

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**

Máster Universitario en Nuevas Tecnologías Electrónicas y Fotónicas



TRABAJO DE FIN DE MÁSTER

Estudio de las propiedades eléctricas y ópticas de sensores de gases en la detección de contaminantes atmosféricos y gases de efecto invernadero

Autor

Carlos Luengo Gutiérrez

Tutores

Carlos Sánchez Vicente

José Pedro Santos Blanco

Francisco Javier Franco Peláez

Instituto de Tecnologías Físicas y de la Información del CSIC

Convocatoria Septiembre 2023-2024

Resumen:

La presencia de contaminantes atmosféricos y de gases de efecto invernadero supone un problema actual de gran relevancia, tanto en la salud de las personas, como para el medio ambiente. Es por ello que, surge la necesidad de medir la cantidad de estos agentes presentes en el aire. Para ello se emplean diferentes sensores de gases. En este Trabajo de Fin de Máster, se desarrollarán sensores de gases de tipo resistivo, utilizando la técnica de *drop-casting* y fabricados a partir de nanomateriales de semiconductores de óxidos metálicos, como el óxido de estaño, el óxido de cinc o el óxido de titanio, utilizando como dopante el terbio. También se estudiarán las propiedades eléctricas y ópticas de los sensores desarrollados, con el fin de poder aplicarlos en la detección agentes contaminantes, como el monóxido de carbono y el dióxido de nitrógeno, y en la detección de gases de efecto invernadero, como el dióxido de carbono o el metano. De esta forma se intentará desarrollar sensores, que permitan medir la presencia en el aire de los distintos gases de estudio de manera efectiva.

Abstract:

The presence of atmospheric pollutants and greenhouse gases is a current issue of great relevance, both for human health and for the environment. This is why there is an increasing need to measure the amount of these agents present in the air. Different gas sensors are used for this purpose. In this Master's Thesis, resistive gas sensors will be developed using the drop-casting technique and made from semiconductor nanomaterials such as tin oxide, zinc oxide, or titanium oxide, with terbium as a dopant. The electrical and optical properties of the developed sensors will also be studied to apply them in detecting pollutants such as carbon monoxide and nitrogen dioxide, as well as greenhouse gases like carbon dioxide and methane. The aim is to develop sensors that effectively measure the presence of these various gases in the air.

Palabras clave:

Sensores de gases resistivos, nanopartículas, *drop-casting*, agentes contaminantes, gases de efecto invernadero, óxido de estaño, óxido de cinc y óxido de titanio.

Keywords:

Resistive gas sensors, nanoparticles, drop-casting, pollutants greenhouse gases, tin oxide, zinc oxide and titanium oxide.

Índice

1. Introducción	1
1.1. Antecedentes	1
1.2. Motivación	2
1.3. Objetivos y estructura de la memoria	3
2. Fundamento teórico	5
2.1. Funcionamiento de los sensores de gases	5
2.2. Mecanismos de interacción sólido-gas	7
2.2.1. Etapa de interacción sensor-contaminante	7
2.2.2. Etapa de limpieza del sensor	7
2.3. Mecanismos de conducción en los sensores de materiales nanoestructurados	9
2.4. Efecto de la luz UV	11
2.5. Efecto de la humedad relativa en la conducción	12
3. Realización experimental	14
3.1. Descripción del sustrato y de los materiales empleados	14
3.1.1. Sustrato empleado	14
3.1.2. Materiales sensibles empleados	15
3.2. Técnica de fabricación de sensores: <i>drop-casting</i>	15
3.2.1. Montaje de laboratorio: <i>dropcaster</i>	16
3.2.2. Preparación de las muestras para el proceso de <i>drop-casting</i>	17
3.3. Matrices multisensores de gases desarrollados	18
3.4. Línea de gases	19
3.4.1. Montaje de gases	20
3.4.2. Montaje eléctrico	22
3.4.3. Montaje óptico	22
3.4.4. Celda de la matriz multisensor	23
4. Resultados experimentales	25
4.1. Estructura y objetivos de las medidas	25
4.2. Medidas con la matriz multisensor C3	27
4.2.1. Respuesta eléctrica de C3 frente a NO_2	27
4.2.2. Respuesta eléctrica de C3 frente a CO_2	29
4.2.3. Respuesta eléctrica de C3 frente a CH_4	30
4.2.4. Efecto de la luz UV en la matriz multisensor C3	32
4.3. Medidas con la matriz multisensor CL2	34

4.3.1. Respuesta eléctrica de CL2 frente a NO_2	34
4.3.2. Respuesta eléctrica CL2 frente a CO	36
4.3.3. Efecto de la luz UV en la matriz multisensor CL2	38
4.4. Comparativa entre los resultados obtenidos	38
5. Conclusiones	41
Referencias	43

1. Introducción

En este apartado se presentan los antecedentes previos al tema a estudiar en la memoria. Se aborda la motivación detrás del trabajo realizado. Se comentan también los objetivos que se busca obtener en este trabajo, junto a la estructura del mismo.

1.1. Antecedentes

Según la Organización Mundial de la Salud (OMS) la contaminación en el aire se define como: “la presencia en él de agentes químicos, físicos o biológicos que alteran las características naturales de la atmósfera” [1]. En este sentido, se entiende a los contaminantes atmosféricos como dichos agentes presentes en la atmósfera y perjudiciales tanto para el ser humano como para su entorno. Debido al gran número de personas expuestas a la contaminación atmosférica, esta es peligrosa para la salud incluso a niveles relativamente reducidos, generando un importante número de enfermedades o de fallecimientos en todos los países, que podrían ser evitados [2]. La OMS estima que al año se producen aproximadamente 3,7 millones de fallecimientos como producto de la contaminación atmosférica [3]. La contaminación presente en el aire, es la causa de entorno a un 20 % de los fallecimientos mundiales por cardiopatía isquémica y accidente cerebrovascular, y más de un tercio de las defunciones por neumopatía obstructiva crónica [2]. Además, según el Centro Internacional de Investigaciones sobre el Cáncer (CIIC), un 30 % de las muertes provocadas por cáncer de pulmón tienen su origen en la contaminación atmosférica, concretamente por las partículas finas que emiten vehículos contaminantes [4].

La mayoría de los contaminantes del aire son emitidos como subproducto de la actividad humana, en especial la producción de calor y electricidad, sistemas de transporte energéticamente ineficientes, un desarrollo urbano defectuoso, la actividad industrial y la quema de residuos, maleza o zonas forestales [2]. Los contaminantes más preocupantes para la salud pública son las partículas en suspensión, el monóxido de carbono, el ozono, el dióxido de nitrógeno y el dióxido de azufre [5]. Además de las consecuencias de los contaminantes atmosféricos en la salud de las personas, las consecuencias atmosféricas son también muy relevantes. La presencia de contaminantes externos en la atmósfera puede alterar su comportamiento, generando fenómenos no naturales como la niebla contaminante o el depósito ácido, aparte de acentuar el calentamiento global y, por tanto, el cambio climático [6].

Los gases de efecto invernadero, por otro lado, retienen el calor del Sol provocando que la temperatura promedio en la superficie de la Tierra se mantenga a una temperatura lo suficientemente elevada para permitir la vida en el planeta. Un gran número de gases de efecto invernadero se generan naturalmente en la atmósfera. No obstante, las actividades humanas como la quema de los combustibles fósiles o la deforestación, incrementan su concentración, lo que intensifica el calentamiento global. Como resultado, los patrones de nieve y lluvia se alteran, las temperaturas

promedio suben y los eventos climáticos extremos, como las olas de calor e inundaciones, ocurren con mayor frecuencia [7]. Los principales gases de efecto invernadero presentes en la atmósfera son el dióxido de carbono, el metano, el óxido nitroso, los hidrofluorocarburos, los perfluorocarburos y el hexafluoruro de azufre. En España el dióxido de carbono es el responsable del 79,8 % de las emisiones totales de los gases de efecto invernadero, seguido del metano con un 14,4 %, el óxido nitroso con 4 % y los gases fluorados con 1,9 % [8].

1.2. Motivación

Debido a los nefastos efectos que tiene la presencia de contaminación y de un exceso de los gases de efecto invernadero en la atmósfera, tanto para el ser humano como para su entorno, se han desarrollado numerosas políticas para regular la cantidad estipulada en el aire de estos gases, al mismo tiempo que se han hecho grandes avances en las tecnologías para medir la calidad del aire.

