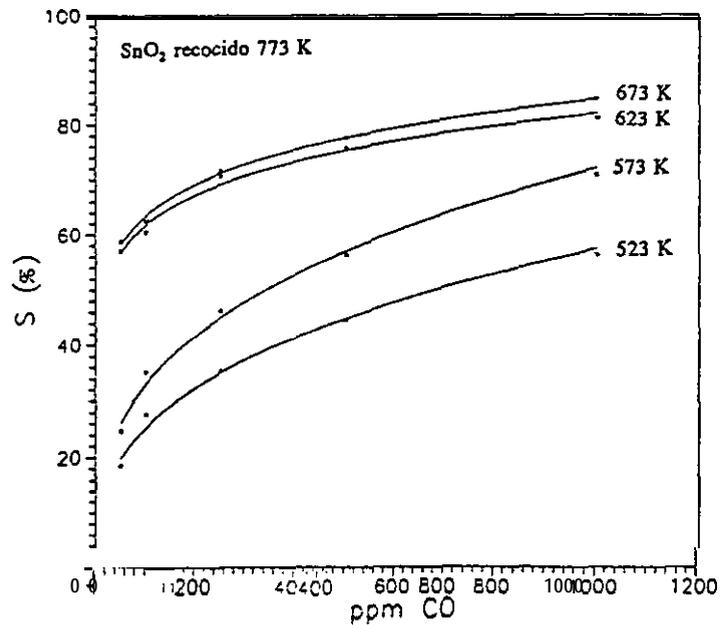
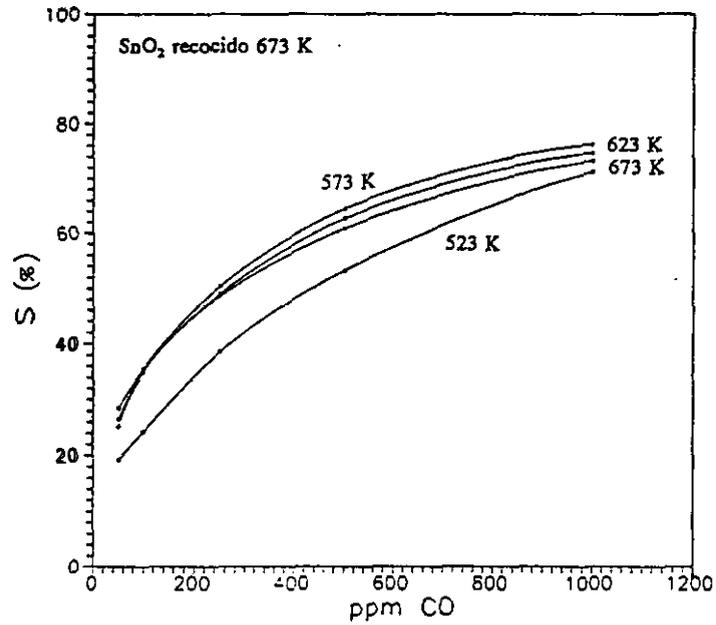
SENSOR	T ( K )	SENSIBILIDAD ( % ) CO				
		1.000 ppm	500 ppm	250 ppm	100 ppm	50 ppm
<b>SnO<sub>2</sub></b> Recocido <b>673 K</b>	523	76.2	64.5	50.4	35.6	28.5
	573	73.2	60.9	48.6	35.1	25.2
	623	74.6	62.7	49.1	34.9	26.5
	673	71.2	53.3	38.6	24.3	19.2
<b>SnO<sub>2</sub></b> Recocido <b>773 K</b>	523	56.2	44.6	<b>35.3</b>	27.8	18.6
	573	70.7	56.3	46.2	35.3	24.8
	623	81.1	<b>75.8</b>	70.7	60.6	57.1
	673	84.7	77.1	71.6	62.6	58.8

En las muestras recocidas a 673 K la variación de la sensibilidad con la concentración no obedece a ninguna función matemática, los valores obtenidos para

concentraciones pequeñas son similares y no se modifican apenas con la temperatura. Sin embargo, en las tratadas a 773 K la curvas de calibración se ajustan a la ecuación anterior y los resultados obtenidos son:

$$\text{A } T \leq 573 \text{ K, } \beta = 0.35$$

$$\text{A } 573 < T \leq 673 \text{ K, } \beta = 0.12$$



**Figura 48:** Curvas de calibración de los sensores de óxido de estaño sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

La sensibilidades obtenidas para los **sensores** dopados aparecen en la Tabla XIX y la Figura 49 se muestran las curvas de calibración a las diferentes temperaturas de detección. Los resultados obtenidos son:

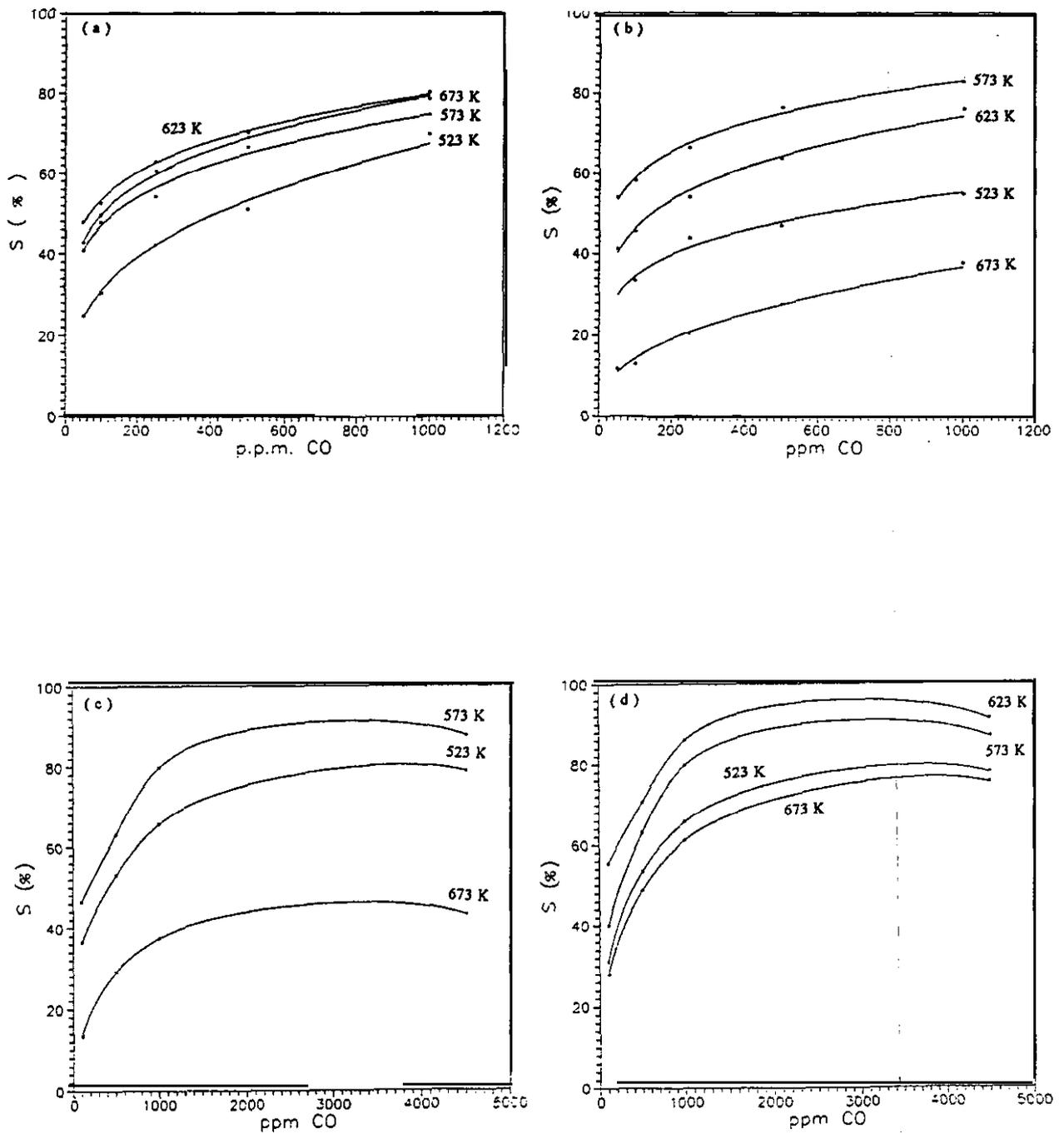
En los **sensores** dopados con platino:  $\beta = 0.34$  a  $T \leq 573$  K  
 $\beta = 0.2$  a  $573 < T \leq 673$  K

En los **sensores** dopados con cromo:  $\beta = 0.15$  a  $T \leq 573$  K  
 $\beta = 0.2$  a  $573 < T \leq 673$  K

En los **sensores** dopados con Al e In, dado el amplio rango de **concentración**, las curvas de calibración no obedecen a ningún tipo de expresión matemáticas.

Tabla XIX: Valores de sensibilidad a diferentes temperaturas para las muestras dopadas:

SENSOR	T ( K )	SENSIBILIDAD ( % ) CO				
		1.000 ppm	500 ppm	250 ppm	100 ppm	50 ppm
<b>SnO<sub>2</sub> • Cr • SnO<sub>2</sub></b>	523	<b>54.8</b>	<b>47.1</b>	<b>43.8</b>	33.5	<b>8.6</b>
	573	<b>82.9</b>	<b>76.4</b>	66.4	<b>58.3</b>	54.2
	623	<b>76.1</b>	<b>63.9</b>	<b>54.1</b>	45.6	<b>41.4</b>
	673	<b>37.7</b>	<b>27.8</b>	20.5	<b>12.9</b>	<b>11.7</b>
<b>SnO<sub>2</sub> • Pt • SnO<sub>2</sub></b>	<b>523</b>	<b>69.7</b>	<b>51.1</b>	42.2	30.5	24.9
	<b>573</b>	<b>78.5</b>	<b>68.9</b>	60.5	49.6	<b>42.8</b>
	623	<b>80.2</b>	<b>70.1</b>	62.9	52.6	47.9
	673	<b>74.5</b>	<b>66.5</b>	54.2	47.9	<b>40.8</b>
SENSOR	T ( K )	SENSIBILIDAD ( % ) CO				
		4.500 ppm	1.000 ppm	500 ppm	100 ppm	
<b>SnO<sub>2</sub> • Al • SnO<sub>2</sub></b>	523	77.8	<b>67.8</b>	53.5	<b>31.2</b>	
	573	86.7	<b>79.8</b>	63.2	40.1	
	623	<b>91.1</b>	<b>86.1</b>	<b>70.8</b>	<b>55.5</b>	
	673	75.3	<b>61.2</b>	<b>48.8</b>	27.9	
<b>SnO<sub>2</sub> • In • SnO<sub>2</sub></b>	523	<b>78.7</b>	<b>65.7</b>	55.3	36.5	
	573	<b>81.6</b>	<b>79.8</b>	63.2	46.5	
	623	77.3	<b>65.8</b>	49.5	25.2	
	613	<b>43.1</b>	37.4	<b>29.1</b>	<b>13.4</b>	



**Figura 49:** Curva de *calibración* de los *sensores* dopados con:  
 (a) *platino* (b) *chromo* (c) *indio* (d) *aluminio*.

## 4.2.2 Exposición a NO,

Las concentraciones detectadas oscilan de 2 a 70 **p.p.m** y las temperaturas ensayadas van de ambiente a 673 K. La respuesta de todos los materiales **sensores** ensayados es la misma, la resistencia aumenta en presencia de **NO<sub>x</sub>**, si bien el **carácter oxidante** disminuye al aumentar la temperatura.

Los parámetro que caracterizan a los **sensores** ( sensibilidad, tiempo de respuesta y recuperación ), se obtienen según las definiciones establecidas en el apartado anterior. Dado el carácter oxidante del NO<sub>x</sub>, la sensibilidad viene dada por:

$$S = \frac{R_{NO_x} - R_{aire}}{R_{aire}} \times 100\%$$

Los experimentos, tal como se ha hecho para el monóxido de carbono, se van a dividir en dos grupos: los que tienen lugar a concentración constante y los que se llevan a cabo a temperatura constante.

### 4.2.2.1 Procesos de detección a concentración constante

Los sensores, una vez estabilizados en aire, son expuestos a una atmósfera con 20 **p.p.m** de NO, durante intervalos de tiempos de 10 minutos a 2 horas.

Primero se estudia la respuesta en función del tratamiento térmico y una vez establecida la temperatura óptima de recocido, se analiza la influencia de los dopantes en los procesos de detección.

### a) Películas de SnO<sub>2</sub>

Los **sensores** no dopados son sometidos a diferentes temperaturas de recocido: 673, 773 y 873 K. Las muestras tratadas a mayor temperatura tienen resistencias elevadas y dado el **carácter** oxidante del gas no es posible **cuantificar** los procesos de detección.

Las Figuras 50 y 51 muestran la variación de la resistencia con el tiempo ( curvas experimentales ), cuando los materiales son expuestos a una atmósfera con 20 **p.p.m** de **NO<sub>x</sub>** durante diez minutos.

La Figura 50 representa las curvas de detección de los **sensores** obtenidos a partir de estaño en plasma reactivo ( 15% **O<sub>2</sub>** + 85% Ar ). Los **sensores** recocidos a 773 K tienen a  $T < 473$  K respuestas pequeñas y en el intervalo de 473 a 573 K se incrementa considerablemente. Los tiempos de recuperación son elevados: A temperatura ambiente superiores a 4 horas, al aumentar la temperatura disminuyen y a 573 K oscilan entorno a los 40 minutos. En cuanto a las muestras tratadas a 673 K, como se observa en la figura, la respuesta es similar en todo el intervalo de temperaturas, los tiempos de recuperación son superiores a los **sensores** anteriores y no disminuyen de forma apreciable con la temperatura.

La Figura 5 1 representa las curvas de respuestas de los **sensores** preparados a partir de dióxido de estaño en plasma reactivo ( 5 % **O<sub>2</sub>** + 95 % Ar ). Las modificaciones de la resistencia en presencia del NO, son más acusadas en las muestras tratadas a 773 K que en las recocidas a 673 K. Ambos sensores, presentan tiempos de recuperación similares: A temperatura ambiente de dos horas, a 423 K de 90 minutos; a partir de esta temperatura disminuyen y a 573 K son de 20 minutos.

Si se compara la respuesta de las diferentes muestras de óxido de estaño, se observa que en los **sensores** obtenidos a partir de dióxido de estaño las modificaciones de la resistencia son superiores y los procesos de respuesta y recuperación más rápidos.

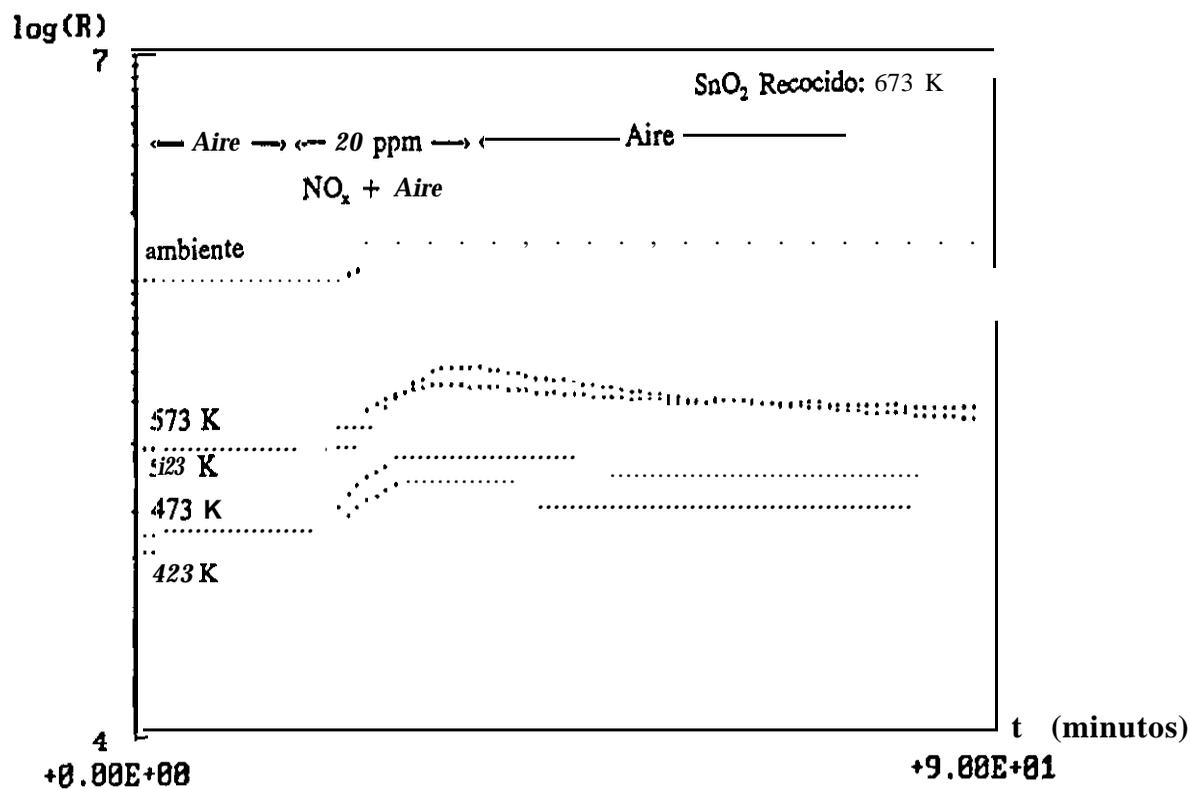
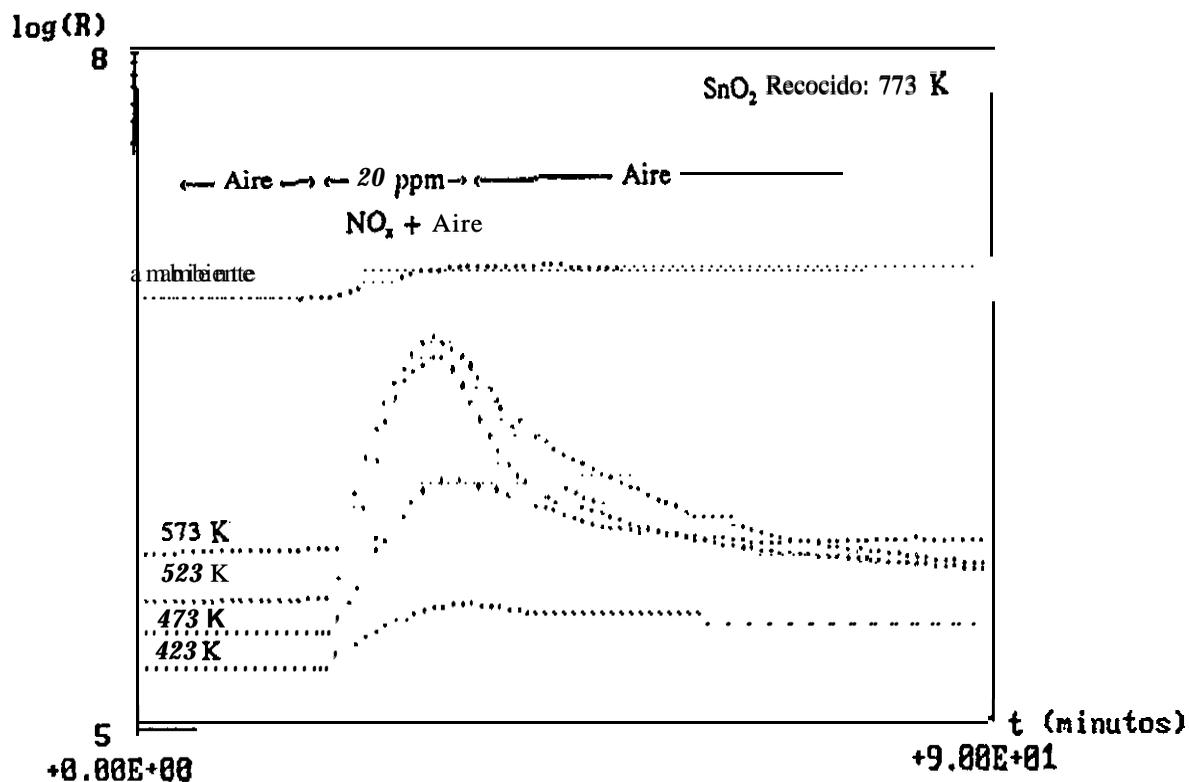


Figura 50: Curva de detección a diferentes temperaturas para los sensores obtenidos a partir de blanco de estaño.

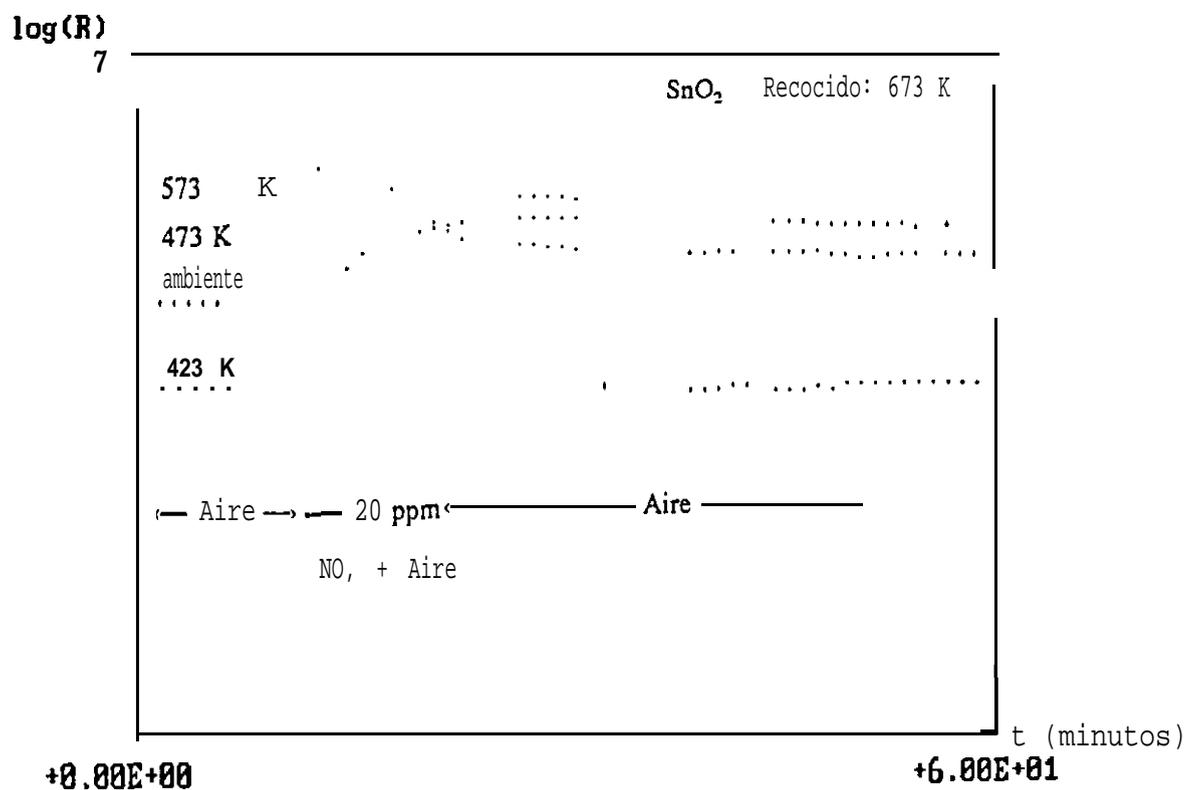
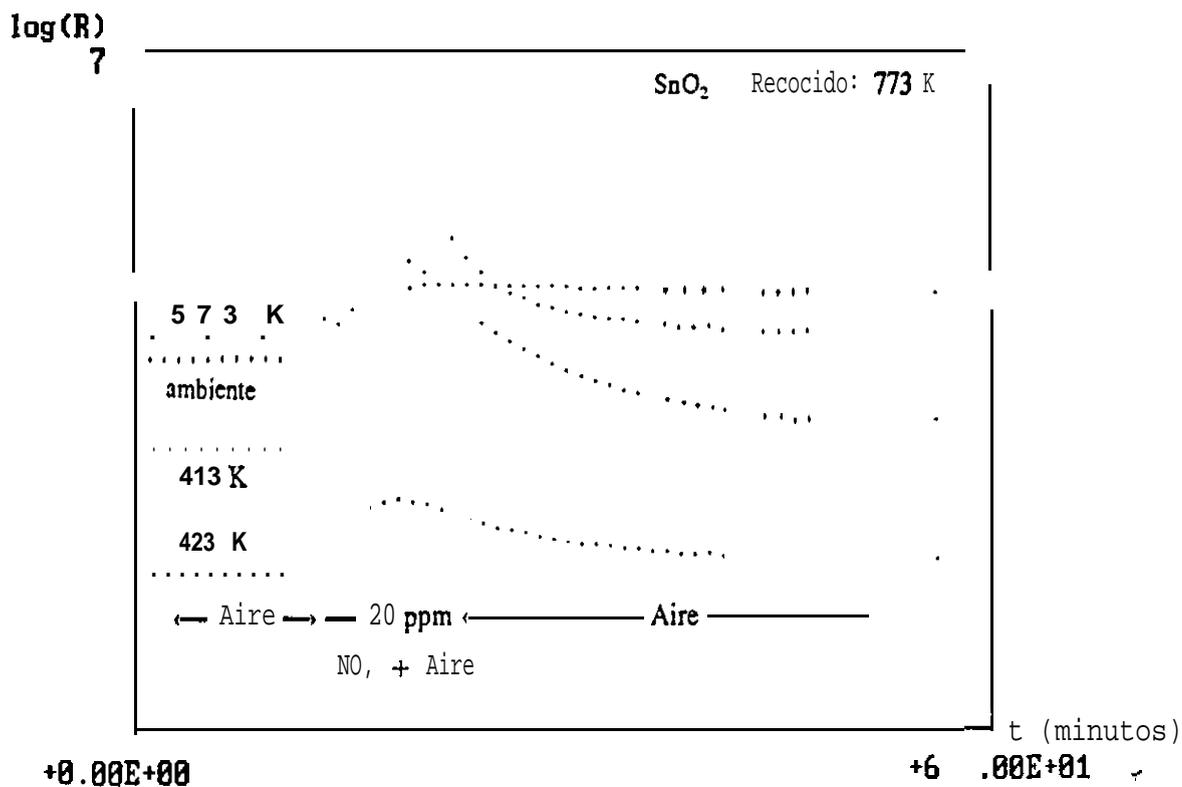


Figura 51: Curva de detección a diferentes temperaturas para los sensores obtenidos a partir de blanco de dióxido de estaño.

## b) Influencia del tratamiento térmico

La Tabla XX muestra la variación de la sensibilidad con la temperatura para los **sensores** no dopados obtenidos a partir de blanco de **estaño** (plasma: 15%  $O_2$  + 85% Ar) y dióxido de estaño ( plasma: 5%  $O_2$  + 95% Ar ). Las sensibilidades corresponden a las modificaciones de resistencia producidas a los cinco minutos de estar expuestos a una atmósfera con 20 p.p.m. de  $NO_x$ .

Tabla **XX**: Variación de la sensibilidad con la temperatura para los **sensores** de óxido de **estaño** sometidos a diferentes recocidos.

Sensor	Blanco	Tratamiento	300 K	425 K	475 K	525 K	575 K	625 K
$SnO_2$	Sn	673	12 %	44 %	64 %	68 %	47 %	29 %
$SnO_2$	Sn	773	19 %	50 %	81 %	281 %	151 %	43 %
$SnO_2$	$SnO_2$	673	21 %	48 %	91 %	187 %	138 %	93 %
$SnO_2$	$SnO_2$	773	41 %	60 %	107 %	417 %	223 %	102 %

La Figura 52 representa la sensibilidad en función de la temperatura para los **sensores** no dopados sometidos a las diferentes temperaturas de recocido.

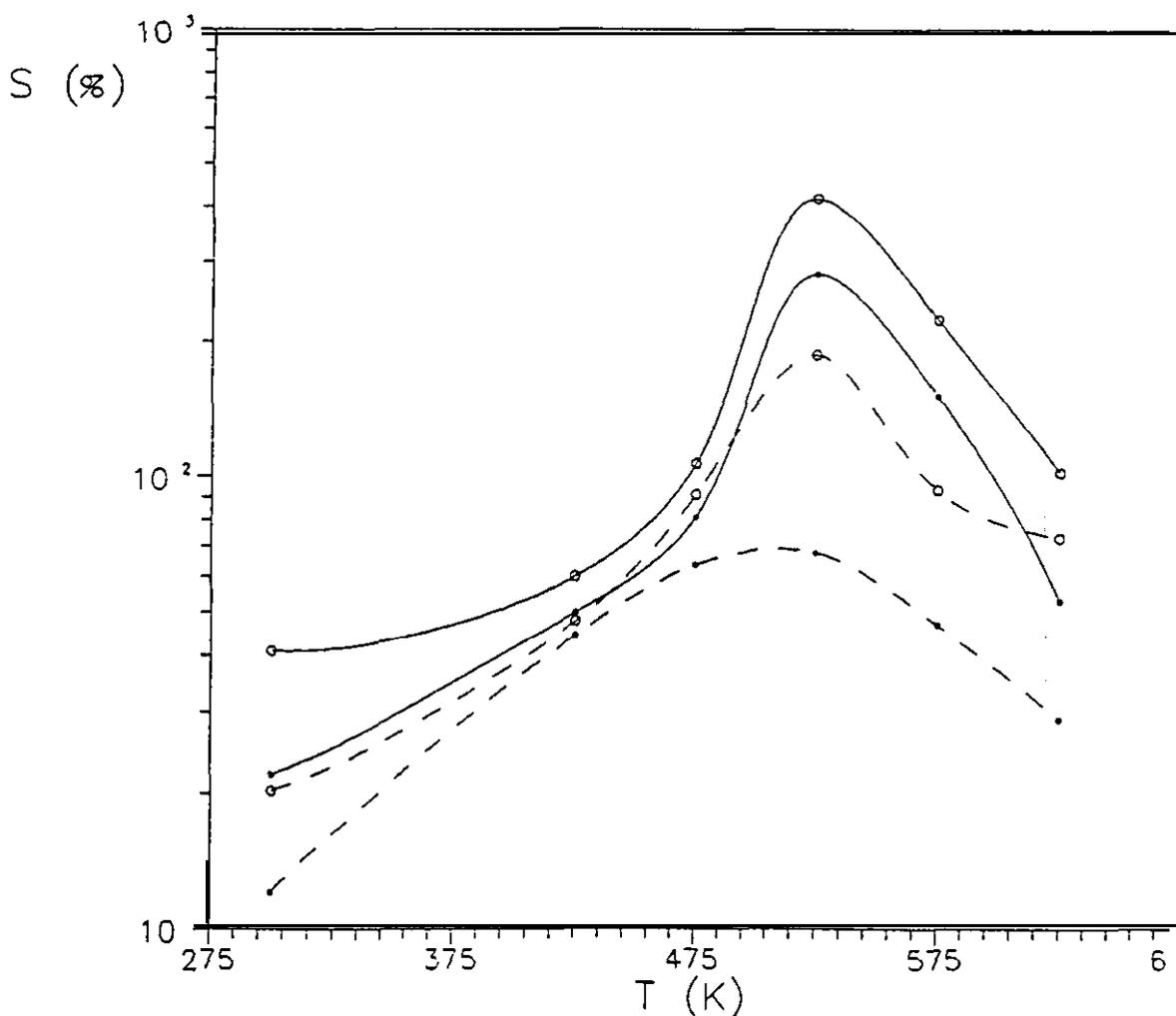
La variación de la sensibilidad con la temperatura es común en las diferentes muestras:

A  $T < 473$  K las sensibilidades son pequeñas.

A  $T \geq 473$  K aumenta bruscamente hasta alcanzar un valor **máximo** a 523 K, a

partir de esta temperatura disminuye y a 673 K apenas detectan.

El tratamiento **térmico** influye en la sensibilidad del material sensores: las muestras tratadas a 773 K presentan mejores respuestas, en todo el intervalo de temperaturas considerado, que las sometidas a 673 K. Las diferencia **más** notables se observan en el rango de temperaturas de 473 a 623 K donde se alcanzan valores del orden de tres veces superior.



**Figura 52:** Variación de la sensibilidad con la temperatura para los sensores de óxido de estaño.  
 — Preparados a partir de SnO<sub>2</sub>: • recocidos a 673 K    ○ recocido a 773 K  
 - - - Preparador a partir de estaño: • recocidos a 673 K    ○ recocido a 773 K

### c) Películas dopadas

Dado que las mejores respuestas se obtuvieron en los **sensores** preparados a partir de dióxido de estaño y sometidos a 773 K, las muestras dopadas son tratadas a esta temperatura. Los dopantes ensayados son: platino, indio, aluminio y cromo. Los únicos **sensores** que no detectaron son los dopados con cromo.

A continuación se muestran las curvas experimentales de detección, alas diferentes temperaturas ensayadas, cuando los **sensores** son expuestos durante diez minutos a una atmósfera con 20 p.p.m. de NO,.

La Figura 53 representa las curvas de respuesta de los **sensores** dopados con platino, los cambios de resistencia en presencia de NO, son moderados. Los tiempos de recuperación son elevados: A temperatura ambiente superiores a las 3 horas, al aumentar la temperatura disminuyen y a 573 K oscilan entorno a los cuarenta minutos. En estos sensores, los procesos de recuperación son superiores al resto de las muestras y la resistencia sigue aumentando durante unos minutos antes de disminuir.

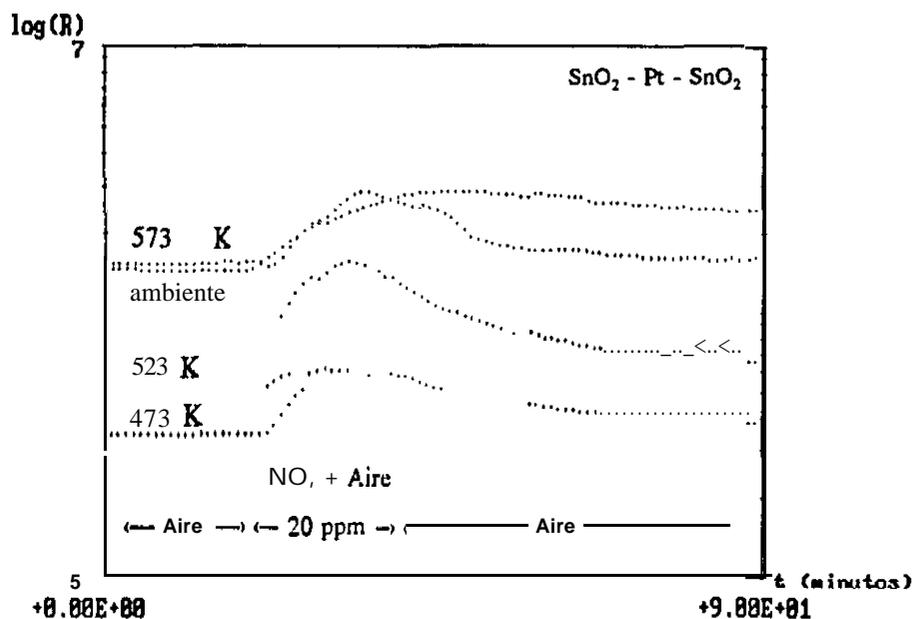


Figura 53: Curvas de respuesta a diferentes temperaturas para los sensores dopados con platino.

Los sensores dopados con aluminio e indio ( Figuras 54 y 55 ) tienen respuestas similares a  $T < 523$  K, la resistencia aumenta bruscamente en presencia del  $\text{NO}_x$ . Los procesos de recuperación a estas temperaturas son muy lentos; aunque en los primeros diez minutos la resistencia disminuye de forma apreciable, las modificaciones con el tiempo van siendo cada vez **más** pequeñas y los cambios más suaves. A 523 K las variaciones son menos acusadas y los procesos de respuesta y recuperaciones **más rápidos**.

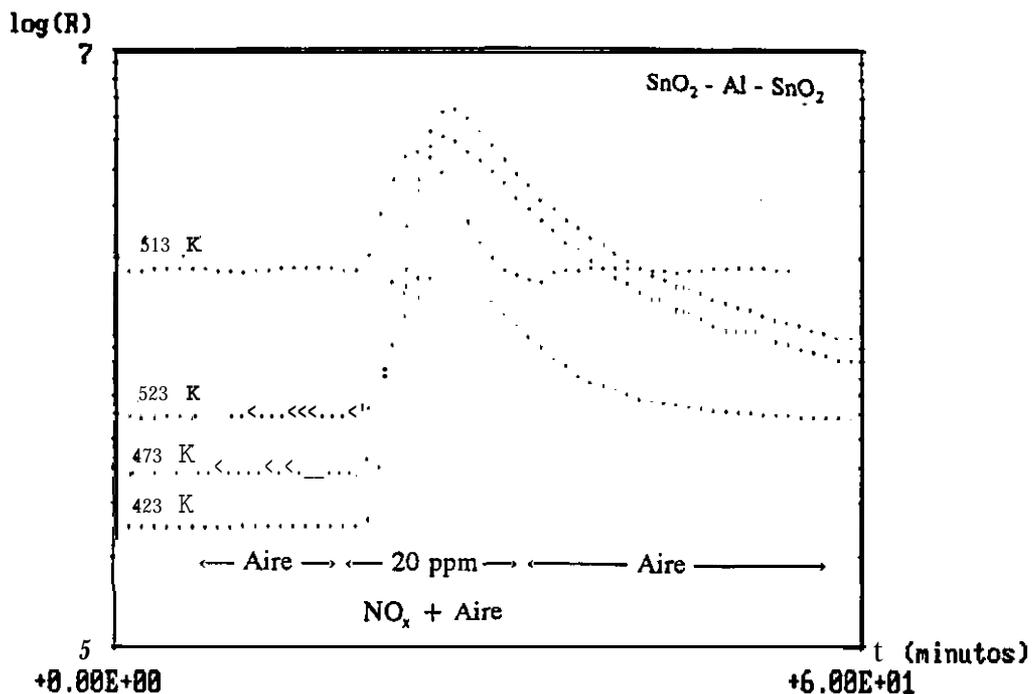
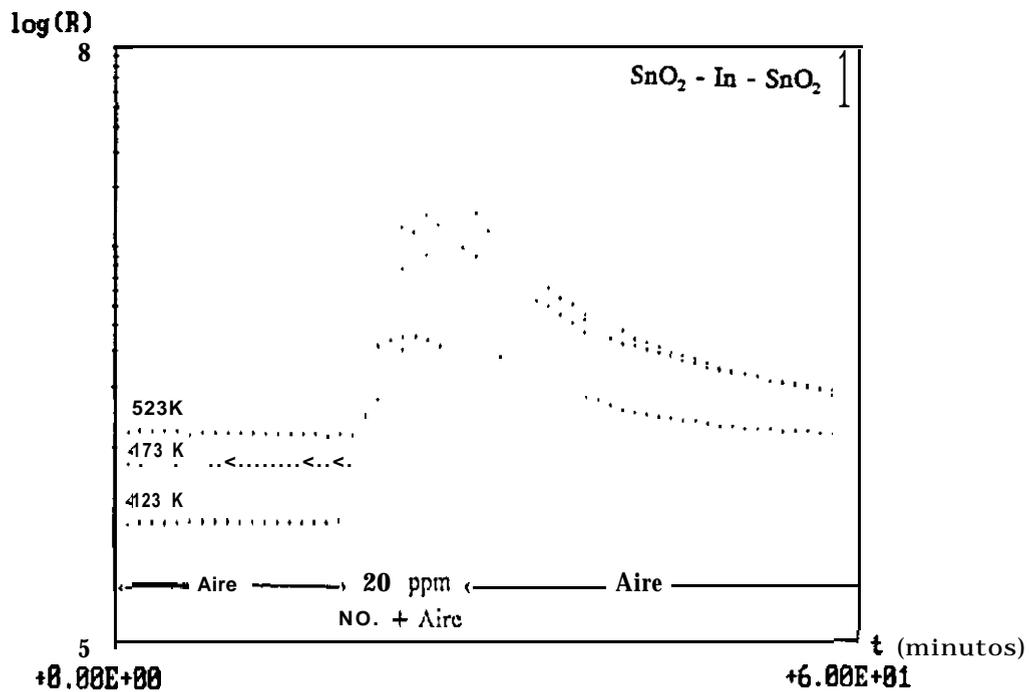


Figura 54: Curvas de detección de los sensores dopados con aluminio.

Los experimentos llevados a cabo durante períodos de tiempo prolongados, sólo se realizaron con las muestras preparadas a partir de blancos de dióxido de estaño sometidas al mismo tratamiento térmico ( 773 K ). Los sensores son expuestos durante dos horas a 20 p.p.m. de  $\text{NO}_x$  a las temperaturas de 423, 473, 523 y 573 K. En la Tabla XXI aparece la variación de la resistencia y la sensibilidad con el tiempo para los diferentes sensores ensayados.