Respecto a las políticas existentes para regular la calidad del aire, desde 1987 la OMS publica regularmente normativas sobre la calidad del aire y sobre sus efectos adversos, para ayudar a los gobiernos a reducir y a estudiar la exposición humana a la contaminación atmosférica. La última de estas normativas la publicaron en 2005, en *Global update 2005* [9], donde establecieron los niveles orientativos sobre los principales contaminantes atmosféricos dañinos para la salud. La publicación de este documento ha influido notablemente en las políticas anticontaminaciones a nivel mundial, y ha permitido el desarrollo del primer marco de referencia universal [5]. Al mismo tiempo, tanto en la Unión Europea como en España, se encuentran vigentes distintas normativas sobre calidad del aire. En las que se establecen los niveles permitidos legalmente de agentes contaminantes en el aire, o se regulan los métodos de referencia, la validación de datos y la ubicación de los puntos de muestreo para la correcta evaluación de la calidad del aire ambiental [10] [11]. Sin embargo, pese a los grandes esfuerzos para reducir la presencia de agentes contaminantes en el aire, y aunque cada vez se obtengan niveles inferiores de contaminación, en muchos lugares no se cumplen realmente estas normativas, superándose los valores límites aconsejados por la OMS o establecidos por la normativa europea. Según el informe de la calidad del aire en España de 2022, hay numerosas zonas en las que se supera los límites establecidos de contaminación ambiental, en particular los niveles de ozono y de partículas en el aire [12]. Además, según la OMS, a nivel mundial el 93 % de los niños viven en ambientes con contaminación atmosférica superiores a sus directrices recomendadas [13].

Para poder conocer la calidad del aire, primero necesitamos una manera de medirla, y aquí es donde entran en juego los sensores de gases. Los sensores son dispositivos que experimentan un cambio físico o químico cuando se exponen a un gas, de tal forma que midiendo este cambio, se puede identificar la presencia o no de diferentes compuestos en el aire [14]. Actualmente,

existen un gran número de sensores y sistemas de detección utilizados para la monitorización medioambiental, pero en ocasiones no cumplen con las necesidades de sensibilidad, estabilidad y selectividad exigidas, por lo que el desarrollo de sensores sigue siendo un tema de investigación muy actual [6].

Los últimos avances en materia de sensores de gases abogan por dispositivos de reducido tamaño, peso, consumo y coste, y que a su vez sean capaces de actuar de forma autónoma [15]. Permitiendo de esta forma la integración de los sensores de gases en dispositivos inteligentes, que es de vital importancia para lograr un desarrollo urbano sostenible a través de las *smart city* [16]. En este sentido, los sensores de gases de tipo resistivo son unos candidatos ideales gracias a su bajo coste y a sus altas prestaciones. Hoy en día, los sensores resistivos de tipo MOS (*Metal-Oxide-Semiconductor*) son los más utilizados en el mercado, sin embargo, los sensores resistivos de materiales nanoestructurados presentan ventajas muy notables, como una mayor sensibilidad o versatilidad, pudiendo variar sus propiedades sensitivas con facilidad, con la elección del material sensible y con el dopante, en función de la aplicación buscada [17].

Uno de los principales problemas de los sensores de gases es que en la mayoría de los casos no son capaces de diferenciar los distintos agentes atmosféricos, siendo igualmente sensibles a una amplia variedad de gases, lo que es un problema a la hora de utilizarlos en atmósferas complejas, en las que haya variedad de agentes contaminantes [15]. La motivación de este trabajo es intentar solventar dicho problema a través de matrices de sensores resistivos de materiales nanoestructuras, contruidos a partir de varios materiales sensibles, con los que se esperan obtener patrones de respuesta específicos para cada gas o mezcla de gases, y que, por tanto, puedan ser aplicados para medir los niveles de contaminación atmosféricos en un futuro. La ventaja de este tipo de sensores está en utilizar una matriz compuesta por distintos sensores, cada uno con la capacidad de detectar algunos compuestos, pero otros no. De este modo, al reunir toda la información proporcionada por los sensores, se puede identificar qué gases están presentes en la muestra analizada.

1.3. Objetivos y estructura de la memoria

Este trabajo tiene como objetivo desarrollar y caracterizar nanosensores químicos de tipo resistivo utilizando matrices de sensores, con la intención de que puedan ser aplicados para la detección de contaminantes atmosféricos y de gases de efecto invernadero. El proyecto ha sido realizado en el grupo de Nanosensores y Sistemas Inteligentes (NOySI) del Instituto de Tecnologías Físicas de la Información (ITEFI) del Centro Superior de Investigaciones Científicas (CSIC).

En la fabricación de nanosensores utilizaremos sustratos poliméricos fabricados por el Grupo de Percepción y Sistemas Inteligentes (PSI) de la Universidad de Extremadura, sobre los que hemos depositado diferentes nanoestructuras utilizando la técnica de *drop-casting*. Estos sensores se emplearán para la medida de los gases contaminantes y los gases de efecto invernadero. Concreta-

mente, entre los gases contaminantes utilizaremos el monóxido de carbono (CO) y el dióxido de nitrógeno (NO_2). Respecto a los gases de efecto invernadero, estudiaremos el dióxido de carbono (CO_2) y el metano (CH_4).

Para la realización de las medidas utilizaremos una línea de gases, con las que podremos generar las distintas mezclas gaseosas de interés. Analizaremos como varía la resistencia de los sensores, en función de las diferentes atmósferas en las que se encuentren inmersos, teniendo en cuenta también la humedad relativa del aire. Estudiaremos también el efecto que tiene la irradiación de luz ultravioleta en el comportamiento eléctrico y óptico de los sensores, analizando si el espectro de emisión de fluorescencia de los semiconductores varía en función de los distintos agentes contaminantes presentes.

La estructura de la memoria será, por ende, la siguiente:

- En el segundo capítulo, haremos una introducción teórica más extensa. Explicaremos la base de funcionamiento de los sensores resistivos empleados.
- En el tercer capítulo nos centraremos en la realización experimental llevada a cabo. Explicaremos como hemos construido los sensores utilizando la técnica de *drop-casting*. Mostraremos la línea de gases empleada, que permite exponer a los sensores a los distintos contaminantes atmosféricos y controlar también la humedad relativa del aire.
- En el cuarto capítulo analizaremos los resultados experimentales obtenidos, tanto la variación de la resistencia de los sensores como la variación en la fluorescencia de los mismos.
- En el quinto capítulo recogeremos las conclusiones que expondremos a lo largo de la memoria, aportando algunas ideas sobre futuras líneas que se podrían desarrollar en relación con el trabajo de Fin de Máster expuesto.

2. Fundamento teórico

En este apartado se presenta el fundamento teórico de los sensores de gases empleados. Así como el efecto que puede provocar la presencia de un agente contaminante o de radiación ultravioleta (UV) en su funcionamiento.

2.1. Funcionamiento de los sensores de gases

Los sensores de gas son dispositivos que, en presencia de un determinado compuesto en el ambiente, varían alguna de sus propiedades físicas o químicas. Estos sensores se pueden clasificar según el principio de funcionamiento del transductor utilizado, entre los que se diferencian los sensores ópticos, electroquímicos, eléctricos, másicos o magnéticos [18]. Los sensores empleados se pueden clasificar principalmente como sensores resistivos, que son un tipo de sensores eléctricos. En estos dispositivos, cuando un determinado gas interacciona con el sensor, se produce una variación de conductividad eléctrica o resistividad. En función de las propiedades del gas y del material con el que fabriquemos el sensor, el sensor se comportará de manera distinta, pudiendo actuar como aceptor o donante de portadores de carga [15].

Según la teoría de bandas de física del estado sólido, cada nivel electrónico del átomo genera bandas de energía, que pueden estar solapadas o separadas. Las energías que se corresponden a los estados de enlace, son las de la banda de valencia, que es la menos energía. Los electrones libres ocuparán estados electrónicos (bandas) de mayor energía, correspondientes a la llamada banda de conducción. La separación relativa entre los valores extremos de estas dos bandas es lo que se conoce como banda prohibida o GAP. En función del valor del GAP se puede clasificar a los materiales como conductores (cuando hay solapamiento entre las bandas y el GAP es igual a cero), aislantes (con una gran separación entre las bandas, superior a 4 eV) o semiconductores (con una separación entre bandas reducida, de entre 0,5 – 4 eV), como mostramos en la figura 1 [19].

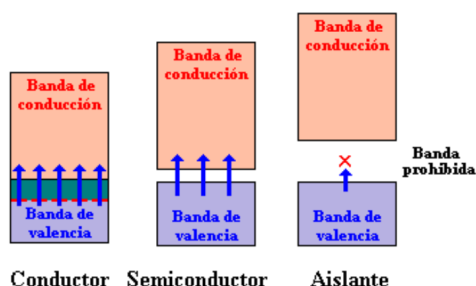


Figura 1: Modelo de bandas de energía para un material conductor, semiconductor y aislante.

Los materiales que utilizaremos para la fabricación de sensores serán semiconductores tipo n, cuyos portadores mayoritarios son electrones, que en condiciones de estabilidad se encuentran

ocupando todos los estados de la banda de valencia. Para que haya corriente, los electrones deberán tener la suficiente energía para poder saltar de la banda de valencia a la de conducción. Este proceso se puede favorecer de varias formas, como puede ser excitando térmicamente el semiconductor, impurificándolo en pequeñas proporciones o iluminándolo con radiación electromagnética [20].

La principal razón de emplear semiconductores en la fabricación de sensores, es la posibilidad de variar su respuesta eléctrica frente al gas mediante impurificaciones, que es la adición de pequeños porcentajes de diferentes materiales. Estas impurificaciones pueden aumentar el número de portadores libres del semiconductor y aumentar su conductividad, pudiendo facilitar de esta forma la adsorción de las moléculas del gas por el material [21]. Hay dos procesos principales que explican el comportamiento y la interacción de las nanopartículas utilizadas como dopantes con el material de referencia: la sensibilización química y la sensibilización electrónica.

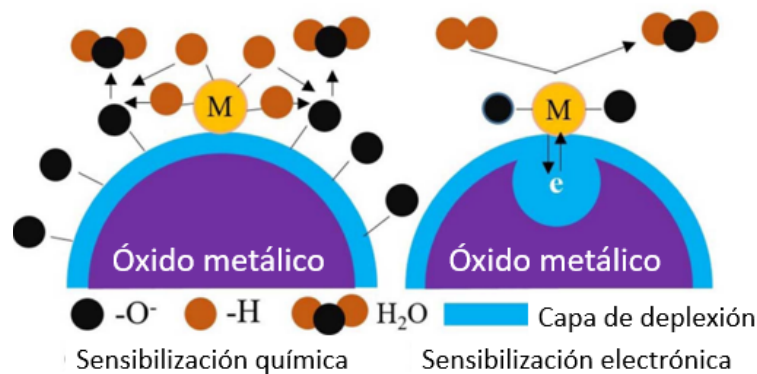


Figura 2: Esquema de sensibilizaciones químicas y electrónicas en la interacción de óxido metálico con nanopartículas de metales nobles [22].

En la sensibilización química, los dopantes promueven la reacción química entre el material sensorial y el gas objetivo mediante un efecto de desbordamiento. Los compuestos gaseosos serán más fácilmente absorbidos, produciéndose un desbordamiento hacia el óxido metálico, donde se oxidarán debido a los iones de oxígeno presentes alrededor de las nanopartículas metálicas. Aumentando de esta forma el número de electrones libres en el material sensorial. En la sensibilización electrónica, el cambio en el estado de oxidación de las nanopartículas dopantes ocurre debido a la interacción electrónica, es decir, el gas actúa como donador o aceptor de electrones en la superficie del material sensorial [22]. Como conclusión, los dopantes pueden promover las reacciones de detección de gas al reducir la energía de activación, aumentar la respuesta de detección y la selectividad, al mismo tiempo que disminuyen la temperatura máxima de funcionamiento de los sensores. En la figura 2 mostramos un esquema de estos dos procesos descritos, donde se utiliza de ejemplo una matriz de óxido metálico dopada con nanopartículas de un metal noble.

2.2. Mecanismos de interacción sólido-gas

A la hora de explicar los mecanismos de interacción sólido-gas entre el sensor y el gas de estudio, podemos dividir el proceso en dos etapas. La primera etapa sería la de interacción entre el sensor y el gas, y la segunda etapa sería la de la limpieza de la superficie del sensor [15].

2.2.1. Etapa de interacción sensor-contaminante

La interacción entre el sensor y el gas de estudio se puede explicar a partir de la adsorción de la molécula de gas por la superficie del sensor y la transferencia de carga entre moléculas.

Proceso de adsorción

La adsorción es la adhesión de las partículas del gas a la superficie del sensor. Pueden producirse dos tipos de adsorción: fisisorción o quimisorción. La fisisorción es consecuencia de la fuerza de Van der Waals, en este proceso no se produce transferencia de carga entre las moléculas y la superficie. En la quimisorción se producen enlaces covalentes o iónicos entre la molécula del gas y la superficie, pudiendo producirse también transferencia de carga [23] [24].

Transferencia de carga

Cuando el gas y el semiconductor se ponen en contacto se produce una transferencia de carga, actuando uno de ellos como donador y otro como receptor de los electrones, los gases pueden clasificarse como oxidantes o reductores, en función de como actúen.

Cuando la superficie de un semiconductor tipo n se pone en contacto con un gas oxidante, el gas actúa como aceptor de los electrones. La barrera de potencial del semiconductor se reducirá produciéndose un vaciamiento de los electrones en la banda de conducción. La conductividad del semiconductor disminuye en ese caso y la resistencia aumenta. Cuando un semiconductor tipo n se ponga en contacto con un gas reductor, ahora el gas donará electrones, aumentando la conductividad del semiconductor y reduciendo la resistencia medida [15]. En el caso de que el semiconductor sea tipo p, el comportamiento frente a gases reductores y oxidantes será el revés, reduciendo la resistencia del semiconductor en presencia de un gas oxidante y aumentando en presencia de un gas reductor.

La mayoría de los gases que utilizaremos en el trabajo actúan como reductores, como el CH_4 , el CO y el CO_2 , menos el NO_2 que es un gas oxidante [25].

2.2.2. Etapa de limpieza del sensor

La etapa de limpieza o de desorción es importante realizarla después de cada proceso de adsorción, para eliminar las moléculas de gases adheridas al sensor. El objetivo de la limpieza es que

el sensor vuelva a su estado inicial, antes de ser expuesto al gas de estudio, y que pueda volver a ser utilizado como dispositivo de medida correctamente. Este proceso consiste en exponer durante un intervalo de tiempo al sensor frente a una mezcla de gases similares a los que componen la atmósfera, formada por nitrógeno y oxígeno. En la figura 3 mostramos un ejemplo del comportamiento de un sensor de gas tipo n, durante la etapa de limpieza o desorción y durante la etapa de interacción sensor-contaminante (adsorción), frente a un gas NO_2 , que es oxidante. Este esquema sería el mismo que el de un sensor tipo p frente a un gas reductor.

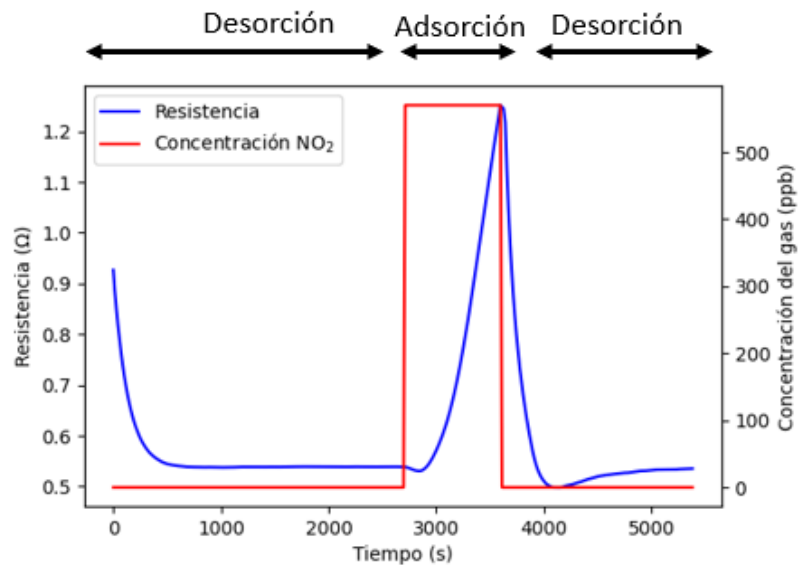


Figura 3: Ejemplo del comportamiento de un sensor de gas tipo n en la etapa de desorción y de adsorción, frente a un gas NO_2 oxidante.

Durante la etapa de limpieza, el oxígeno es propenso a ocupar los sitios activos de la superficie del sensor. El oxígeno, como es un aceptor de electrones, se ioniza, generándose una película superficial a lo largo del semiconductor, como mostramos en la imagen 4. Este oxígeno absorbido origina un aumento de la barrera de potencial del semiconductor, por lo que la movilidad de los portadores disminuye y se aumenta el valor de la resistencia medido [26].

El tiempo de respuesta y de recuperación del sensor, que es el tiempo que tarda el sensor en limpiarse y volver al estado de resistencia que tenía antes de la etapa de interacción sensor-contaminante, es habitualmente un proceso lento, y en muchas ocasiones no se puede realizar sin un aporte externo de energía. La temperatura ayuda a reducir este tiempo de respuesta y de recuperación, al mismo tiempo que también favorece la absorción del oxígeno y contribuye a una mayor limpieza de las especies gaseosas absorbidas [27]. Es por ello que, habitualmente, los sustratos de sensores de gases incorporan una resistencia de calefacción, con la que se pueden llegar a alcanzar temperaturas elevadas de hasta $500^{\circ}C$. Sin embargo, someter al sensor a temperaturas altas también reduce notablemente el tiempo de vida del mismo [15]. Los sustratos empleados en este trabajo no presentan dicha resistencia de calefacción, como alternativa iluminamos al sensor