Las modificaciones producidas a los 120 minutos dan como temperaturas de máxima respuesta: 423 K en los **sensores** dopados con aluminio y 473 K en los dopados con platino y sin dopar. En las películas dopados con indio no se ha podido determinar, aunque probablemente sea 298 K, pero a esta temperatura la resistencia de las **películas** es elevada ( unas  $10^6 \Omega$  ) y el incremento es tal que a los 25 minutos los valores obtenidos son superiores al rango de medida de los aparatos ( $10^8 \Omega$ ).



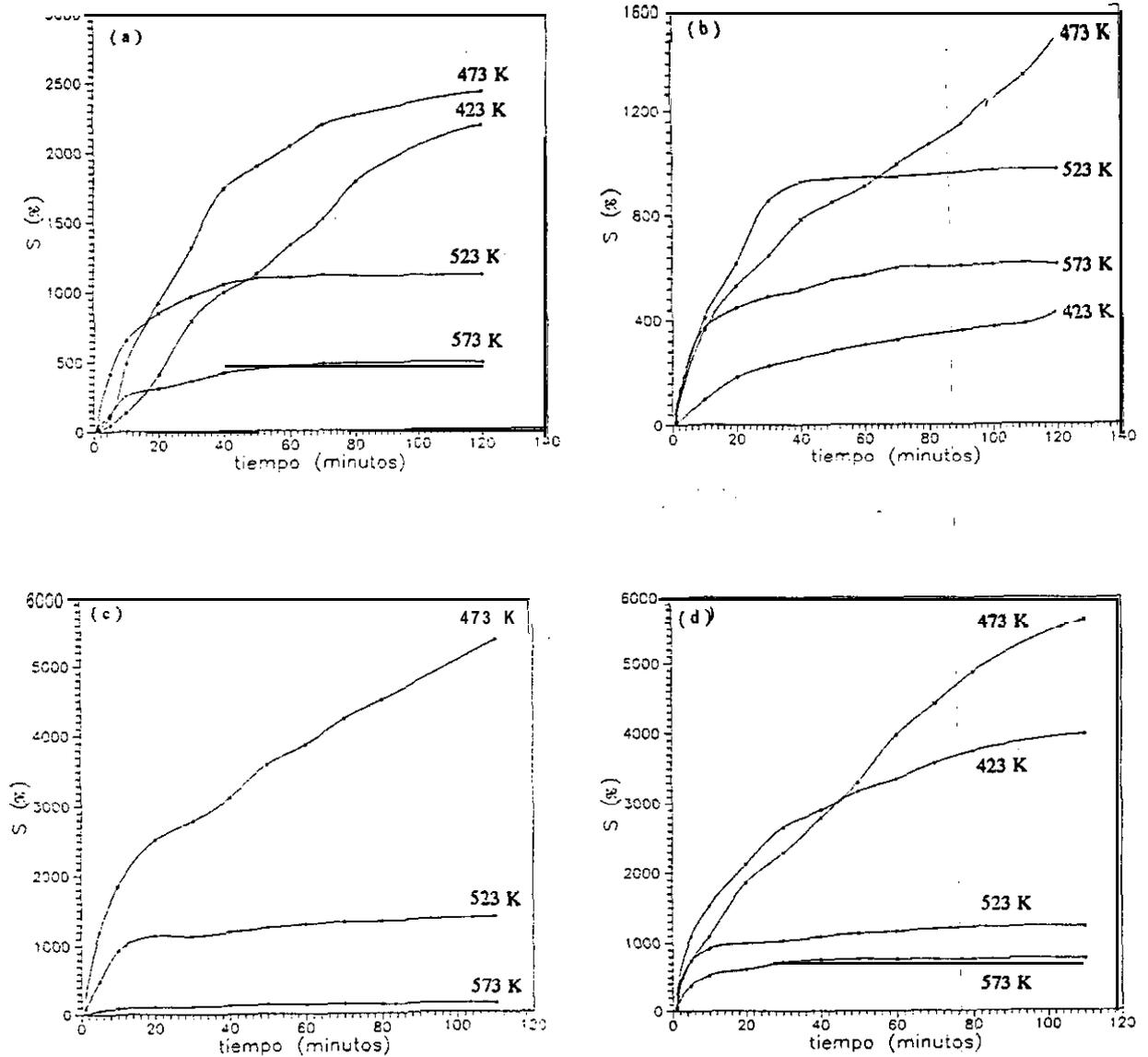
*Figura 55: Curvas de detección de los sensores dopados con indio.*

La Figura 56 representa la variación de la sensibilidad en función del tiempo, con el fin de apreciar las modificaciones existentes con la temperatura, se ha optado por la representación lineal.

De la variación de la sensibilidad con el tiempo ( Figura 56 ) se observa el mismo comportamiento en todos los sensores:

- A  $T \leq 473$  K, no se alcanza la saturación durante el tiempo de exposición. La respuesta en los primeros instantes es pequeña, pero las modificaciones a los 120 minutos son mayores que a altas temperaturas y la variación de la sensibilidad con el tiempo se aproxima a la **linealidad**.

- A  $T \geq 473$  K, la respuesta aumenta en los primeros instantes y a los cuarenta minutos tiende a un valor constante.



**Figura 56: Variación de la sensibilidad con el tiempo para los sensores:**  
 (a) No dopados                      (b) Dopados con platino  
 (c) Dopados con indio              (d) Dopados con aluminio

Tabla XXI: Variación de la resistencia con el tiempo para los sensores obtenidos a partir de SnO<sub>2</sub>.

SENSOR	T (K)	R <sub>0</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	20 ppm NO <sub>x</sub>	Tiempo ( minutos )							
				5	10	20	40	60	80	120	
SnO <sub>2</sub>	423	3	R <sub>NOx</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	5	7	15	34	44	68	71	
			S (%)	60	129	407	993	1331	1513	2182	
	473	5	R <sub>NOx</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	9	27	47	84	105	108	133	
			S (%)	107	486	918	1735	2190	2256	2524	
	523	19	R <sub>NOx</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	93	135	162	195	216	220	219	
			S (%)	417	653	798	980	1095	1113	1110	
	573	57	R <sub>NOx</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	184	199	227	297	324	334	332	
			S (%)	223	250	298	420	468	485	482	
SnO <sub>2</sub> -Pt-SnO <sub>2</sub>	423	58	R <sub>NOx</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	80	114	165	206	234	256	306	
			S (%)	55	95	182	256	304	342	428	
	473	36	R <sub>NOx</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	99	168	228	319	396	453	576	
			S (%)	175	363	528	780	908	992	1500	
	523	45	R <sub>NOx</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	133	230	460	631	694	751	943	
			S (%)	293	407	615	924	943	952	974	
	573	65	R <sub>NOx</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	158	306	385	463	499	518	530	
			S (%)	140	373	445	514	570	602	610	
	SnO <sub>2</sub> -Al-SnO <sub>2</sub>	423	42	R <sub>NOx</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	357	500	1169	1426	1894	2273	2753
				S (%)	750	1090	1852	2787	3972	4873	5429
473		57	R <sub>NOx</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	678	892	1126	1687	1965	2134	2216	
			S (%)	1090	1525	2118	2899	3349	3645	3788	
523		89	R <sub>NOx</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	752	908	970	1057	1124	1173	1184	
			S (%)	745	919	989	1086	1162	1218	1228	
573		112	R <sub>NOx</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	533	704	798	958	966	968	972	
			S (%)	376	529	613	756	762	763	768	
SnO <sub>2</sub> -In-SnO <sub>2</sub>	473	83	R <sub>NOx</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	1415	2006	2335	2671	3284	3803	4510	
			S (%)	1200	2326	2514	3130	3872	4499	5357	
	523	154	R <sub>NOx</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	1805	1805	1868	1998	2153	2211	2202	
			S (%)	481	937	1107	1199	1300	1336	1383	
	573	200	R <sub>NOx</sub> (10 <sup>4</sup> Ω)	318	386	406	424	462	472	474	
			S (%)	59	93	103	112	131	136	137	

#### **d) Influencia del dopante**

Los dopantes ensayados ( aditivos trivalentes ), de acuerdo con las referencias **bibliográficas**, incrementan la respuesta de los óxidos de nitrógeno a bajas temperaturas. El platino se probó para comparar el efecto combinado de los metales nobles y los aditivos trivalentes.,

La Figura 57 muestra la variación de la sensibilidad con la temperatura para los **sensores** dopados obtenidos a partir de dióxido de estaño. **Los** valores representados aparecen en la Tabla XXII, las sensibilidades corresponden a las modificaciones producidas a los cinco minutos en los procesos de detección de 20 **p.p.m.** de NO,. Esta concentración se estableció como referencia, para comparar la respuesta de los diferentes sensores.

La variación de la sensibilidad en función de la temperatura permite determinar la temperatura de máxima respuesta, esta es de 523 K para los **sensores** no dopados y los dopados con platino. Las muestras dopadas con indio y aluminio tienen temperaturas más bajas de 423 y 473 K. Las mayores sensibilidades se obtienen en los **sensores** dopados con indio y aluminio a  $T < 473$  K, pero como veremos a continuación a estas temperaturas los procesos de respuesta y recuperación son muy lentos ( 141, 142 ).

En las muestras dopadas con indio la sensibilidad se reduce considerablemente a partir de 523 K y a 573 K a penas detectan. En las dopadas con aluminio la disminución es menos acusada y a 623 K las sensibilidades son de 257 %, superiores al resto de las muestras ensayadas.

En cuanto a los **sensores** dopados con platino, los valores obtenidos son ligeramente inferiores a los de los **sensores** no dopados y al igual que en éstos, la sensibilidad aumenta en el intervalo de temperaturas de 423 a 523 K.

Tabla **XXII**: Variación de la sensibilidad con la temperatura para los sensores obtenidos a partir de dióxido de estaño.

SENSOR	298 K	423 K	473 K	523 K	573 K	623 K
SnO <sub>2</sub>	41 %	50 %	106 %	417 %	223 %	102 %
SnO <sub>2</sub> -Pt-SnO <sub>2</sub>	11 %	55 %	175 %	295 %	140 %	98 %
SnO <sub>2</sub> -Al-SnO <sub>2</sub>	350 %	750 %	1090 %	745 %	376 %	257 %
SnO <sub>2</sub> -In-SnO <sub>2</sub>	500 %	1200 %	920 %	481 %	59 %	5 %

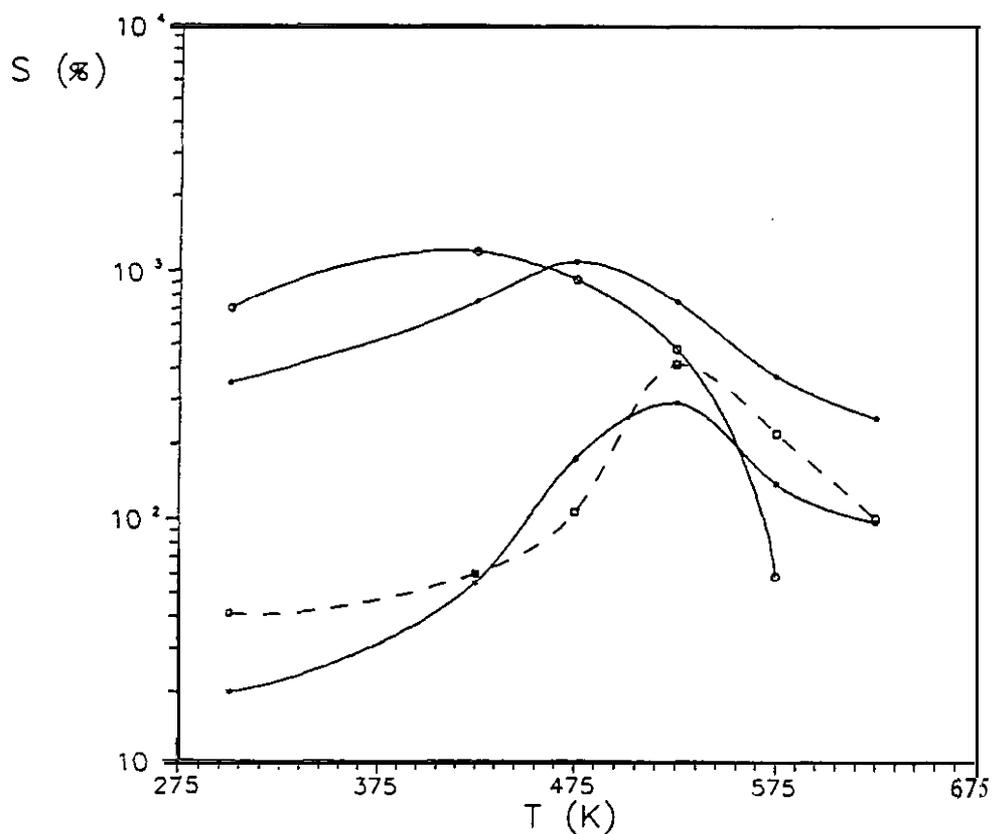


Figura 57: Variación de la sensibilidad con la temperatura, para los diferentes sensores obtenidos a partir de dióxido de estaño:

- SnO<sub>2</sub>
- SnO<sub>2</sub>-Al-SnO<sub>2</sub>
- \* SnO<sub>2</sub>-Pt-SnO<sub>2</sub>
- SnO<sub>2</sub>-In-SnO<sub>2</sub>

### e) Tiempos de respuesta y recuperación

Los tiempos de respuesta y recuperación se muestran en la Tabla XXIII, los procesos de recuperación son siempre más lentos que los de respuesta y ambos disminuyen al aumentar la temperatura. Si bien, los procesos de recuperación, debido a las enormes modificaciones producidas, no dependen considerablemente del tiempo de exposición.

Las modificaciones con la temperatura son las siguientes:

- A  $T < 473$  K superiores a dos horas.
- A 573 K oscilan entorno a los 20 minutos en los **sensores** dopados con indio y aluminio y en los dopados con platino de 70 minutos.

Las mejores condiciones de detección se dan a 523 K, ya que los tiempos de respuesta y **recuperación** son relativamente **rápidos**. De los diferentes **sensores** ensayados, los dopados con aluminio, presentan las mayores sensibilidades y los tiempos de respuesta y recuperación son inferiores al resto de las muestras.

**Tabla XXIII:** Tiempos de respuesta y recuperación para los **sensores** dopados

SENSOR	T ( K )	t <sub>respuesta</sub> ( minutos )	t <sub>recuperación</sub> ( minutos )
<b>SnO<sub>2</sub></b>	423	120 >	180
	473	120	<b>100</b>
	523	4s	<b>60</b>
	573	20	30
<b>SnO<sub>2</sub> - Pt - SnO<sub>2</sub></b>	423	120 >	180
	473	so	120
	523	<b>40</b>	90
	<b>573</b>	3s	70
<b>SnO<sub>2</sub> - Al - SnO<sub>2</sub></b>	423	120 >	240
	473	120	120
	523	20	20
	573	10	1s
<b>SnO<sub>2</sub> - In - SnO<sub>2</sub></b>	423	120 >	<b>300</b>
	473	120 >	220
	523	<b>25</b>	<b>25</b>
	573	15	20

#### 4.2.2.2 Procesos de detección a temperatura constante

Los **sensores** son expuestos a diferentes concentraciones de **NO<sub>x</sub>** durante intervalos cortos de cinco a diez minutos. Las concentraciones detectadas van de 20 a 70 **p.p.m.**

Dado que los procesos de recuperación son muy lentos y ante la imposibilidad de mostrar todas las ensayos realizados, se ha optado por seleccionar las curvas experimentales más representativas de los diferentes **sensores** sometidos al mismo tratamiento **térmico** 773 K.

##### a) Películas de óxido de estaño

Las curvas de respuesta que se muestran a continuación corresponden a la temperatura de 523 K y las concentraciones de 60 y 50 **p.p.m.** de **NO<sub>x</sub>**; estos **parámetros** se eligieron para comparar la respuesta de todas las muestras incluso de aquellas que presentaban variaciones **pequeñas**.

La Figura 58 representa las curvas de detección de los **sensores** no dopados, preparados a partir de estaño ( plasma: 15 % **O<sub>2</sub>** + 85 % Ar ) y dióxido de estaño ( plasma: 5% **O<sub>2</sub>** + 95% Ar ).

Los resultados obtenidos son iguales a los ya comentados en los procesos que **tenían** lugar a concentración constante: la variación de la resistencia durante la detección es mayor en las muestras obtenidas a partir de **SnO<sub>2</sub>**, las modificaciones de una **concentración** a otra superiores y los procesos de respuesta y recuperación tienen lugar en períodos de tiempo más cortos.

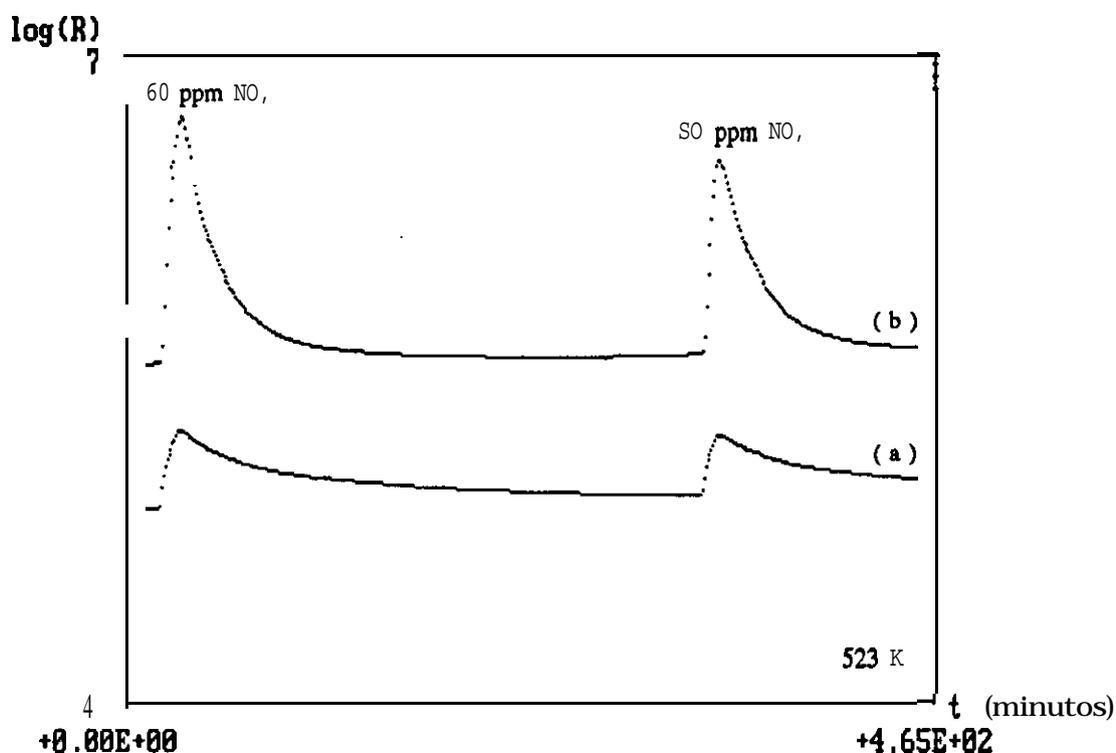


Figura 58: Curvas de detección de los sensores no dopados: Preparados a partir de estaño ( a ) y de  $\text{SnO}_2$  ( b ).

### b) Películas dopadas

Las Figuras 59 y 60 muestran los procesos de detección de las muestras dopadas:

En la Figura 59 aparecen las curvas de respuesta de los sensores dopados con aluminio e indio a tres concentraciones distintas ( 40-50-60 p.p.m. de  $\text{NO}_x$  ). Ambos presentan el mismo comportamiento, la respuesta es inmediata y la variación de la resistencia en el primer minuto va aumentando con la concentración. Los procesos de recuperación son más rápidas que en el resto de las muestras ensayadas.

La Figura 60 representa la respuesta de un sensor dopado con platino, los procesos de detección son inferiores a los sensores anteriores. Los tiempos de recuperación son superiores incluso a los sensores no dopados.

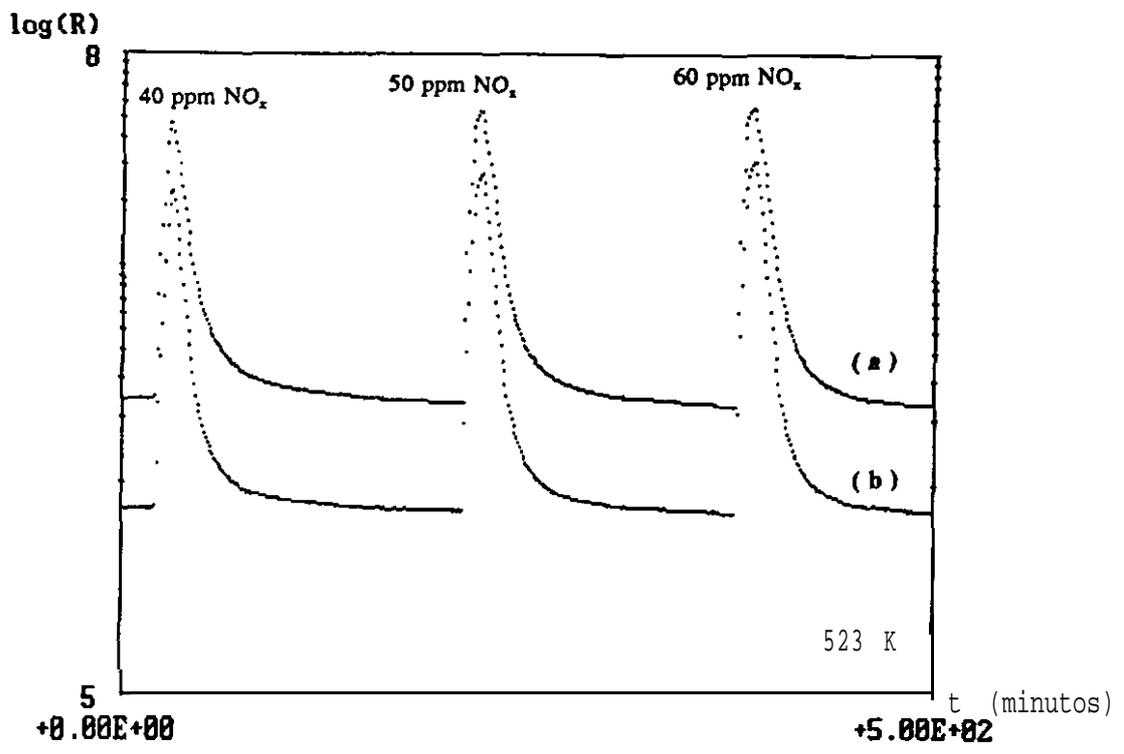


Figura 59: Curvas de *detección* de los *sensores* dopados con *indio* ( a ) y *aluminio* ( b ).

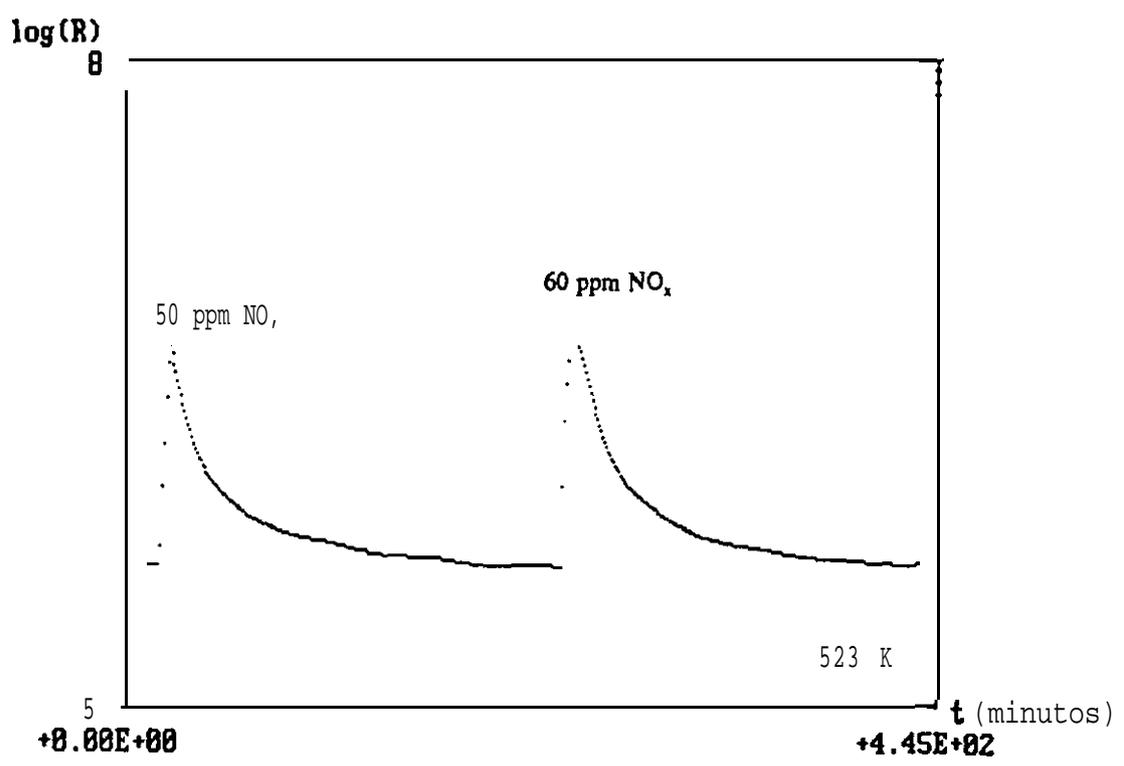


Figura 60: Curva de *detección* de los *sensores* dopados con *platino*.

### c) Curvas de calibración

De la variación de la resistencia con la concentración ( curvas de detección ) se obtienen las sensibilidades para cada sensor. En la Tabla XXIV aparecen las sensibilidades alcanzadas a los cinco minutos a las temperaturas de 473, 523 y 573 K.

La representación de la sensibilidad en función de la concentración permite establecer las curvas de calibración. La variación es lineal para rangos de concentraciones pequeños y los resultados obtenidos se ajustan a la ecuación de una recta ( 2, 13 ):

$$S = a [ c ] + b$$

Donde: **S** es la sensibilidad  
c la concentración  
**a y b** son constantes.

Los valores de las constantes a y b son diferentes para cada sensor y temperatura:

- En los **sensores** con sensibilidades pequeñas:

$$b > 0 \text{ y } 1 \leq a \leq 10.$$

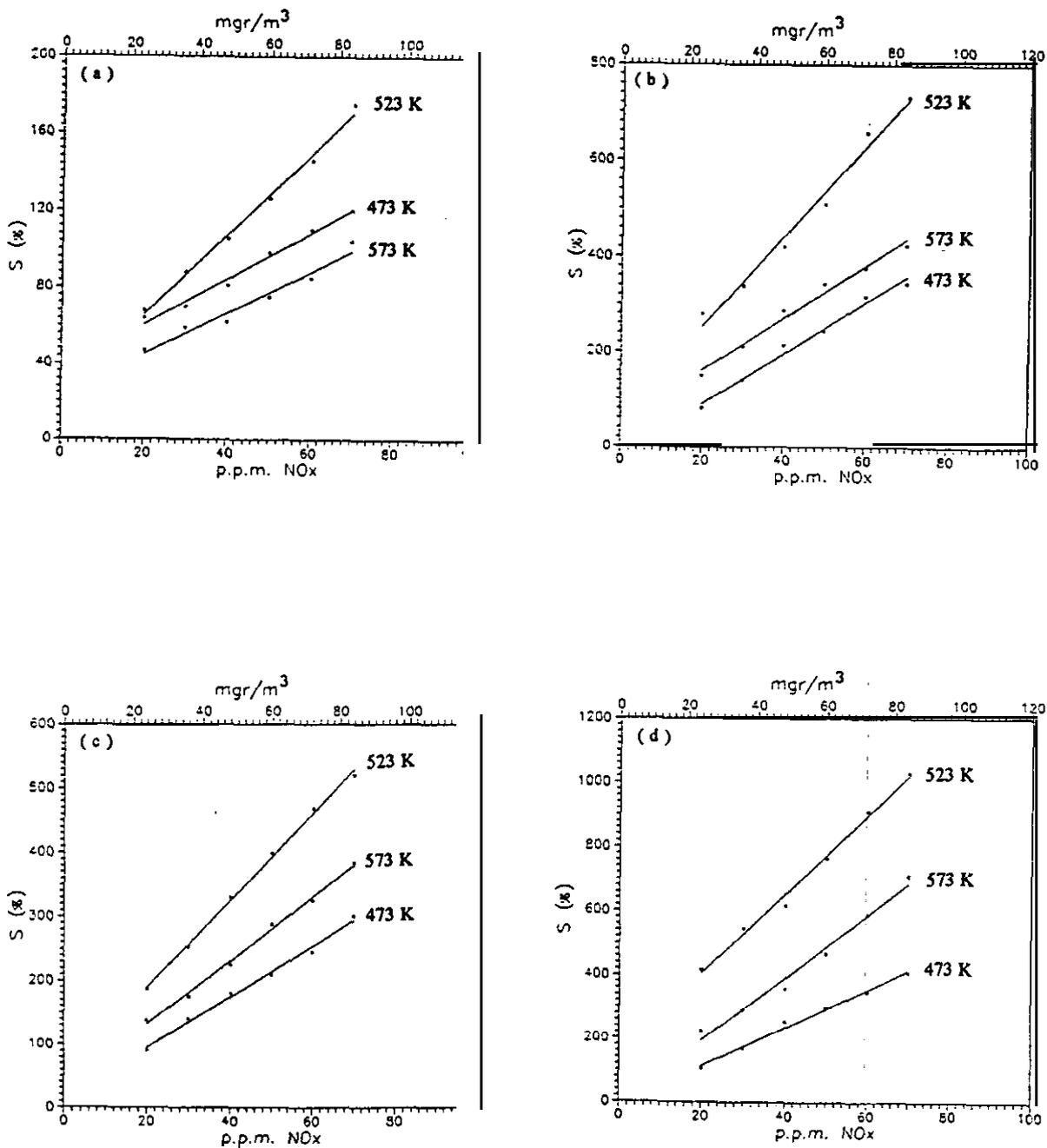
- Si la respuesta es elevada ( **S > 1.000 %** ):

$$b < 0 \text{ y } 25 \leq a \leq 90.$$

**Tabla XXIV:** Valores de sensibilidad a diferentes temperaturas para las muestras ensayadas:

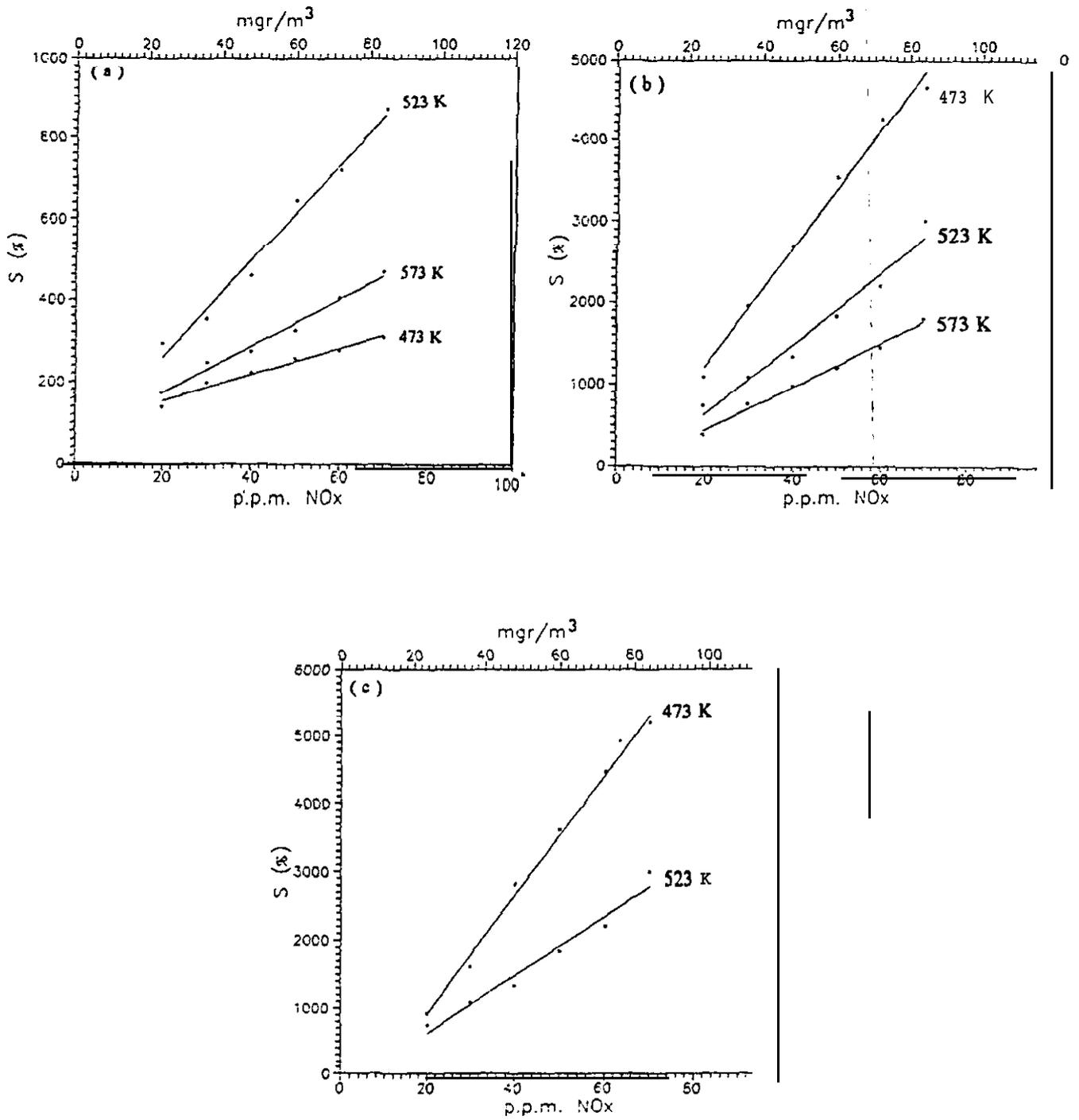
SENSOR	T ( K )	SENSIBILIDAD ( % ) NO.					
		20 ppm	30 ppm	40 ppm	50 ppm	60 ppm	70 ppm
<b>SnO<sub>2</sub></b> Blanco: Sn Recocido 673 K	473	<b>64</b>	70	81	98	110	120
	<b>523</b>	68	88	105	126	146	175
	573	47	59	62	75	85	104
<b>SnO<sub>2</sub></b> Blanco: Sn Recocido 113 K	<b>473</b>	81	142	215	246	318	346
	523	281	340	421	510	658	731
	573	151	213	289	345	378	425
<b>SnO<sub>2</sub></b> Blanco: <b>SnO<sub>2</sub></b> Recocido 673 K	473	92	140	180	210	248	301
	523	187	253	330	399	468	520
	573	138	175	226	288	<b>325</b>	384
<b>SnO<sub>2</sub></b> Blanco: <b>SnO<sub>2</sub></b> Recocido 773 K	473	106	168	253	299	348	410
	523	417	545	<b>615</b>	<b>765</b>	910	1030
	513	223	291	356	468	589	710
<b>SnO<sub>2</sub> · Pt · SnO<sub>2</sub></b> Recocido 773 K	473	175	248	276	326	405	468
	523	286	355	460	<b>645</b>	720	868
	573	140	199	225	2.58	2 7 8	310
<b>SnO<sub>2</sub> · Al · SnO<sub>2</sub></b> Recocido 773 K	473	1090	1960	2680	3528	4250	4650
	523	<b>745</b>	1090	1326	1845	2206	2999
	573	388	<b>763</b>	989	1210	<b>1460</b>	1810
<b>SnO<sub>2</sub> · In · SnO<sub>2</sub></b> Recocido 773 K	473	920	1618	2824	3620	4463	5196
	523	589	841	1295	1789	2210	2710

La Figura 61 representa las curvas de calibración de los **sensores** no dopados sometidos a diferentes tratamientos **térmicos** y en la Figura 62 se muestra las de los dopados.



**Figura 61:** Curvas de calibración de los diferentes sensores de óxido de estaño.

- (a) Preparados a partir de estaño y recocidos a 673 K
- (b) Preparados a partir de estaño y recocidos a 773 K
- (c) Preparados a partir de SnO<sub>2</sub> y recocidos a 673 K
- (d) Preparados a partir de SnO<sub>2</sub> y recocidos a 773 K



**Figura 62: Curvas de calibración de los sensores dopados:**

- (a) Dopados con platino
- (b) Dopados con aluminio
- (c) Dopados con indio

La Figura 65 muestra las curvas de **detección** en procesos discontinuos, en estos se opera de la forma siguiente: una vez alcanzada la saturación y antes de ser expuestos a otra concentración, se recupera el valor de resistencia que **tenían** inicialmente. Las concentraciones representadas son de 2, 5, **10, 20** y 30 **p.p.m.** y los tiempos de exposición de 70 minutos. Los procesos son reversibles **recuperándose** la resistencia inicial.

Los tiempos de respuesta y recuperación son independientes de la concentración y similares en ambas muestras, si bien, las películas dopadas con aluminio presentan tiempos ligeramente inferiores.

A partir de las sensibilidades alcanzadas en la saturación se establecen las curvas de calibración en estas condiciones y los resultados se compararon con los valores obtenidos a los cinco minutos en la Figura 66 **se** muestran las curvas correspondientes y en la Tabla XXV aparecen algunos de los valores representados.

Las rectas de calibración presentan valores similares: la ordenada en **el** origen es **b**  $\approx$  60 y la pendiente **obtenida** en la saturación es el doble que la establecida a los cinco minutos.