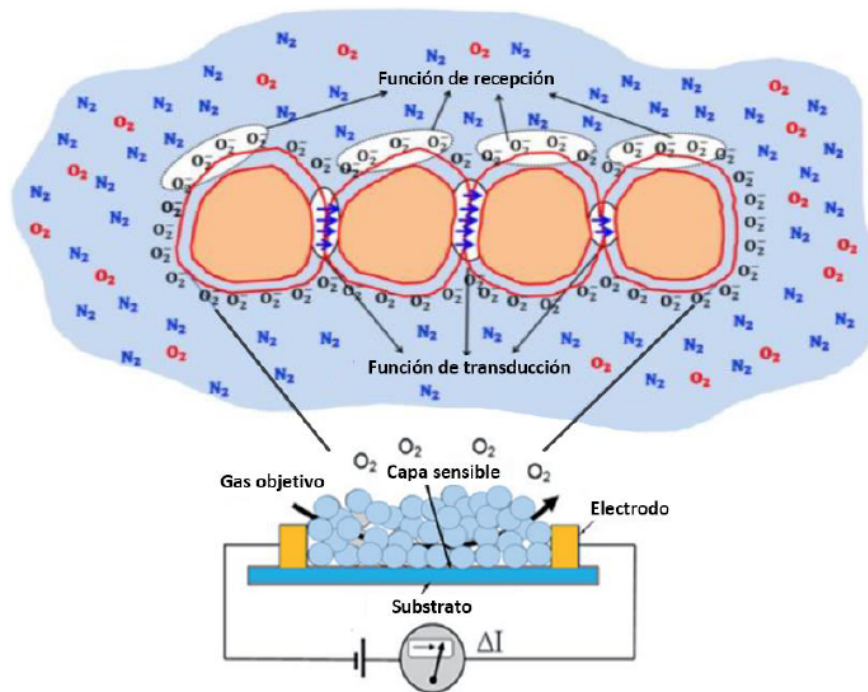


Figura 4: Esquema del sensor de gas de óxido metálico [15].

con luz UV. La iluminación con un LED de luz UV, permite que a temperatura ambiente se pueda realizar la limpieza de las moléculas absorbidas en la superficie del sensor y reduce su tiempo de recuperación [28].

2.3. Mecanismos de conducción en los sensores de materiales nanoestructurados

Utilizaremos sensores fabricados con nanomateriales. Los nanosensores de gases así fabricados presentan varias ventajas. Al reducir las dimensiones de los sensores, se alteran algunas de las propiedades del material, lo que se traduce en una mayor sensibilidad, tiempos de respuesta más reducidos y temperaturas de detección más bajas [29].

Los nanomateriales son estructuras con al menos una de sus dimensiones de tamaño inferior a 100 nm [30]. En función del número de dimensiones que cumplan esta condición, los nanomateriales se clasifican en: nanomateriales 0D, cuando sus tres dimensiones sean inferiores a 100 nm ; nanomateriales 1D, cuando una o dos de sus dimensiones cumplan la condición; o nanomateriales 2D, cuando solo una de sus dimensiones esté entre el rango de $1 - 100 \text{ nm}$. También se puede hablar de nanomateriales 3D, que son materiales con una estructura interna formada por nanoestructuras más pequeñas o que su tamaño sea cercano a 100 nm [31]. En la figura 5 representamos un esquema de los distintos tipos de nanomateriales, junto a algunos ejemplos de cada tipo. En la fabricación de sensores utilizaremos nanomateriales del tipo 0D, concretamente nanopartículas

(NPs), que pueden estar formadas por átomos de un mismo elemento o de varios distintos.

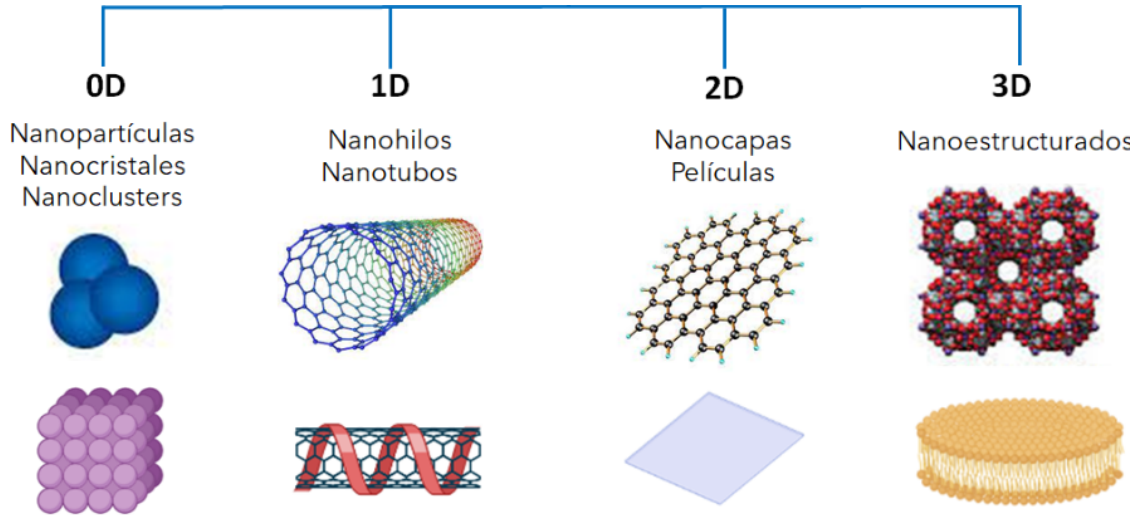


Figura 5: Clasificación de los nanomateriales según su dimensionalidad [31].

La conducción de la corriente eléctrica entre los electrodos del sensor se realiza a través del material sensible, que en nuestro caso serán nanopartículas (Figura 6a). Entre dos nanopartículas se genera una barrera de potencial de altura qV_s , que los electrones deben atravesar para que haya conducción. En la etapa de limpieza, cuando el sensor se encuentra en presencia del oxígeno, se generan estados aceptores ionizados y se forma una región de agotamiento de anchura $2W$, como mostramos en la Figura 6b.

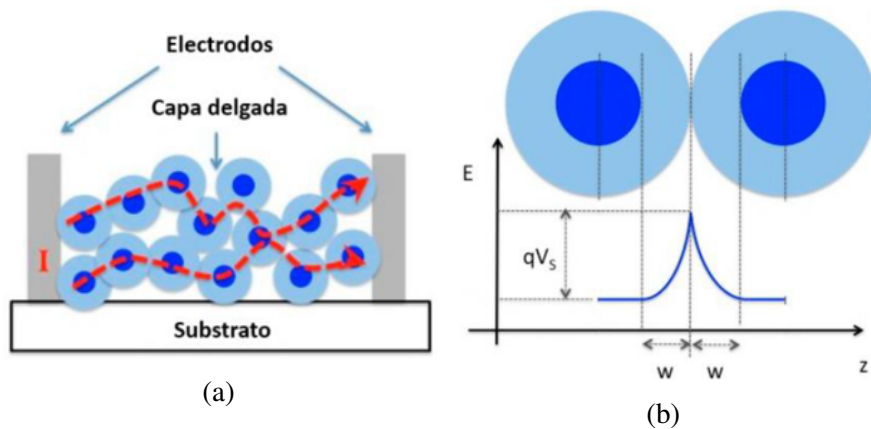


Figura 6: Esquema de la conducción en un sensor de gases de nanomateriales. (a) Principio de funcionamiento. (b) Diagrama energético donde se representa la barrera de potencial entre granos de la estructura del nanomaterial [32].

En los semiconductores tipo n empleados, durante la etapa de interacción sensor-gas, al exponer el sensor a un gas de tipo reductor, las moléculas de dicho gas extraen los átomos de oxígeno de la superficie del sensor, reduciendo la barrera de potencial, lo que se traduce en un aumento de la

corriente y una disminución de la resistencia. Cuando se expone el sensor a un gas oxidante sucede a la inversa, las moléculas capturan un mayor número de electrones de la banda de conducción y se aumenta la resistencia [32].

2.4. Efecto de la luz UV

Al someter el sensor a radiación electromagnética, con una energía de fotones igual o mayor que el GAP del semiconductor, podemos aumentar la densidad de electrones en la banda de conducción y/o huecos en la banda de valencia, mediante procesos de generación-recombinación. Cuando la radiación óptica es absorbida por el semiconductor, se pueden generar portadores de carga libres, causando un incremento en la conductividad del material, fenómeno que se conoce como fotoconductividad. Aparte de este fenómeno, también puede haber luminiscencia en los semiconductores, que es cuando el material emite radiación óptica como resultado de la pérdida de energía de los electrones excitados en el material [19].

Los sensores que utilizaremos, como comentaremos adelante más en detalle, estarán formados por óxido de estaño (SnO_2), óxido de cinc (ZnO) y óxido de titanio (TiO_2). Utilizando como dopante en algunos casos el terbio (Tb). El SnO_2 presenta a temperatura ambiente un GAP de 3,6 eV [33], el ZnO tiene un GAP de 3,3 eV [34] y el TiO_2 de 3,2 eV [35]. La máxima longitud de onda (λ_{max}) que puede utilizarse para excitar a los sensores con los que trabajaremos, se puede calcular a partir de la expresión [36] :

$$\lambda_{max} = hc/E_g \quad (1)$$

Donde h es la constante de Planck ($4,14 \cdot 10^{-15} \text{ eVs}$), c es la velocidad de la luz en el vacío ($3 \cdot 10^8 \text{ ms}^{-1}$) y E_g es el valor del GAP de cada semiconductor.

Los valores de la máxima longitud de onda para cada uno de los óxidos, siguiendo la ecuación anterior, son de 345 nm para el SnO_2 , 368 nm para el ZnO y 380 nm para el TiO_2 . El LED que empleamos, como comentaremos más adelante, es de una longitud de onda de 365 nm, por lo que en teoría podría excitar sin problemas a los sensores de ZnO y de TiO_2 . Es posible que con los sensores de SnO_2 , la luz UV del LED empleada no sea lo suficientemente energética, al ser la longitud de onda del LED de valor ligeramente inferior a la longitud de onda máxima para ese material. Sin embargo, la diferencia entre las longitudes de onda es de tan solo 20 nm, por lo que posiblemente no tendremos demasiados problemas.

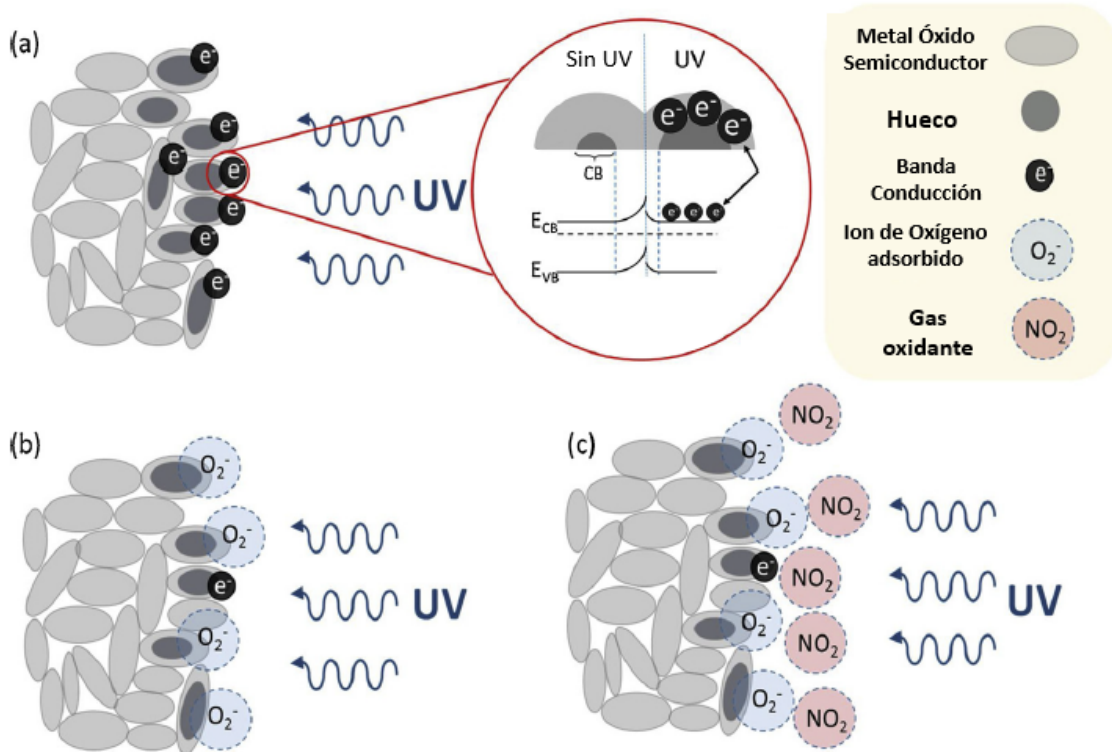


Figura 7: Esquema de la variación en la anchura de la región de agotamiento del semiconductor al iluminar con luz UV (a) junto al efecto de la luz UV en la interacción del sensor con oxígeno (b) y con NO_2 (c) [28].

En la figura 7 mostramos un esquema del efecto que tiene en la conducción iluminar al sensor con luz UV, mientras interacciona con un gas oxidante, como es el NO_2 . La iluminación con luz UV aumenta la concentración de electrones libres en la superficie del óxido, lo que provoca un estrechamiento de la región de agotamiento del semiconductor y disminuye su resistencia superficial, como mostramos en 7a. Al exponer el sensor al aire, el oxígeno reacciona con los electrones excitados, que se absorben a temperatura ambiente. El oxígeno acepta electrones y se forma una capa superficial de iones de oxígeno O_2^- . Esto conduce a un ligero aumento en la resistividad de la capa (figura 7b). En presencia de NO_2 , bajo radiación continua de luz UV, el NO_2 adsorbido acepta un electrón de O_2^- y se crea un estado quimisorbido estable NO_2^- , que solo puede ser desorbido por radiación (figura 7c). La iluminación cambia la ocupación de los estados vacíos del semiconductor y altera su capacidad de concentración de adsorción en la superficie [28].

2.5. Efecto de la humedad relativa en la conducción

Otro factor que debemos tener en cuenta en los mecanismos de conducción es el efecto de la humedad relativa del aire. El impacto de las moléculas de agua en el sensor está influenciado por el valor de la humedad relativa ambiental y la disponibilidad de sitios activos en la superficie del

sensor. Las moléculas de agua se descomponen en la superficie del óxido metálico, generando iones que son adsorbidos por el material [37]. Al adsorberse las moléculas de agua, habrá menos sitios activos disponibles en la superficie del óxido donde se puedan adherir otros gases, lo que reduce la respuesta del sensor frente a los gases de estudio [38]. Un aumento en la humedad relativa resulta en cambios de resistencia más lentos detectados por el sensor, lo que suaviza su respuesta [39]. Algunos estudios han concluido que una humedad relativa (HR) de alrededor del 50 % es óptima para la detección de gases [40] [41]. Dado que la HR afecta notablemente a la respuesta de los sensores en la detección de los gases, tendremos en cuenta este factor en el trabajo, realizando medidas con una humedad relativa del 50 %. Además, en Madrid la humedad relativa suele oscilar entre el 40 % y el 60 %. Por lo que tiene sentido realizar las medidas con una HR del 50 %, para que así puedan ser comparables las medidas realizadas en el laboratorio con las que se obtendrían si se emplearan los sensores en el exterior.

3. Realización experimental

En este apartado se presenta el desarrollo experimental llevado cabo en el trabajo. Explicaremos cómo hemos desarrollado los sensores de gases resistivos, mostrando el sustrato empleado, donde hemos creado distintas capas de nanomateriales sensibles. Mostraremos la técnica de fabricación empleada, denominada *drop-casting*, para generar la capa sensible sobre los sustratos, junto al montaje de laboratorio. Describiremos el montaje del laboratorio que permite generar mezclas de gases, que es lo que se conoce como línea de gases. Permitiendo controlar las concentraciones de los gases, al mismo tiempo que se monitoriza la respuesta eléctrica y óptica de los sensores. Comentaremos también la forma en la que se realizan las medidas, se procesan los datos y se extraen las características principales de las respuestas de los sensores.

3.1. Descripción del sustrato y de los materiales empleados

3.1.1. Sustrato empleado

En la figura 8 mostramos el sustrato que hemos utilizado para el desarrollo de los sensores de gases. Ha sido diseñado por el grupo PSI de la Universidad de Extremadura y fabricado por la empresa Eurocircuits NV (Malinas, Bélgica)). La base está hecha de FR-4 (resina epoxídica reforzada de fibra de vidrio) y tiene un diámetro de $15,24\text{ mm}$ y un espesor de $0,3\text{ mm}$. Este sustrato incorpora 4 membranas con una superficie activa de $2,87 \cdot 2,87\text{ mm}^2$. Sobre esas membranas se ha impreso los electrodos interdigitados, con una morfología cuadrada en forma de peine. Estos electrodos tienen una anchura de $230\text{ }\mu\text{m}$ y están separados una distancia $100\text{ }\mu\text{m}$. En cada una de estas membranas depositaremos los diferentes nanomateriales. Una vez depositemos los nanomateriales en las membranas, será cuando tengamos cada uno los sensores propiamente dichos. Denominaremos matriz de sensores o matriz multisensor, al conjunto de los cuatro sensores que conforman cada dispositivo. En comparación con otros sustratos que han sido utilizados por el gru-

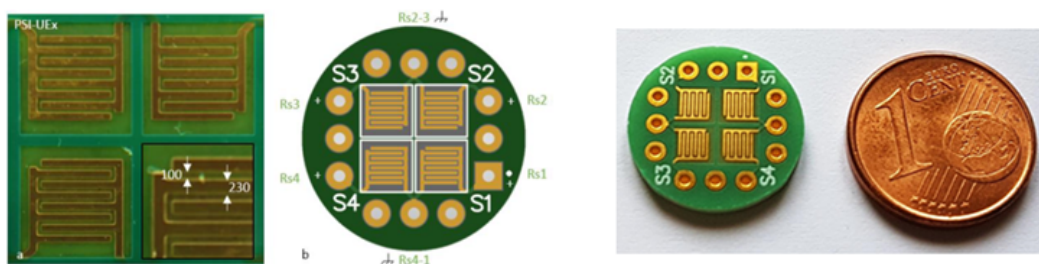


Figura 8: Esquema y fotografía del sustrato empleado.

po de NOySI para fabricar sensores de gases, este tipo de sustratos presentan una mayor robustez, durabilidad en el tiempo y menor coste de fabricación, siendo su precio de $1,8\text{ €}$ por cada sustrato. Como ya hemos comentado, estos sustratos funcionan a temperatura ambiente.