**Tabla XXV:** Variación de la sensibilidad con la concentración a 523 K.

SENSOR	SENSIBILIDAD ALCANZADAS EN LA SATURACION ( % )					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	30 ppm
<b>SnO<sub>2</sub> · In SnO<sub>2</sub></b>	118	261	546	900	1229	1923
<b>SnO<sub>2</sub> · Al · SnO<sub>2</sub></b>	152	329	606	981	1383	2298
SENSOR	SENSIBILIDAD A LOS CINCO MINUTOS ( % )					
	2 ppm	5 ppm	10 ppm	15 ppm	20 ppm	30 ppm
<b>SnO<sub>2</sub> - In - SnO<sub>2</sub></b>	<b>23</b>	54	156	351	499	687
<b>SnO<sub>2</sub> - Al - SnO<sub>2</sub></b>	<b>30</b>	71	342	478	654	<b>754</b>

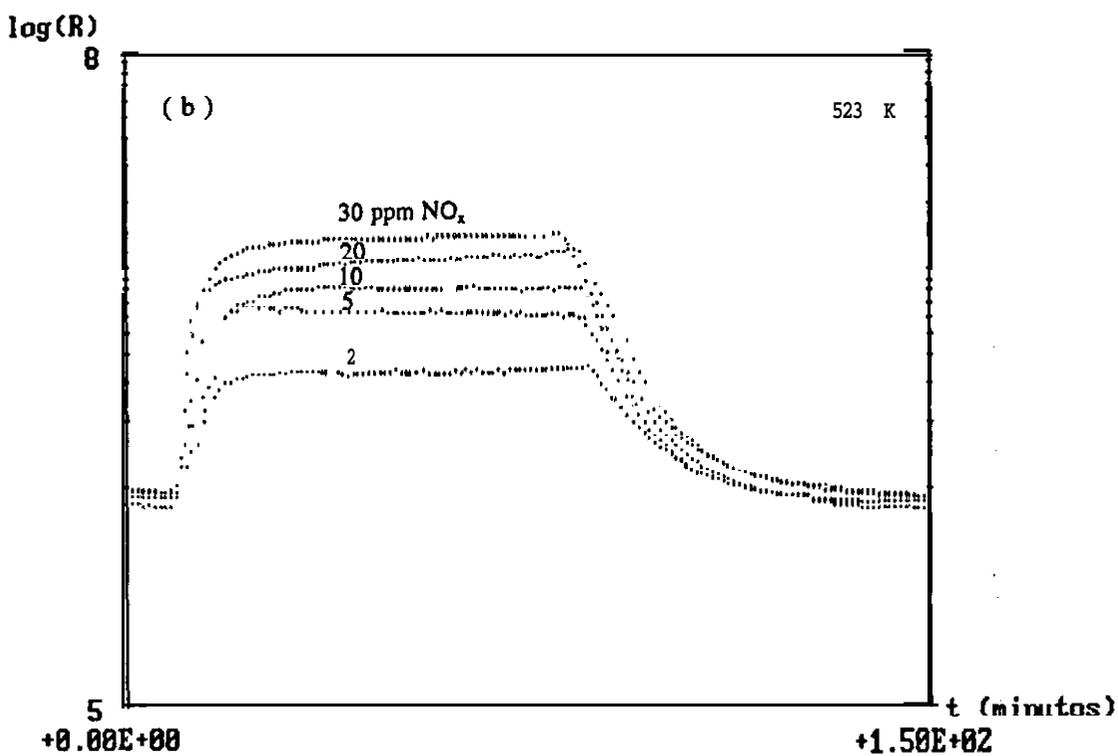
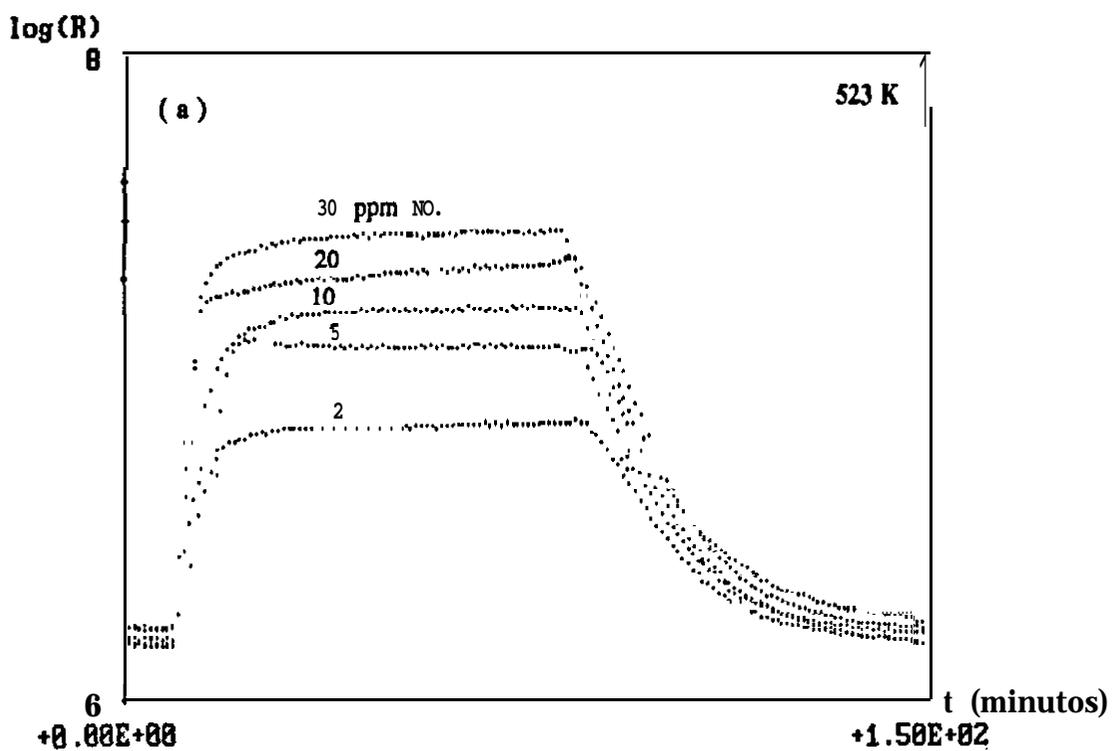
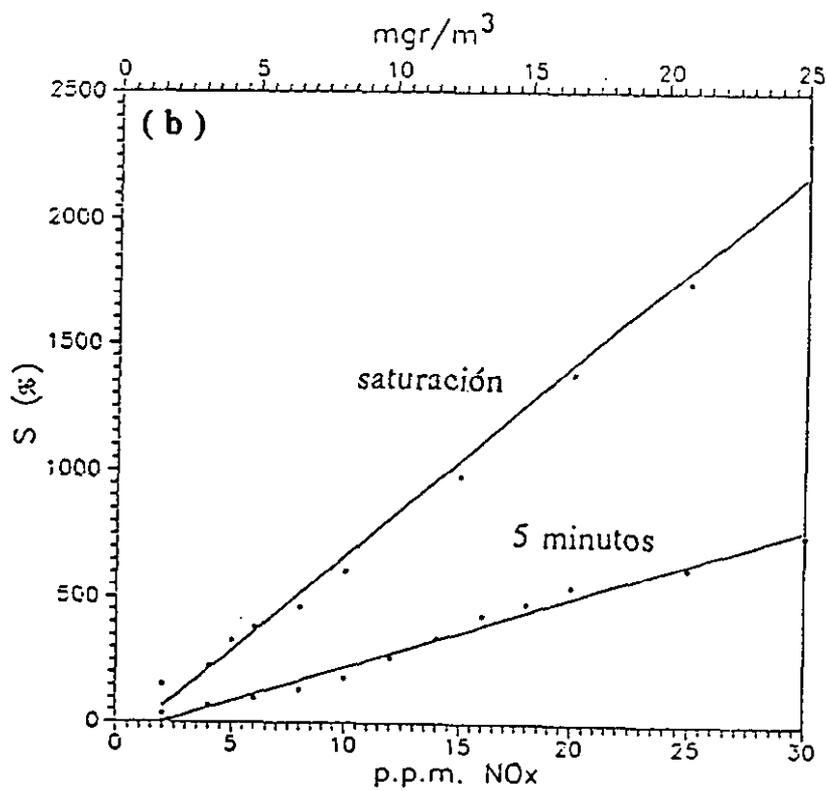
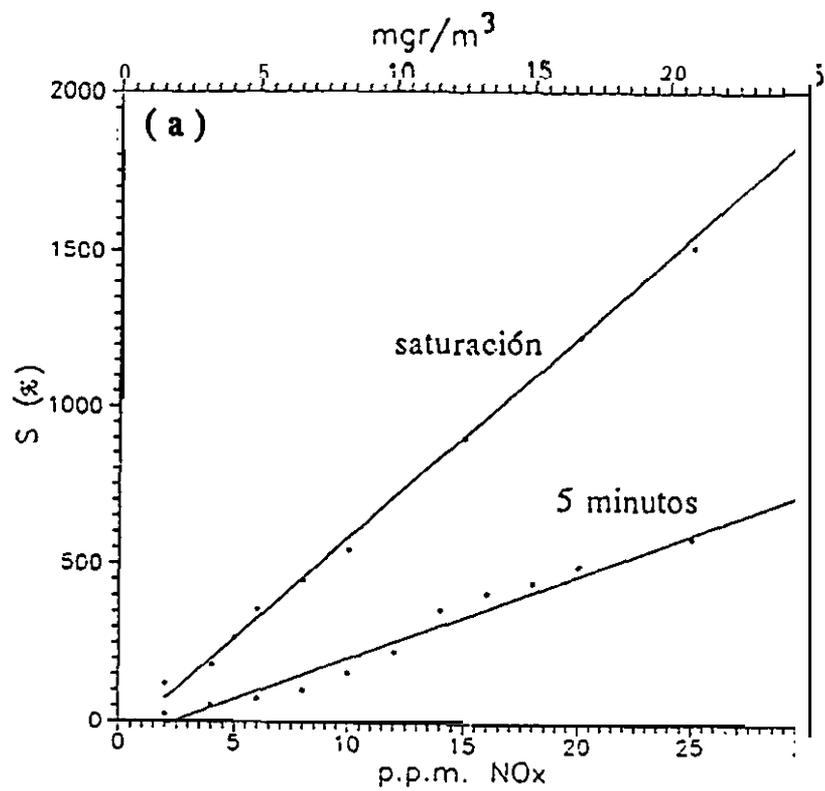


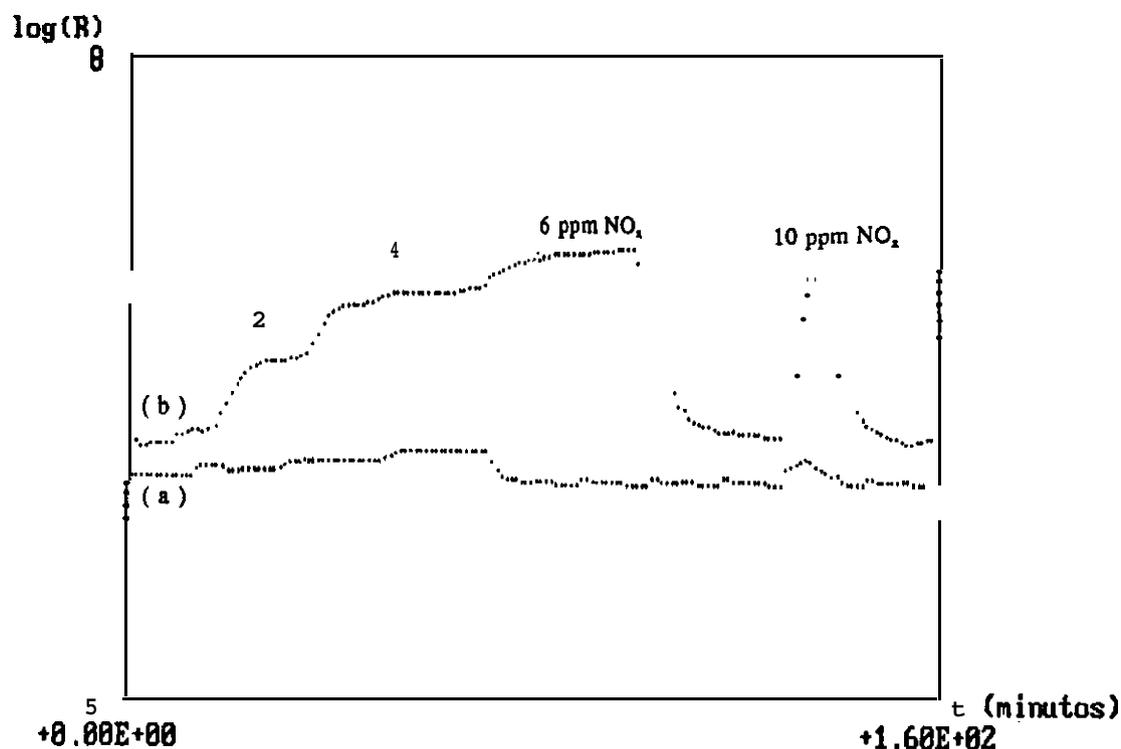
Figura 65: Curvas de detección en proceso discontinuo:  
 (a)  $\text{SnO}_2\text{-In-SnO}_2$  (b)  $\text{SnO}_2\text{-Al-SnO}_2$



**Figura 66: Curvas de calibración a 523 Ka los cinco minutos y al alcanzarse la saturación:**  
**(a) Dopados con indio**  
**(b) Dopados con aluminio**

A temperaturas superiores a 523 K la sensibilidad disminuye. Los **sensores** dopados con aluminio presentan respuestas apreciables y los procesos de recuperación son más **rápidos**; sin embargo, los dopados con indio no detectan. A 673 K la respuesta de las películas dopados con aluminio son similares a las que experimentan las dopados con indio a 573 K.

La figura 67 representa los procesos de detección a 573 K, como se observa las muestras dopadas con indio apenas si detectan. Las concentraciones mostradas son de 2, 4 y 6 p.p.m. **alcanzándose** la saturación y 10 p.p.m. durante 5 minutos.



**Figura 67:** Curvar de respuesta a 573 K para los sensores dopados:  
 ( a )  $\text{SnO}_2\text{-In-SnO}_2$       ( b )  $\text{SnO}_2\text{-Al-SnO}_2$

#### 4.2.2.4 Influencia del espesor en los procesos de detección de las películas dopadas con aluminio.

De los diferentes materiales **sensores** ensayados, los dopados con aluminio presentan las mejores condiciones, mostrándose idóneos para niveles de concentración bajos. En estos **sensores** se estableció la influencia del espesor en los procesos de detección, para ello se prepararon películas de diferentes espesores, mantenido constante la cantidad de **dopante**.

Los espesores ensayados son: 12.000, **9.000**, **6.000**, 3.000, 1.000 y **300 A**. Los procesos de detección se realizaron durante intervalos prolongados de 120 minutos y la concentración **elegida** fue de 2 **p.p.m.**.

En la Tabla XXVI se muestran los resultados obtenidos y en la Figura 68 se representa la sensibilidad en función de la temperatura, para una mejor visualización sólo se han representado los espesores de 1.000, 3.000, 6.000 y 12.000 **A**. Los valores máximos de sensibilidad se alcanzan en el rango de temperaturas de 473 a ,523 K. Al incrementar el espesor de las muestras la sensibilidad disminuye considerablemente.

A  $T \leq 473$  K, a pesar de las bajas concentraciones, durante **el** tiempo de exposición no se alcanza la saturación, si bien las respuestas dependiendo del espesor es distintas:

Las muestras más delgadas ( espesor  $\leq 3.000$  **A** ) presentan sensibilidad superiores pero las recuperaciones son lentas.

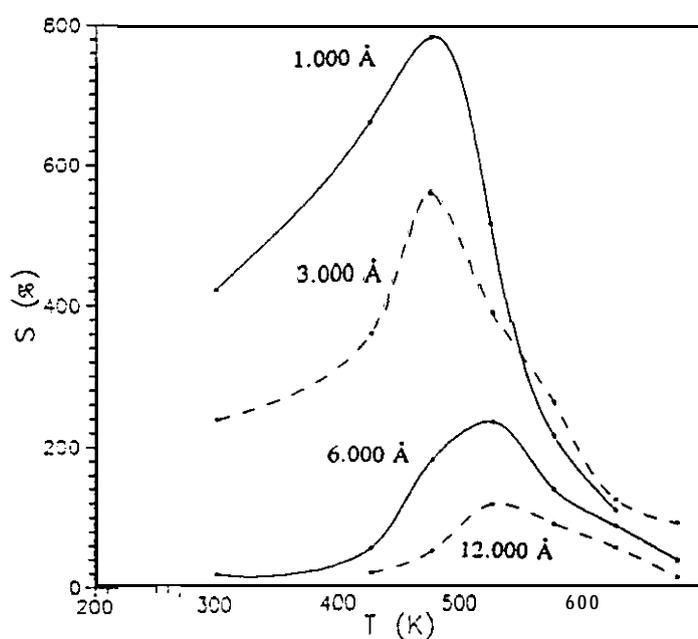
En las películas gruesas los proceso de respuesta y recuperación son sumamente lentos y la variación de la resistencia en presencia del NO, es insignificante. A

estas temperaturas las muestras de 12.000 y 9.000 Å a penas detectan.

A temperaturas elevadas las respuesta es similar y las sensibilidades disminuyen con la temperatura, aunque los cambios más bruscos se observan en las películas **más** delgadas.

Tabla **XXVI**: Variación de la sensibilidad en función del espesor.

T (K)	ESPESOR (Å)					
	12.000	9.000	6.000	3.000	1.000	300
298			15	235	420	747
423	15	25	52	365	658	800
473	47	92	176	568	780	956
523	113	203	220	257	513	848
573	86	115	134	157	123	264
623	52	86	93	120	66	55
673	10	29	35	88	45	35



**Figura 68:** Variación de la sensibilidad en función del espesor para los sensores dopados con aluminio.

### 4.2.3 Exposición simultánea a NO<sub>x</sub> y CO

En **éste** apartado se estudia la selectividad al **NO<sub>x</sub>** y al CO, estableciéndose la **relación** de concentraciones que debe existir entre ambos gases para que el efecto predominante sea oxidante ( la resistencia aumenta ) o reductor ( la resistencia disminuye).

Los materiales **sensores** ensayados son los obtenidos a partir de blancos de **SnO<sub>2</sub>** sometidos al mismo tratamiento **térmico** ( 773 K ).

El ciclo de **detección** es el siguiente: los **sensores** son expuestos inicialmente al CO, a continuación a la acción conjunta del ambos gases y por último al NO<sub>x</sub>. El proceso de recuperación es similar volviendo de forma progresiva a las condiciones de partida. En todos los casos, los procesos son reversibles recuperando el valor de resistencia inicial.

Las detecciones se iniciaron con **una** proporción de **CO/NO<sub>x</sub> = 10** y en función de la respuesta de cada material sensor se modificaron las concentraciones.

Los experimentos se llevaron a cabo a 523 K. Las sensibilidades, alcanzadas aparecen en la Tabla XXVII y los resultados obtenidos son los siguientes:

- En los **sensores** no dopados la resistencia aumenta si la proporción de **CO/NO<sub>x</sub> ≤ 10**. Cuando la relación es mayor, la resistencia cambia constantemente aumentando y disminuyendo sin llegar a estabilizarse.
- En los **sensores** dopados con platino, predomina el efecto reductor y la resistencia disminuye cuando los gases se encuentran en la misma proporción. Si la relación **CO/NO<sub>x</sub> < 1** la resistencia aumenta.
- Los **sensores** dopados con indio y aluminio son selectivos para el NO<sub>x</sub>, en las proporciones detectadas y los niveles alcanzados son de **CO/NO<sub>x</sub> = 50**.

**Tabla XXVII:** Sensibilidad de los **sensores** a los diferentes gases.

Sensor	Concentración		S <sub>CO</sub> (%)	S <sub>NO<sub>x</sub></sub> (%)	S <sub>(CO+NO<sub>x</sub>)</sub> (%)
	ppm NO <sub>x</sub>	ppm CO			
SnO <sub>2</sub>	10	100	52	366	254
	10	100			
SnO <sub>2</sub> -Pt-SnO <sub>2</sub>	10	100	61	423	54
	10	100			
	10	50			
	20	50			
	30	50			
	40	50			
	50	50			
	50	50			
SnO <sub>2</sub> -In-SnO <sub>2</sub>	10	100	31	776	518
	10	100			
	2	100			
	2	100			
SnO <sub>2</sub> -Al-SnO <sub>2</sub>	10	100	36	998	673
	10	100			
	2	100			
	2	100			

Las Figuras 69, 70 y 71 representan los procesos de detección de los **sensores** ensayados. La Figura 69 muestra la respuesta de uno de los **sensores** no dopados, las concentraciones de CO y NO, son respectivamente de 100 y 10 **p.p.m.**. En presencia de ambos gases la resistencia aumenta hasta alcanzar un valor constante, si bien las modificaciones son menores que en la detección del **NO<sub>x</sub>**.

La Figura 70 representa la respuesta de los **sensores** dopados con platino. El ciclo seguido es el siguiente: Inicialmente se expone a 100 **p.p.m.** de CO, **después** se introduce 10 **p.p.m.** de NO. Como predomina el efecto reductor, se baja la concentración de CO a 50 **p.p.m.** y se incrementa la del NO, de 10 en 10 hasta 50 **p.p.m.**. En todos los casos, la resistencia disminuye y al aumentar la concentración de NO, las variaciones van siendo cada vez menores. Cuando la proporción es la unidad, la resistencia alcanza un valor similar al que tiene en aire.

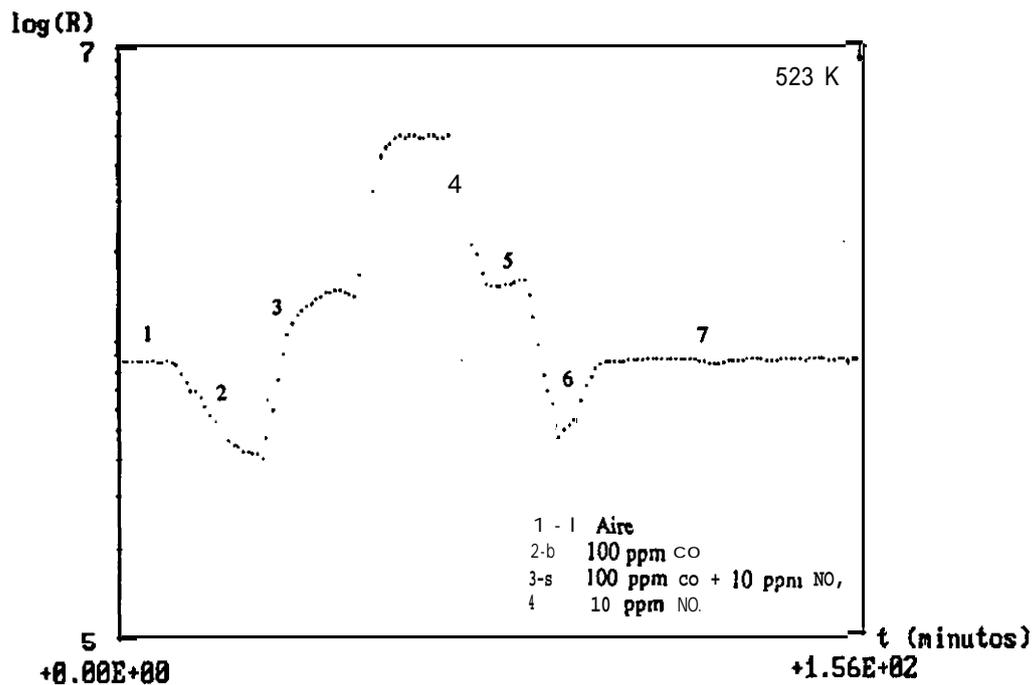


Figura 69: Curvas de respuesta de los sensores de óxido de estaño.

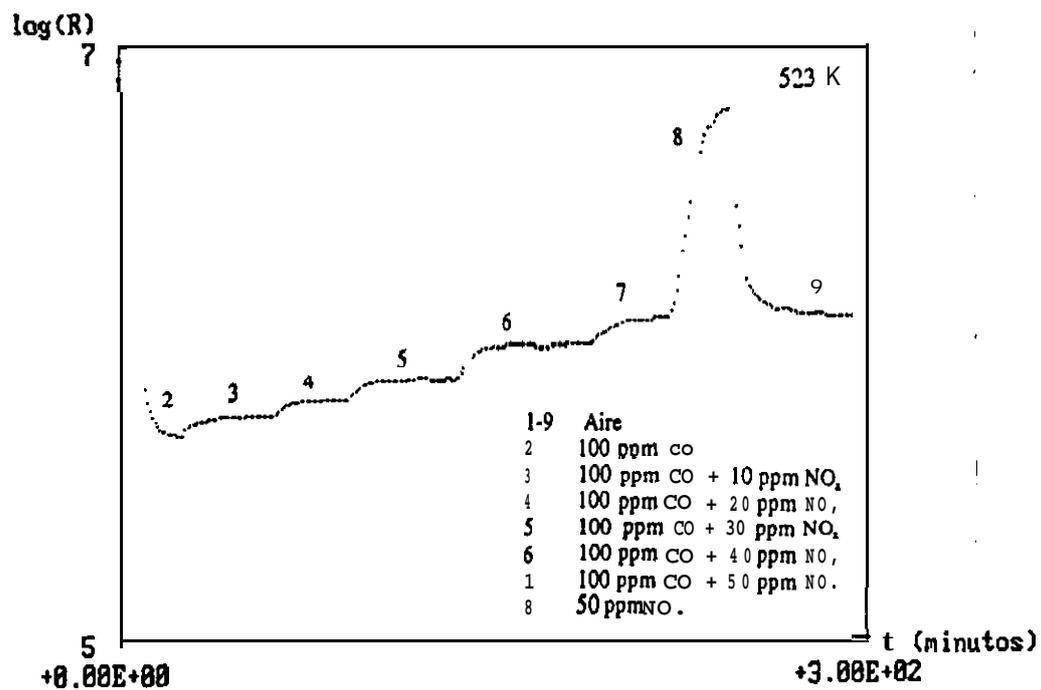


Figura 70: Curvas de respuesta de los sensores dopados con platino.

La Figura 71 muestra la respuesta de los **sensores** dopados con indio y aluminio. La Figura 71 (a) representa los proceso de detección para las concentraciones 100 y 10 ppm de CO y NO, y en la Figura 71 (b) aparecen las de 100 y 2 ppm. La resistencia en ambos casos aumenta y las modificaciones son superiores a los **sensores** no dopados.

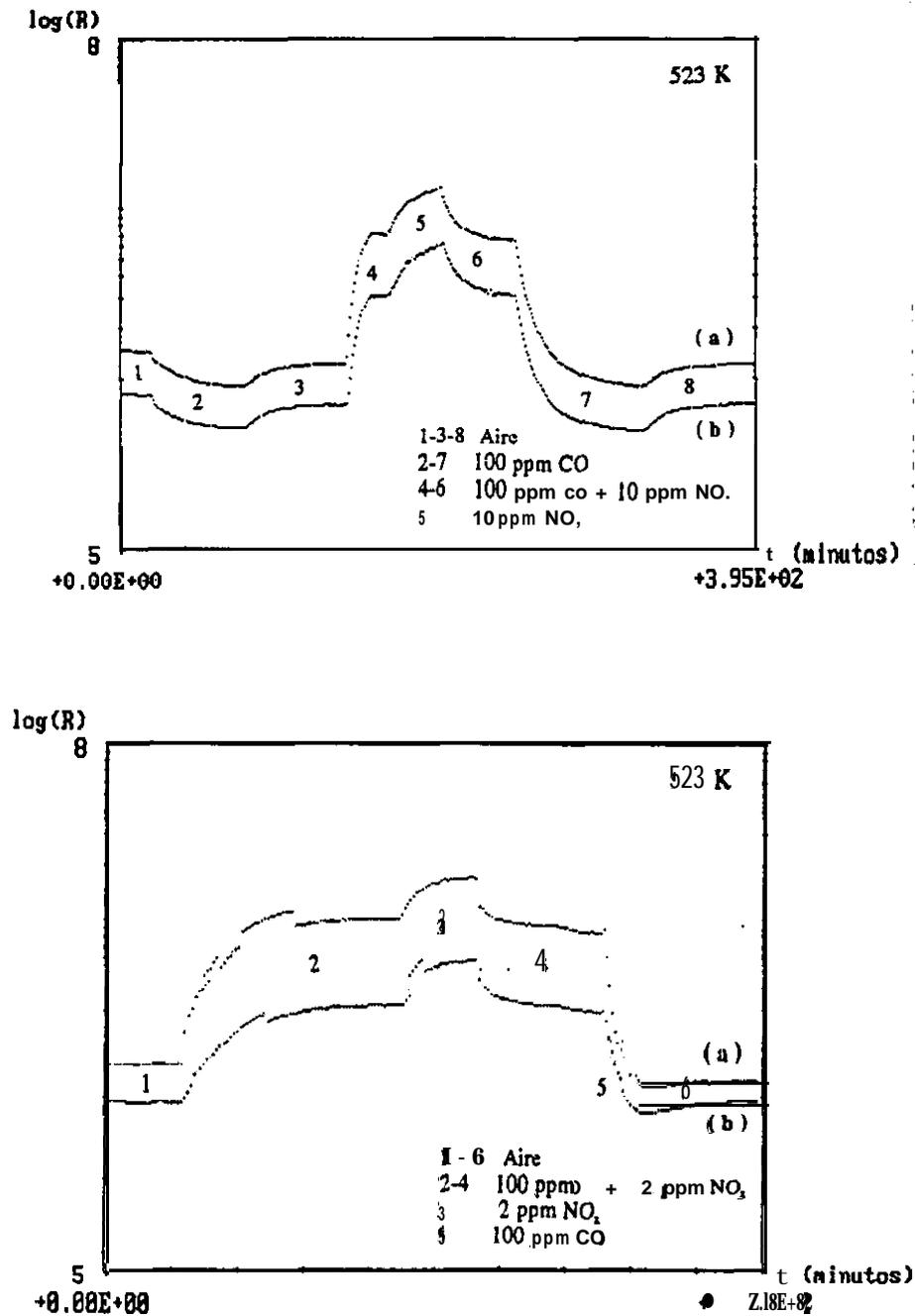


Figura 71: Curvas de respuesta de los **sensores** dopados con: (a) Indio (b) Aluminio.

### 4.3- CURVAS DE DETECCION EN ATMOSFERA DE NITROGENO

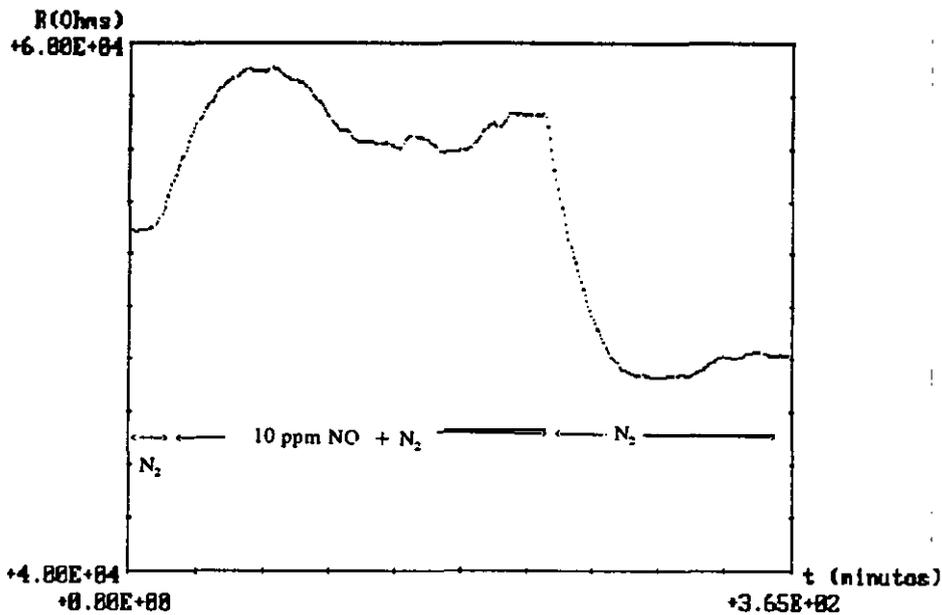
Las curvas mostrada hasta el momento corresponde a los procesos de detección en aire. Para establecer la influencia del oxígeno y comprobar si el monóxido de nitrógeno reacciona con el oxígeno del aire o con las diferentes especies de oxígeno ionosorbidas sobre el material sensor se realizaron detecciones en atmósfera de nitrógeno.’

Los materiales ensayados son los preparados a partir de blancos de dióxido de estaño, dopados con aluminio y sin dopar. Las diluciones se realizan a partir de mezclas de referencia ( monóxido de nitrógeno en nitrógeno ), las mismas que las utilizadas en las detecciones en aire. **Los** experimentos se llevan a cabo de diferentes formas:

- 1- **Las** muestras se estabilizan en nitrógeno, sin haber sido ensayadas previamente en atmósfera de aire.
- 2- Una vez finalizados los ensayos en aire, los **sensores** se estabilizan en nitrógeno y se realizaron detecciones en dicha atmósfera.
- 3- Después de los procesos de detección en atmósfera de aire, los **sensores** son expuestos durante un hora a nitrógeno. Al cabo de este tiempo, **se realizan** las mismas detecciones que en aire.

En el primer caso ( Figura 72 ): La resistencia aumenta al iniciarse la detección, al cabo de un tiempo disminuye tendiendo a un valor constante y en el ‘proceso de recuperación la resistencia final es menor que la de partida. En las detecciones sucesivas,

las modificaciones van siendo menores hasta que llega un momento en que los **sensores** no sufren cambios apreciables por la presencia del monóxido de **nitrógeno**. En la Figura 72 se observa la curva de respuesta de uno de los **sensores** de óxido de estaño en presencia de 10 p.p.m. de NO, a temperatura ambiente.



*Figura 72: Curvas de respuesta a temperatura ambiente de un sensor de óxido de estaño.*

En el segundo caso ( Figura 73 ), la resistencia se incrementa en presencia del NO, al introducir el nitrógeno la resistencia disminuye lentamente durante varias horas hasta que se estabiliza. Si bien, la resistencia final es siempre inferior a la de partida.

En el tercer caso ( Figuras 74 y 75 ), la resistencia de las muestras disminuye en presencia de nitrógeno y los procesos de **desorción** de oxígeno se aceleran al aumentar la temperatura. La respuesta en nitrógeno es considerable pero siempre menor que en aire y a partir de 623 K, los procesos de detección son similares a los que tienen lugar en los **sensores** estabilizados en nitrógeno, no experimentando modificaciones sustanciales por la presencia del monóxido de nitrógeno. Las Figuras 74 y 75 muestran los procesos de

detección en los sensores dopados con aluminio a las diferentes temperaturas ensayadas, los resultados obtenidos en las muestras no dopadas son similares.

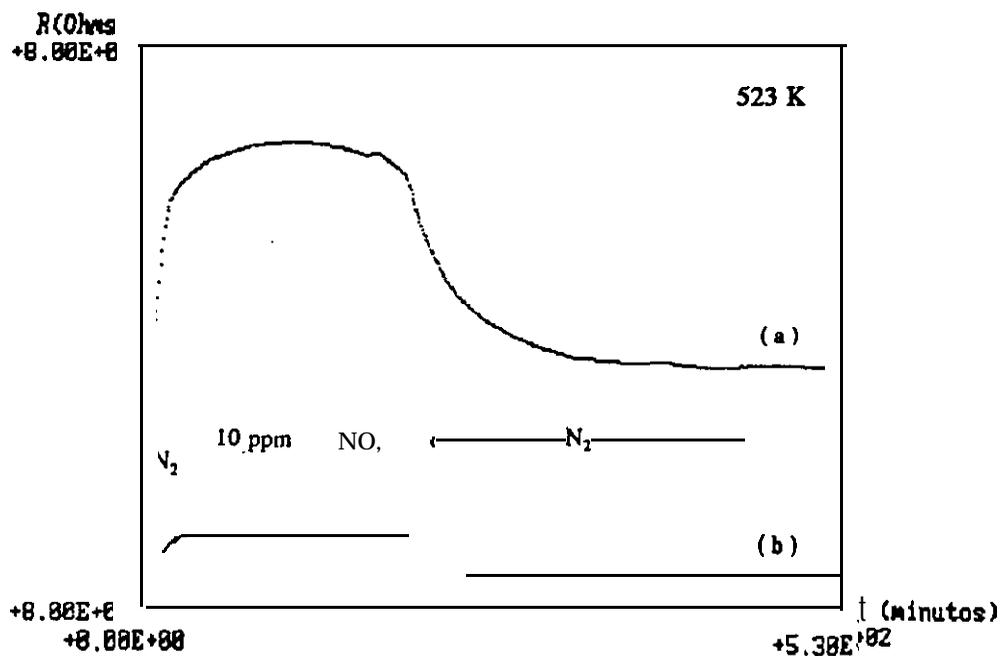


Figura 73: Curvas de respuesta de los sensores: (a)  $\text{SnO}_2\text{-Al-SnO}_2$  (b)  $\text{SnO}_2$ .

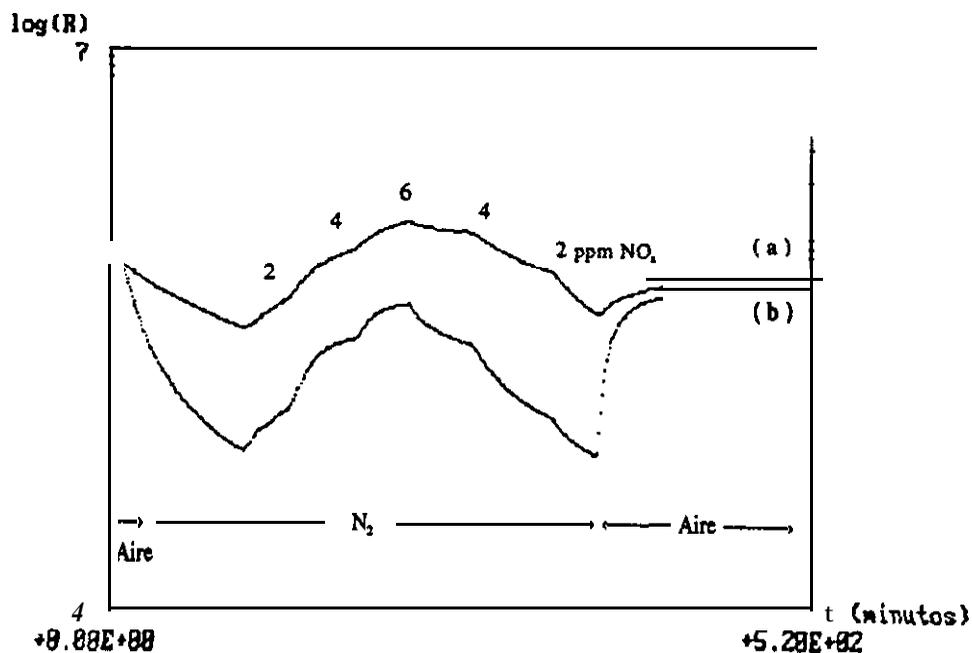


Figura 74: Curvas de respuesta de los sensores de  $\text{SnO}_2\text{-Al-SnO}_2$ : (a) 298 K (b) 423 K.

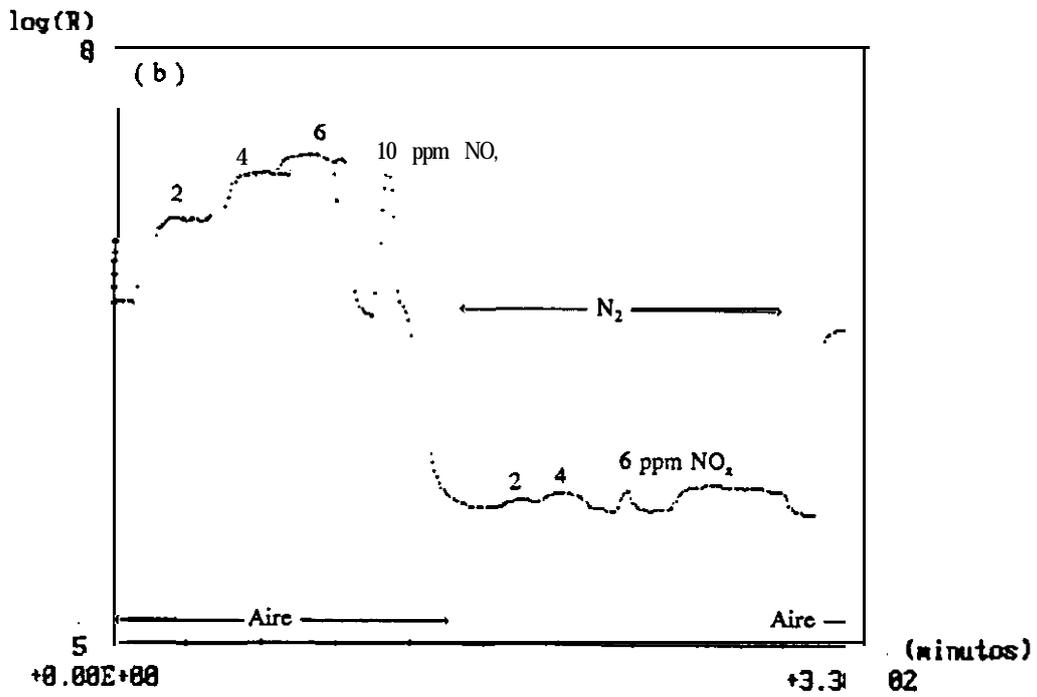
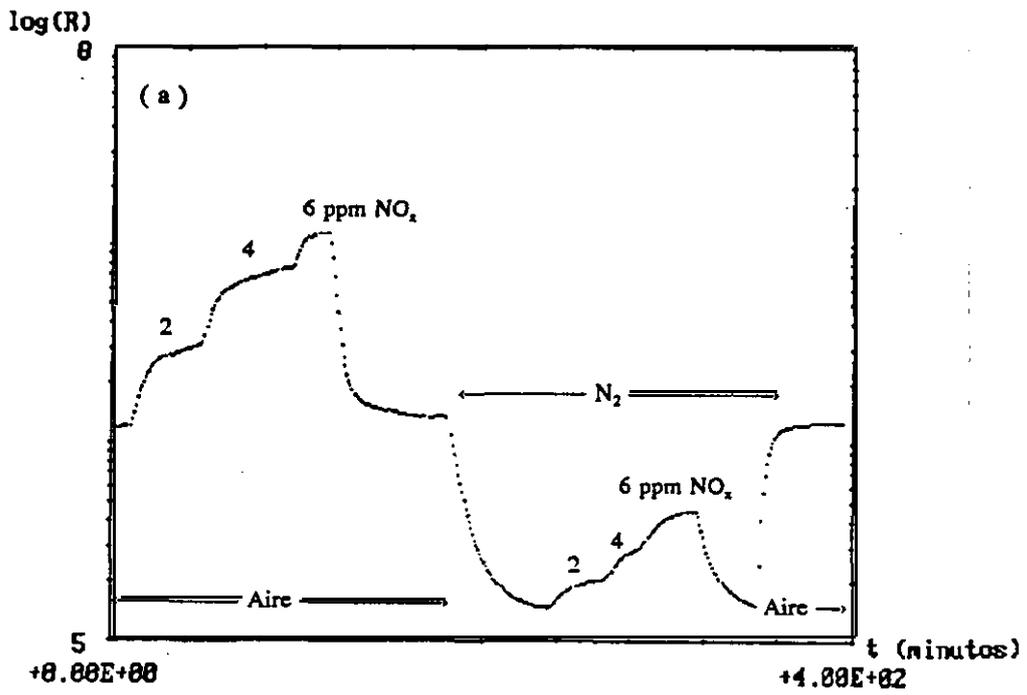


Figura 75: Curvas de respuesta de sensores dopados con aluminio a:  
 (a) 523 K (b) 573 K

#### **4.4- REPRODUCTIBILIDAD DE LOS PROCESOS DE DETECCION**

Para comprobar la reproductibilidad del comportamiento de los materiales **sensores** se realizaron ensayos con diferentes muestras preparadas en las mismas condiciones. Las detecciones para un mismo sensor se llevaron a cabo al menos en dos ocasiones y los ensayos se repitieron **después** de un mes.

Dado que el comportamiento de las diferentes muestras es similar, **sólo** se han considerado los resultados obtenidos en los **sensores** dopados con aluminio.

Los experimentos realizados son:

- a) Detección de un mismo sensor una vez modificada la temperatura **y** después de haber transcurrido un mes.
- b) Detecciones de diferentes **sensores** a una misma temperatura, cuando son ensayados **simultáneamente**.
- c) Respuesta de diferentes **sensores** en todo el intervalo de temperaturas considerado.

Para comprobar la repetibilidad los experimentos, estos se repitieron **al** cabo de un

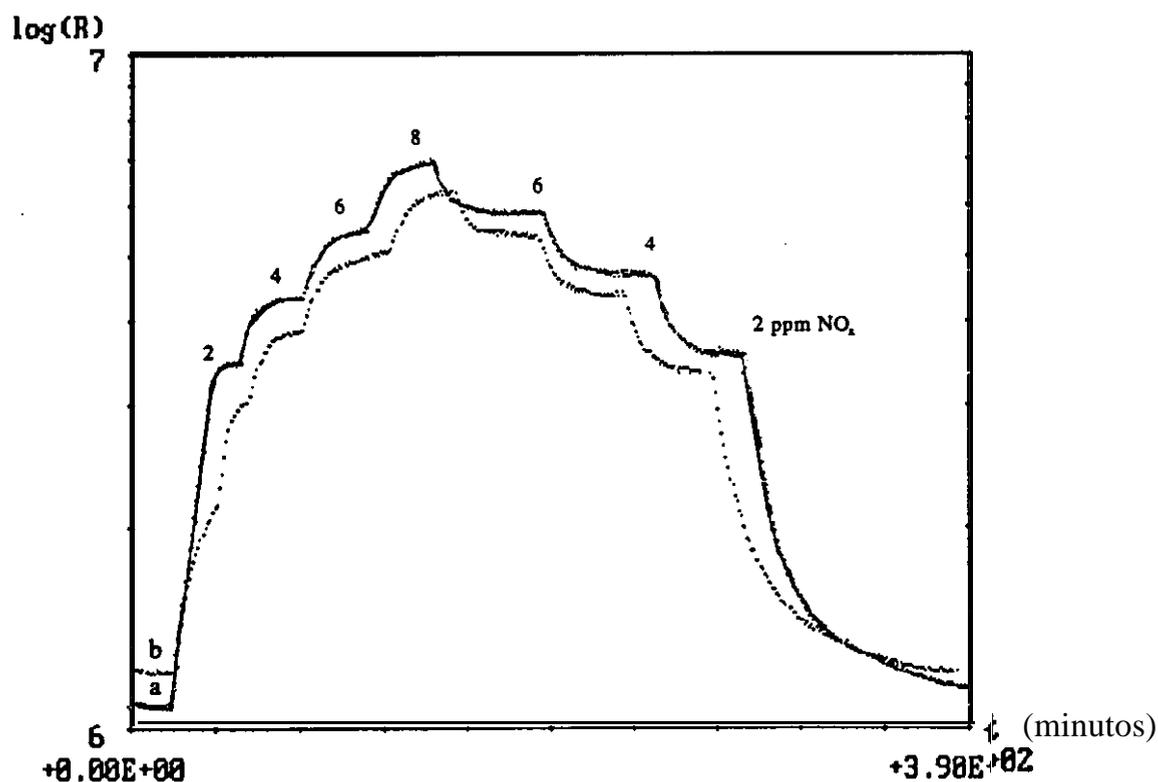
mes. En la Figura 76 se observa **ésta** situación, el sensor inicialmente es ensayado hasta 673 K, posteriormente se deja en aire a temperatura ambiente y al mes se realizan los mismos experimentos.

Los procesos mostrados se llevaron a cabo a 523 K y las concentraciones detectadas se incrementaron de 2 en 2 hasta llegar a 8 p.p.m. NO<sub>x</sub>.

Los resultados obtenidos son:

La resistencia de los **sensores** una vez modificada la temperatura es superior.

Las detecciones a los treinta días dan procesos de respuesta y recuperación ligeramente más lentos y sensibilidades inferiores.



**Figura 76: Curvas de respuesta de un sensor de SnO<sub>2</sub>-Al-SnO<sub>2</sub>;**  
( a ) *DetECCIÓN inicial*  
( b ) *Después de un mes*

Para comprobar la reproductibilidad, los **sensores** son probados **simultáneamente**.

La Figuras 77 muestra los procesos de detección de cuatro **sensores** a 523 K, estos presentan diferentes resistencias aunque del mismo orden de magnitud (  $\sim 10^5 \Omega$  ).

En la Figura 77 (a) se muestra la respuesta en atmósfera de aire y nitrógeno para distintas concentraciones de **NO<sub>x</sub>** ( 2, 4, 6 y 10 p.p.m. ). Las dos **sensores** tienen el mismo comportamiento: los tiempos de respuesta y recuperación son iguales aunque las sensibilidades obtenidas son ligeramente distintas de un sensor a otro.

En la Figura 77 (b) aparecen las respuestas en aire, para los **sensores** con menor resistencia de todas las muestras ensayadas. Las detecciones se realizaron de forma que una vez alcanzada la saturación se alternaron las concentraciones de 2 a 4 p.p.m. de **NO<sub>x</sub>**. Las sensibilidades obtenidas ( para 2 p.p.m. de 558 y 537 %, ) son superiores a los **sensores** anteriores y los tiempos de respuesta y recuperación similares.

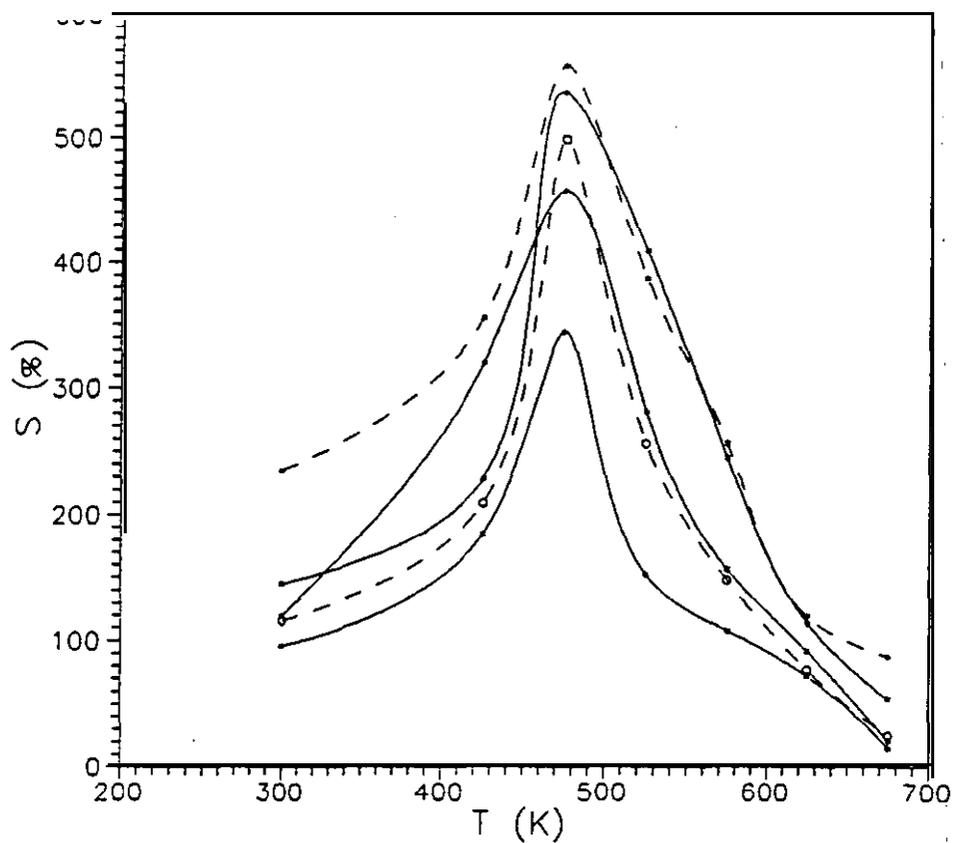
Cada sensor se probó en tres ocasiones y los dopados con aluminio en cinco.

La Tabla XXVIII muestra la **variación** de la sensibilidad con la temperatura para los **sensores** dopados con aluminio, cuando son expuestos durante 120 minutos a 2 p.p.m. de NO, en atmósfera de aire y en la Figura 78 **se** visualizan los resultados. Como se observa, todos los **sensores** tienen la misma temperatura de **máxima** respuesta ( 473 K ). Las sensibilidades obtenidas son dispares y las diferencias son menos acusadas a temperaturas elevadas.



**Tabla XXVIII:** Sensibilidades de los diferentes **sensores** dopados con aluminio.

<b>T ( K )</b>	Sensor1	<b>Sensor 2</b>	<b>Sensor 3</b>	<b>Sensor 4</b>	Sensor <b>5</b>
<b>298</b>	116	121	96	145	235
423	210	320	185	229	356
<b>473</b>	499	458	345	<b>537</b>	558
<b>523</b>	257	282	154	410	385
<b>573</b>	149	157	109	246	157
<b>623</b>	<b>77</b>	92	<b>73</b>	115	120
<b>673</b>	25	22	15	55	88



**Figura 78:** Variación de la sensibilidad CR los diferentes sensores dopados con aluminio.

#### 4.5- MEDIDAS DE IMPEDANCIA COMPLEJA

La **espectroscopia** de impedancia compleja es una de las **técnicas** más reciente para la caracterización de muchas de las propiedades de los materiales y de su interfase con otros materiales electrónicamente conductores. Esta técnica se utiliza para investigar la dinámica del enlace, las cargas móviles del "**bulk**" o de las interfase de cualquier material sólido o líquido ( **iónico**, semiconductor, **electroiónico** y aislante ).

Aunque en un principio se empleó en los procesos **electroquímico**, en los últimos años se ha extendido al campo del estado sólido. Las aplicaciones en los materiales **sensores** se han centrado en los de electrolito **sólido** y particularmente en los procesos de detección de oxígeno; y a penas existen datos **bibliográficos** relacionados con materiales semiconductores que actúan como **sensores** de gases.

Las medidas de impedancia se pueden realizar de tres formas distintas ( 143 ) según sea el estímulo eléctrico aplicado:

1- Se aplica un voltaje (  $V(t) = V_0$  para  $t > 0$  ) al sistema y la corriente resultante es medida en intervalos de tiempo. La relación  $V_0/i(t)$  denominada resistencia variable con el tiempo mide la impedancia resultante de la función del voltaje en la interfase. Los resultados obtenidos son transformadas de Fourier, la transformada **sólo** es válida si  $|V_0|$  es lo suficientemente pequeño para que la respuesta sea lineal.

2- Se aplica una señal  $V(t)$  compuesta de ruido en la interfase y se mide la corriente resultante. Los resultados, al igual que en el caso anterior, son transformadas de Fourier.

3- Las medidas se realizan directamente en el dominio de frecuencia, para ello en la interfase se aplica un voltaje a una única frecuencia. Esta es la medida más común y la que se ha utilizado en este trabajo.

Las ventajas de esta **técnica** son:

Disponibilidad de equipos comercializados de fácil manejo, que miden de forma automática la impedancia en función de la frecuencia.

Posibilidad de realizar medidas "**in situ**" y en continuo.

El principal inconveniente es la ambigüedad en la interpretación de los diagramas, ya que los resultados se pueden asociar a varios circuitos equivalentes.

La respuesta de un sistema a un estímulo externo se puede expresar por una ecuación lineal, del modo siguiente:

$$x(t) = \int_{-\infty}^{\infty} G(t-t') f(t') dt \quad (4.5.1)$$

Donde:  $x(t)$  es la respuesta del sistema,  $f(t')$  es la señal en nuestro caso sinusoidal y  $G(t-t')$  es la función de transferencia.

Aplicando la transformada de Fourier a la ecuación 4.5.1 se obtiene:

$$x(\omega) = G(\omega) f(\omega) \quad (4.5.2)$$

El **estímulo** en las medidas de la impedancia en corriente alterna a frecuencia variables para una pulsación  $\omega$  es una tensión y la respuesta una intensidad. La función de transferencias viene dada por la ecuación:

$$G(\omega) = \frac{I_m \exp(j\omega t)}{V_m \exp(j\omega t')} = Y, \quad j = \sqrt{-1} \quad (4.5.3)$$

Donde:  $I_m$  y  $V_m$  son respectivamente la intensidad y el voltaje máximo e  $Y$  es la admitancia.

La impedancia  $Z(\omega)$  se define como la inversa de la admitancia, es una magnitud compleja que puede ser representada en coordenadas polares o cartesianas. En el primer caso viene dada por su amplitud  $|Z|$  y la desfase  $\varphi$ . Y en coordenadas cartesianas por la parte real ( $Z_r$ ) e imaginaria ( $Z_i$ ), es decir:

$$Z(\omega) = Y^{-1} = |Z| \exp(j\varphi) = |Z| \cos\varphi \text{ sen}\varphi = Z_r + Z_i \quad (4.5.4)$$

Uno de los aspectos **más** atractivos de la impedancia es la **relación** que se puede establecer entre el comportamiento de un sistema real y un modelo idealizado basado en un circuito equivalente formado por la combinación de diversos **componentes eléctricos** (resistencias, condensadores etc.). Para ello se define un circuito **equivalente** que responde al valor de impedancia obtenido del **análisis** de los datos y se aproxima al sistema real.

Para analizar e interpretar los resultados, es indispensable el disponer del circuito equivalente que proporcione una respuesta real de las propiedades eléctricas del sistema. El circuito se establece en base a ( 144 ):

- 1- Consistencia con los procesos físicos conocidos del sistema: Determinar el tipo de impedancias presentes en la muestra y si **están** conectadas en **serie** o en paralelo.
- 2- Concordancia entre los datos experimentales y el modelo circuital.
- 3- Comprobación de los valores de resistencia y capacidad obtenidos **en** el circuito equivalente, para verificar si son reales.

En la **práctica**, es posible más de un circuito equivalente que responda **numéricamente** a los resultados experimentales, **pero sólo** uno de **éstos** da una representación real del comportamiento **eléctrico** de la muestra.

Para un circuito formado por dos impedancias en paralelo (  $Z_1$  y  $Z_2$  ), la impedancia total es:

$$Z = \left[ \left( \frac{1}{Z_1} \right) + \left( \frac{1}{Z_2} \right) \right]^{-1} \quad (4.5.5)$$

Si las componentes son una resistencia y una capacidad, la impedancia de estas componentes vienen dadas por las relaciones siguientes:

$$(R) = R \quad (C) = \frac{1}{j \omega C} \quad (4.5.6)$$

La impedancia resultante al sustituir cada componente por su valor **será**:

$$Z = \left( \frac{1}{R} + j \omega C \right)^{-1} = \left( \frac{R}{1 + R j \omega C} \right) \quad (4.5.7)$$

Desarrollando y separando la parte **imaginaria** de la real queda:

$$Z = \left( \frac{R}{1 + (R C \omega)^2} \right) - j \left( \frac{R^2 \omega C}{1 + (R C \omega)^2} \right) = Z_r + Z_i \quad (4.5.8)$$

Despejando  $\omega$  de la parte real y sustituyendo en la imaginaria se obtiene la **relación** entre ambas, que corresponde a la ecuación de un **semicírculo** de centro, (  $R/2$  , 0 ) y radio (  $R/2$  ), es decir:

$$Z_i = \sqrt{(R - Z_r) Z_r} \quad (4.5.9)$$

Las aparatos de medida determinan el módulo de  $Z$  y al ángulo de desfase  $\varphi$  en función de la frecuencia. Los resultados son representados **gráficamente** en forma de diagramas de impedancia compleja ( diagramas de Nyquist ), donde se establece la variación de la parte imaginaria (  $Z_i$  ) en función de la real (  $Z_r$  ).

Los parámetros derivados del diagrama de impedancias se pueden dividir en dos grupos: los relacionados con el propio material y con la interfase material-electrodo.

**Los** efectos estudiados por espectroscopia de impedancia compleja son numerosos, algunos de estos se muestran en la Tabla XXIX ( 145 ). En los materiales semiconductores que se comporta como sensor, las diferentes regiones ( límite de grano, **región** intergranular y "**bulk**" ) se establecen en función de la capacidad.

Tabla **XXIX**: Valores de capacidad y su posible interpretación.

CAPACIDAD ( F )	FENOMENO
$10^{-12}$	Bulk
$10^{-11}$	Segunda fase
$10^{-11} - 10^{-8}$	Límite de grano
$10^{-10} - 10^{-9}$	Ferroeléctricos
$10^{-9} - 10^{-7}$	Capa superficial
$10^{-7} - 10^{-5}$	Interfase muestra-electrodo
$10^{-4}$	Reacción electroquímica

Los **análisis** de impedancia realizados en la presente memoria han servido de puente entre la caracterización física y **química** realizadas por las técnicas convencionales. Por otra parte, ha sido la única técnica de **análisis** aplicada "**in situ**" en los procesos de detección.

Las medidas se realizaron con un analizador de impedancia, para ellos se aplica a las muestras una tensión a frecuencia variable ( 10  $\mu$ Hz hasta 32 MHz ). El analizador esta conectado a **través** de los terminales del reactor a los contactos de oro del sensor. Las medidas son registradas en el sistema informático y mediante programas propios se obtienen los diferentes **parámetros** ( R, C,  $Z_i$ ,  $Z_r$  y  $|Z|$  ) en función de la, frecuencia, **así** como las representación gráfica del espectro de impedancia (  $Z_i$  frente a  $Z_r$  ) y los diferentes **parámetros** en función de la frecuencias.

Todas los **sensores** han sido caracterizados por este **método** y las medidas de impedancia se han realizado a diferentes temperaturas. A **continuación** se muestran los espectros obtenidos para las diferentes muestras.

#### 4.5.1- Películas de SnO<sub>2</sub>

Las Figuras 79 y 80 muestran los espectros de impedancia de los **sensores** de óxido de estaño antes de ser sometidos a tratamiento térmico. Las muestras no tratadas presentan dos arcos que se van distorsionando al aumentar la temperatura y a  $T \geq 573$  K se obtiene un único arco similar al de los **sensores** sometidos a tratamiento **térmico**.

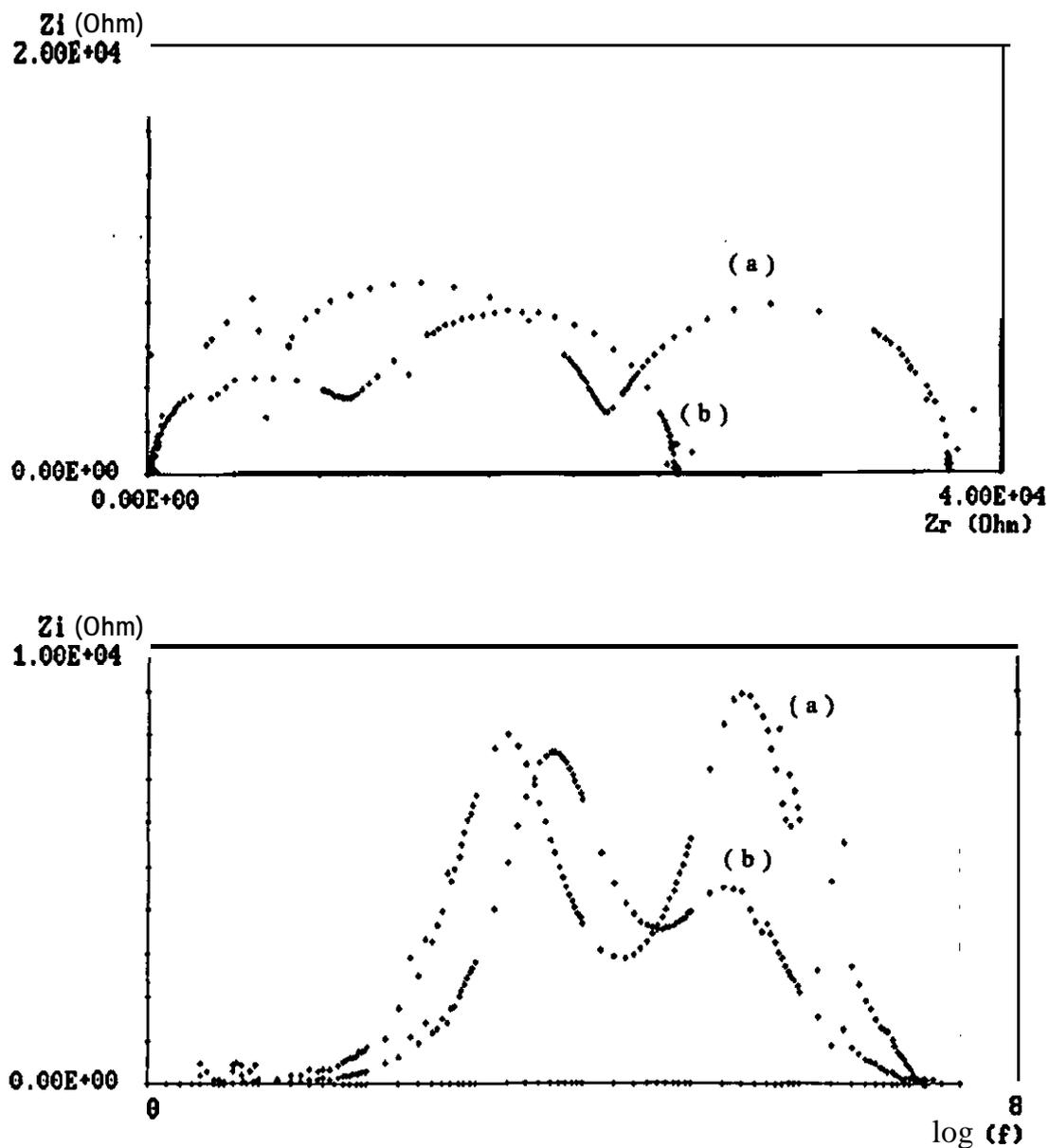
La Figura 79 representa los **sensores** preparados a partir de blancos de estaño, obtenidos en plasma: (a) de 5% O<sub>2</sub> - 95% Ar y (b) 15% de O<sub>2</sub> - 75% Ar. Los primeros presentan dos arcos de diferente altura que parten del origen de coordenadas; y en los segundos los arcos tienen alturas similares y **están** desplazados a frecuencias superiores.

La Figura 80 muestra los espectros obtenidos en los **sensores** preparados a partir de SnO<sub>2</sub>, en plasma: (a) 100% Ar y (b) 5% O<sub>2</sub> - 95% Ar. Estos presentan dos arcos similares y las diferencias existentes se deben a los valores de resistencia que son mayores en los **sensores** obtenidos en plasma reactivo.

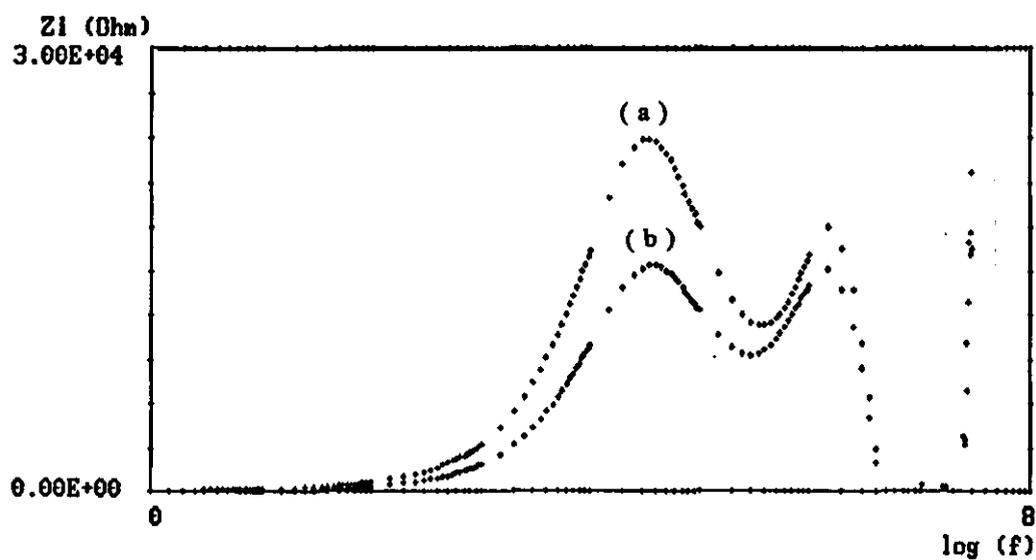
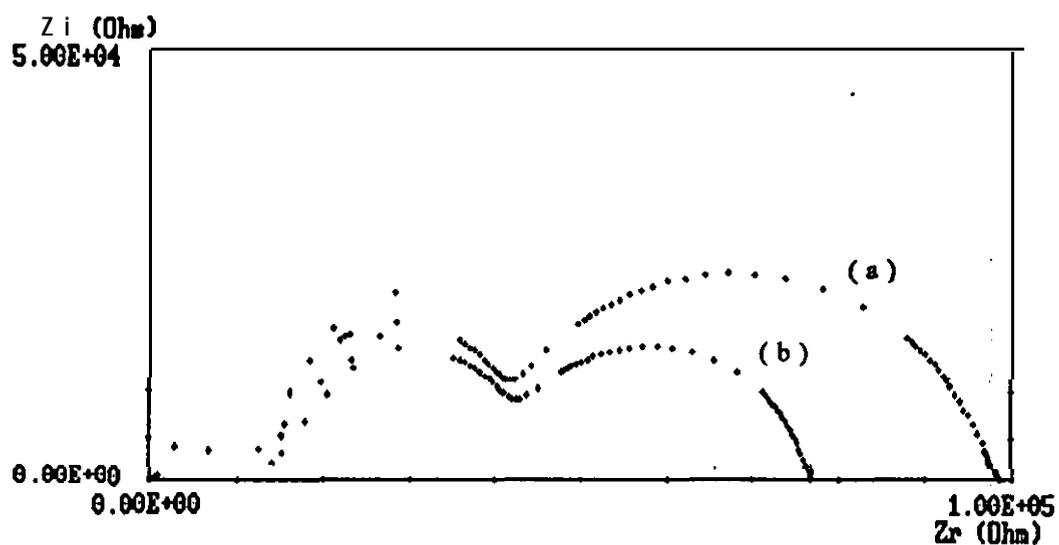
Las Figuras 81 y 82 muestran los espectros de impedancia a diferentes temperaturas, de los **sensores** de óxido de estaño una vez sometidos a tratamiento térmico ( 773 K ), en ambos casos se obtiene un único arco que parte del origen de coordenadas. De la variación de  $Z_i$  en el intervalo de frecuencias considerado, se observa que a frecuencias intermedias  $Z_i$  se intensifica por las cargas atrapadas en la interfase.

La Figura 81 representa el espectro de los **sensores** de óxido de **estaño** obtenidos a partir de estaño ( Plasma: 15% O<sub>2</sub> - 85% Ar ). Al aumentar la temperatura, los picos se van desplazando a frecuencia más bajas. **Las** variaciones de la capacidad con la temperatura son insignificantes; a altas y bajas frecuencias hay una dispersión de puntos, los fenómenos asociados son debidos al efecto del límite de grano y del grano.

La Figura 82 representa el espectro de impedancia de los **sensores de óxido de estaño** obtenidos a partir de **SnO<sub>2</sub>** ( Plasma: 5% O<sub>2</sub> - 95% Ar ). Los espectros obtenidos son similares a los anteriores, si bien los picos aparecen a frecuencias más bajas y el desplazamiento con la temperatura es mayor.



**Figura 79:** Espectro de impedancia de los sensores obtenidos a partir de estaño antes de ser sometidos a tratamiento, preparados en plasma: (a) 15 % O<sub>2</sub> - 85 % Ar  
(b) 5% O<sub>2</sub> - 95% Ar



**Figura 80:** Espectro de impedancia de los sensores obtenidos a partir de óxido de estaño antes de ser sometidos a tratamiento térmico, preparados en plasma:  
 (a) 5 %  $O_2$  - 95 % Ar  
 (b) 100 Ar

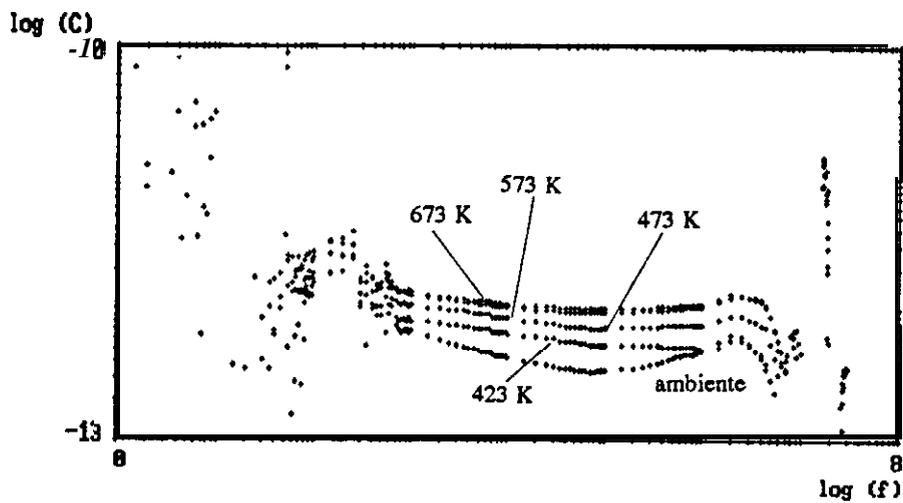
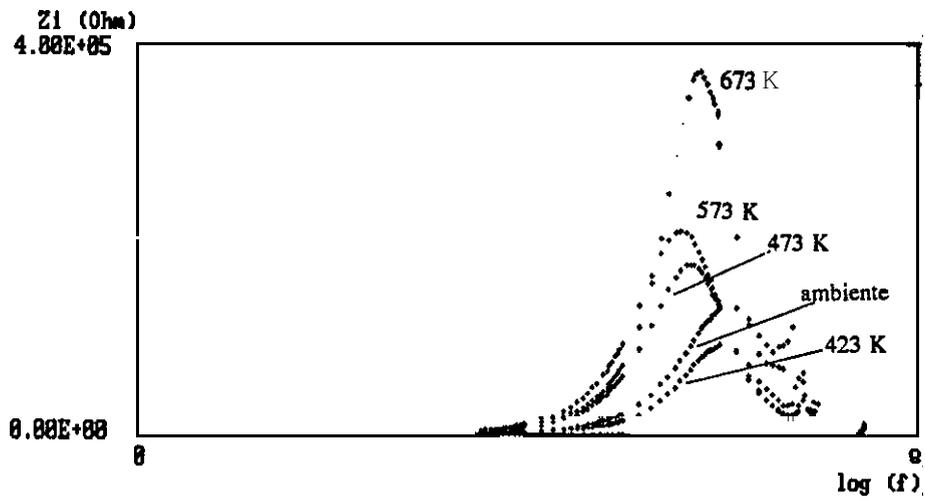
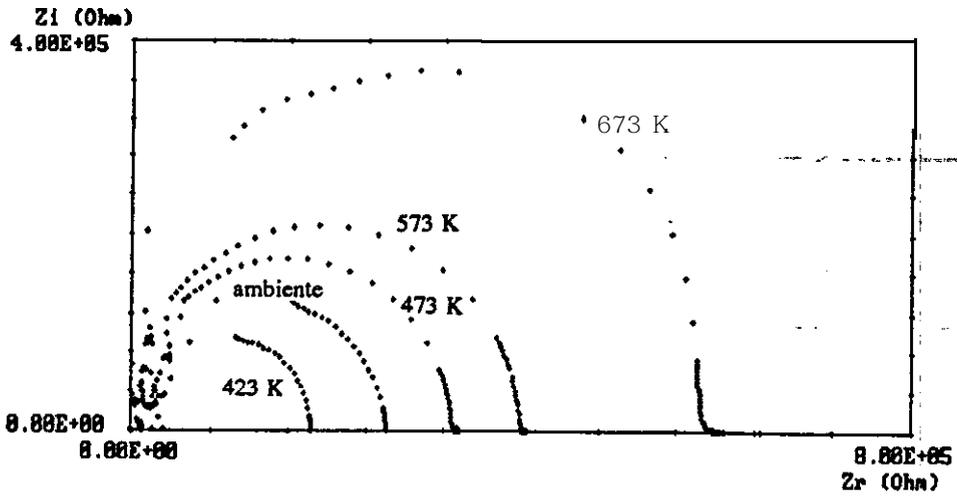


Figura 81: Espectro de impedancias a diferentes temperaturas de los sensores  $\text{SnO}_2$  obtenidos a partir de estaño en plasma reactivo ( $15\% \text{O}_2 + 85\% \text{Ar}$ ), después de ser recocidos.

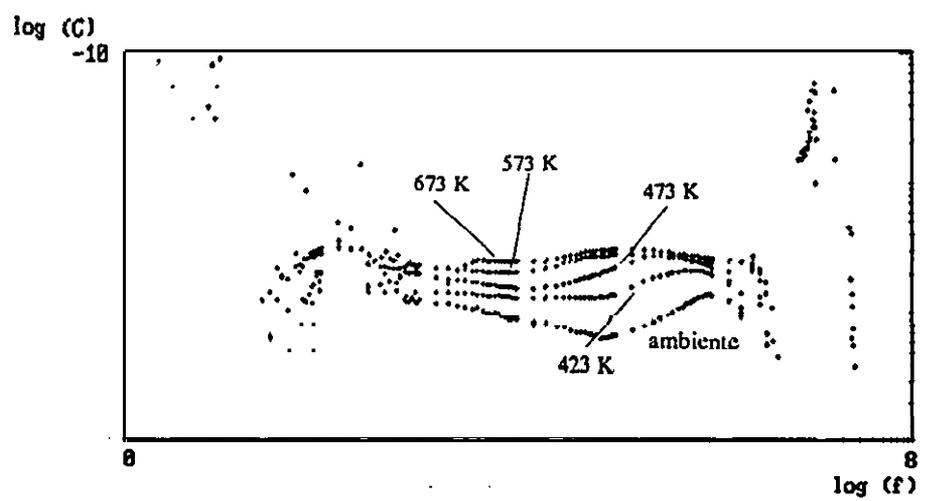
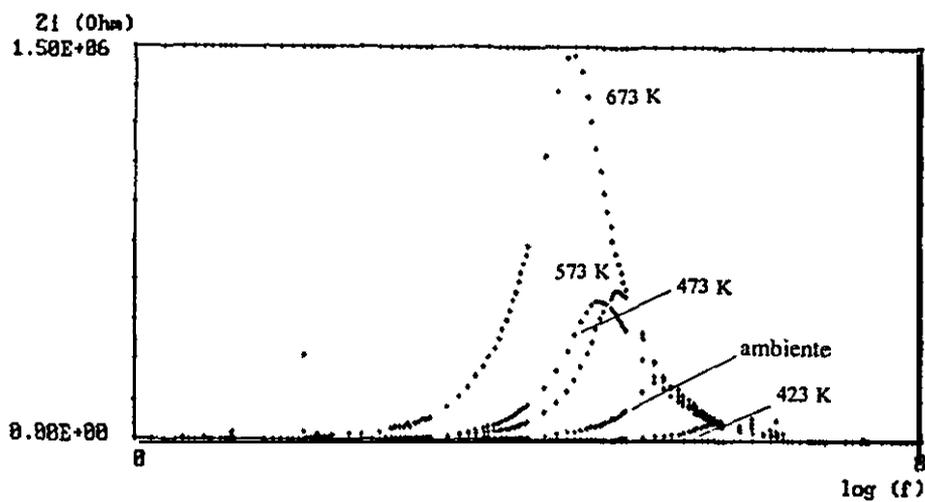
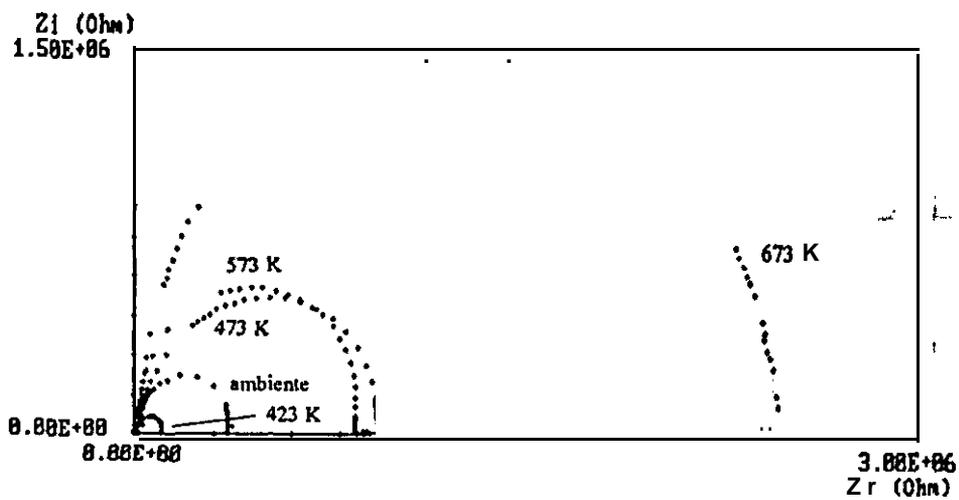


Figura 82: Espectro de impedancia a diferentes temperaturas de los sensores de óxido de estaño obtenidos a partir de  $\text{SnO}_2$  en plasma reactivo, después de ser recocidos a 773 K.

#### 4.5.2- Muestras dopadas

La Figura 83 representa la variación de  $Z_i$  con la frecuencia para los **sensores** dopados, los espectros son **análogos** a los obtenidos en los **sensores** no dopados:

Los dopados con indio y aluminio tienen espectros similares y los **picos** aparecen a frecuencias superiores que en los **sensores** no dopados.

Los dopados con platino presentan a  $T \geq 573$  K dos picos próximos de diferente altura a bajas frecuencias.

Los **sensores** dopados con cromo, en el intervalo de frecuencias de  $10^2$  a  $10^6$  Hz a penas si se tienen medidas y en la representación se obtienen puntos dispersos.

Los espectros obtenidos en los procesos de detección, son similares en las diferentes muestras.

En la Figura 84 se observa el espectro obtenido a 523 K para los **sensores** dopados con aluminio, en la detección de NO, y CO. La altura de los picos es proporcional a la **concentración**:

Para el NO,, los picos **al** ir aumentando la concentración se desplazan a frecuencias más bajas, mientras que en el CO ocurre el proceso inverso.

Los valores de capacidad obtenidos para las diferentes muestras oscilan entre  $10^{-9}$  y  $10^{-13}$  F y las variaciones con la temperatura no son sustanciales.