3.1.2. Materiales sensibles empleados

Para la fabricación de los distintos materiales sensibles, utilizaremos nanopartículas de óxidos metálicos como el óxido de estaño (SnO_2), el óxido de zinc (ZnO) o el óxido de titanio (TiO_2), que son materiales semiconductores tipo-n comúnmente utilizados en los sensores de gases [42]. Estos óxidos los doparemos con nanopartículas de terbio (Tb). Todos los materiales empleados han sido fabricados por *Sigma-Aldrich*. En la figura 9, mostramos algunas de las características principales de estos materiales, concretamente el tamaño de las nanopartículas, la pureza y el número de lote y de referencia.

Material	Tamaño	Pureza	Referencia	Lote
SnO_2	100 nm	99,90%	549657-5G	MKBZ0107V
ZnO	50 nm	97%	677450-5G	MKCH9705
TiO_2	25 nm	99,70%	637254-50G	MKCK4358
Tb	100 nm	99,90%	439657-2G	63382

Figura 9: Características principales de los materiales sensibles empleados, fabricados por *Sigma-Aldrich*.

3.2. Técnica de fabricación de sensores: *drop-casting*

Existen diversas técnicas para la fabricación de sensores, en función de como depositemos los nanomateriales sensibles. Como pueden ser electrospray, electrohilado o deposición química de vapor [15]. La técnica que utilizaremos en este trabajo es la conocida con el nombre de *drop-casting*.

El *drop-casting* es un método sencillo y efectivo para depositar nanomateriales, en el que utilizaremos solventes líquidos para transferir las partículas a las membranas de los sustratos. Esta técnica implica mezclar las nanopartículas de interés en un solvente y depositarlo mediante una micropipeta sobre el soporte de muestra, en nuestro caso cada una de las membranas del sustrato. A medida que el solvente se evapora, deja las partículas de interés depositadas en la superficie del soporte, como podemos ver en la figura 10. El alcohol isopropílico, el etanol o el agua desionizada son algunos de los solventes más utilizados [43].

Mediante el *drop-casting* conseguiremos depositar películas delgadas de nanopartículas sobre las membranas del sustrato, generando así cada uno de los cuatro sensores que conforman las matrices multisensor que utilizaremos. Entre los factores que debemos tener en cuenta a la hora de realizar correctamente esta técnica están:

- Volumen de la gota: que se debe ajustar al tamaño de la membrana. Debemos tener cuidado de que su tamaño no sea demasiado elevado, para que el depósito de nanopartículas no salga

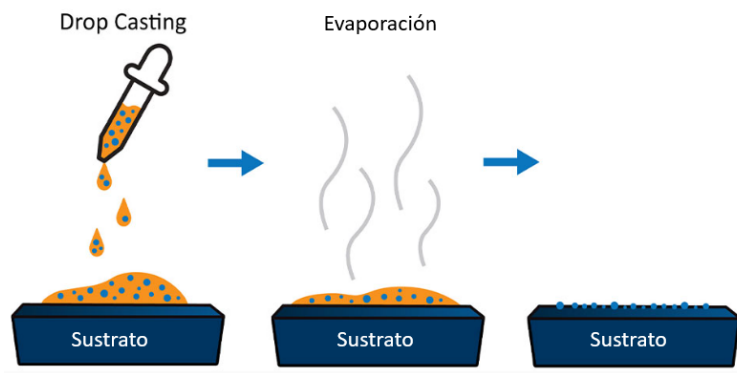


Figura 10: Esquema de las distintas etapas del proceso de *drop-casting* [43].

de cada una de las 4 membranas del sustrato. Además, si su tamaño es muy grande, las NPs se dispersarán más y tardaremos más tiempo en crear la película delgada por la que habrá conducción.

- Deposición de la gota: como las gotas que emplearemos son pequeñas, no caerán por su propio peso por la micropipeta, sino que se quedarán adheridas en su punta. Por eso debemos depositar la gota sobre la membrana, teniendo cuidado de no dañar la superficie del sustrato.
- Tensión superficial y volatilidad del solvente empleado. La tensión superficial del solvente debe ser reducida para permitir la expansión de la gota por la membrana y la volatilidad alta, para que se evapore el solvente lo antes posible.
- Composición de la suspensión: ha de ser lo más homogénea posible, para garantizar una correcta deposición de las nanopartículas.
- Aguja de la micropipeta. Es necesario que esté lo más limpia posible, además hay tener precaución de que no se introduzcan burbujas sin querer en la micropipeta, a la hora de llenarla con la suspensión correspondiente.

3.2.1. Montaje de laboratorio: *dropcaster*

El grupo de NOySI ha diseñado un equipo que han denominado "*dropcaster*" para la automatización del proceso de *drop-casting* [15]. En la figura 11 mostramos una fotografía del montaje. Está formado por un soporte donde se coloca una jeringa y otro soporte donde colocamos el sustrato. Tiene una pantalla incorporada, con la que podemos controlar un motor que acciona la jeringa. Dispone de un software que permite controlar la velocidad del motor, el tamaño de la gota deseado o el tiempo de espera entre cada depósito, para que el solvente se pueda evaporar perfectamente. Dispone también de una cámara para poder posicionar fácilmente la aguja sobre el sustrato de nuestra elección.

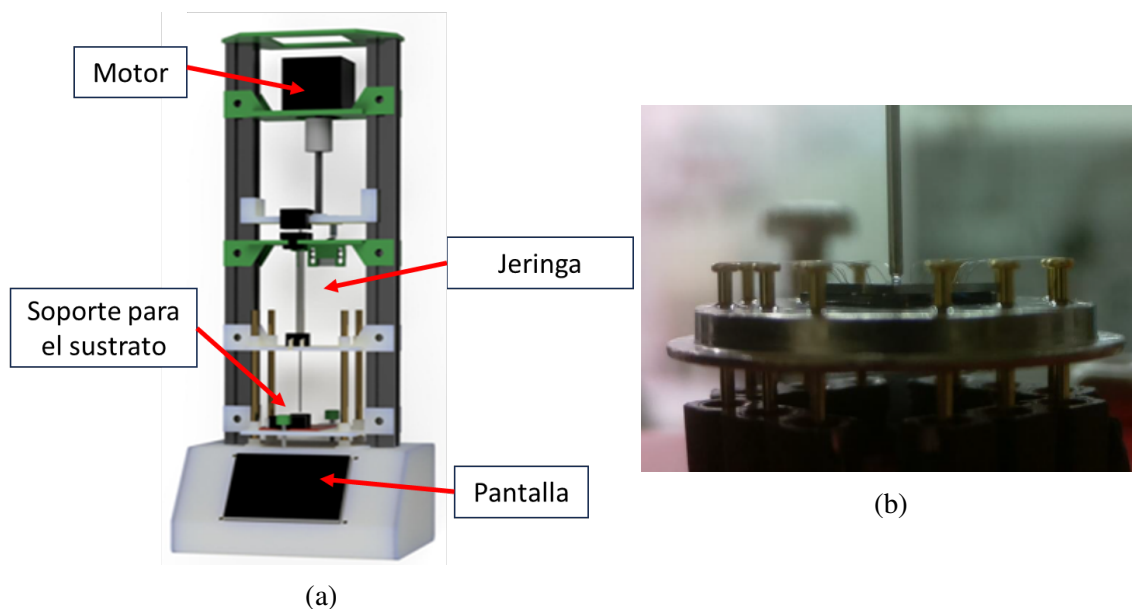


Figura 11: Montaje del "dropcaster" (a) junto a una captura de la cámara incorporada (b) [15].

La jeringa utilizada es el modelo Hamilton 701, de la empresa *Fisher Scientific*. Tiene una terminación de tipo RN, capacidad de $10 \mu\text{L}$ y calibre de aguja de 26sG (punta plana). El soporte que utilizaremos para colocar el sustrato es de la empresa iRay Ingeniería Electrónica, este soporte incorpora conectores para monitorizar la variación de la resistencia de la capa sensible si lo deseamos. En la figura 12 mostramos unas fotografías de estos dos elementos.

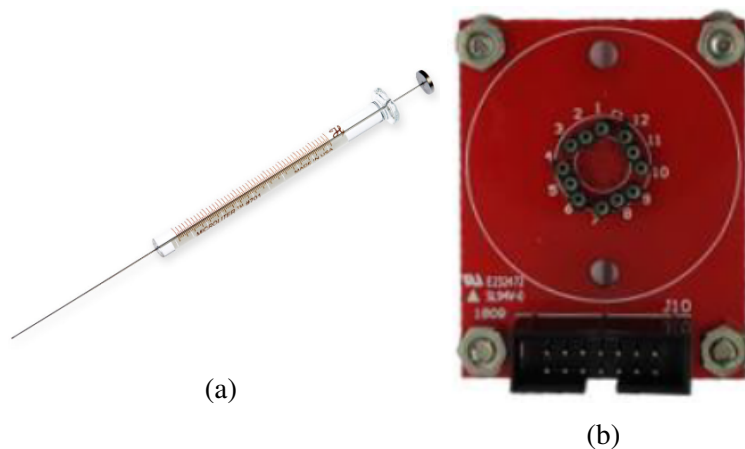


Figura 12: Imagen de la jeringa Hamilton 701 (a) [44] junto al soporte para el sustrato (b) [15].