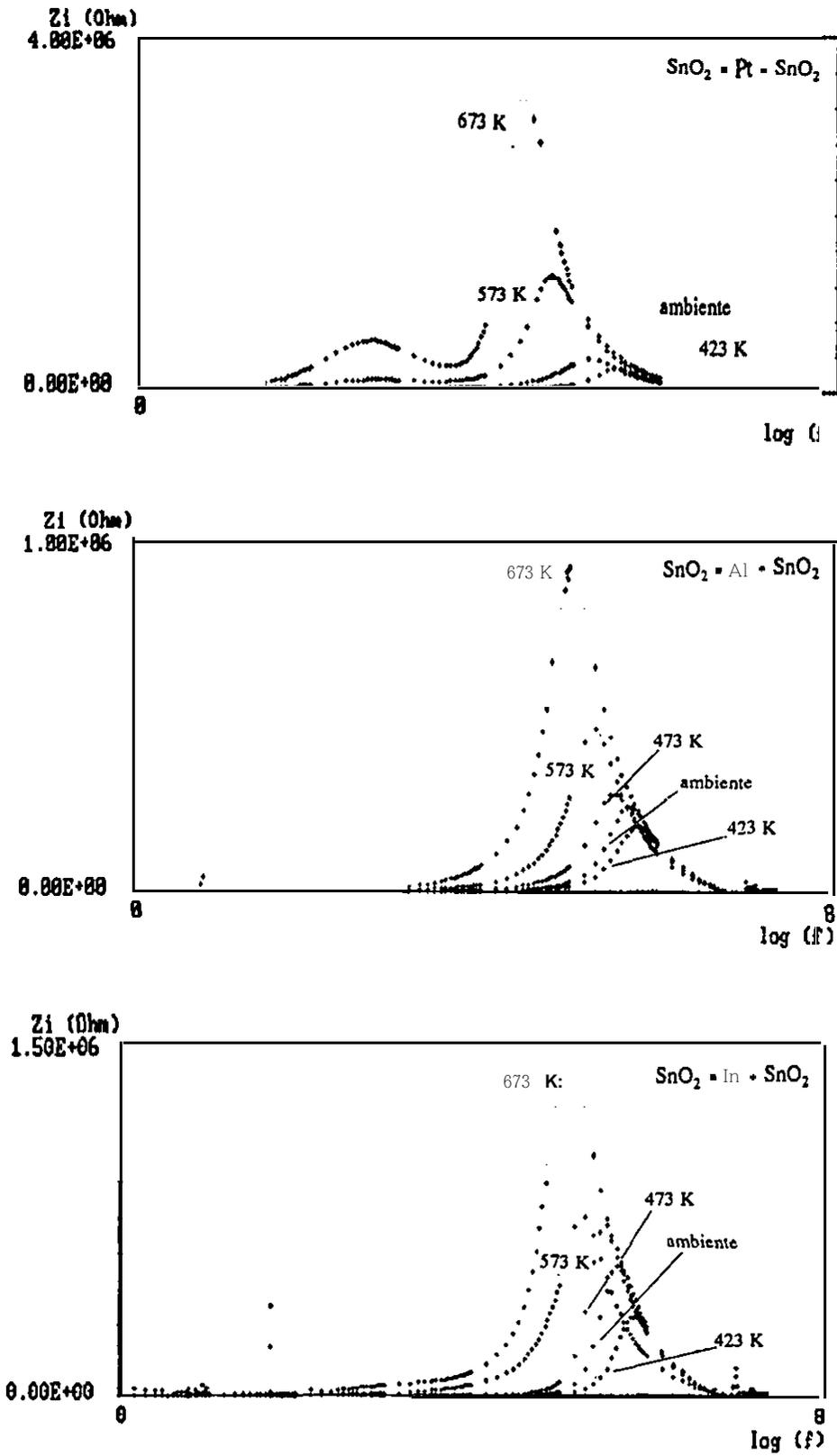
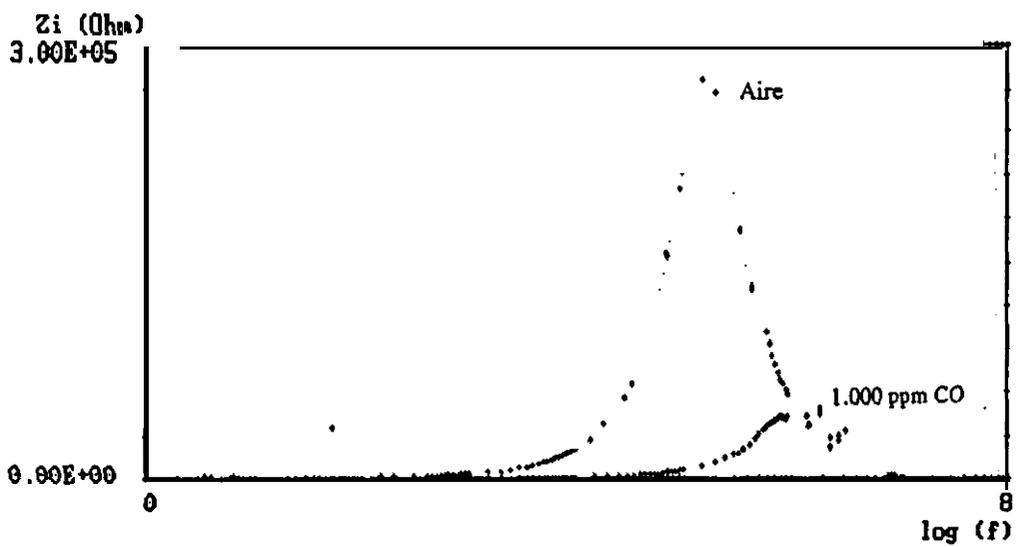
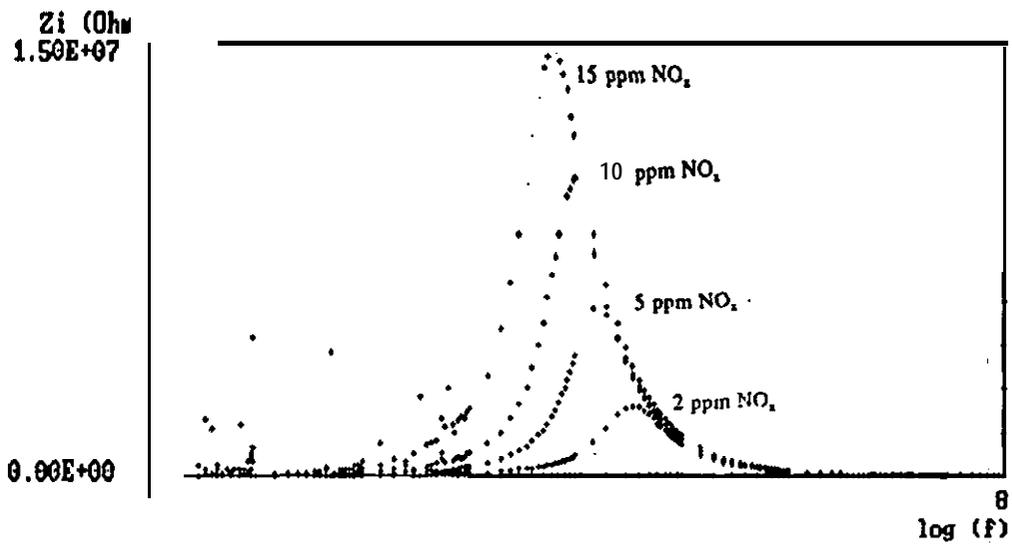


Figura 83: Variación de  $Z_i$  frente a  $\log(f)$  a diferentes temperaturas, para los sensores dopados.



Figm 84: *Espectros de impedancia en presencia de diferentes gases, a 523 K para los sensores dopados con aluminio.*

### 4.5.3- Modelo propuesto

En el material objeto de estudio, las impedancias debidas a los efectos de grano, limite de grano y "bulk" , **están** presentes y las propiedades eléctricas vienen determinadas en general por la combinación de estas impedancias. Cada uno de estos componentes puede ser representado por un elemento RC en paralela y el circuito equivalente es una serie de resistencias y capacidades en paralelo. La impedancia de los elementos que representan la interfase de los contactos de oro con el material no se ha considerado, ya que la resistencia de los contactos es muy pequeña (  $< 1 \Omega$  ) y no influye en las medidas de impedancia.

Para la obtención del circuito equivalente, se ha utilizado las técnicas de **análisis** de sistemas lineales ( 146 ). Los pasos seguidos han sido los siguientes:

- 1- Definir el sistema y sus componentes.
- 2- Formular el **modelo** matemático y enumerar las suposiciones necesarias.
- 3- Escribir las ecuaciones diferenciales que describen el sistema.
- 4- Resolver las ecuaciones para las variables de salida deseadas.
- 5- Examinar las soluciones y las suposiciones; y entonces
- 6- Nuevo **análisis** del sistema.

Las aproximaciones lineales se obtienen a partir del **método** de la transformada de **Laplace**, con el que se sustituyen las ecuaciones diferenciales por ecuaciones algebraicas de resolución relativamente fácil.

La resolución de las ecuaciones lineales permite establecer la función de transferencias. **La** función de transferencia describe la dinámica del sistema y proporciona un modelo matemático útil sobre los elementos del sistema. El tratamiento de datos se ha realizado a **través** de una aplicación informática comercial ( Matlab ).

La función de transferencia correspondiente y el circuito equivalente más adecuado ( 147, 148 ) se muestra en la Figura 8.5. Los diferentes componentes del circuito son:

$R_1$  y  $C_1$  constituyen la **célula** que representa la **acción** de los granos en la **conducción**,  $R_3$  y  $C_3$  representarían la **acción** de volumen y  $C_2$  la actividad de la barrera debida a las fronteras de los granos ( grano a grano y grano a volumen ).

La función de transferencia de este circuito es:

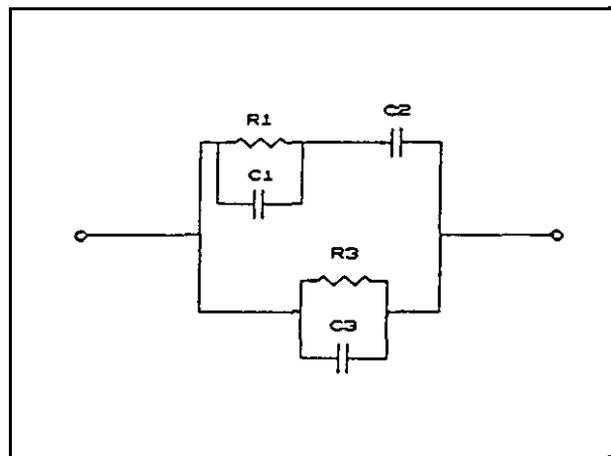
$$Z(s) = R_3 \left( \frac{1 + A s}{1 + b s + a s^2} \right) \quad (4.5.10)$$

Donde:

$$A = R_1 ( C_1 + C_2 )$$

$$a = R_1 R_3 ( C_1 C_3 + C_2 C_3 + C_1 C_2 )$$

$$b = R_1 ( C_1 + C_2 ) + R_3 ( C_2 + C_3 )$$



**Figura 85:** Circuito equivalente.

Para que la ecuación 4.5.10 tenga soluciones reales es necesario que  $a \leq (b/2)^2$ .

Si  $a < (b/2)^2$ , sólo existe un polo dentro del espectro de frecuencias del

campo de medida, lo que significa que en el **gráfico** de la parte imaginaria de la impedancia frente a **Log (f)** se **obtendrá** un único pico.

Si  $a = (b/2)^2$ , hay dos polos alrededor del valor de frecuencia  $(b/2)^{-1}$ .

Si  $\omega = 0 \Rightarrow R(0) = R_3 \quad C(0) = (C_2 + C_3)$

Todas estas **características** junto con la respuesta experimental de las muestras permiten una **interpretación** de su estructura, especialmente de su superficie, y de su comportamiento ante el estímulo de un gas.

Las muestras que no han sido sometidas a tratamiento **térmico**, presentan dos picos en el rango de frecuencias, en este caso  $a = (b/2)^2$ . Los diferentes componentes del circuito equivalente son comparables en magnitud y la acción de los granos no se puede separar de la del volumen.

Las muestras sometidas a tratamiento **térmico**, presentan un único pico a frecuencias elevadas, lo que significa que  $a \ll (b/2)^2$ . La acción del grano es más importante que la del volumen; además, como A tiene que ser del mismo orden de magnitud que b, la interacción de las fronteras de grano con el volumen pasa a ser predominante  $(C_2 \gg C_3)$  (149).

Los materiales **sensores** dopados con platino, presentan un pico que en algunas ocasiones dependiendo de la temperatura se desdobra en dos próximos, las frecuencias correspondientes son más bajas que en los casos anteriores. El volumen participa ligeramente en la **conducción**,  $C_3$  es más pequeño que  $C_1$  o  $C_2$ , pero no despreciable esto contribuye a incrementar el valor de b y por tanto a reducir la frecuencia del pico.

Los procesos de detección están asociados con la **acción** de los granos y la barrera debida al límite de grano asociado en el modelo con  $C_1, R_1$  y  $C_2$ . La altura de los picos ( $Z_i$ ) es proporcional a la concentración de gas y dependiendo del **carácter** oxidante o reductor se desplazan respectivamente a frecuencias superiores e inferiores.

## 4.6 MEDIDAS DE EFECTO HALL

Cuando un campo **eléctrico** y uno **magnético** actúan **simultáneamente** sobre una sustancia, se producen una serie de efectos cinéticos conocidos como efectos galvanomagnéticos, entre los que se encuentra el efecto Hall.

El efecto Hall es una de las fuentes de información más importantes acerca de las propiedades de conducción de los materiales. De forma muy resumida, podemos explicarlo así: si en una lámina, por la que circula una corriente **eléctrica**, se coloca en un campo magnético que sea perpendicular a ella, aparece una diferencia de potencial entre puntos opuestos en los bordes de la lámina, que se conoce como voltaje Hall ( $V_H$ ), lo cual indica la presencia de un campo **eléctrico** o campo Hall, perpendicular a ambos.

Lo que ocurre es bien sencillo de interpretar: el campo magnético hace que los portadores de carga fluyan describiendo trayectorias curvadas y como consecuencia un extremo del conductor presenta un exceso de portadores con respecto al otro, originando un campo **eléctrico**. Una vez que se alcanza las condiciones de equilibrio las desviaciones son compensadas por el potencial Hall que actúa en dirección opuesta.

Si la densidad de corriente que circula por la muestra es  $\sigma$  y el campo es  $\vec{H}$ , la fuerza  $\vec{F}$  que experimentan las cargas en movimiento debido al campo **magnético** viene dada por:

$$\vec{F} = \vec{H} q \mu \quad (4.6.1)$$

Donde:  $\mu$  es la movilidad de los electrones y q la carga.

El potencial Hall **será** de igual intensidad y de signo opuesto a la fuerza  $\vec{F}$ .

Las medidas de efecto Hall permiten calcular el número de portadores (n) y el coeficiente Hall (RH) y si se conoce la resistividad ( $\rho$ ) se puede obtener la movilidad ( $\mu_H$ ).

La resistividad se determina a partir del potencial  $V_R$  que se establece entre dos contactos adyacentes cuando circula una corriente continua por los otros dos. La medida de  $V_R$  permite calcular la resistividad ( $\rho$ ) mediante la siguiente expresión:

$$\rho = \frac{\pi e V_R}{I \ln 2} \quad (4.6.2)$$

Donde: e es el espesor de la muestra, I es la intensidad de corriente que circula entre los electrodos ( en nuestro caso oscila entre 50 y 100  $\mu A$  ) y  $V_a$  es el voltaje que se establece entre los contactos.

El coeficiente Hall ( $R_H$ ), es el gradiente de potencial cuando la intensidad y el campo **magnético** valen la unidad. Se determina a partir de la caída de potencial ( $V_H$ ) que se establece entre dos contactos opuestos cuando esta circulando corriente por los otros dos y viene dado por:

$$R_H = \frac{V_H e}{I |B|} \quad (4.6.3)$$

Donde: B es el módulo del campo **magnético** aplicado ( en nuestro caso es de 0.7 T) y  $V_H$  es el voltaje medido.

El coeficiente Hall es la constante **característica** del efecto Hall, es positivo o negativo según los portadores de carga sean negativos ( electrones ) o positivos ( huecos); la medida de  $R_H$  nos da no **sólo** el signo de los portadores predominantes en la conducción, sino también la **cuantía numérica** de los mismos. El número de portadores y la movilidad Hall se calculan a partir del coeficiente Hall mediante las relaciones siguientes:

$$n = \frac{r_H}{q R_H} \quad (4.6.4)$$

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (4.6.5)$$

Donde:  $q$  es la carga del **electrón**,  $r_H$  es el factor Hall (  $1 \leq r_H < 2$  ).

No se ha estimado el valor de  $r_H$  ya que cualquier incertidumbre de interpretación es probablemente mayor que la incertidumbre en el factor Hall ( 150, 151 ). Como la magnitud de  $r_H$  debido a las vibraciones de la red y a las impurezas ionizadas es del orden de la unidad, podemos suponer que el factor Hall es constante y de valor unidad.

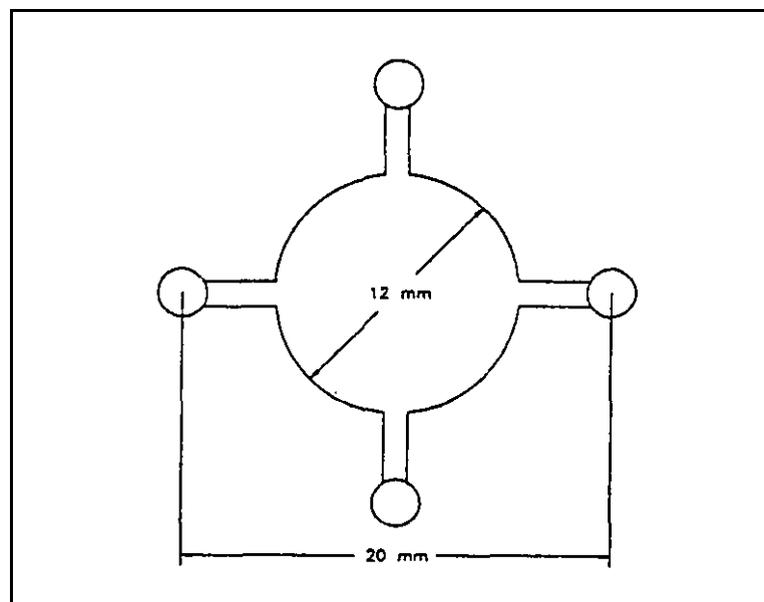
En los experimentos se han computado los valores de conductividad **eléctrica** ( $\sigma$ ) como el inverso de  $\rho$  dado por la ecuación 4.6.2, el número de portadores  $n/r_H$  y la movilidad Hall dadas por las ecuaciones 4.6.4 y 4.6.5.

El **método** utilizado para las medidas de  $V_H$  y  $V_R$  es el de Van der Pauw ( 152 ), la **geometría** de la muestra, con cuatro contactos **simétricos** ( Figura 86 ), se eligió conforme a los requerimientos de dicho **método**.

El reactor de medida se encuentra situado entre los polos del electroimán, de forma que la muestra queda perpendicular al campo **magnético** aplicado. El sistema de

calefacción ( **lámparas** de iodo ) no permite alcanzar temperaturas elevadas pues los **filamentos** de las lámparas se fundían, por este motivo no se supero la temperatura de 573 K, las medidas se realizaron durante los ciclos de enfriamiento ya que en el calentamiento las muestras presentaban elevados valores de resistencia y las medidas no se podían **realizar**.

El intervalo de temperaturas estudiado va desde 573 K a ambiente, con una velocidad de enfriamiento de 2Wminuto. **Los** experimentos se llevaron a cabo primero en **atmósfera** de argón y después en aire ( la **atmósfera** de detección de los dispositivos ). En atmósfera inerte para establecer los mecanismos de conducción en ausencia de gases que interaccionan con las muestras y en aire para **estudiar** la influencia de las especies de oxígeno ionosorbidas en los procesos de conducción. Por motivos de seguridad, dado que el equipo no estaba ubicado en vitrinas, no se ensayaron con gases tóxicos ( **NO<sub>x</sub>** y CO).



**Figura 86: Geometría de las muestras ensayadas en efecto Hall.**

En la Figura 87 se visualiza el esquema del equipo de medida. El caudal de entrada de los gases es de  $1.66 \cdot 10^{-6} \text{ m}^3/\text{s}$  ( 100 ml/minuto ) y se regula a través de los controladores de flujo másico ( caudalímetros ). Las conexiones eléctricas del reactor están conectadas a un selector de circuitos, los valores obtenidos de  $V_R$  y  $V_H$  son promedios de las posibles combinaciones de medida que resultan de invertir la corriente con un el selector, para cada temperatura se obtienen ocho valores que se promedian para dar  $\mu$  y  $R_H$ . La temperatura se registra en un **multímetro** digital, la corriente continua se suministra con una fuente de corriente y el campo **magnético** es generado por el electroimán. Los datos se introducen en el ordenador a través de la salida digital de los aparatos de medida y el tratamiento informático se realiza mediante programas propios.

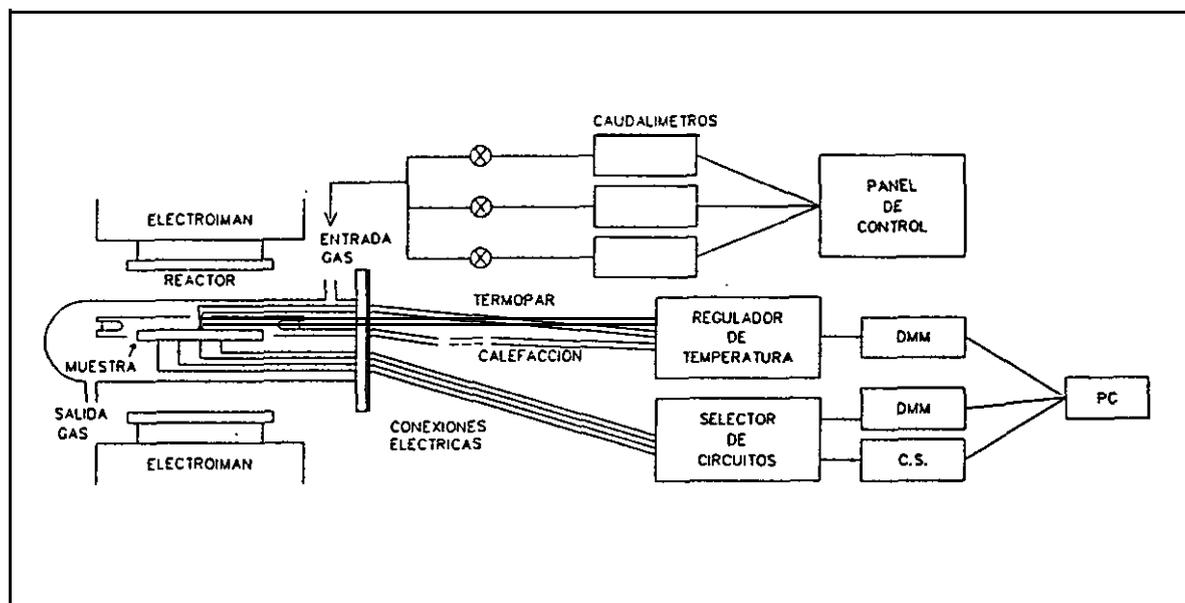


Figura 87: Esquema del equipo utilizado en las medidas de efecto Hall.

J-as muestras ensayadas son:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-Al-SnO}_2$ ,  $\text{SnO}_2\text{-In-SnO}_2$  y  $\text{SnO}_2\text{-Cr-SnO}_2$  obtenidos en plasma reactivo ( 95% Ar + 5%  $\text{O}_2$  ) y  $\text{SnO}_2$  en uno de argón. Todas fueron preparadas a partir de blancos de  $\text{SnO}_2$  y sometidos al mismo tratamiento **térmico** ( 773 K ).

#### 4.6.1- En atmósfera inerte

La Tabla XXX muestra los valores de  $V_H$ ,  $V_R$ , número de portadores, movilidad y resistividad a diferentes temperaturas en atmósfera argón para los **sensores** ensayados.

**Tabla XXX:** Resultados experimentales de las muestras ensayadas en efecto Hall.

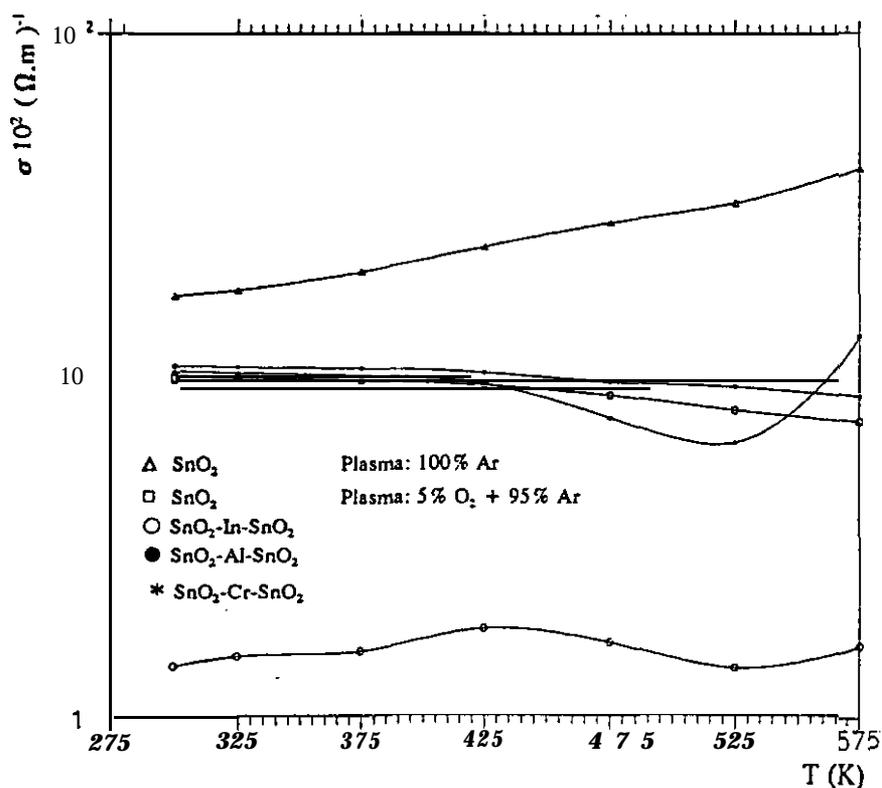
SENSOR	T (K)	$V_H$ ( $\mu V$ )	$V_R$ (mV)	$\sigma$ ( $\Omega^{-1} m^{-1}$ )	$n$ ( $10^{25} m^{-3}$ )	$\mu_H$ ( $10^4 m^2/V.s$ )
<b>SnO<sub>2</sub></b> en plasma de Ar	300	47	43	16.99	2.60	4.08
	423	57	31	23.27	2.58	5.64
	573	49	19	39.97	3.01	7.70
<b>SnO<sub>2</sub></b> en plasma reactivo ( 95 % <b>Ar + 5% O<sub>2</sub></b> )	300	48	76	9.7	3.01	2.01
	423	76	81	9.1	1.91	<b>2.96</b>
	573	128	104	7.1	1.15	3.85
<b>SnO<sub>2</sub>-Al-SnO<sub>2</sub></b>	300	47	71	10.4	3.51	1.70
	423	65	74	9.9	2.26	2.73
	573	42	<b>65</b>	8.4	1.64	3.20
<b>SnO<sub>2</sub>-In-SnO<sub>2</sub></b>	300	109	506	1.40	1.35	0.67
	423	258	409	1.80	0.57	1.98
	<b>573</b>	172	455	1.61	0.85	1.18
<b>SnO<sub>2</sub>-Cr-SnO<sub>2</sub></b>	<b>300</b>	30	75	10.0	5.41	1.01
	423	38	80	9.2	3.86	1.48
	<b>573</b>	167	56	13.0	0.88	<b>9.25</b>

Las Figuras 88, 89 y 90 representan respectivamente la variación de  $\sigma$ ,  $\mu$  y  $n$  con la temperatura para las muestras ensayadas, en general los valores obtenidos dependen poco de la temperatura.

En la Figura '88 se observa la variación de la conductividad ( $\sigma$ ) con la

temperatura. Las muestras preparadas por “sputtering reactivo” presentan un comportamiento similar, la conductividad ( $\sigma$ ) disminuye al aumentar la temperatura. Sin embargo, en las obtenidas en plasma de **argón** el comportamiento es opuesto,  $\sigma$  aumenta con la temperatura. Aunque en todos los casos, las modificaciones no son considerables.

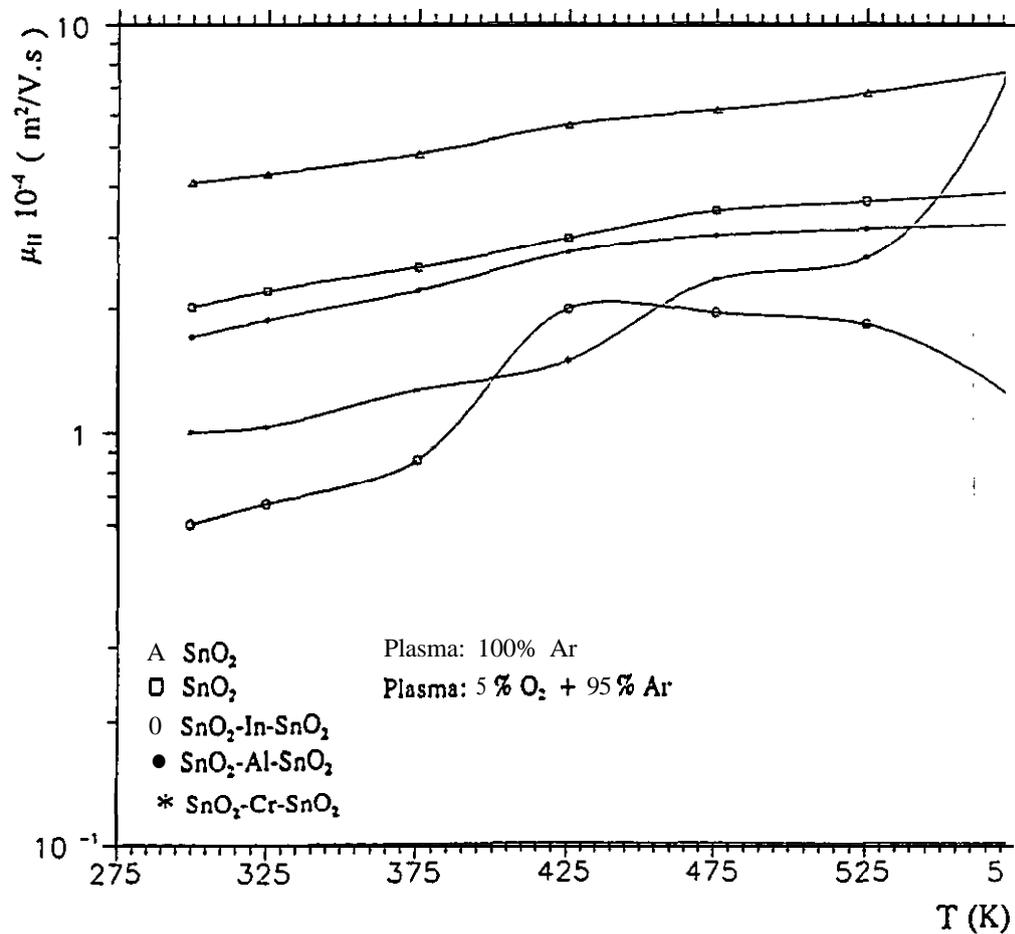
Las películas de **óxido** de estaño ( obtenidas en plasma reactivo ) y las dopadas con aluminio muestran valores de conductividad similares en todo el intervalo de temperatura estudiado. En las dopadas con cromo a  $T \leq 423$  K el comportamiento es **análogo** a las anteriores, **pero** a partir de 423 K experimentan saltos alcanzando un valor **máximo** a 573 K. En cuanto a las películas dopadas con indio, presentan valores constantes del orden de diez veces menor que el resto de las muestras ensayadas.



**Figura 88:** Variación de la conductividad con la temperatura en atmósfera de argón.

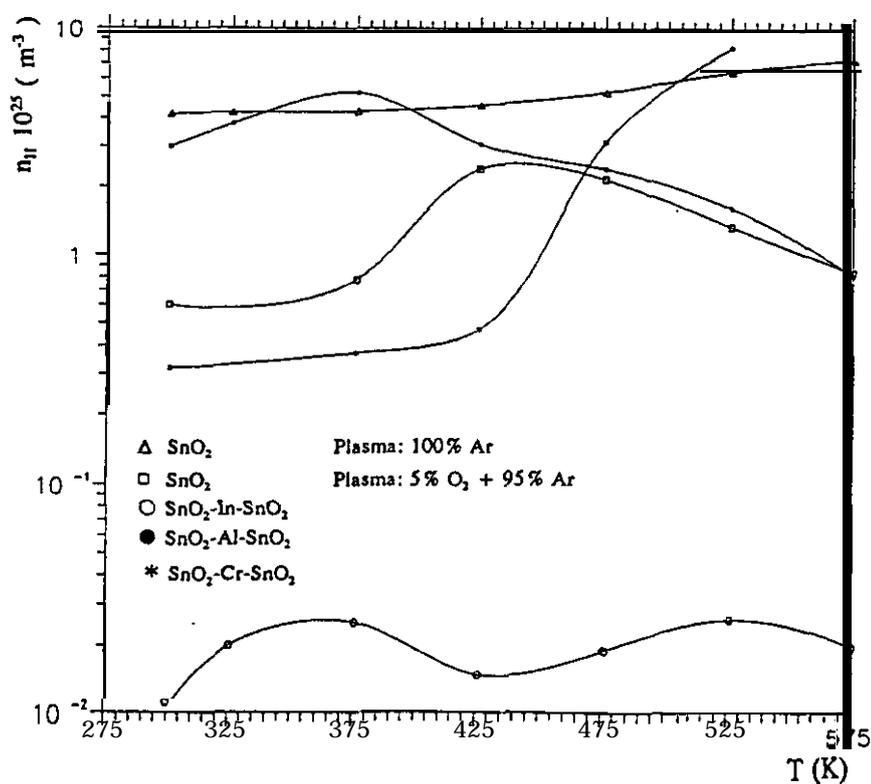
La Figura 89 representa la variación de la movilidad con la temperatura. Todos las muestras ( excepto las dopadas con indio ) presentan el mismo comportamiento; la movilidad Hall ( $\mu_H$ ) aumenta al incrementar la temperatura aunque las modificaciones como en el caso de la conductividad no son muy acusadas.

Las películas dopadas con cromo a 573 K experimentan un aumento considerable de la movilidad. En las dopadas con indio, a  $T \leq 423$  K aumenta con la temperatura, tendiendo a estabilizarse en el intervalo de temperatura de 423 a 523 K y a 573 K disminuyendo ligeramente.



**Figura 89:** Variación de la movilidad Hall con la temperatura en atmósfera de argón.

En la Figura 90 se muestra la dependencia del número de portadores con la temperatura. De nuevo se observa un comportamiento similar para las muestras preparadas en plasma reactivo, el número de portadores ( $n$ ) disminuye al aumentar la temperatura. En las muestras preparadas en plasma de argón el comportamiento es opuesto, si bien las modificaciones son menos acusadas que en el resto de las muestras. Las **películas** de oxido de estaño ( obtenidas en plasma reactivo ) y las dopadas con aluminio presentan un comportamiento similar. En las dopadas con indio el número de portadores es constante, disminuyendo ligeramente en el intervalo de 373 a 523 K para después aumentar, **mientras** que en las **películas** dopadas con cromo el número de portadores aumenta en todo el intervalo de temperatura y los cambios más acusados se observan a partir de 423 K.



**Figura 90:** Variación del número de portadores con la temperatura en atmósfera de argón.

#### 4.6.2- En atmósfera oxidante

La Tabla XXXI muestra los resultados obtenidos (  $V_H$ ,  $V_R$ , número de portadores, movilidad y resistividad ) en atmósfera de aire para los **sensores** estudiados.

**Tabla XXXI:** Resultados experimentales de **las** muestras ensayadas en efecto **Hall**.

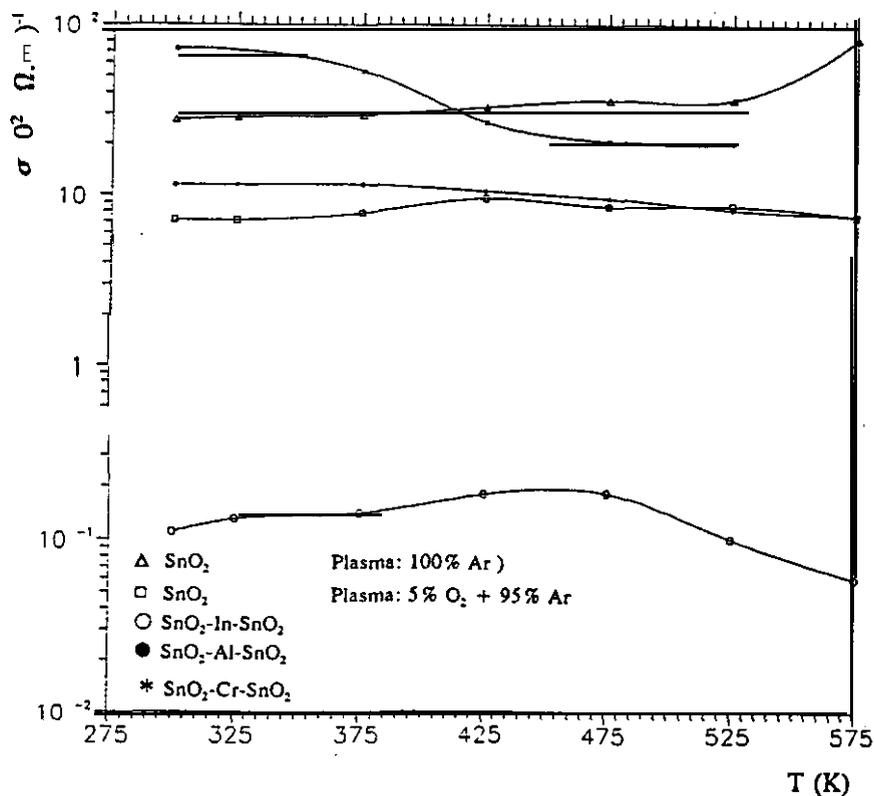
SENSOR	T ( K )	$V_H$ ( $\mu V$ )	$V_R$ ( mV )	$\sigma$ ( $0.10^{-2} m$ ) <sup>-1</sup>	n ( $10^{25} m^{-3}$ )	PH ( $10^4 m^2/V.s$ )
<b>SnO<sub>2</sub></b> <b>en plasma de Ar</b>	300	134	56	27.69	4.10	4.02
	423	159	111	32.96	4.60	4.41
	573	100	43	84.98	7.32	7.20
<b>SnO<sub>2</sub> en plasma reactivo ( 95 % Ar + 5% O<sub>2</sub> )</b>	300	24	103	7.1	0.60	0.49
	423	76	76	9.6	2.40	2.50
	573	173	96	7.7	0.85	5.64
<b>SnO<sub>2</sub>-Al-SnO<sub>2</sub></b>	300	40	65	11.5	3.95	1.38
	423	47	63	10.6	3.09	3.90
	573	179	94	7.8	0.82	5.90
<b>SnO<sub>2</sub>-In-SnO<sub>2</sub></b>	300	669	202	0.11	0.013	4.1
	423	546	363	0.18	0.011	10.3
	575	372	590	0.06	0.020	1.97
<b>SnO<sub>2</sub>-Cr-SnO<sub>2</sub></b>	300	399	11	71.93	0.37	12.5
	423	315	27	26.81	0.47	3.6
	573	174	36	19.31	8.62	0.9

Las Figuras 91, 92 y 93 representan respectivamente la variación de  $\sigma$ ,  $\mu$  y n con la temperatura para las muestras ensayadas. En general, los valores obtenidos, al igual que sucede en los ensayos realizados en atmósfera de argón, dependen poco de la temperatura.

En la Figura 91 se observa la **variación** de la conductividad ( $\sigma$ ) con la temperatura. En aire los valores de conductividad son del mismo orden de magnitud y las modificaciones son las mismas que en atmósfera de argón; si bien es cierto, que para el caso de las muestras dopadas con cromo e indio existen cambios apreciables:

En las primeras la conductividad es diez veces superior que en atmósfera de argón, siendo constante hasta 423 K, a partir de esta temperatura disminuye ligeramente y tiende a estabilizarse a temperaturas superiores.

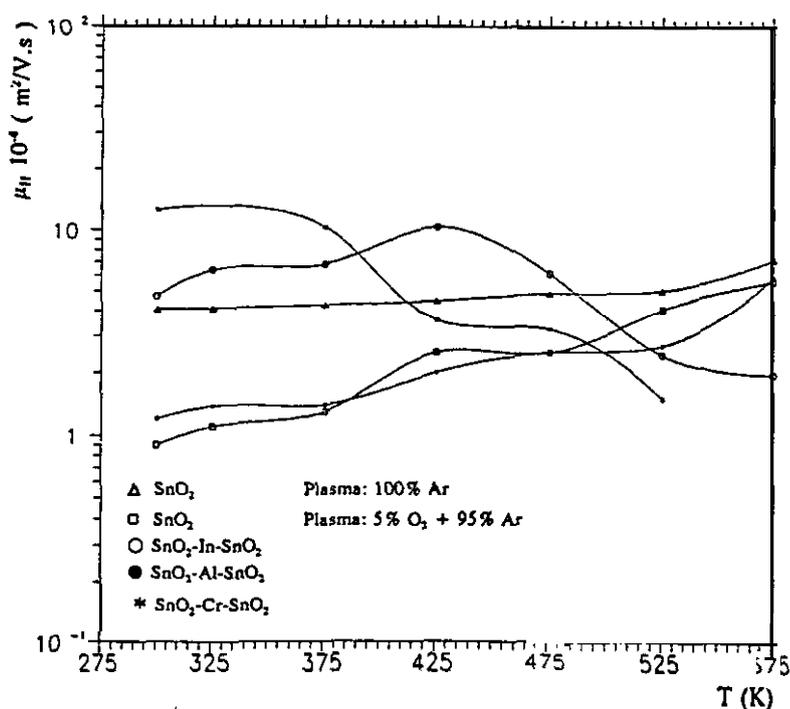
En las dopadas con indio la conductividad es diez veces menor que en argón y en las dos atmósfera ensayadas es constante con la temperatura.



**Figura 91:** Variación de la conductividad con la temperatura en atmósfera de aire.

La Figura 92 representa la variación de la movilidad con la temperatura. En aire el comportamiento es dispar. En las películas de óxido de estaño ( obtenidas en plasma de argón ), la movilidad es constante y **sólo** a temperaturas elevadas aumenta ligeramente. Las muestras de **óxido** de estaño ( obtenidas en plasma reactivo ) y las dopadas con indio y aluminio muestran hasta 423 K un comportamiento similar,  $\mu_H$  aumenta con la temperatura. A partir de esta temperatura existen **modificaciones** apreciables: En el  $\text{SnO}_2$  la movilidad es constante entre 423 y 473 K, aumentando a temperaturas elevadas. En las dopadas con aluminio disminuye a 473 K y **después** aumentan, mientras que las dopadas con indio presenta una pendiente decreciente a partir de 423 K.

Por último, las **películas** dopadas con cromo tienen una disminución de  $\mu_H$  al aumentar la temperatura y en el intervalo de 423 a 473 K tiende a estabilizarse para luego seguir disminuyendo a temperaturas superiores.



**Figura 92:** Variación de la movilidad Hall con la temperatura en atmósfera de aire.

La Figura 93 representa la variación del número de portadores con la temperatura. En aire el comportamiento es dispar: En las **películas** de óxido de estaño ( preparadas en plasma de **argón** ) el número de portadores es **prácticamente** constante, aumentando ligeramente a 573 K. En las muestras de óxido de estaño (preparadas en plasma reactivo) a  $T \leq 423$  K aumenta con la temperatura y a temperaturas superiores se ‘invierte el comportamiento (  $n_H$  disminuye ). En las dopadas con aluminio los resultados son similares, si bien la temperatura a la cual tiene lugar el cambio de comportamiento es menor ( 373 K ) y las modificaciones son más acusadas, de forma que a partir de 473 K el número de portadores es inferior que a temperatura ambiente. Las dopadas con indio presentan valores constantes y las dopadas con cromo no experimentan cambios considerables hasta 423 K.

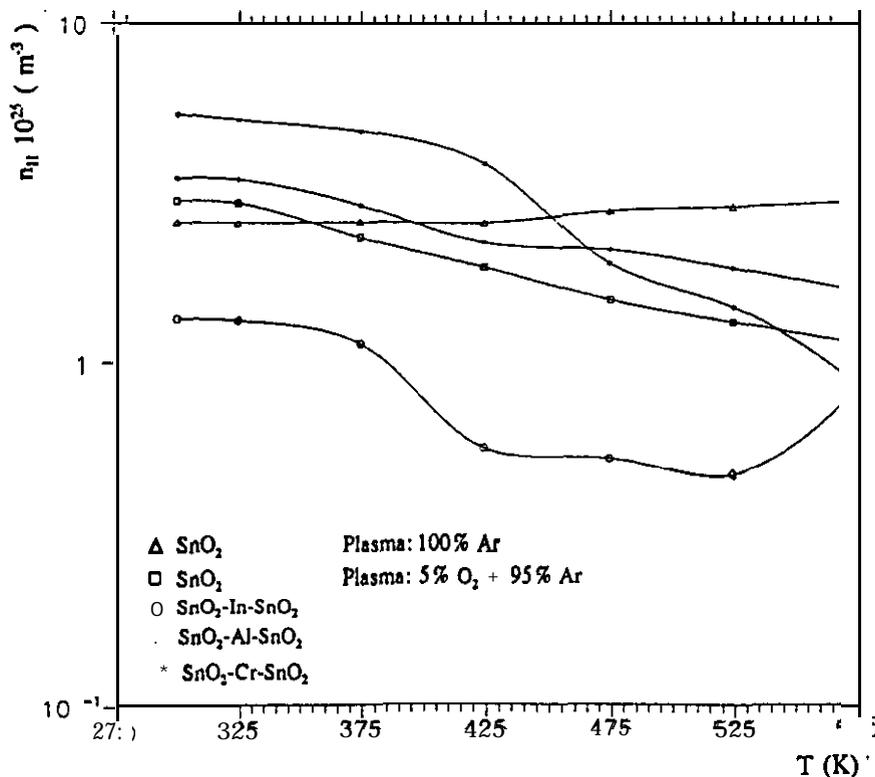


Figura 93: Variación del número de portadores con la temperatura en atmósfera de aire.

#### 4.6.3- Comparación de los resultados obtenidos en ambas atmósferas

---

La variación de la conductividad con la temperatura en atmósfera de aire y argón es similar y los valores obtenidos son del mismo orden de magnitud. Si bien es cierto, que para el caso de las muestras dopadas con cromo e indio existen cambios apreciables:

En las películas dopadas con cromo la conductividad es diez veces menor en atmósfera de argón, siendo constante hasta 423 K, a partir de esta temperatura disminuye ligeramente y tiende a estabilizarse a temperaturas elevadas.

En las dopadas con indio la conductividad es diez veces superior en atmósfera de **argón** y en las dos atmósfera ensayadas es constante con la temperatura.

En cuanto a la movilidad, hay que destacar que las películas de **óxido de** estaño y las dopadas con aluminio tienen valores inferiores en aire aunque las modificaciones no son considerables. Sin embargo, las dopadas con cromo e indio presentan las siguientes diferencias:

En las **películas** dopadas con cromo a  $T \leq 423$  K la movilidad es constante y diez veces superior que en atmósfera de argón, a  $T \geq 423$  K disminuye con la temperatura y a 573 K presenta valores inferiores del orden de diez veces menor que en argón.

Las muestras dopadas con indio a  $T \leq 423$  K poseen una movilidad diez veces superior que en argón, a  $T \geq 423$  K presenta una pendiente decreciente y los valores se van aproximando a los obtenidos en atmósfera de argón, **así** a 573 K la movilidad es la misma en las dos atmósferas.

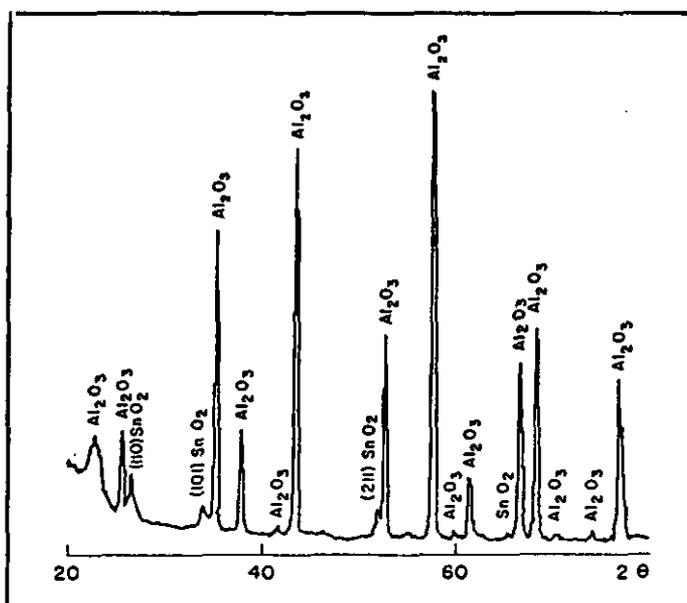
## **4.7- CARACTERIZACION QUIMICA**

La respuesta de los materiales sensores en la detección de gases está influenciada por la morfología, estructura y estequiometría de las películas. Las técnicas de análisis utilizadas ( RX, SEM y EDX ) establecen la composición química, morfología y orientación cristalográfica.

### **4.7.1- Difracción de RX**

Con esta técnica se obtiene información de las fases presentes en el material, orientación cristalina y tamaño de grano.

Las muestras analizadas por RX son policristalinas y la fase común a todas ellas es el SnO<sub>2</sub> ( estructura casiterita ). En la Figura 94 se observa el espectro de uno de los sensores, los picos más intensos corresponden al sustrato (  $\alpha$  Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ) y los del SnO<sub>2</sub> apenas se aprecian. Por este motivo, se prepararon películas sobre cristal de cuarzo, los análisis se realizaron antes y después del tratamiento ( 773 K ) y una vez expuestas a la acción de los gases.



*Figura 94: Difractogramas de un sensor de dióxido de estaño sobre sustrato de alúmina.*

Los difractogramas de las películas preparadas a partir de blancos de SnO<sub>2</sub> aparecen en las Figuras 95 y 96:

Las películas obtenidas en plasma de argón, antes del tratamiento ( Figura 95 ) presentan un único pico a  $2\alpha = 33.9^\circ$  que corresponde con la dirección (101). Después de ser recocidas se observan varios picos y la orientación preferente sigue siendo la dirección (101).

Los espectros de las películas preparadas en plasma reactivo (5% O<sub>2</sub> - 95% Ar), muestran antes del tratamiento ( Figura 96 ) varios picos si bien, el más intenso se halla a  $2\alpha = 26.6^\circ$  que coincide con la dirección (110). Una vez recocidas aparecen nuevos picos pero siempre la orientación preferente es la dirección (110).

Los difractogramas de las películas preparadas a partir de estaño en plasma reactivo ( 15% O<sub>2</sub> - 85% Ar ) son similares a los obtenidos en las películas anteriores. No se ha detectado la presencia de estaño metálico, ni de monóxido de estaño; los picos que aparecen en el espectro corresponden al dióxido de estaño y el más intenso se encuentra a  $2\alpha = 26.6^\circ$ .

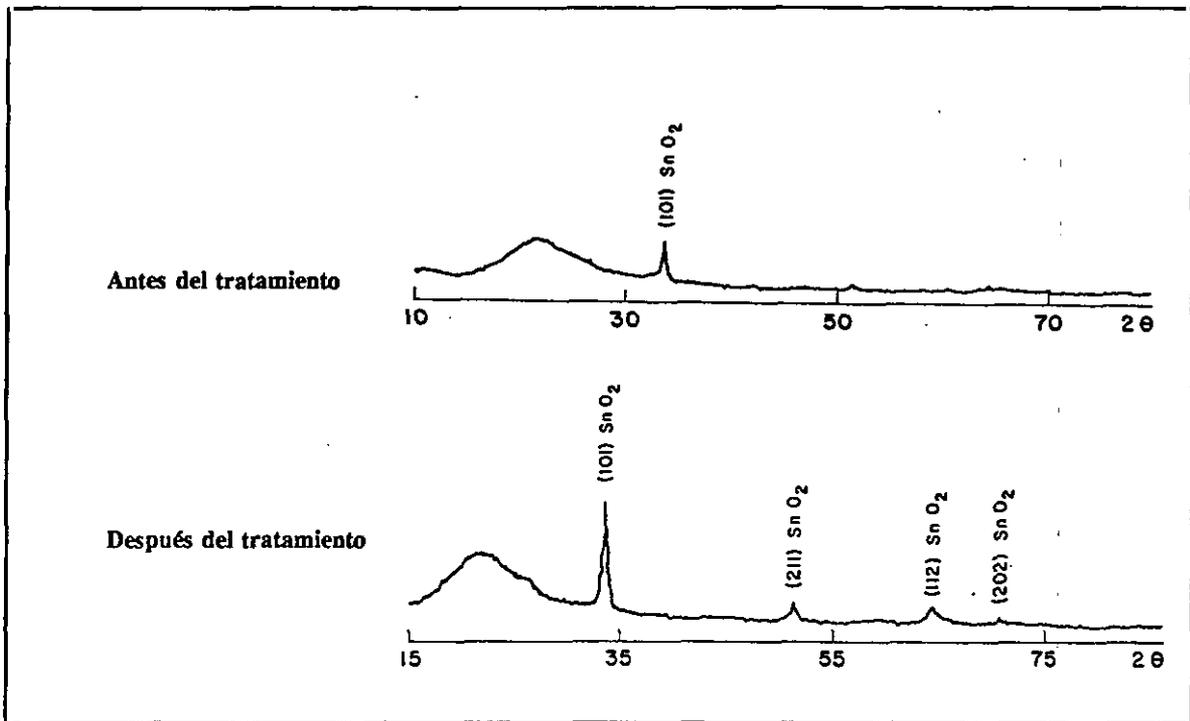


Figura 95: Difractogramas de las películas no dopadas obtenidas a partir de SnO<sub>2</sub> en plasma de argón.

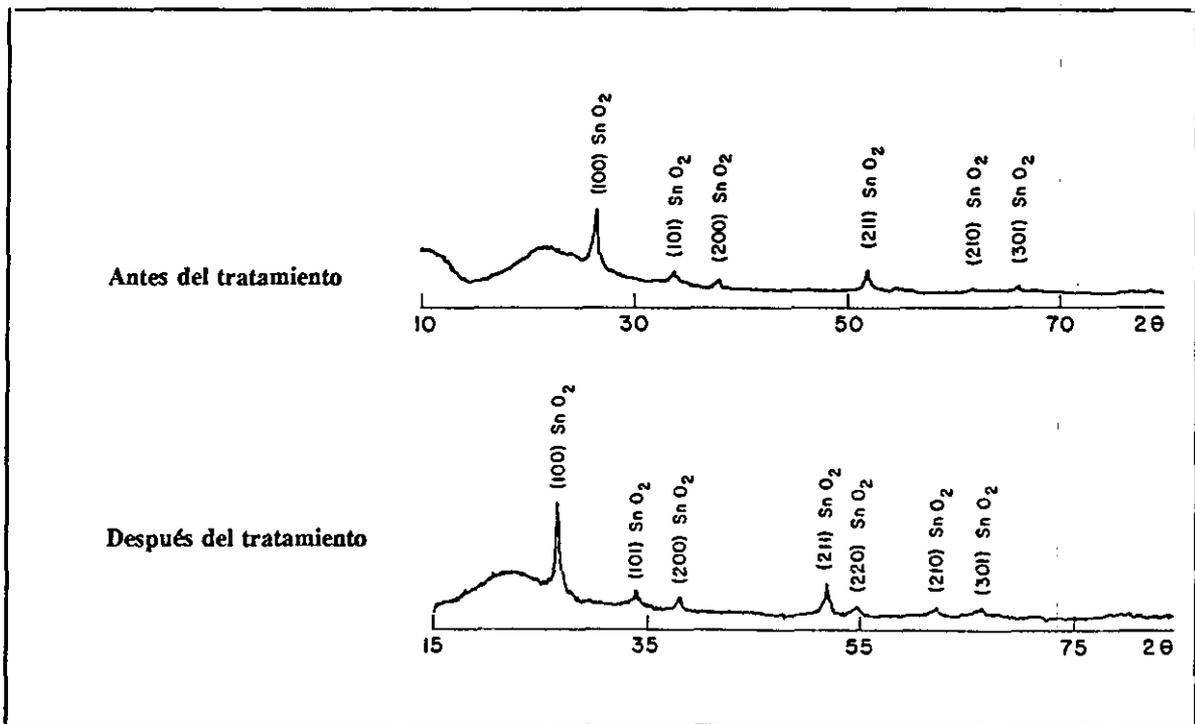
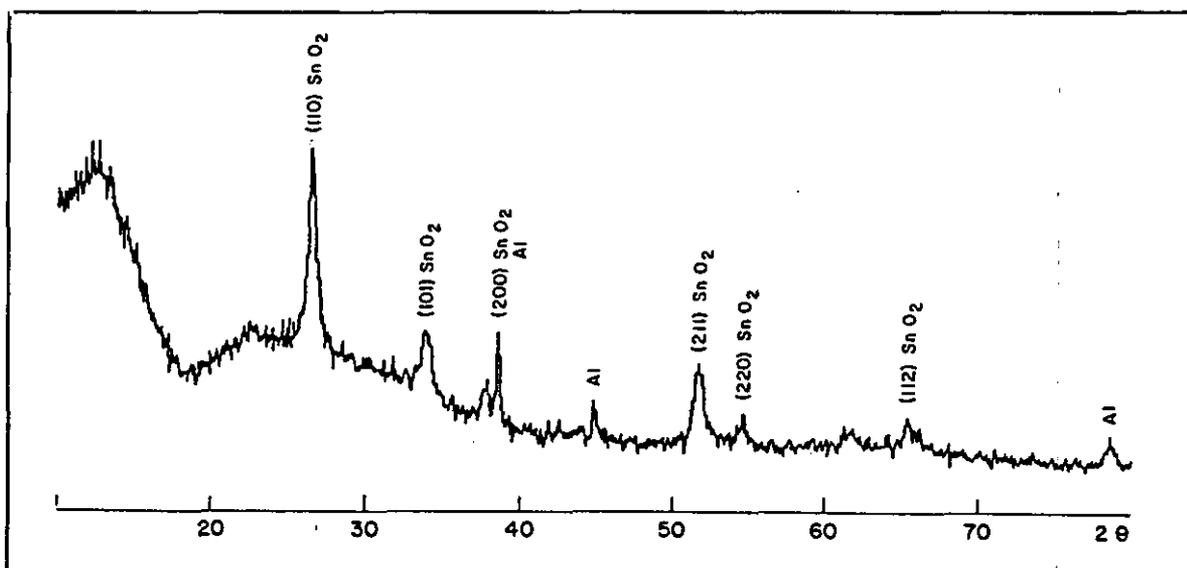


Figura 96: Difractogramas de las películas no dopadas obtenidas a partir de SnO<sub>2</sub> en plasma reactivo (5% Ar + 95% O<sub>2</sub>)

En las películas dopadas no se aprecia la presencia de los dopantes ( la concentración es sumamente pequeña ), por ello se prepararon muestras con concentraciones superiores. Los análisis revelan como los aditivos se encuentran en estado metálico o oxidado, la fase común es el  $\text{SnO}_2$  ( casiterita ) y el pico más intenso aparece a  $2\alpha=26.5^\circ$ .

Los espectros de las películas dopadas con platino y aluminio ( Figura 97 ) muestran como estos aditivos se encuentra en estado metálico y no experimenta modificación alguna con el tratamiento.



*Figura 97: Difractogramas de las películas dopadas con aluminio.*

Las Figuras 98 y 99 corresponde a las muestras dopadas con cromo e indio. El cromo inicialmente está en estado metálico y una vez sometido a tratamiento aparece formando algún compuesto oxidado ( Figura 98 ), si bien no se ha podido identificar. El indio inicialmente está en estado metálico y después del tratamiento aparece formando óxido (  $\text{In}_2\text{O}_3$  ) ( Figura 99 ).

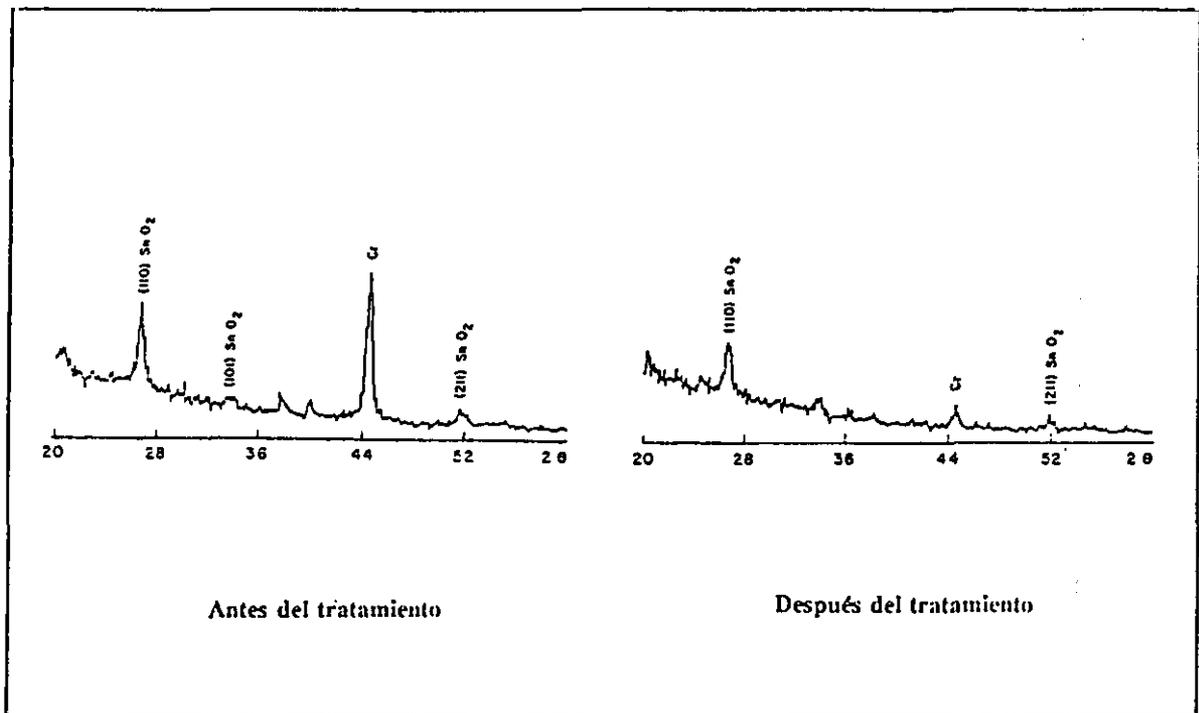


Figura 98: Difractogramas de las películas dopadas con cromo.

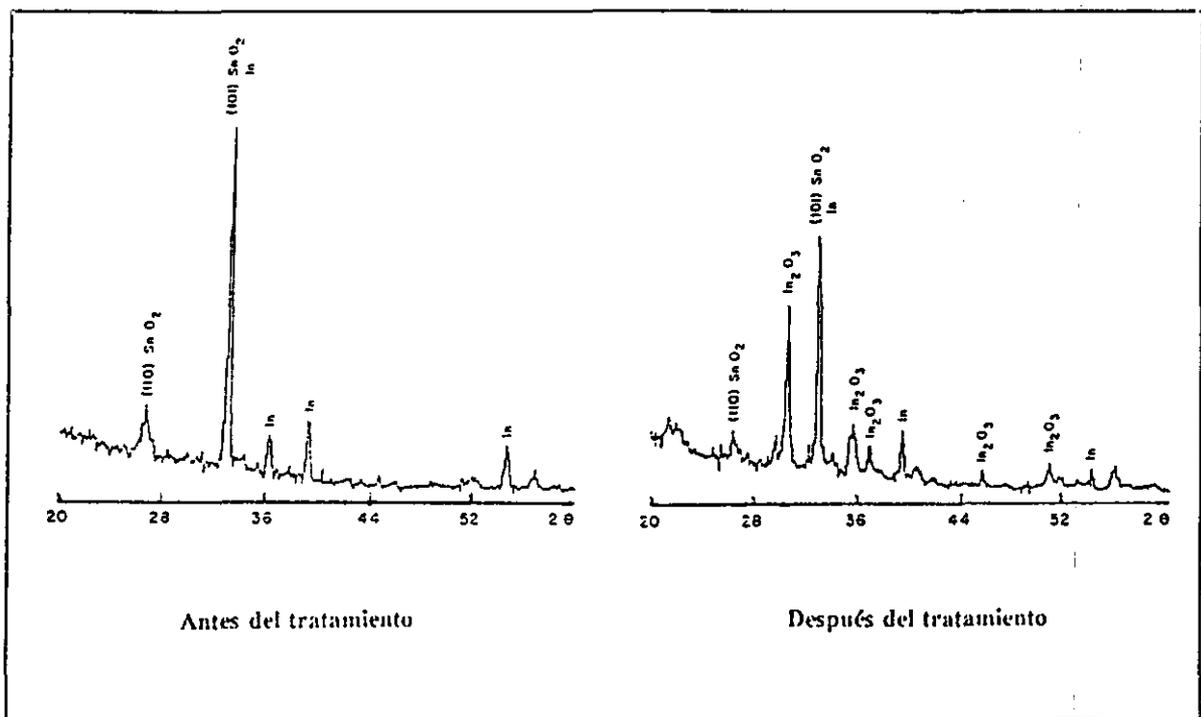


Figura 99: Difractogramas de las películas dopadas con indio.

El tamaño de grano se establece a partir de la anchura de los picos del difractograma, para ello se utiliza la siguiente expresión:

$$d = \frac{\lambda}{B \cos(\alpha/2)} \quad (4.7.1)$$

Donde:  $d$  es el tamaño de grano ( $\text{\AA}$ ),  $B$  es la anchura del pico (radianes),  $\alpha$  es el ángulo y  $\lambda$  es la longitud de onda del rayo incidente ( $\lambda_{\text{Cu}} = 1.54 \text{ \AA}$ )

En la Tabla XXXII aparece el tamaño de grano de las muestras analizadas. Las películas preparadas a partir de  $\text{SnO}_2$  en plasma de argón tienen menor tamaño y la presencia de oxígeno en el plasma ( plasma reactivo ) incrementa el tamaño de las partículas; así, las películas obtenidas a partir de estaño en plasma con 15 % de oxígeno tienen tamaño superior al resto de las muestras. Por último, hay que señalar que todas las películas una vez sometidas a tratamiento térmico experimentan un incremento del tamaño de partícula y la adición de dopantes ( dada la pequeña proporción ) no produce modificaciones sustanciales en cuanto al tamaño de grano se refiere.

Las muestras fueron analizadas después de ser expuestas a la acción de los gases y no se aprecian modificaciones en los espectros.

**Tabla XXXII:** Tamaño de grano de los sensores antes y después del tratamiento

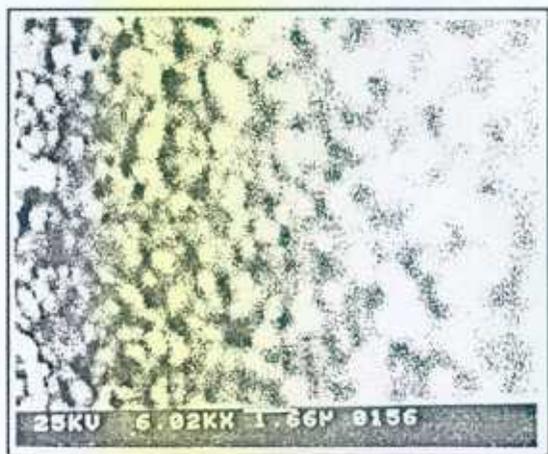
SENSOR	TAMAÑO DE GRANO ( $10^{10} \text{ m} = 1 \text{ \AA}$ )	
	Antes del tratamiento	Después del tratamiento
$\text{SnO}_2$ ( Blanco: Sn Plasma: 15% $\text{O}_2$ - 85%Ar )	95	120
$\text{SnO}_2$ ( Blanco: $\text{SnO}_2$ Plasma: 100% Ar )	50	65
$\text{SnO}_2$ ( Blanco: $\text{SnO}_2$ Plasma: 5% $\text{O}_2$ -95%Ar )	75	95
$\text{SnO}_2$ - Al - $\text{SnO}_2$	60	85
$\text{SnO}_2$ - In - $\text{SnO}_2$	70	90
$\text{SnO}_2$ - Cr - $\text{SnO}_2$	80	105
$\text{SnO}_2$ - Pt - $\text{SnO}_2$	65	90

#### 4.7.2- Microscopia electrónica de barrido ( SEM )

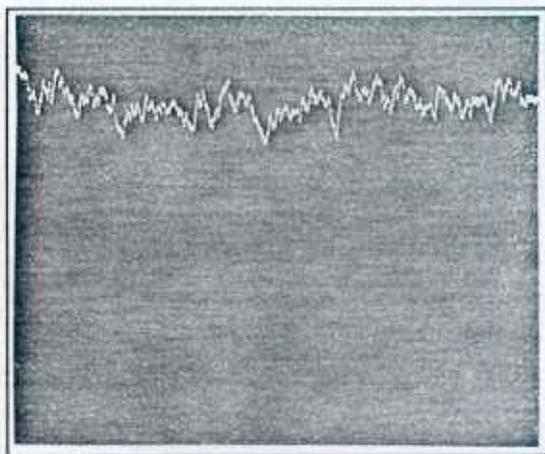
Mediante el microscopio electrónico de barrido ( SEM ) se observa la morfología de las películas: uniformidad, distribución y tamaño de las partículas.

Las características comunes de todos los sensores son: Las películas están formadas por partículas más o menos esféricas que frecuentemente se unen unas con otras y no se observa la presencia de ninguna fase amorfa.

La transición entre el sustrato ( alúmina ) y la capa de  $\text{SnO}_2$  se produce de forma gradual como se visualiza en la Figura 100 donde la alúmina aparece muy lisa ( escaso contraste ) en comparación con el  $\text{SnO}_2$  ( más contraste ). Del perfil de la línea  $L\alpha$  del estaño ( Figura 101 ), se deduce que el espesor de las películas es uniforme, tan sólo se observan ciertas irregularidades de tamaño  $\approx 100 \text{ \AA}$  ( que coincide con las dimensiones de las partículas ).



*Figura 100: Interfase sustrato-SnO<sub>2</sub>*



*Figura 101: Perfil de la línea L $\alpha$  del estaño*

La Figura 102 y 103 representa la morfología de los diferentes sensores de óxido de estaño:

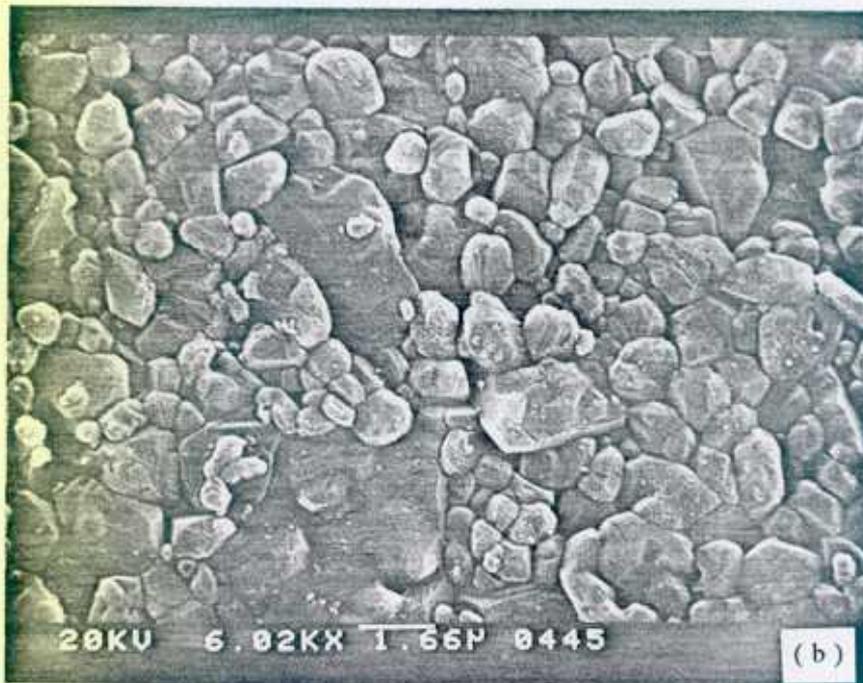
Las películas obtenidas a partir de blanco de estaño en plasma reactivo ( 10 %  $O_2$  - 90 % Ar ) están formadas por partículas irregulares de mayor tamaño que el resto de las muestras y se observan zonas ( Figura 102 ( a ) ) donde el material ha fundido y posteriormente solidificado. Las preparadas en plasma con mayor contenido de oxígeno ( 15 %  $O_2$  ) son más regulares si bien sigue predominando la diversidad de tamaños como se aprecia en la Figura 102 ( b ).

Las muestras preparadas a partir de blanco de dióxido de estaño en plasma de argón son las más compactas y homogéneas ( Figura 103 ( a ) ). Las obtenidas en plasma reactivo ( 5 %  $O_2$  - 95 % Ar ) son similares a las anteriores aunque el tamaño de las partículas es ligeramente más grande ( Figura 103 ( b ) ).

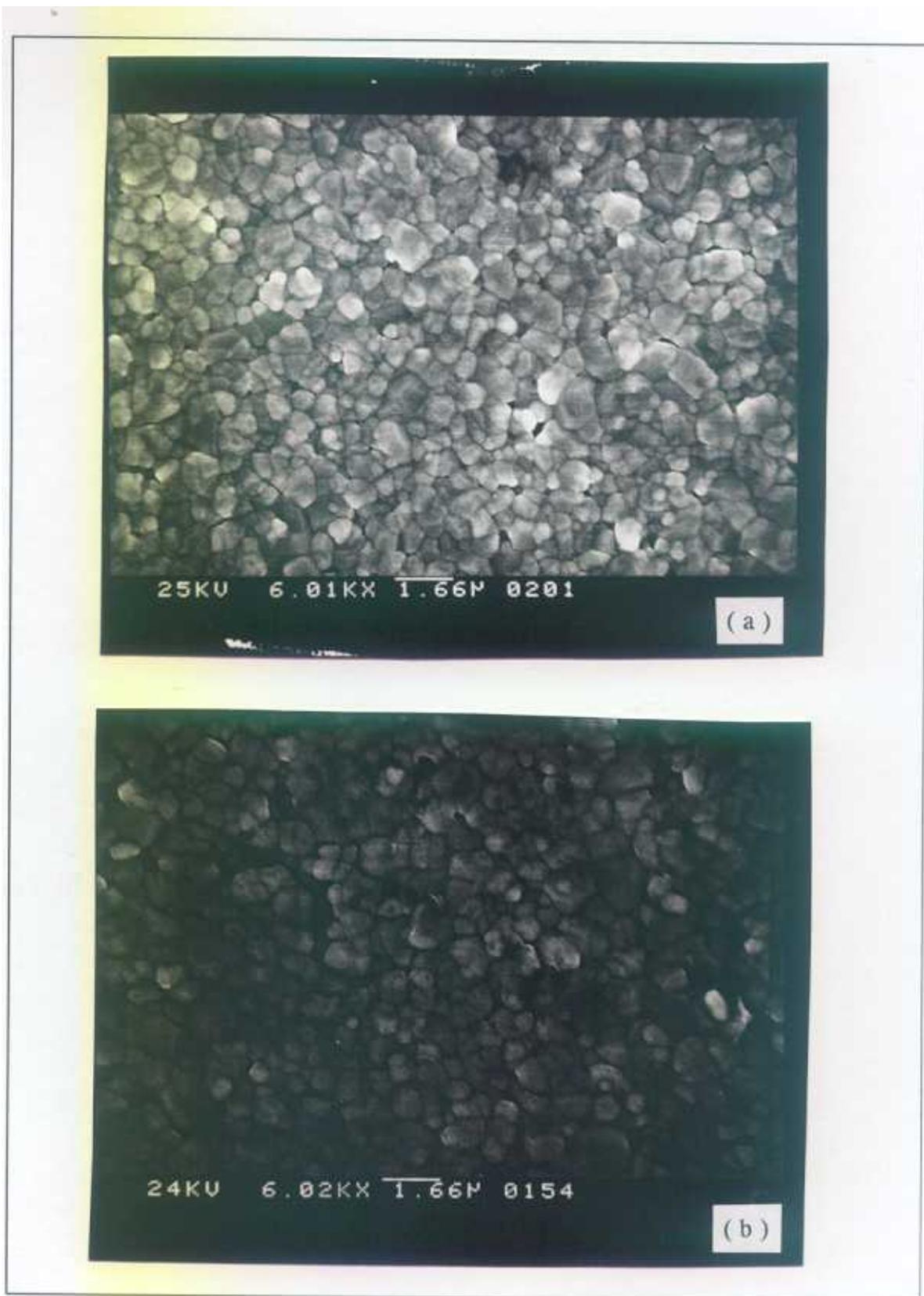
La influencia de la temperatura de recocido en la morfología se visualiza en la Figura 104. Las imágenes de SEM corresponden a las películas obtenidas a partir de  $SnO_2$  en plasma reactivo ( 5 %  $O_2$  ) sometidas a tres temperaturas de recocido ( 673-773-873 K ). El efecto del tratamiento térmico es bien claro, los granos aumentan de tamaño ( recristalización ) al tiempo que se produce una sinterización ( compactación de los mismos ):

Las muestras tratadas a menor temperatura ( 673 K ) son más irregulares y el tamaño de los granos más dispar ( Figura 104 ( a ) ), algo parecido sucede en las recocidas a 873 K si bien son más uniformes que las anteriores ( Figura 105 ). De las diferentes temperaturas ensayadas, las películas recocidas a 773 K ( Figura 104 ( b ) ) presentan partículas de menor tamaño y el efecto global es que la película aparece más uniforme ( lisa ).

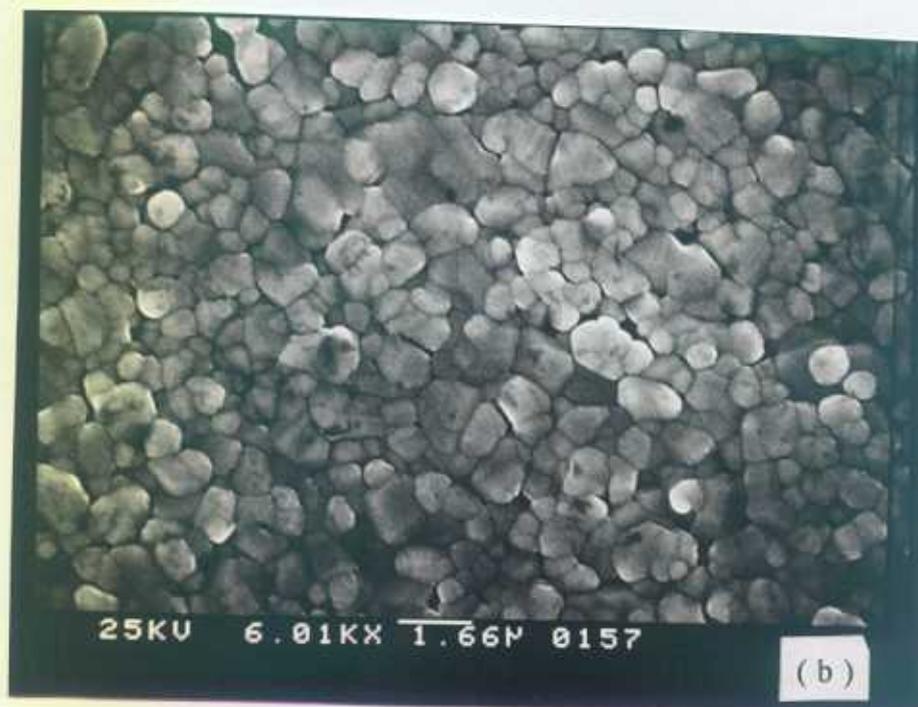
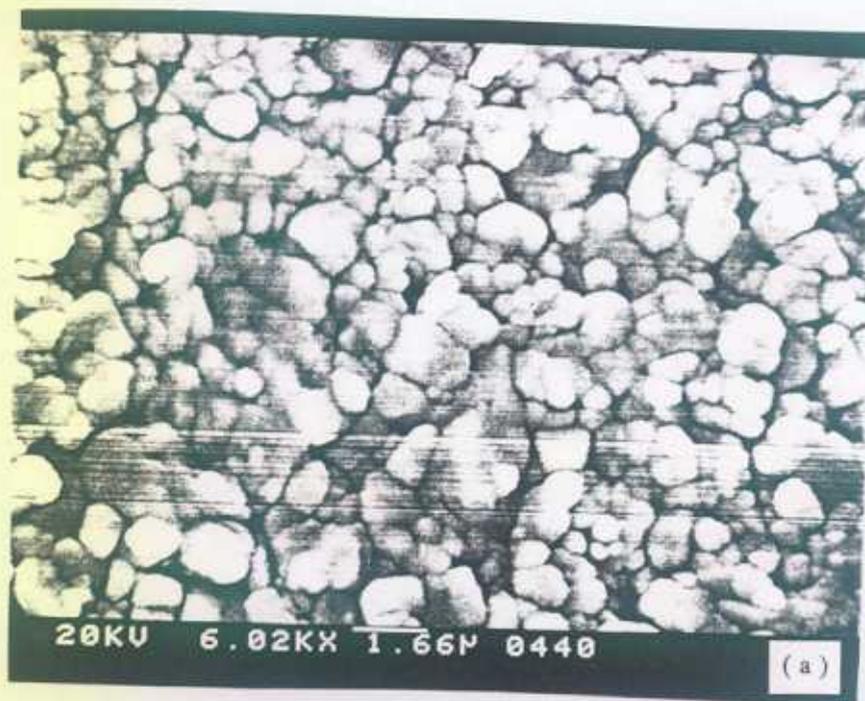
Mediante SEM también se calcula el tamaño medio de partícula, estos oscilan entre 200 y 80 angstroms, ligeramente superiores a los establecidos por RX.



**Figura 102:** SEM de las películas obtenidas a partir de estaño en plasma reactivo:  
(a) 10%  $O_2$  - 90% Ar (b) 15%  $O_2$  - 85% Ar.



**Figura 103:** SEM de las películas obtenidas a partir de  $\text{SnO}_2$  en plasma.  
(a) 100% Ar (b) 5%  $\text{O}_2$  - 95% Ar



**Figura 104:** SEM de las películas obtenidas a partir de  $\text{SnO}_2$  en plasma reactivo una vez sometidas a diferentes temperaturas de recocido: (a) 673 K (b) 773 K.