3.2.2. Preparación de las muestras para el proceso de *drop-casting*

Utilizaremos una pequeña espátula para introducir las cantidades deseadas de los solutos principales y de los dopantes, en el caso de que haya, en unos viales de vidrio. Para medir de forma precisa la cantidad de material, utilizaremos una microbalanza modelo XP26 de la distribuidora

Mettler Toledo, que mostramos en la figura 13a. Tiene una resolución de $0,001\text{ mg}$ y dispone de unas puertas corta aires, para evitar que se introduzca alguna partícula ambiente durante la medida. Una vez tengamos la cantidad de nanopartículas deseadas, usaremos una pipeta para introducir en el vial de vidrio el solvente, que será en todos los casos agua desionizada. Para mezclar bien las suspensiones y que las nanopartículas estén lo más homogéneamente distribuidas posibles, antes de realizar el *drop-casting*, introduciremos la suspensión en un baño de ultrasonidos durante unos 15 minutos. Emplearemos para ello el modelo 1000025 de *JP. Selecta*, que mostramos en la figura 13b. Una vez tengamos las suspensiones listas, utilizaremos la jeringa de la figura 12a, para depositarlas en las membranas del sustrato, utilizando el *dropcaster*.

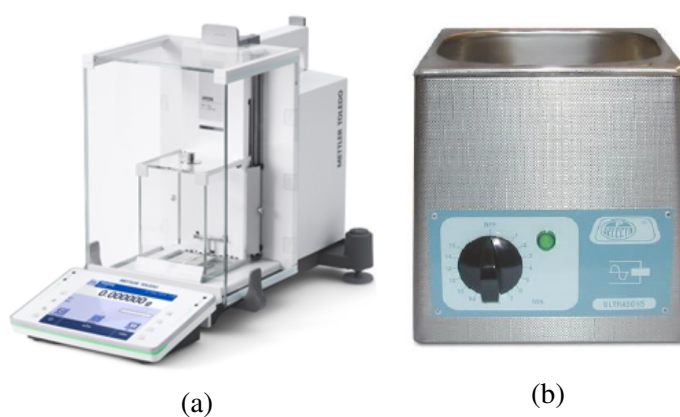


Figura 13: Imagen de la microbalanza XP26 de *Mettler Toledo* (a) [45] y del baño de ultrasonidos de *JP. Selecta* (b) [46].

3.3. Matrices multisensores de gases desarrollados

Hemos desarrollado dos matrices multisensores, que denominaremos C3 y CL2. La matriz multisensor C3 está fabricada con SnO_2 y ZnO , utilizando como dopante el *Tb* al 10%. En la tabla de la figura 14 mostramos las características de las suspensiones que hemos depositado sobre cada una de las membranas de C3, para generar los cuatro sensores correspondientes. Al realizar el *drop-casting*, hemos depositado sobre cada membrana 2 jeringas de 150 nL de cada suspensión, con un tiempo de espera de 150 segundos entre cada depósito de la gota.

C3	Suspensión	Soluto	Disolvente	Dopante	Concentración
Membrana 1	S1	SnO_2	Agua DI	-	2,5 mg/mL
Membrana 2	S2	ZnO	Agua DI	-	2,5 mg/mL
Membrana 3	S3	SnO_2	Agua DI	Tb	10% Tb/ SnO_2 - 2.5 mg/mL
Membrana 4	S4	ZnO	Agua DI	Tb	10% Tb/ ZnO - 2.5 mg/mL

Figura 14: Composición de las suspensiones depositadas sobre las membranas de la matriz multisensor C3.

La matriz multisensor CL2 está fabricada con SnO_2 y TiO_2 , utilizando como dopante también el Tb al 10%. En la tabla de la figura 15 mostramos las características de las suspensiones que hemos depositado sobre cada una de las membranas de CL2, para generar sus cuatro sensores correspondientes. En el *drop-casting*, hemos depositado sobre cada membrana 3 jeringas de 180 nL de cada suspensión, con un tiempo de espera de 150 segundos. Para esta matriz multisensor hemos optado por depositar mayor volumen de suspensión, para asegurar su correcto depósito sobre las membranas.

CL2	Suspensión	Soluto	Disolvente	Dopante	Concentración
Membrana 1	S5	SnO_2	Agua DI	-	2,5 mg/mL
Membrana 2	S6	SnO_2	Agua DI	Tb	10% Tb/ SnO_2 - 2.5 mg/mL
Membrana 3	S7	TiO_2	Agua DI	-	2.5 mg/mL
Membrana 4	S8	TiO_2	Agua DI	Tb	10% Tb/ TiO_2 - 2.5 mg/mL

Figura 15: Composición de las suspensiones depositadas sobre las membranas la matriz multisensor CL2.

Por último, en la figura 16 mostramos la cantidad exacta de los nanomateriales utilizados en cada suspensión, que hemos medido con la microbalanza XP26, en comparación con el valor teórico de los mismos.

Suspensión	Masa teórica soluto	Masa real soluto	Masa teórica dopante	Masa real dopante	Volumen solvente
S1	2,5 mg	2,92 mg	-	-	1 mL
S2	2,5 mg	2,498 mg	-	-	1 mL
S3	2,5 mg	2,53 mg	0,25 mg	0,257 mg	1 mL
S4	2,5 mg	2,59 mg	0,25 mg	0,271 mg	1 mL
S5	2,5 mg	2,525mg	-	-	1 mL
S6	5 mg	4,547 mg	0,5 mg	0,545 mg	2 mL
S7	2,5 mg	2,51 mg	-	-	1 mL
S8	5 mg	4,725 mg	0,5 mg	0,544 mg	2 mL

Figura 16: Valores de las masas teóricas y las masas reales del soluto y de los dopantes de las suspensiones realizadas.

3.4. Línea de gases

El grupo de NOySI ha diseñado una línea de gases, que permite exponer los sensores fabricados a diferentes atmósferas, pudiendo variar la concentración de los diferentes gases si se desea, al mismo tiempo que se monitoriza la respuesta eléctrica y óptica del sensor utilizado. En la figura 17 mostramos una fotografía de la línea de gases, y en la figura 18 mostramos un esquema del montaje del laboratorio, que podemos dividir en cuatro partes: el *setup* o montaje de gases, el montaje eléctrico, el montaje óptico y la celda de medida donde colocamos la matriz multisensor.



Figura 17: Fotografía de la línea de gases empleada para realizar las medidas.

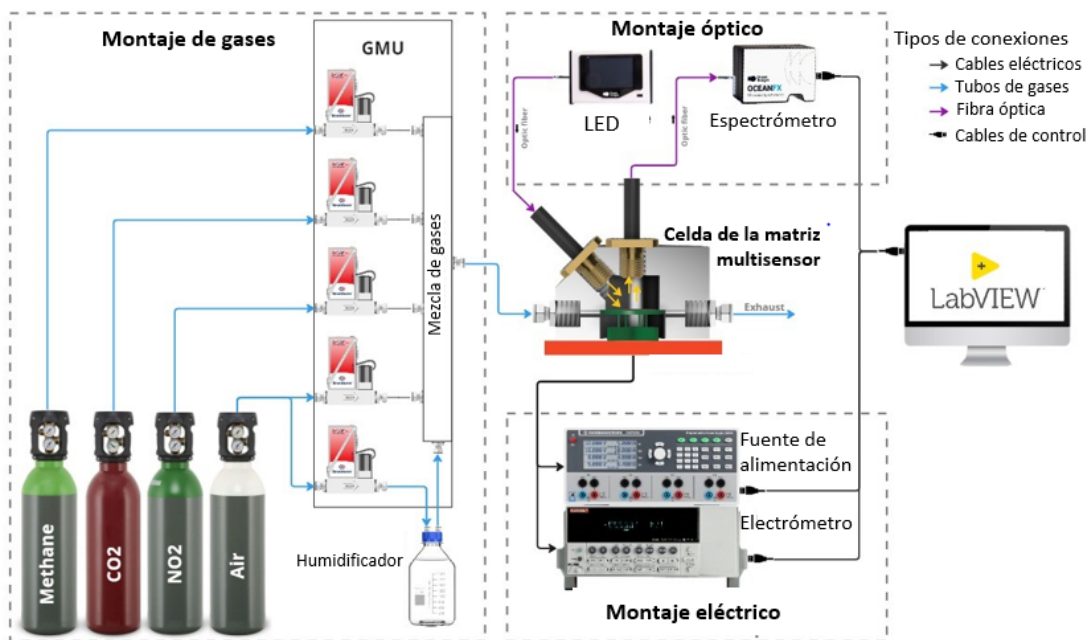


Figura 18: Esquema de la línea de gases empleada para realizar las medidas.