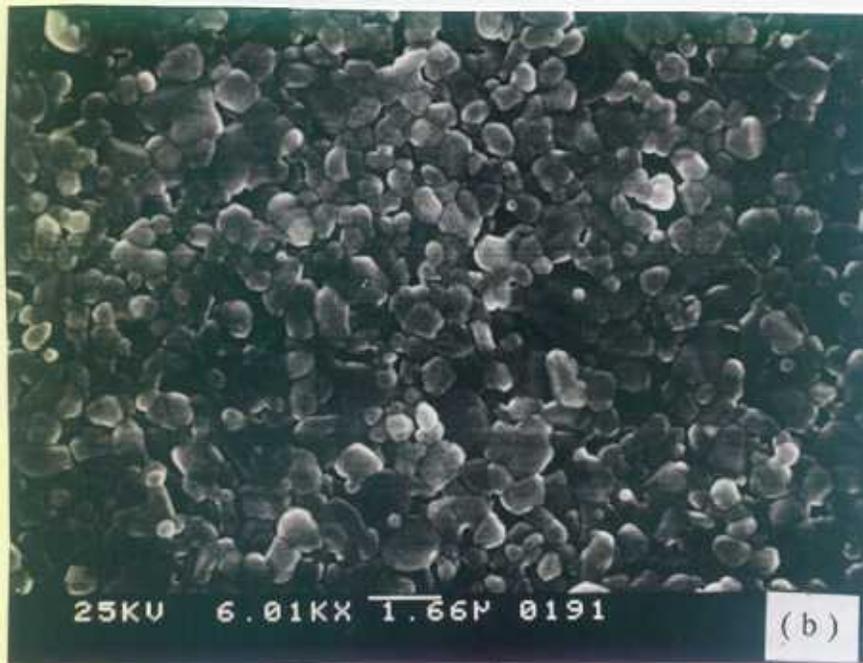
**Figura 105:** SEM de las películas obtenidas a partir de dióxido de estaño en plasma reactivo una vez sometidas a 873 K.

Las imágenes SEM de las películas dopadas, corresponden a muestras dopadas superficialmente en capa continua.

Todas las muestras, excepto las dopadas con platino, se cargaban lo que indica la presencia de compuestos oxidados. Para observar la morfología del dopante las películas fueron metalizadas. Las partículas de dopante son más pequeñas que las de dióxido de estaño y las películas presentan un aspecto más uniforme, en la Figura 106 y 107 se observa la morfología de los diferentes dopantes.



*Figura 106: Morfología de las películas dopadas con cromo (a) y platino (b).*



*Figura 107: Morfología de las películas dopadas con indio ( a ) y aluminio ( b ).*

#### 4.7.3- Energía dispersa de RX ( EDX )

Para calcular la relación atómica entre el estaño y el dopante, se ha utilizado la técnica de análisis de energía dispersa de RX ( EDX ).

Los inconvenientes de esta técnica son: No detectar niveles de concentración inferiores al 1% ni elementos ligeros como el oxígeno. Por otra parte, los análisis son sólo cualitativos ya que dependen del grado de penetración del haz de RX.

La relación atómica entre los elementos se establece mediante programas informáticos, para ello se eliminan los picos del sustrato ( aluminio ). Por tanto, no se ha podido utilizar en las muestras dopadas con aluminio; tampoco ha sido posible analizar las películas dopadas con indio, ya que los picos del indio al estar muy próximos a los del aluminio solapan.

Los análisis se llevaron a cabo en las muestras no dopadas obtenidas a partir de SnO<sub>2</sub> en plasma reactivo ( 5% O<sub>2</sub> - 95% Ar ) y las películas dopadas con cromo y platino. El análisis global de la películas de SnO<sub>2</sub> sobre alúmina es el siguiente: Sn = 93.1%, Al = 6.9%. Teniendo en cuenta la limitada profundidad del análisis por EDX, de la pequeña concentración detectada de aluminio se deduce que el espesor de la película es casi igual al rango de los electrones en SnO<sub>2</sub> que es aproximadamente de 3.500 Å, lo que coincide con el valor medio esperado de 3.000 Å ( espesor de las películas ).

Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla XXXIII, la cantidad de aditivo es similar en las muestras dopadas con cromo y platino, por lo que es de suponer que para las películas dopadas con indio y aluminio los resultados sean análogos y el porcentaje inferior al 2.5 %. La Figura 108 representa los espectros obtenidos para las muestras de SnO<sub>2</sub> y las dopadas con cromo.

Tabla XXXIII: Porcentaje de los elementos de las diferentes muestras.

Sensor	Profundidad del haz ( Å )	Elementos	% elementos	% atómico ( sin considerar el Al )
SnO <sub>2</sub>	36	Sn Al	93.1 6.9	
SnO <sub>2</sub> -Cr-SnO <sub>2</sub>	32	Sn Cr Al	94.8 1.1 4.1	Sn: 97.5 Cr: 2.5
SnO <sub>2</sub> -Pt-SnO <sub>2</sub>	29	Sn Pt Al	94.3 1.3 4.4	Sn: 97.2 Pt: 2.8

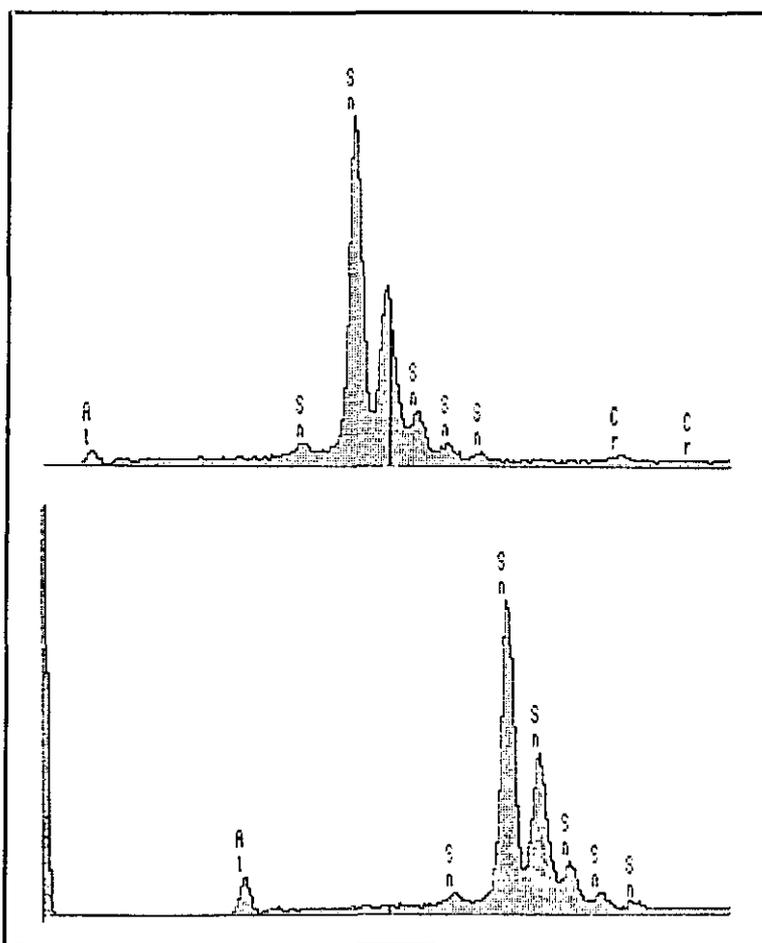


Figura 108: Espectros de los sensores de óxido de estaño no dopados y dopados con cromo.

#### **4.8- SENSIBILIDAD Y SELECTIVIDAD DE LOS MATERIALES SENSORES ENSAYADOS**

Los resultados obtenidos en los procesos de detección permiten establecer la sensibilidad y selectividad de los materiales sensores estudiados.

Centrándonos en los sensores no dopados, la respuesta del material está determinada por la estequiometría del mismo, los análisis de RX muestran como todas las películas tienen la misma composición química ( $\text{SnO}_2$ ); sin embargo, la respuesta varía según las condiciones de preparación (porcentaje de oxígeno en el plasma y temperatura de recocido).

Al incrementar el porcentaje de oxígeno en el plasma se favorece la formación de compuestos no estequiométricos. Las películas obtenidas a partir de  $\text{SnO}_2$  en plasma de argón y las preparadas con estaño en plasma reactivo ( $\text{O}_2 < 15\%$ ) presentan una tonalidad marrón y no detectan; esto hace suponer que la estequiometría de estas muestras se aproximan más a la del dióxido de estaño. En plasmas con porcentajes de oxígeno superiores, se obtiene películas transparentes con altas sensibilidades; la elevada transparencia puede ser interpretada como consecuencia de la disminución de electrones libre que son atrapados en las vacantes de oxígeno.

El tratamiento térmico estabiliza la resistencia del material sensor y favorecer la formación de vacantes de oxígeno; así, los sensores que no han sido sometidos a

tratamiento apenas detectan. Las citas bibliográficas muestran como en el intervalo de temperatura de 673 a 873 K se obtienen un número óptimo de vacantes de oxígeno ( 62, 136, 137 ).

Las muestras no dopadas son recocidas durante cuatro horas a tres temperaturas distintas: 673, 773 y 873 K. La resistencia de las películas una vez sometidas a tratamiento aumenta tres ordenes de magnitud ( de  $10^3$  a  $10^6 \Omega$  ). Las muestras recocidas a 873 K presentan las mayores resistencias y en el caso del  $\text{NO}_x$  los procesos de detección no pueden ser cuantificados.

En los procesos de detección del  $\text{NO}_x$ , las muestras recocidas a 773 K presentan mayor sensibilidad especialmente en el intervalo de temperaturas de 473 a 623 K donde la respuesta es tres veces superior a las películas tratadas a 673 K. Estos resultados, están relacionados con las especies de oxígeno quimisorbidas, al aumentar la temperatura de recocido se favorece la adsorción de oxígeno y la formación de vacantes de oxígeno ya que los iones de estaño pueden difundir a la superficie y ser oxidados.

La temperatura de recocido no produce cambios sustanciales en los procesos de detección del monóxido de carbono aunque las muestras tratadas a 673 K son menos selectivas a la hora de diferenciar pequeñas concentraciones de gas.

Los dopantes disminuyen la temperatura de máxima respuesta e incrementan la velocidad de los procesos de detección. De los diferentes sensores ensayados, los dopados con platino son idóneos para la detección del CO y las muestras dopadas con indio y aluminio para el  $\text{NO}_x$ .

- Las sensores dopadas con platino funcionarán a temperaturas superiores a 473 K pues, a estas temperaturas presentan tiempos de respuesta y recuperación rápidos y elevadas sensibilidades.

- Los sensores dopados con indio pueden ser utilizados a temperatura ambiente

como dispositivos alarmas ya que la resistencia se modifica sustancialmente en períodos de tiempo muy cortos aunque los procesos de saturación y recuperación son muy lentos.

- Los sensores dopados con aluminio se emplearían como analizadores o detectores en el rango de temperatura de 423 a 573 K, ya que las sensibilidades son elevadas y los procesos de respuesta y recuperación moderadamente rápidos.

Los experimentos realizados para determinar la selectividad de los sensores cuando se encuentran en presencia de mezclas de CO y NO<sub>x</sub> se llevaron a cabo a 423 K ya que los procesos de detección del NO<sub>x</sub> a esta temperatura son rápidos y las sensibilidades elevadas. Esta sería la temperatura óptima de operación de los sensores para la detección de óxidos de nitrógeno.

Los procesos de detección a 423 K dan los siguientes resultados:

- Los sensores dopados con platino son selectivos al CO, siempre que la proporción CO/NO<sub>x</sub> > 1.

- Las muestras no dopadas son menos selectivas y los gases deben encontrarse en la proporción de CO/NO<sub>x</sub> > 10 para que el efecto predominante sea reductor ( la resistencia disminuya ).

- Los sensores dopados con aluminio e indio presentan respuestas similares, la resistencia aumenta siempre que la relación CO/NO<sub>x</sub> ≤ 50, en estas proporciones serán selectivos al NO<sub>x</sub>.

Por último comentar, la influencia de la temperatura de operación en la selectividad del sensor:

- A temperaturas inferiores a 423 K, los sensores no detectan el CO y este no

influye significativamente en los procesos de detección del  $\text{NO}_x$ .

- A temperaturas superiores a 573 K, la respuesta al  $\text{NO}_x$  es muy pequeña. En atmósferas de aire que contengan CO y  $\text{NO}_x$  la respuesta de los sensores dependerá de la proporción en que se encuentren, el efecto predominante será el reductor si bien la sensibilidad al CO disminuye considerablemente cuando ambos gases están presentes.

#### 4.9- MECANISMOS DE CONDUCCION

Los resultados obtenidos por las medidas de efecto Hall ( elevado número de portadores y bajas movilidades así como la débil variación de estos con la temperatura ) sugieren un comportamiento de un semiconductor degenerado ( 153 ).

Las movilidades pueden explicarse en términos de "scattering" debido a las impurezas ionizadas ( centros cargados ) o al límite de grano. Los trabajos realizados por Shanthi ( 154 ) ponen en evidencia como el mecanismo dominante en la movilidad es el límite de grano.

El mecanismo de conducción se establece a partir del modelo de Orton y Powell ( 150, 153 ). Según este modelo, se diferencian tres situaciones dependiendo de la magnitud relativa de  $n_i$  comparada con  $N \cdot d$  y de  $L_D$  comparada con  $d$  ( siendo  $n_i$  la densidad de carga atrapada en los estados superficiales,  $N$  número de portadores,  $d$  el tamaño de grano y  $L_D$  la longitud de Debye ).

La longitud de Debye está definida como:

$$L_D = \left( \frac{\epsilon \epsilon_0 K T}{N q^2} \right)^{1/2} \quad (4.9.1)$$

Donde:  $K$  es la constante de Boltzman,  $N$  es el número de portadores,  $q$  es la carga del electrón,  $\epsilon_0$  es la constante dieléctrica en el vacío y  $\epsilon$  es la

constante dieléctrica del óxido de estaño.

La densidad de portadores ( $n_t$ ) atrapados en la superficie es:

$$n_t q = ( 8 \epsilon \epsilon_0 N \phi_b )^{1/2} \quad (4.9.2)$$

Donde :  $\phi_b$  es el doblamiento de las bandas

El perfil de las bandas se muestra en la Figura 109, las situaciones que se pueden presentar son las siguientes:

1- Si  $n_t < N.d$ . El número de portadores es constante y la movilidad está térmicamente activada. Las medidas de efecto Hall establecen el número de electrones del "bulk" ( $n_H = N$ ) y hay una movilidad limitada por la barrera:

$$\mu = \mu_0 \exp \left( \frac{-\phi_b}{K T} \right) \quad (4.9.3)$$

Las barreras son pequeñas y el diagrama de bandas tiene la forma mostrada en la Figura 106 (a). La capa de vaciado ( $W$ ) estimado es ( 154 ):

$$W = L_D \left( \frac{2 \phi_b}{K T} \right)^{1/2} \quad (4.9.4)$$

Es  $W < d/2$

2- Si  $n_t \approx N.d$  y  $L_D < d/2$ . Aquí la capa de vaciado se extiende casi por todo el grano. La banda de conducción es parabólica ( Figura 109 (b) ). En este caso la movilidad y el número de portadores pueden estar activados y  $n$  puede ser menor que  $N$ .

3- Si  $n_t \approx N.d$  y  $L_D > d/2$ . La banda es plana en cada grano y por tanto en toda la película ( Figura 106 (c) ). No hay barreras para el flujo de corriente, la movilidad

no está térmicamente activada ( $\mu = \mu_0$ ), pero puede que si. El vaciado es completo y lleva a valores de  $n \ll N$ .

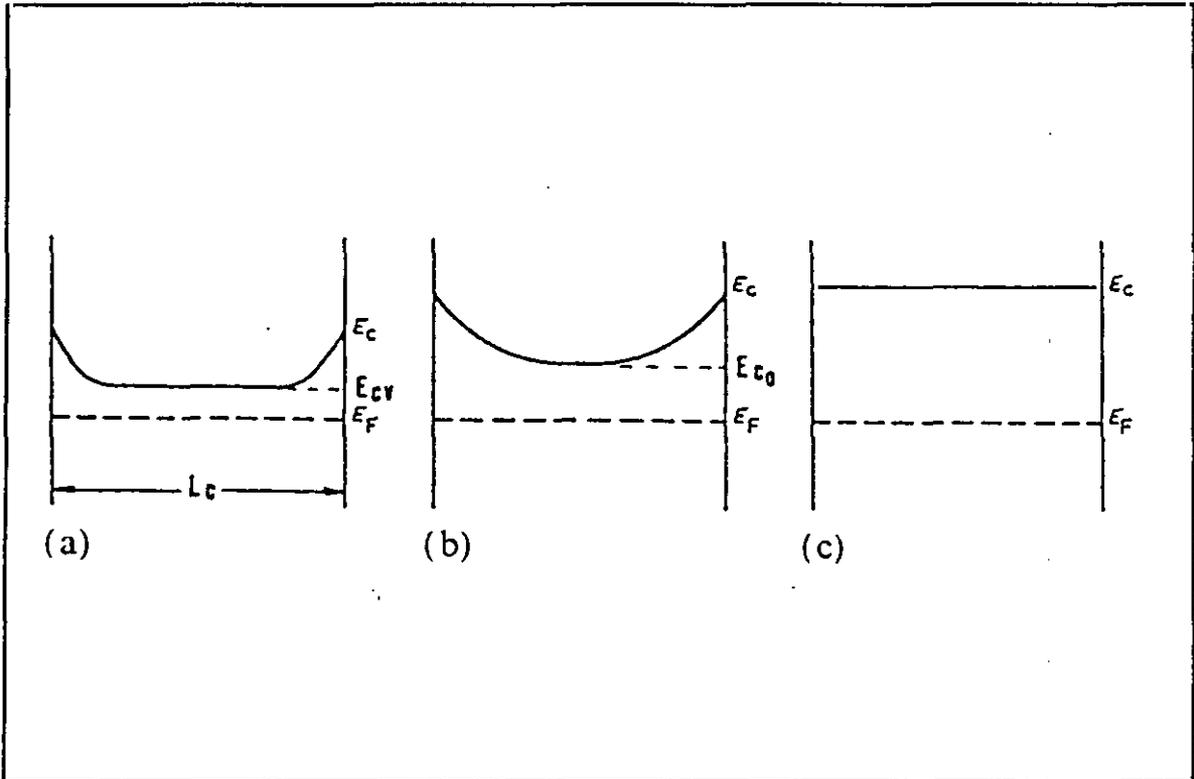


Figura 109: Perfil de las bandas de conducción de un semiconductor tipo n: (a)  $n_i < Nd$ . (b)  $n_i \approx Nd$ ,  $L_d < d/2$ . (c)  $n_i \approx Nd$ ,  $L_d > d/2$ .

Atendiendo ahora al modelo de Yamazoe ( 76, 62 ) el análisis del efecto del tamaño de grano en la sensibilidad, se diferencian nuevamente tres situaciones distintas en función de la magnitud relativa de  $d$  comparada con  $L$  ( siendo  $d$  el tamaño de grano y  $L$  el espacio de carga ).

El espesor del espacio de carga está dado por la longitud de Debye:

$$L = L_D \sqrt{\frac{2 eV_s}{K T}} \quad (4.9.5)$$

Donde:  $eV_s$  es el potencial superficial ( $E_s$ ),  $L_D$  la longitud de Debye y  $K.T$  la energía térmica.

La introducción de impurezas catiónicas en la red puede producir cambios en  $L_d$  y  $L$  y por tanto, promover o atenuar las sensibilidades.

Las diferentes situaciones se muestran en la Figura 110:

1- Si  $d \gg 2L$ . Las propiedades eléctricas están controladas por el límite de grano. Se corresponde con el caso uno del modelo de Orton y Powell y la sensibilidad es independiente del tamaño de grano.

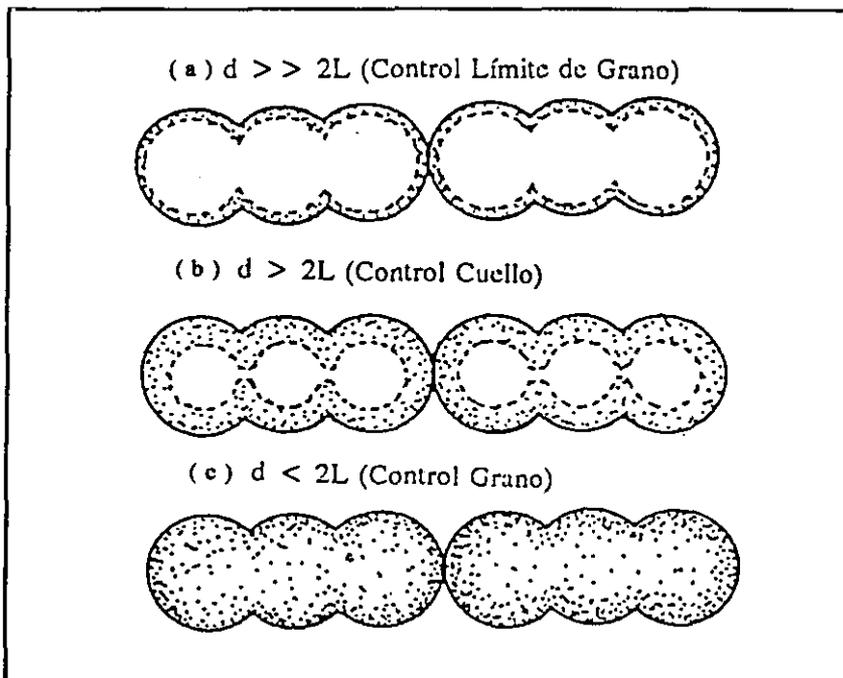


Figura 110: Efecto del tamaño de grano: (a)  $d \gg 2L$ .  
(b)  $d \geq 2L$ . (c)  $d < 2L$ .

2- Si  $d \geq 2 L$ . Existen canales lo suficientemente estrechos entre los granos ( cuellos ) como para que sea resistivo al paso de electrones. Si hay más cuellos que límites de grano, los primeros determinan la resistencia de la película y la sensibilidad depende del tamaño de grano, esta situación corresponde con el caso dos del modelo.

3- Si  $d < 2 L$ . Cada partícula se comporta como un todo en la región de carga espacial. Cuando  $d$  es pequeño la resistencia está controlada por el grano. Se corresponde con el caso tres del modelo de Orton y Powell.

La Tabla XXXIV muestra los valores de  $\phi_b$  y eV en atmósfera de aire y argón. La altura de la barrera eV se establece a partir de la variación de la conductancia con la temperatura y  $\phi_b$  ( doblado de las bandas ) se obtiene del ajuste exponencial de la variación de la movilidad con la temperatura, es decir:

$$\ln \mu = cte - \left( \frac{\phi_b}{T K} \right)$$

En atmósfera de aire, la quimisorción de oxígeno, aumenta eV y  $\phi_b$ . Este efecto es mayor en el doblamiento de las bandas y en particular en las muestras preparadas en plasma reactivo.

Tabla XXXIV: Potencial superficial y doblado de las bandas para las muestras ensayadas.

Sensor	Atmósfera			
	Argón		Aire	
	$\phi_b$ ( $10^{-21}$ J )	eV ( $10^{-20}$ J )	$\phi_b$ ( $10^{-21}$ J )	eV ( $10^{-20}$ J )
SnO <sub>2</sub> ( 100% Ar )	1.6	1.9	5.9	3.2
SnO <sub>2</sub> ( 95% Ar + 5% O <sub>2</sub> )	6.6	2.4	64.8	3.9
SnO <sub>2</sub> -Al-SnO <sub>2</sub>	6.1	2.4	15.1	3.7
SnO <sub>2</sub> -In-SnO <sub>2</sub>	1.9	3.7	87.9	4.1
SnO <sub>2</sub> -Cr-SnO <sub>2</sub>	15.2	2.5	55.4	3.4

En la Tabla XXXV aparecen los valores de  $L_D$ ,  $n_i$ ,  $N.d$ ,  $W$  y  $L$  establecidos a partir de las ecuaciones 4.8.1, 4.8.2, 4.8.4 y 4.8.5. Para realizar los cálculos, se ha estimado el valor de  $N$  ( número de portadores en el "bulk" ) como el número de portadores calculados por efecto Hall, es decir  $n_H$ .

Según el modelo de Orton, las muestras cumplen la condición dos (  $n_i \approx N.d$  y  $L_D < d/2$  ), estando la movilidad limitada por la barrera ( y por ello activada ) y el número de portadores puede estarlo. Si se considera el modelo de Yamazoe, las películas cumplen el caso dos (  $d \geq 2 L$  ). Bajo estas premisas, se puede considerar que las partículas están conectadas entre si por canales ( control cuello ) y límites de grano, aunque el efecto dominante debe ser el límite de grano y la sensibilidad viene determinada por el tamaño de partícula ( 155 ). Por último, comentar como ambos modelos se corresponden aceptablemente bien.

Tabla XXXV: Valores de  $L_D$ ,  $n_i$ ,  $N.d$  y  $L$  en las dos atmósferas ensayadas, establecidos a partir de los modelos de Orton y Yamazoe.

Atmósfera		SnO <sub>2</sub> (100% Ar)	SnO <sub>2</sub> (95%Ar+ 5%O <sub>2</sub> )	SnO <sub>2</sub> -Al-SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> -In-SnO <sub>2</sub>	SnO <sub>2</sub> -Cr-SnO <sub>2</sub>
Argón	$L_D$ ( 10 <sup>-10</sup> m )	8.6	8.1	7.4	0.12	5.97
	$n_i$ ( 10 <sup>17</sup> m <sup>-2</sup> )	1.91	2.68	2.86	1.16	5.75
	$Nd$ (10 <sup>17</sup> m <sup>-2</sup> )	1.69	2.85	2.98	1.27	5.68
	$L$ ( 10 <sup>-10</sup> m )	36.4	27.1	25.2	50.3	24.2
	caso	2	2	2	2	2
Aire	$L_D$ ( 10 <sup>-10</sup> m )	10.5	17.9	8.6	12.8	25.3
	$n_i$ ( 10 <sup>17</sup> m <sup>-2</sup> )	2.45	5.3	2.46	0.65	0.49
	$Nd$ (10 <sup>17</sup> m <sup>-2</sup> )	2.66	5.7	2.55	0.70	0.32
	$L$ ( 10 <sup>-9</sup> m )	20.7	35.1	33.9	54.2	61.1
	caso	2	2	2	2	2

#### 4.10- MECANISMOS DE DETECCION

Las características comunes de los todos los materiales sensores en los procesos de detección a las diferentes temperaturas ensayadas son:

- La respuesta del material ( sensibilidad ) es función de la concentración del gas a detectar. La relación entre la sensibilidad y la concentración se ajusta a diferentes tipos de ecuaciones matemáticas que dependiendo del rango de concentración pueden ser:

Lineales para rangos pequeños, como es el caso del  $\text{NO}_x$  ( 2 a 70 p.p.m ).

Exponenciales para rangos amplios, como en el CO ( 50 a 1.000 p.p.m ).

- Los sensores detectan en determinados intervalos de temperaturas. El CO no se detecta a temperaturas inferiores a 423 K y el  $\text{NO}_x$  a temperaturas superiores a 573 K.

- Para cada material sensor hay una temperatura de máxima respuesta y esta es distinta para cada gas. En la Tabla XXXVI aparecen las sensibilidades y las temperaturas de máxima respuesta de los diferentes sensores obtenidos a partir de  $\text{SnO}_2$  ( en plasma reactivo 5%  $\text{O}_2$  ) y sometidos al mismo tratamiento térmico ( 773 K ).

- La respuesta del sensor está determinada por la presencia del oxígeno ya sea en el ambiente ( aire ) o en la superficie del material ( especies quimisorbidas ).

**Tabla XXXVI:** Temperaturas de máxima respuesta y sensibilidades para los sensores obtenidos a partir de SnO<sub>2</sub>.

SENSOR	GAS	T <sup>a</sup> de máxima respuesta ( K )	SENSIBILIDAD ( % )
SnO <sub>2</sub>	CO ( 1000 ppm )	673	79.1
	NO <sub>x</sub> ( 20 ppm )	473	2524
SnO <sub>2</sub> -Pt-SnO <sub>2</sub>	CO ( 1000 ppm )	623	85.1
	NO <sub>x</sub> ( 20 ppm )	473	1500
SnO <sub>2</sub> -Cr-SnO <sub>2</sub>	CO ( 1000 ppm )	573	82.2
SnO <sub>2</sub> -In-SnO <sub>2</sub>	CO ( 1000 ppm )	573	79.7
	NO <sub>x</sub> ( 20 ppm )	373	7000 >
SnO <sub>2</sub> -Al-SnO <sub>2</sub>	CO ( 1000 ppm )	623	84.7
	NO <sub>x</sub> ( 20 ppm )	423	5429

Los análisis químicos realizados una vez que los sensores han sido expuestos a la acción de los gases no revelan modificaciones en la composición y morfología de las películas y en las medidas de impedancia compleja llevadas a cabo antes, durante y después de los procesos de detección no se observan variaciones en los espectros. Por tanto, los mecanismos de interacción se deben a fenómenos superficiales.

Los procesos de detección se producen por reacciones superficiales que puede ser:

- Entre el gas a detectar y los defectos del sólido.
- Entre diferentes especies adsorbidas.
- Entre las moléculas gaseosas y las especies adsorbidas.

Pudiendo darse el caso de que tenga lugar todas estas reacciones o algunas de ellas.

Los dopantes utilizados son: platino, aluminio, indio y cromo. Los espectros de RX muestran como el indio y el cromo se oxidan durante el tratamiento, mientras que el aluminio y el platino permanecen en estado metálico, sin embargo, es de suponer que el aluminio tiende a oxidarse ya que la reacción esta favorecida:



Si bien la cinética debe ser muy lenta de ahí que no se haya observado cambios aparentes en los espectros.

El efecto de los aditivos en los procesos de detección puede ser debido a la actividad catalítica de los metales u óxidos metálicos que favorecen por una parte la ionosorción de más especies de oxígeno sobre la superficie del semiconductor y por otra acelera la disociación del  $O_2^-$  en  $O^-$ .

La respuesta del material sensor está determinada por la presencia de las especies de oxígeno ionosorbidas. En atmósferas que contengan oxígeno, se crea un espacio de carga superficial como resultado de la transferencia de electrones desde el óxido al oxígeno adsorbido; el gas ha detectar reacciona con las especies quimisorbidas, produciéndose cambios en el espacio de carga superficial que se traduce en modificaciones de la resistencia del semiconductor. A continuación se describen los mecanismos propuestos para los gases detectados.

### **Mecanismos de detección del CO**

El monóxido de carbono es un gas reductor y el mecanismo de detección, en un principio, es similar al modelo establecido por Windischmam y Mark (56) para los

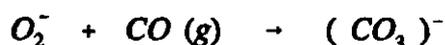
semiconductores tipo n en presencia de gases reductores. Según este modelo, los procesos de detección se deben a la oxidación del gas reductor por el oxígeno adsorbido y la subsiguiente emisión de electrones en la banda de conducción del material por la especie quimisorbida.

Las reacciones que se producen se resumen de la forma siguiente:

- Extracción de electrones de la banda de conducción por el oxígeno adsorbido del aire.



- Adsorción del CO en las posiciones donde el oxígeno ha sido previamente adsorbido con la subsiguiente oxidación del mismo.



- Reinyección de electrones en la banda de conducción por desorción de la especie oxidada. Volviendo a las condiciones iniciales.



El modelo Windischmam y Mark ( 56 ) explicaría la disminución de la resistencia del sensor y la reversibilidad de los procesos. Sin embargo, quedan pendientes por resolver dos cuestiones: Porqué los sensores no detectan a  $T < 423$  K y la influencia de los dopantes.

La detección del monóxido de carbono se debe a la reacción del mismo con el oxígeno adsorbido sobre la superficie del sensor. Para que esta reacción se produzcan es necesario una moderada temperatura de activación, superior a 423 K, como lo prueban los resultados experimentales. Por otra parte, a estas temperaturas la especie dominante

sobre la superficie es  $O^-$  mucho más reactiva que el ión  $O_2^-$  ( 53, 13, 21 ), además, los iones  $O_2^-$  pueden reaccionar con el monóxido de carbono generando más iones  $O^-$  y las reacciones que tienen lugar son:



De los diferentes dopantes ensayados el platino debido a su acción catalítica incrementan la velocidad de reacción y favorece la adsorción del CO, de forma que los procesos de respuesta y recuperación son independientes de la temperatura. En el resto de los sensores ensayados los procesos son más lentos y dependen de la temperatura de operación y a partir de los 573 K los tiempos de respuesta y recuperación disminuyen, este hecho también se ha observado en la detección del  $NO_x$ .

Los aditivos trivalentes favorecerían la adsorción del oxígeno sobre la superficie del material reduciendo la temperatura de máxima respuesta.

### **Mecanismos de detección del $NO_x$**

Las detecciones se llevan a cabo a partir de mezclas de NO en  $N_2$ , el NO es un gas inestable y en presencia del oxígeno del aire tiende a oxidarse progresivamente a  $NO_2$ , la concentración de NO disminuye con el tiempo y la de  $NO_2$  aumenta, sin embargo, la de  $NO_x$  permanece constante si las medidas están referidas a unidad de volumen.

Para establecer la influencia del oxígeno y comprobar si el monóxido de nitrógeno reacciona con el oxígeno del aire o con las diferentes especies de oxígeno ionosorbidas

sobre el material sensor o con el oxígeno presente en la red cristalina se han realizado detecciones en atmósfera de nitrógeno. Los experimentos se llevan a cabo de diferentes formas como ya se comentó en el apartado 4.3 ( Procesos de detección en atmósfera de nitrógeno ).

De los resultados obtenidos para los sensores que han sido estabilizados en nitrógeno, sin ser ensayados previamente en aire, se observa que en presencia de NO la resistencia aumenta pero la respuesta es considerablemente menor que en aire; hay que destacar que en estas condiciones la saturación se alcanza al cabo de veinte minutos si bien, la recuperación es lenta y la resistencia final es inferior a la de partida. Tras detecciones sucesivas, las variaciones de la resistencia van siendo menores hasta que llega un momento en que los sensores no sufren modificaciones sustanciales por la presencia del NO.

Los procesos de detección en nitrógeno ponen en evidencia que el NO reacciona con las especies de oxígeno ionosorbidas sobre el material, si bien en aire la mayor parte reaccionará con el oxígeno de la atmósfera. El tratamiento térmico al que han sido sometidas las muestras ( 4 horas a 773 K en atmósfera de aire ) favorece la adsorción de los iones oxígeno sobre la superficie del semiconductor y es necesario calentar a elevadas temperaturas para que estas especies sean desorbidas.

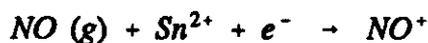
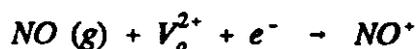
Los experimentos realizados en atmósfera de nitrógeno, después de los procesos de detección en aire, muestran como la desorción de oxígeno es muy lenta y a  $T \geq 573$  K la velocidad de desorción se incrementa considerablemente. Estos resultados son comunes a los procesos de detección: En aire los tiempos de saturación y recuperación son elevados y a temperaturas superiores a 523 K disminuyen considerablemente; por otra parte, a  $T > 573$  K los sensores apenas detectan.

En base a los resultados comentados y considerando los análisis de IR ( 34, 35 ) y TPD ( 34, 92 ) ( temperatura programada de desorción ) que muestran como el NO y el NO<sub>2</sub> se adsorbe sobre la superficie del SnO<sub>2</sub> en tres estados distintos: Uno tipo nitrito

( $O=N-O$ )<sup>-</sup> y dos tipo nitrosilos ( $NO^-$  o  $NO^+$ ). El enlace  $Sn-NO^+$  es más fuerte que el  $Sn-NO^-$ , por tanto, los gases tienden a adsorberse sobre la superficie del material como las especies  $NO^+$  y  $NO_2^-$ .

El mecanismo de detección propuesto es el siguiente:

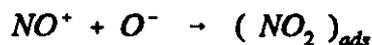
Las moléculas de NO, que no han reaccionado con el oxígeno del aire, son adsorbidas sobre el material, primero sobre las vacantes de oxígeno o los átomos de estaño, formando la especie  $NO^+$ :



El ión  $NO^+$  interacciona con las diferentes especies de oxígeno adsorbidas en la superficie del material sensor, según las reacciones siguientes:

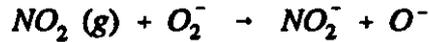


o bien:

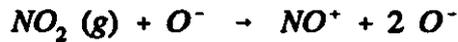


En atmósfera de nitrógeno, las reacciones serían similares a las anteriores, la desorción del  $NO_2$ , con el consiguiente consumo de oxígeno lleva a procesos irreversibles. Esto explica porque en nitrógeno, los sensores al principio son sensibles al NO aunque no recuperan el valor de resistencia inicial. En detecciones sucesivas la respuesta disminuye debido a que en la superficie ya no hay iones oxígeno capaces de reaccionar con el NO.

Simultáneamente a las reacciones del NO, las moléculas formadas de  $NO_2$  reaccionan con las especies superficiales quimisorbidas:



o bien



En cualquier caso, se llega a las especies intermedia  $NO_2^-$  o  $NO^+$  que son desorbidas como  $NO_2$ . Por otra parte, hay que destacar que en ambos casos se incrementa la concentración de  $O^-$ .

El NO o  $NO_2$  se comportan como un agentes oxidantes sobre la superficie del material sensor y el carácter oxidante disminuye a partir de una determinada temperatura. El resultado de la quimisorción de sustancias oxidantes es una disminución de la concentración de electrones en la banda de conducción ( próxima a la superficie ), como consecuencia la resistencia aumenta.

Los proceso de adsorción deben ser rápidos como lo prueban los cambios bruscos de resistencia observados en las detecciones. Sin embargo, las reacciones deben ser muy lentas, al tratarse de procesos múltiples ( entre el gas a detectar y los defectos del sólido, entre las diferentes especies adsorbidas o entre las moléculas gaseosas y las especies adsorbidas ) algunos de los cuales pueden ser competitivos y las condiciones de equilibrio no se alcanzan después de largos períodos de exposición. Al aumentar la temperatura las reacciones son más rápidas y los proceso de saturación se alcanzan en intervalos de tiempos relativamente cortos.

En cuanto a la acción de los dopantes hay que destacar que las películas dopadas con aditivos trivalentes ( indio y aluminio ) presentan mayores sensibilidades debido a que estos dopantes incrementa la adsorción del oxígeno sobre la superficie del sensor y por tanto favorecen la adsorción del  $NO_x$ . Sin embargo, las muestras dopadas con cromo no detectan los óxidos de nitrógeno, esto puede ser debido a que el cromo después del

tratamiento térmico presenta diferentes estados de oxidación ( $\text{Cr}^{4+}$ ,  $\text{Cr}^{5+}$ ,  $\text{Cr}^{5+} \dots$ ) y al difundir a la superficie reacciona con las iones oxígeno formando compuestos oxidados, los cambios de resistencia observado en estas películas son debido a estos procesos de oxidación.

### **Mecanismos de detección del $\text{NO}_x$ y CO**

Al detectar simultáneamente diferentes gases, tiene lugar una adsorción competitiva y la respuesta del material se debe a la reacción química entre el oxígeno y los gases de la superficie. En estas condiciones se pueden diferenciar dos situaciones:

- 1) La velocidad de reacción es grande.
- 2) La velocidad de adsorción es rápida.

El primer caso corresponde a los procesos de detección del monóxido de carbono y el segundo al de los óxidos de nitrógeno.

El  $\text{NO}_x$  se adsorbe rápidamente e impide la adsorción del CO. Cuando ambos gases se encuentran en la misma proporción, los materiales sensores responden a la acción del  $\text{NO}_x$  y sólo si la concentración del CO es muy superior a la del  $\text{NO}_x$  los cambios serán debidos a la acción del CO.

## **5- CONCLUSIONES**

De los resultados obtenidos para los materiales estudiados se pueden extraer las siguientes conclusiones:

1- El tratamiento térmico determina la formación de defectos estructurales y mejora la cristalinidad de las películas. Los defectos predominantes en el óxido de estaño deben ser las vacantes de oxígeno generadas durante la preparación y favorecidas durante el tratamiento.

2- Los mínimos de resistencia observados en los procesos de calentamiento y enfriamiento, coinciden con las condiciones en las que se tiene un número óptimo de vacantes de oxígeno que favorecen los procesos de conducción electrónica.

3- Los mecanismos de conducción están controlados por los canales ( control cuello ) y el límite de grano, estando la movilidad limitada por la barrera ( y por ello activada ) y el número de portadores puede estarlo.

4- Los procesos de detección no están marcados por la morfología y tamaño de grano que es similar en todos los sensores sino por la acción efectiva de los aditivos y del tratamiento térmico al que han sido sometidos. Los mecanismos de detección se deben a procesos superficiales en los que la respuesta del material sensor viene determinada por la presencia de las especies de oxígeno ionosorbidas.

5- De las diferentes muestras de óxido de estaño ensayadas como sensores, las mejores respuestas se dieron en las películas obtenidas a partir de dióxido de estaño en

plasma reactivo ( 5% O<sub>2</sub> - 95% Ar ) y sometidos a 773 K.

6- Los materiales sensores son sensibles al CO y al NO<sub>x</sub> si bien la respuesta no es la misma. Los procesos de detección simultánea del NO<sub>x</sub> y CO están determinados por la presencia del NO<sub>x</sub> y la resistencia aumenta cuando las proporciones de CO/NO<sub>x</sub> son: CO/NO<sub>x</sub> ≤ 10 en las muestras no dopadas, de CO/NO<sub>x</sub> ≤ 50 en los sensores dopados con indio y aluminio y de CO/NO<sub>x</sub> < 1 en los dopados con platino.

7- Los procesos de detección del NO<sub>x</sub> muestran que:

El NO<sub>x</sub> es un gas oxidante y su carácter oxidante disminuye al aumentar la temperatura alcanzando un valor máximo de sensibilidad en el intervalo de temperatura de 473 a 523 K. A temperaturas superiores a 573 K los sensores a penas detectan. Los rangos de concentración detectados oscilan de 2 a 70 ppm. Los dopantes aumentan la sensibilidad del material y en el caso de los aditivos trivalentes disminuyen la temperatura a la cual tiene lugar la máxima respuesta. De los dopantes ensayados los más idóneos son el In y el Al. Los sensores dopados con indio, podrían operar a bajas temperaturas ( T ≤ 473 K ), como un dispositivo alarma ( los procesos de recuperación son muy lentos); mientras que los dopados con aluminio, en el intervalo de temperatura de 473 a 523 K, podría ser utilizados como analizadores o detectores .

8- Los procesos de detección del CO muestran que:

El monóxido de carbono es un agente reductor que disminuye la resistencia de los materiales sensores. El intervalo de detección va de 423 a 673 K y los rangos de concentraciones oscilan entre 4.500 y 50 ppm.

La temperatura de máxima respuesta es 673 K para las muestras de óxido de estaño. Los dopantes disminuyen la temperatura de máxima respuesta e incrementan la sensibilidad a bajas temperaturas. De los dopantes ensayados el platino favorece la adsorción del CO y acelera los tiempos de respuesta y recuperación.

## **6- PERSPECTIVAS FUTURAS**

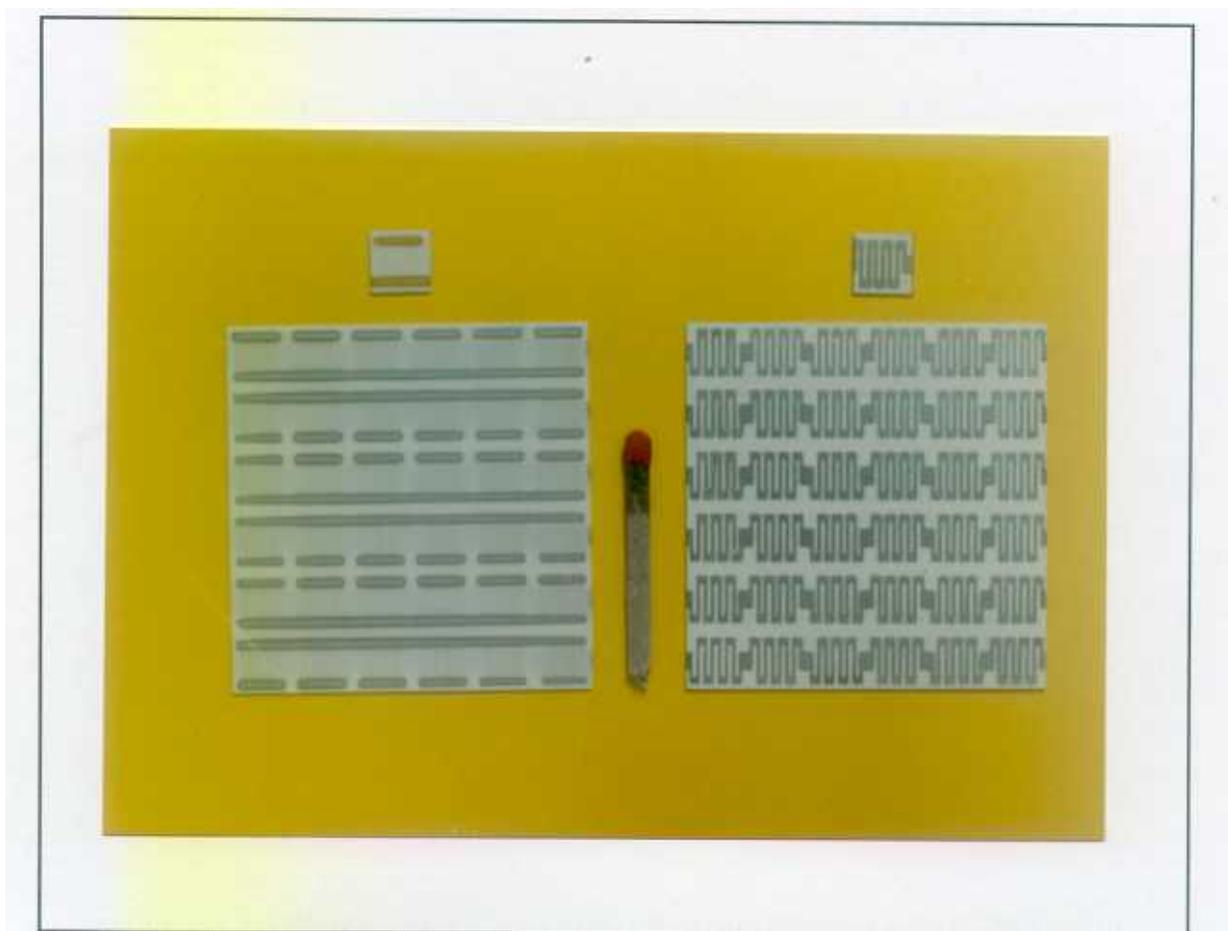
Los estudios realizados en la presente memoria de investigación se han centrado en el comportamiento del óxido de estaño como material sensor capaz de detectar contaminantes atmosféricos (  $\text{NO}_x$  y  $\text{CO}$  ); estableciendo las bases para el diseño y caracterización del sensor. Sin embargo, quedan abiertas varias líneas de trabajo:

- 1- Relacionados con el diseño del sensor: miniaturización y utilización de un sistema de calefacción autónomo.
- 2- Relacionados con la fiabilidad de los dispositivos: establecer el tiempo de vida útil.
- 3- Relacionados con la sensibilidad y selectividad: estudio de las interferencias de otros gases.

Actualmente, en el Laboratorio de Sensores, se están realizando ensayos con dispositivos de dimensiones más reducidas y geometría rectangular, a los que se les ha incorporado un sistema de calefacción como se muestra en la Figura 111. Las dimensiones del sensor se han reducido tres veces y la geometría se ha modificado. Los resultados son similares a los obtenidos con los sensores estudiados en este trabajo de investigación. Por tanto, la geometría y tamaño del dispositivo no condicionan la respuesta del mismo.

El sistema de calefacción ideado está formado por una resistencia de platino ( depositada por pulverización catódica en plasma de argón ) incorporada en la parte

posterior del sustrato de alúmina ( como se visualiza en la Figura 111 ). En este sentido, se han llevado a cabo calibraciones de la resistencia para establecer una correlación fiable entre el voltaje aplicado y la temperatura del sensor, con una "vida larga" para la resistencia. Este sistema permite que se caliente sólo el sensor sin calentar el gas.



*Figura 111: Dimensiones del sensor y detalle de la resistencia de calefacción.*

También se están realizando ensayos de reproductibilidad y vida útil a temperatura constante ( 523 K ) para los sensores dopados con aluminio idóneos para la detección de  $\text{NO}_x$ . Con estos experimentos se pretende establecer la durabilidad de los mismos, para ello se dispone de reactores en los que los sensores son expuestos cada día durante

intervalos de tiempo de una hora al  $\text{NO}_x$ . De esta forma, se estudia las fluctuaciones de la resistencia, sensibilidad, tiempo de respuesta y recuperación durante períodos de tiempo prolongados. Los sensores llevan funcionando seis meses y los resultados obtenidos hasta el momento, son satisfactorios pues la variable de medida ( resistencia ) es estable y los ensayos repetitivos. Se espera seguir su evolución y establecer el tiempo de vida útil de los mismos.

Las investigaciones en un futuro próximo, están encaminadas a determinar las interferencias de otros gases (  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SH}_2$ , vapor de agua, hidrocarburo... ) presentes en la atmósfera. En principio, se establecerá las interferencias de mezclas binarias (  $\text{NO}_x$  y otro gas ) y después se procederá a ensayar atmósferas con diferentes contaminantes. Para ello se probarán los dopantes actuales ( In, Cr, Al y Pt ) y nuevos aditivos ( Pd, Sb ) estableciendo la selectividad a estos gases.

Una vez determinado el dopante idóneo para cada gas se procederá al diseño y caracterización de un sensor capaz de diferenciar los gases presentes. La fase siguiente supondría la integración de los diversos sensores en una estructura que contenga la instrumentación necesaria para la identificación de los distintos contaminantes, y que pueda reproducir un espectro de respuestas del sistema sensorial.

## **7- BIBLIOGRAFIA**

( 1 ) "Sensors and their applications"

P.A. Payne

J. Phys E. Vol. 16, (1.983) 947-951

( 2 ) "Chemical Sensor Technology"

Tetsuro Seiyama

Kodansh LTD Tokyo Vol. 1, 1.988 y Vol. 2, 1.990. Elsevier

( 3 ) "Les capteurs en instrumentation industrielle"

Gerges Ash. et collaborateurs.

Ed. Dunod, Bordas, París 1.983.

( 4 ) "Introducción a los sensores"

J. Gutiérrez, J. A. Agapito, L. Arés.

C.S.I.C. - C.D.T.I. Ed. 1.987

( 5 ) "Chemically sensitive devices"

J.N. Zemel

Surface Science, Vol. 86, (1.979) 322-334

( 6 ) "Sensores y analizadores"

H.N. Norton

Ed. G.Gili, Barcelona 1.984

- ( 7 ) "Sensors fundamentals and general aspects"  
T. Grandke and W.H. Ko  
VCH Verlagsgesellschaft (Federal Republic of Germany), Vol. 1, 1.989
- ( 8 ) "Chemical and biochemical sensors"  
W. Göpel, T.A. Jones, M. Kleitz, J. Lundström and T. Seiyama  
VCH Verlagsgesellschaft (Federal Republic of Germany), Vol. 2, 1.990
- ( 9 ) "Chemical sensors"  
T.E. Edmonds  
Blackie and Son. London 1.988
- ( 10 ) "Solid state electrochemical gas sensors"  
W. Weppner  
Proceed. 2 Internat. Meeting on Chemical Sensor. Bordeaux- France (1.986) 59-68
- ( 11 ) "Gas analysis with potentiometric sensors"  
J. Fouletier  
Sensors and Actuators, Vol. 3, N° 4, (82/83) 295-314
- ( 12 ) "Solid electrolyte and Semiconductor SO<sub>x</sub> and NO<sub>x</sub> gas sensor"  
Ningling RAO / 199-Ed Pasmanso offest drukkerig B.V./Gravenhave-Thliner  
Hercands-cap
- ( 13 ) "Chemical Sensing with Solid State devices"  
Marc J. Madou - S. Roy Morrison  
Academic Press, Inc. London 1.989
- ( 14 ) "The future of sensors, materials science or software engienering"  
P. Kleinschmidt and W. Hanrieder  
Sensors and Actuators, A 33, N° 1-2, (1.992) 5-17

- ( 15 ) "New trends and future prospects of thick-and thin-film gas sensors"  
P.T. Moseley  
Sensors and Actuators, B 3, N° 3, (1.990) 167-174
- ( 16 ) "Multidimensional sensor for gas analysis"  
R. M. Müller and E. Lange  
Sensors and Actuators, Vol. 9, N° 1, (1.986) 39-48
- ( 17 ) "Olfactory detection using integrated sensor"  
A. Ikegami and M. Kaneyasu  
Proceed. of the 3rd Internat. Conference on Solid-State Sensor and Actuators  
(Transducer '85) Philadelphia PA, IEEE catalog N° 85 CH2121-9 (1.985) 136-139
- ( 18 ) "Surface modification and commercial application"  
S.J. Pace  
Sensors and Actuators, Vol. 1, N° 4, ( 1.981) 475-527
- ( 19 ) "Surface processes in the detection of reducing gases with SnO<sub>2</sub>-based devices"  
D. Kohl  
Sensors and Actuators, Vol. 18, N° 1, (1.989) 71-113
- ( 20 ) "Algunos aspectos de la quimisorción en la detección de gases contaminantes"  
J. Gutiérrez, J. Mochón, E. Millán y colaboradores  
Rev. Latinoam. Ing. Quim. Quim. Apli. Vol 15, (1.989) 177-188
- ( 21 ) "Semiconductor gas sensors"  
P.T. Moseley and B.C. Tofield  
Materials Science and Technology Vol.1, (1.985) 505-515
- ( 22 ) "Electronic properties of doped semiconductors"  
B.I. Shklovskii and A.L. Efros

Springer Series in Solid-State Sciences 45. Tokyo 1.984

( 23 ) "Física de los semiconductores"

K.V. Shalíмова

Ed. Mir 1.975

( 24 ) "Fundamentos de la química de superficies"

G. A. Somorjai

Fª Qª (18) Nª 104. Ed. Alhambra. Madrid 1.971

( 25 ) "Polycrystalline semiconductors physical properties and applications"

G. Harbeke

Springer Series in Solid-State Science Vol. 57, (1.985)

( 26 ) "Adsorption-desorption phenomena"

F. Ricca

Academic Press, 1.972

( 27 ) "The effect of oxygen on the electrical conductivity of some metal oxides in inert and reducing atmosphere at high temperature"

T.A. Jones, J.G. Firth and B. Mann

Sensors and Actuators, Vol. 8, Nª 4, (1.985) 281-306

( 28 ) "Electron donor-acceptor interactions and surface semiconductivity in molecular crystals as a function of ambient gas"

R.L. Vam Ewyek, A.V. Chadwick and J.D. Wright

J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 76, (1.980) 2194-2205

( 29 ) "Physical adsorption on single crystal zinc oxide"

P. Esser and G. Gopel

Surf. Sci., Vol. 97, Nª 1, (1.980), 309-318

- ( 30 ) "Analytical and experimental investigation of the effects of oxygen chemisorption on the electrical conductivity of CdS"  
Suprasad Baidyaroy and Peter Mark  
Surface Science, Vol. 30, N° 1 (1.972) 53-68
- ( 31 ) "Lectures on gas-solid interactions"  
Mino Green  
Sensors and Actuators, Vol. 1, N° 3, (1.981) 379-391
- ( 32 ) "Oscillations in the electrical resistivity of TiO<sub>2</sub> induced by solid/gas interactions  
E.M. Logothetis and R.E. Hetrick  
Solid State Comm. Vol. 31, (1.979) 167-171
- ( 33 ) "Oxygen ionosorption on compressed semiconducting powders of zinc on germanium oxynitrides"  
M. Ghers, G. Rossé, J. Guyader, Y. Laurent and Y. Colin  
Sensors and Actuators, Vol. 13, N° 3, (1.988) 263-273
- ( 34 ) "Interaction of tin oxide surface with O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O and H<sub>2</sub>"  
N. Yamazoe, J. Fuchigami, M. Kiskawa and T. Seiyama  
Surface Sciencia, Vol. 86, (1.979) 335-344
- ( 35 ) " Oxygen chemisorption on tin oxide: correlation between electrical conductivity and EPR measurement"  
S. C. Chang  
J. Vac. Sci. Technol, Vol. 17, N° 1, (1.980) 366-369
- ( 36 ) "Interpretation of surface phenomena on ZnO by the compensation model"  
G. Heiland and D. Kohl  
Phys. Status Solidi (a), Vol. 49, (1.978) 27-37

- ( 37 ) "Hall effect studies of oxygen chemisorption on zin oxide"  
H. Chon and J. Pajares  
J. Catal, Vol. 14, N° 3, (1.969) 257-263
- ( 38 ) "A new detector for gaseous components using semiconductive thin films"  
T. Seiyama, A. Kato, K. Fukiishi, M. Nagatini  
Anal. Chem. Vol. 34, (1.962) 1502-1503
- ( 39 ) "Electrical studies on oxygen ionosortion at ambient pressure on SnO<sub>2</sub>(In) thin film"  
G. Seberveglieri, G. Goccoli, P. Benuissi and P. Nelli  
Applied Surface Science, Vol. 40, (1.989) 169-174
- ( 40 ) "Electrical propeties of grain boundaries in polycristalline semiconductor compounds"  
F. Grenter and G. Blatter  
Semicond. Sci. Technol. Vol. 5, (1.990) 111-137
- ( 41 ) "TGS Sensor Sensitivity"  
Catalogo- Figaro Engineering Co ( Feb. 13, 1.980 )
- ( 42 ) "Carrier transport through grain boundaries in semiconductor"  
G. Blatter and G. Grenter  
Phys. Rev. B, Vol. 33, N° 6, (1.986) 3952-3964
- ( 43 ) "Semiconductor gas sensors"  
S.Roy Morrison  
Sensors and Actuators, Vol. 2, N° 4, (1.982) 329-341
- ( 44 ) "Mechamism of semiconductor gas sensor operation"  
S.R. Morrison  
Sensors and Actuators, Vol. 11, N° 3, (1.987) 283-287

- ( 45 ) "The oxidation of hydrocarbons and CO over metal oxides"  
Yung-Fang Yu Yao  
J. Cat. Vol. 36, N° 3, (1.976) 266-276
- ( 46 ) "A surface chemical view of gas detection"  
Joseph R. Stetter  
J. Colloid and Interf. Sci. Vol. 65, N° 3, (1.978) 432-443
- ( 47 ) "Low and high temperature TiO<sub>2</sub> oxygen sensors"  
U. Kirner and K. D. Schierbamu  
Sensors and Actuators, B 1, N° 1-6, (1.990) 103-107
- ( 48 ) "Some aspects of the interaction of hydrogen with polycrystalline ZnO"  
N. Hishinuma  
Rev. Sci. Instr. Vol. 52, (1.981) 313-321
- ( 49 ) "Studies of molybdena-alumina catalysts"  
F.E. Mossoth.  
J. Cat. Vol. Vol. 36, (1.975) 164-184
- ( 50 ) "General characteristics of thermally cycled TiO<sub>2</sub> gas sensors"  
E. Gutman, I. Myasnikov, A. Davtyan, L. Shuts and M. Bogoyaulenskii  
J. Phys. Chem. 50 (1.976) pp. 348-357
- ( 51 ) "Thin film semiconductor NO<sub>x</sub> sensor"  
S.C. Chang  
IEEE Trans. Electron Devices, Vol. ED-26, N° 12 (1.979) 1875-1880
- ( 52 ) "Gas sensing characteristics of tin oxide"  
M. Egashira, Y. Yoshida and S. Kawasumi  
Sensors and Actuators, Vol. 9, N° 2, (1.986) 147-155

- ( 53 ) "Solid State gas Sensors"  
P.T. Moseley and B.C. Tofield  
Adam Hilger Series on Sensors London 1.987
- ( 54 ) "Techniques and mechanisms in gas sensing"  
P. Moseley, J. Norris and De Williams  
The Adam Hilger series on sensors 1.991
- ( 55 ) "Tin oxide surfaces"  
E. Thornton and P. Harrisom  
J. chem. Soc. Faraday Trans. I, Vol. 71, (1.975) 461-472
- ( 56 ) "A model for the operation of a thin film SnO<sub>x</sub> conductance-modulation carbon monoxide sensor"  
H. Windischmann and P. Mark  
J. of Electrochem. Soc. Vol. 126, N<sup>o</sup> 4, (1.979) 627-633
- ( 57 ) "On the calibration of solid state gas sensors"  
G.N. Advani and L. Nanis  
J. Elect. Mat. Vol. 11, ( 1.982) 335-340
- ( 58 ) "Methods of determining surface state energies"  
P. Mark  
Surface Sci. Vol. 25, N<sup>o</sup> 1, (1.971) 192-223
- ( 59 ) "Mechanism of gas detecion in polycrystalline thick film SnO<sub>2</sub> sensors"  
N. Bârsan, R. Grigorovici, R. Ionescu, M. Motronea and A. Vancu.  
Thin Solid Films, Vol. 171, N<sup>o</sup> 1, (1.989) 53-63
- ( 60 ) "Characteristics of semiconductors gas sensors"  
P.K. Clifford and D.T. Tunna

Sensors and Actuators, Vol. 3, N° 3, (1.983) 233-281

( 61 ) "The effect if the physical form of the oxide on the conductivity changes produce by CH<sub>4</sub>, CO and H<sub>2</sub>O on ZnO"

A. Jones, T.A. Jones, B. Mann and J.G. Firth

Sensors and Actuators, Vol. 5, N° 1, (1.984) 75-88

( 62 ) "Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO<sub>2</sub>-based elements"

C. Xu, J. Tamaki, N. Miura and N. Yamazoe

Sensors and Actuators, B 3, N° 3, (1.991) 147-155

( 63 ) "A new approach to selective detection of gas by on SnO<sub>2</sub> solid-state sensor"

R. Lalauze and C. Pijolat

Sensors and Actuators, Vol. 5, N° 1, (1.984) 55-64

( 64 ) "Physics of semiconductor devices"

S. M. Sze

By John Wiley & Sons. Inc 2nd Edition New York 1.981

( 65 ) "A comparison of metal oxide semiconductor and catalytic gas sensors"

S. Gentry and T. Jones

Sensors and Actuators, Vol. 4, N° 4, (1.983) 581-586

( 66 ) "Tin dioxide gas sensors"

J.F. McAleer, P.T. Moseley, J.O.W. Norris, D.E. Williams and B.C. Tofield

J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 14 84 (2), (1.988) 441-457

( 67 ) "Selectivity of semiconductor gas sensors achieved by gaseous treatments"

R. Prasad, L.A. Kennedy and E. Ruckenstein

Catal. Rev. Sc. Eng. Vol. 26, N° 1, (1.984)

- ( 68 ) "Influence of catalytic activity on semiconducting metal oxide sensor"  
D. Baresel, W. Gellet, W. Sarholz and P. Scharner  
Sensors and Actuators, Vol. 6, N° 1, (1.984) 35-50
- ( 69 ) "Selectivity in semiconductor gas sensors"  
S. Roy Morrison  
Sensors and Actuators, Vol. 12, N° 4, (1.987) 425-440
- ( 70 ) "Metal oxide films as selective gas sensors"  
R. Lambrich, W. Hagen and J. Lagois  
Proceed. of the Internationall Meeting on Chemical Sensors, Fukuoka Japan 1.983
- ( 71 ) "Selective oxidation of hidrocarbons on composite oxides"  
D.B. Dadyburjor, S.S. Jewur and E. Ruckenstein  
Catal. Rev. Sci. Eng Vol. 19, (1.979) 293-350
- ( 72 ) "A highly sensitive NO<sub>2</sub> sensor based on electrical conductivity changes in pthalocyanine films"  
B. Betty and T.A. Jones  
Sensors and Actuators, Vol. 5, N° 1, (1.984) 43-53
- ( 73 ) "Sensors for monitoring industrial atmospheres"  
J.G. Firth  
Proc. 2nd Int. Meet. on Chem. Sensors, Bordeaux July 7-10 (1.986) 33-38
- ( 74 ) "Homogeneous semiconducting gas sensors"  
G. Heiland  
Sensors and Actuators, Vol. 2, N° 4, (1.982) 343-361
- ( 75 ) "Materials selection for semiconductor gas sensors"  
P.T. Moselley

Sensors and Actuators, B 6, N° 1-6, (1.992) 239-247

- ( 76 ) "Chemical sensor technology" Vol. 4  
N. Yamazoe and N. Miura  
Kodansha LTD. Tokyo 1.992 Elsevier
- ( 77 ) "Thick-film sensors: An overview"  
M. Prudenziati and B. Morten  
Sensors and Actuators, Vol. 10, N° 1-2, (1.986) 65-82
- ( 78 ) "Electronic structure of oxygen vacancies on TiO<sub>2</sub> (110) and SnO<sub>2</sub> (110) surface"  
S. Munnix and M. Schmehs  
J. Vac. Sci. Technol., A 6, (1.985) 910-913
- ( 79 ) "Thick film ZnO resistive gas sensors: anallysis of their kinetic behaviour"  
S. Pizzini, N. Buttà, D. Narducci and M. Palladino  
J. Electrochem. Soc., Vol. 136, (1.989) 1945-1948
- ( 80 ) "Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials: I Preparative and defect structure"  
Z.M. Jarzebski and J.P. Marton  
Journal of the Electrochemical Society Vol. 123, N° 7, (1.976) 199-205
- ( 81 ) "Phase composition of SnO<sub>x</sub> thin films obtained by reactive D.C. sputtering"  
E. Leja, J. Korecki, K. Krop and K. Toll  
Thin Solid films, Vol. 59, N° 2, (1.979) 147-155
- ( 82 ) "Physical properties of SnO<sub>2</sub> materials: II Electrical properties"  
Z.M. Jarzebski and J.P. Marton  
Journal of the Electrochemical Society Vol. 123, N° 7, (1.976) 299-310
- ( 83 ) "Chemical composition and electrical properties of tin oxide films prepared by

vapor deposition"

J.A. Aboaf, V.C. Marcotle and N.J. Chou

J. Electrochem Soc. Vol. 120, N° 5, (1.973) 701-703

( 84 ) "Growth of stannic oxide crystals from the vapor phase"

J.A. Marley and T.C. MacAvoy

J. Appl. Phys. Vol. 32, N° 12, (1.961) 2504-2512

( 85 ) "Characterization of tin oxide thin films deposited by reactive sputtering"

J.A. Aboaf

Thin Solid films, Vol. 170, N° 2, (1.989) 285-292

( 86 ) "Defect structure and electronic donor levels in stannic oxide crystals"

S. Samson and C.G. Fonstad

J. Appl. Phys., Vol. 44, N° 10, (1.973) 4618-4622

( 87 ) "Electronic structure of tin dioxide surfaces"

S. Munnix and M. Schmeits

Phys. Rev. B, Vol. 27, N° 12, (1.983) 7624-7635

( 88 ) "Defect level of SnO<sub>2</sub>"

J. Robertson

Phys. Rev. B, Vol 30, N° 6, (1.984) 3520-3522

( 89 ) "Thin oxide films as gas sensors"

Z. Szklarski, B. Zakrzewska and M. Rekas

Thin Solid Films, Vol. 174, ( 1.989) 269-276

( 90 ) "Phase composition of SnO<sub>x</sub> thin films obtained by reactive D.C. Sputtering"

E. Leja, J. Korecki, K. Krop and K. Toll

Thin Solid Films, Vol. 59, (1.979) 147-155

- ( 91 ) "Preparation by reactive deposition and some physical properties of amorphous tin oxide films and crystalline SnO<sub>2</sub> films"  
S. Muranaka, Y. Bando and T. Takada  
Thin Solid Films, Vol. 86, N° 1 (1.981) 11-19
- ( 92 ) "The interaction of tin oxide films with O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, NO and H<sub>2</sub>S"  
T.W. Capehart and C. Chang  
J. Vac. Sci. Technol, Vol. 18, N° 2, (1.980) 393-397
- ( 93 ) "Tin oxide surfaces"  
P.G. Harrison and E.W. Thornton  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, Vol. 74, (1.978) 2604-2618
- ( 94 ) "The effects of CO, water vapor and surface temperature on the conductivity of an SnO<sub>2</sub> gas sensor"  
J.K. Boley and K. A. Jones  
J. Electronic Mat. Vol. 6 (1.977) 717-723
- ( 95 ) "Problems and possibilities of oxidic and organic semiconductor gas sensors"  
G. Heiland and D. Kohl  
Sensors and Actuators, Vol. 8, N° 3, (1.985) 227-233
- ( 96 ) "Stabilization of SnO<sub>2</sub> sensors sensitivity"  
Y. Nakamura, S. Yasunaga, N. Yamazoe and T. Seiyama  
Proc. 2nd Int. Meet. on Chem. Sensors, Bordeaux July 7-10, (1.986) 163-166
- ( 97 ) "Infrared study of the adsorption of ethane and ethene on tin (IV) oxide"  
P. G. Harrison and B. Maunders  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. I, Vol. 81, (1.985) 1311-1327
- ( 98 ) "Effect of CH<sub>4</sub>, SO<sub>2</sub> and NO on the CO response of an SnO<sub>2</sub>-based thick film gas

- sensor in combustion gases"  
P. Romppainen, H. Torvela, J. Väänänen and Leppävnori  
Sensors and Actuators, Vol. 8, N° 4, (1.985) 271-279
- ( 99 ) "Fundamental characterization of clean and gas-dosed tin oxide"  
S. Semancik and D. F. Cox  
Sensors and Actuators, Vol. 12, N° 2, (1.987) 101-106
- ( 100 ) "Influence of the surface reconstruction on the work function and surface conductance of (110) SnO<sub>2</sub>"  
E. de Fresart, J. Darville and J. M. Gilles  
Appl. Surface Sci. 11/12 (1.982) 637-651
- ( 101 ) "Kinetic studies of the decomposition of CH<sub>3</sub>COOH and CH<sub>3</sub>COOD on SnO<sub>2</sub> single crystal"  
W. Thoren, D. Kohl and G. Heiland  
Surface Sci. Vol. 162, N° 1-3, (1.985) 402-410
- ( 102 ) "Tin (IV) oxide gas sensors: Surface chemistry and electrical conductance effects"  
P.G. Harrison and M. J. Willett  
Proc. Eurosenors I, Cambridge (1.987) 39-42
- ( 103 ) "Electrical studies on the reactions of CO with different oxygen species on SnO<sub>2</sub>"  
V. Lantto and P. Romppainen  
Surf. Sci. Vol. 192, N° 1, (1.987) 243-264
- ( 104 ) "Thick-film CO gas sensors"  
M.Nitta and M. Haradome  
IEEE Trans. Electron. Devices, Vol. ED-26, N° 2, (1.979) 247-250
- ( 105 ) "Adsorption and Catalysis on oxide surfaces"

C.G. Chiotti, F. Boccuzzi and A. Chiorino  
Elsevier, Amsterdam 1.985 pp. 235-246.

- ( 106 ) "CO detection in town environment"  
G. Tournier, C. Pijolat and R. Lauze  
Proc. Eurosensors I Cambridge, (1.987) 162-163
- ( 107 ) "Adsorption behavior of CO and interfering gases on SnO<sub>2</sub>"  
J. Tamaki, M. Nagaishi, Y. Teraoka, N. Miura and N. Yamazoe  
Surf. Sci. Vol. 221, N° 1-2 (1.989) 183-196
- ( 108 ) " Response studies of some semiconductor gas sensors under different experimental conditions"  
V. Lantto, P. Romppainen and S. Leppävníori  
Sensors and Actuators, Vol. 15, N° 4, (1.988) 347-357
- ( 109 ) "Highly sensitive and selective NO<sub>x</sub> and NO<sub>2</sub> sensor based on Cd-doped SnO<sub>2</sub> thin films"  
G. Sberveglieri, S. Groppelli and P. Nelli  
Sensors and Actuators, B 4, N° 3-4, (1.991) 457-461
- ( 110 ) "Response to nitric oxide of thin and thick SnO<sub>2</sub> films containing trivalent additives"  
G. Sberveglieri, S. Groppelli, P. Nelli, V. Lantto, H. Torvela and P. Romppainen  
Sensors and Actuators, B 1, N° 1-6 (1.990) 79-82
- ( 111 ) "Adsorption and reduction of NO of tin (IV) oxide catalysts"  
F. Solymosi and J. Kiss  
J. Catal. Vol. 41, N° 2, (1.976) 202-211
- ( 112 ) "Adsorption of nitric oxide on tin oxide"  
N. Miwa, T. Minami, H. Kodama, T. Hattori and Y. Murakami

- J. Catal. Vol. 53, N° 2, (1.978) 198-207
- ( 113 ) "Surface chemistry and electronic effects of O<sub>2</sub>, NO and NO/O<sub>2</sub> on SnO<sub>2</sub>"  
A. Chiorino, F. Bocuzzi and G. Chiotti  
Sensors and Actuators, B 5, N° 1-4, (1.991) 189-192
- ( 114 ) "Tin dioxide gas sensors, Part 2- The role of surface additives"  
McAleer, Mosely, Norris, Williams and Tofied  
J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1, 84 (2), (1.988) 441-457
- ( 115 ) "Oxidation of CO over Pd-SnO<sub>2</sub> catalysts"  
G.C. Bond, L. Molloy and M.J. Fuller  
J. Chem. Soc. Chem. Commun (1.975) 796-797
- ( 116 ) "Influence of catalytic activity on semiconducting metal oxide sensors"  
D. Baresel, W. Gellert, W. Sarholz and P. Scharner  
Sensors and Actuators, Vol 6, N° 1 (1.984) 35-50
- ( 117 ) "Propane gas detector using SnO<sub>2</sub> doped with Nb, V, Ti, o Mo"  
M. Nitta, S. Kanefusa and M. Haradome  
J. Electrochem. Soc. Vol. 125, N° 3, (1.978) 1676-1679
- ( 118 ) "Effects of additives on semiconductor gas sensor"  
N. Yamazoe, Y. Kurokaw and T. Suyana  
Sensors and Actuators, Vol. 4, N° 2, (1.983) 283-289
- ( 119 ) "Electronic interaction between metal additives and tin dioxide-based gas sensors"  
S. Matsushima, Y. Teraoka, N. Miura and Y. Yamazoe  
J. Appl Phys., Vol. 27, (1.988) 1798-1806
- ( 120 ) "Model studies of SnO<sub>2</sub>-based gas sensors: Vacancy defects and Pd additive

effects"

S. Semancik and T.B. Fryberger

Sensors and Actuators, B 1, N° 1-6, (1.990) 97-102

( 121 ) "Hydrogen sensitive MOS-estructures"

I. Lundström

Sensors and Actuators, Vol. 1, N° 4, (1.981) 403-426

( 122 ) "Enciclopedia gas. L´aire liquide"

Elsevier 1.976

( 123 ) "Effets des oxydes d´azote sur la santé humanine et sur le milieu naturel"

R. Leygonie

Rev. Gén Therm. Fr. N° 330-331 (1.989) 343-352

( 124 ) " Mesure des oxydes d´azote"

R. Perret

Rev. Gén. Therm. Fr. N° 330-331 (1.989) 454-458

( 125 ) "Contaminación atmosférica sensorización"

M.A. Quirós

AENTEC Medio ambiente S.A. 1.991

( 126 ) "Transparent conductors - A status review"

K.L. Chopra, S. Mayor and K. Pandya

Thin Solid films, Vol. 102, N° 1, (1.983) 1-46

( 127 ) "Thin film phenomena"

L. Kasturi and L. Chopra

MC Graw-Hill. Book company 1.969

- ( 128 ) "Characterization of tin oxide thin films deposited by reactive sputtering"  
F.C. Stedile, B.A.S. Barros, L. Freire and col.  
Thin Solid Films, Vol. 170, N° 2, (1.989) 285-291
- ( 129 ) "Structure and morphology of thin SnO<sub>2</sub> films"  
L.I. Popova, M.G. Michailov, V.K. Gueorquiev and A. Shopov  
Thin Solid Films, Vol. 186, N° 1, (1.990) 107-112
- ( 130 ) "A substrate for thin-film gas sensors in microelectronic technology"  
U. Dibbern  
Sensors and Actuators, B 2, N° 1, (1.990) 63-70
- ( 131 ) "Classical and new techniques for the preparation of SnO<sub>2</sub> thin film gas sensor"  
G. Sberveglieri  
Sensors and Actuators, B 6, N° 1-3, (1.992) 239-247
- ( 132 ) "The Thin film Book of basics"  
Materials Research Corporation Fifth Edition 1.988
- ( 133 ) "Extrait de la Collection Techniques de l'Ingénieur"  
Jean-Jacques Bessot  
21 Rue Casstle 21 75006 Paris 1.985
- ( 134 ) "Microstructure trends in metal ( aluminum, copper, indium, lead, tin )-metal  
oxide thin films prepared by reactive ion beam sputter deposition"  
S. Nakarhara and A.F. Hebard  
Thin Solid films, Vol. 102, N° 4, (1.983) 345-360
- ( 135 ) "Reactively sputtered tin oxide thin film gas sensors: Correlation between  
fabrication parameters and CO sensitivity"  
H.P. Hübner and E. Obermeier

Sensors and Actuators, Vol. 17, N° 3-4, ( 1.989) 351-354

( 136 ) "Thin films of SnO<sub>2</sub> as solid state gas sensors"

G.J. Advani and A.G. Jordan

J. Electronic Mat. Vol. 9, N° 1, (1.980) 29-49

( 137 ) "Sensing characteristics of SnO<sub>2</sub> thin film gas sensors"

T. Oyabu

J. Appl. Phys. Vol. 53, N° 4, (1.982) 2785-2787

( 138 ) "Electrical transport properties of thin polycrystalline SnO<sub>2</sub> film sensors"

V. Demarne, A. Grisel, R. Sanjinés, D. Rosenfeld and F. Lévy

Sensors and Actuators B, Vol. 7 (1992) 704-708

( 139 ) "A study of the temperature dependence of the barrier energy in porous tin dioxide"

V. Lantto, P. Romppainen and S. Leppävuori

Sensors and Actuators, Vol. 14, N° 2, (1988) 149-163

( 140 ) "Characteris of semiconductor gas sensors. I Steady gas response"

P.K. Clifford and D.T. Tuma

Sensors and Actuators, Vol. 3, N° 3, (82/83) 233-254

( 141 ) " Estudio de sensores de SnO<sub>x</sub> para la detección de NO"

I. Sayago, J. Gutiérrez, L. Arés, J. Robla y colaboradores

Proced. del V Congr. Int. de Metrología Industrial (1.991 -Zaragoza) 677-684

( 142 ) "NO<sub>x</sub> tin dioxide sensors activities, as function of doped materials and temperature"

J. Gutiérrez, L. Arés, J. Robla, M. Horrillo, I. Sayago and J. Agapito

Sensors and Actuators, Vol. 15-16, (1993) 15-17 ( pendiente de publicar )

- ( 143 ) "Impedance spectroscopy"  
J. Ross Macdonald  
John Wiley & Sons 1.987
- ( 144 ) " Impedance and modulus spectroscopy of semiconducting BaTiO<sub>3</sub> showing positive temperature coefficient of resistance"  
D. Sinclair and A.R. West  
J. Appl. Phys. Vol. 66, N° 8, (1.989) 3850-3856
- ( 145 ) "Electroceramics: Characterization by impedance spectroscopy"  
T.S. Irvines, D. Sinclair and A.R. West  
Adv. Mater, Vol. 2, N° 3, (1.990) 132-138
- ( 146 ) "Error analysis and choice of conflicting models in impedance spectroscopy"  
G. Spinolo, G. Chiodelli, U. Anselmi and A. Magistris  
Solid State Ionics 28-30 (1.988) 1602-1606
- ( 147 ) "Properties of polycrystalline gas sensors based on d.c. and a.c. electrical measurements"  
J. Gutiérrez, L. Arés, J. Robla, M. Horrillo, I. Sayago and J. Agapito  
Sensors and Actuators, B 8, N° 3, (1.992) 231-235
- ( 148 ) "Use of complex impedance spectroscopy in chemical sensor characterization"  
J. Gutiérrez, L. Arés, J. Robla, M. Horrillo, I. Sayago and J. Agapito  
Sensors and Actuators, B 4, N° 3-4, (1.991) 359-363
- ( 149 ) "Desing of polycristalline gas sensors based on admittance spectrum measurements"  
J. Gutiérrez, L. Arés, J.I. Robla, M. Horrillo, I. Sayago and J. Agapito  
Sensors and Actuators, B 7, N° 1-3, (1.992) 609-613
- ( 150 ) "The Hall effect in polycrystalline and powdered semiconductors"

J.W. Orton and M.J. Powell

Rep. Prog. Phys., Vol.43, (1.980) 1263-1305

( 151 ) "Electrical properties of high quality stannic oxide crystals"

C.G. Fonstad and R.H. Rediker

J. Appl Phys. Vol. 42, N° 7, (1.971) 2911-2918

( 152 ) "A method of measuring specific resistivity and Hall effect of discs of arbitrary shape"

L.J. Van der Pauw

Philips Res. Repts, Vol. 13, N° 1-9, (1.858) 1-18

( 153 ) "Mechanism of detection on tin oxide gas sensors"

J. Gutiérrez, F. Cebollada, C. Elvira, E. Millán and J. Agapito

Physics, Vol 18 (1987) 265-275

( 154 ) "Electrical and optical properties of undoped and antimony-doped tin oxide films"

E. Shanti, V. Dutta, A. Barnerjee and K.L. Chopra

J. Appl. Phys, Vol 51, N° 12 (1989) 6243-6251

( 155 ) "Hall coefficient measurements for SnO<sub>2</sub> doped sensors, as a function of temperature and atmosphere"

J. Getino, J. Gutiérrez, L. Arés, J.I. Robla, M. Horrillo, I. Sayago and J. Agapito

Sensors and Actuators, Vol. 15-16, (1993) 98-104 ( pendiente de publicar )