3.4.1. Montaje de gases

En el montaje de los gases se encuentran las distintas botellas de gases calibradas, cada una conectada a una unidad de mezcla de gases (GMU) mostrada en la figura 19, que ha sido fabricado por la empresa Ray IE. La GMU incorpora un medidor de flujo másico o caudalímetro por cada canal (en total cinco), que permite controlar la concentración de los gases procedentes de

las botellas. Cada caudalímetro se encarga de controlar el caudal que viene de cada botella. Uno controla la cantidad de aire seco, otro el volumen aire húmedo y los 3 restantes para cada una de las botellas de gases objetivos que están conectadas. Y posteriormente, se realiza la mezcla de los gases. Siempre el caudal total será de 100 ml/min. Se dispone también de un humidificador para controlar el aire seco y el aire húmedo. El equipo incorpora unos sensores de temperatura y humedad, que junto a un controlador permiten mantener la humedad relativa del aire constante durante todo el proceso de medidas. Se ha utilizado un tubo flexible de PTFE de SMC, para realizar todas las conexiones entre las botellas, los equipos y la celda de gases. Mediante un programa diseñado en LabView por el NOySI se puede controlar como varían la concentración de las botellas a lo largo del tiempo.



Figura 19: Unida de mezcla de gases, fabricada por la empresa Ray IE.

Las botellas de gases calibradas usadas han sido de aire seco, de CH_4 , de CO , de CO_2 y de NO_2 , todas de la empresa *Nippon Gases S.L.U.* En la tabla de la figura 20 recogemos los valores de concentración máximos de cada una de las botellas. La concentración se mide en partes por millón (ppm). También en algunos casos hablaremos de partes por billón (ppb), que se corresponden a $1 \text{ ppm} = 10^3 \text{ ppb}$. Como las medidas las realizaremos con una humedad relativa del 50 %, la concentración máxima de gas a la que podremos exponer los sensores, serán la mitad de la concentración máxima de cada una de las botellas.

Gas	Máxima concentración
NO_2	1,14 ppm
CO_2	998,2 ppm
CO	10 ppm
CH_4	20,3 ppm

Figura 20: Concentraciones máximas de las botellas de gases empleadas.

3.4.2. Montaje eléctrico

El montaje eléctrico está formado por una fuente de alimentación programable y un electrómetro. La fuente de alimentación programable sirve para calentar las matrices multisensores que incorporan una resistencia, por lo que en nuestro caso no la utilizaremos. El electrómetro digital se utiliza para aplicar un voltaje de polarización constante +15 V a la muestra. Usaremos el modelo Keithley 6517B, junto a una tarjeta de adquisición de datos Keithley 6522, de *Keithley Instruments Inc.*, para medir las variaciones de resistencia en cada uno de los cuatro sensores que conforman las matrices multisensor utilizadas. En la figura 21 mostramos unas imágenes del electrómetro y la tarjeta de adquisición de datos empleada.



Figura 21: Imagen del electrómetro Keithley 6517B (a) y de la tarjeta de adquisición de datos Keithley 6522 (b) [47].

3.4.3. Montaje óptico

El montaje óptico está formado por una fuente LED UV y un espectrómetro. El LED es un modelo LSM-365A de *Ocean Insight*, que emite a una longitud de onda de 365 nm. Se puede controlar la potencia del LED y la forma de onda generada, con un controlador LDC-1 Single Channel LED Controller. En la figura 22 mostramos unas imágenes de la fuente LED y del controlador. El LED se conecta mediante una fibra óptica a la celda de medida, donde ilumina al sensor formando un ángulo de 45° respecto a su superficie.



Figura 22: Imágenes del LED LSM-365A (a) y del LED LDC-1 Single Channel LED Controller de *Ocean Insight* (b) [48].

Se utiliza el espectrómetro HR2 UV-VIS, también de *Ocean Insight*, para captar la posible fo-

toluminiscencia en la matriz multisensor generada por la excitación del LED UV. El espectrómetro se conecta a la celda de medida, formando un ángulo de 90° respecto a la superficie de la matriz multisensor. La iluminación con el LED se realiza a 45° , para que la fotoluminiscencia y la reflexión ocurran en ángulos distintos. Y de esta forma, la señal recogida por el espectrómetro a 90° esté lo menos influida posible por la reflexión del LED con el que se ilumina. El espectrómetro, al mismo tiempo, se conecta al ordenador de control, para guardar las variaciones del espectro de recepción del sensor a lo largo del tiempo.

Se dispone también de una serie de rejillas o ranuras intercambiables, que se pueden conectar a la entrada del espectrómetro, con diámetros de 5, 10, 25, 50, 100 y 200 μm . Las rejillas de menor diámetro, permiten una resolución óptica mayor, pero necesitan más tiempo de integración, para captar la señal. Mientras que las rejillas de mayor diámetro tienen menos resolución óptica, pero menor tiempo de integración. En la figura 23 mostramos unas imágenes del espectrómetro y de las rejillas disponibles.

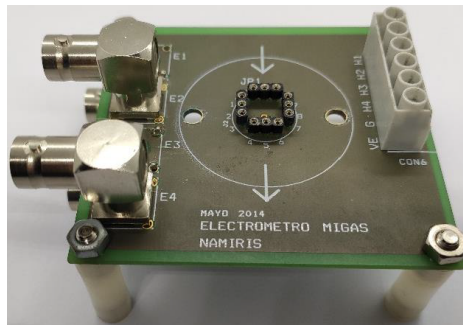


Figura 23: Imágenes espectrómetro HR2 UV-VIS de *Ocean Insight* (a) y de las rejillas disponibles (b) [48].

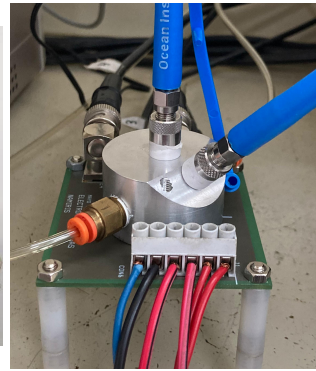
3.4.4. Celda de la matriz multisensor

Por último, en la celda será donde coloquemos la matriz multisensor a estudiar, y donde este se expone a distintas concentraciones de gases. Está formado por la placa y la celda de medida.

La placa de medida, desarrollada por *iRay Ingeniería Electrónica*, es donde se coloca el sensor para realizar las diferentes medidas eléctricas. Es una placa formada por 12 pines, 4 conectores coaxiales (conectados a cada uno de los sensores de la matriz multisensor) y conectores de tornillo (para aplicar el voltaje de polarización). La celda de medida es una cámara de acero, que se atornilla a la placa una vez colocamos la matriz multisensor, para que este se exponga a las distintas concentraciones de gases. Por dentro de la celda de medida colocamos una junta tórica, para que se ajuste lo máximo posible a la matriz multisensor. En esta celda de medida conectamos el LED con el que iluminamos al multisensor, junto al espectrómetro. En la figura 24 mostramos unas imágenes de estos equipos.



(a)



(b)

Figura 24: Imagen de la placa de medida (a) y de la celda de medida (b) [15].

4. Resultados experimentales

En este apartado se presentan los resultados experimentales obtenidos en el trabajo. Explicaremos la estructura que siguen las medidas y las características que estudiaremos de cada una de ellas. Mostraremos el comportamiento eléctrico y óptico de las matrices multisensor C3 y CL2, frente a los distintos gases de estudio. Analizando si las matrices multisensor desarrolladas, son útiles o no para analizar la presencia de los diferentes gases de estudio. Concretamente, utilizaremos la matriz multisensor CL2, para estudiar la presencia de los gases contaminantes (CO y NO_2), y la matriz multisensor C3, para detectar los gases de efecto invernadero (CO_2 y CH_4) y adicionalmente también NO_2 .

4.1. Estructura y objetivos de las medidas

Todas las medidas realizadas presentan una estructura similar, que explicaremos a continuación. Se empieza realizando una etapa de limpieza o fase de desorción, que tiene siempre una duración de 45 minutos, para que se establezca la respuesta de la matriz multisensor. A continuación, se expone la matriz multisensor a una determinada concentración del gas de estudio durante 15 minutos, fase que se conoce como interacción sensor-gas o simplemente fase de adsorción. Posteriormente, se realiza otra fase de desorción de 30 minutos. En una misma medida es habitual exponer a la matriz multisensor a diferentes concentraciones del mismo gas de estudio, yendo de menor a mayor concentración. De esta forma se van intercalando las fases de adsorción y las de desorción. En la figura 25, mostramos una tabla con las concentraciones con las que se ha medido cada gas, para cada una de las matrices multisensor correspondientes. Todas las medidas han sido realizadas con una HR del 50 % y con el Led UV encendido durante todo el experimento.

Matriz multisensor	Gas	Concentraciones
C3	NO_2	50, 100, 200, 300, 400 y 500 ppb
	CO_2	100, 200, 300, 400 y 500 ppm
	CH_4	2, 4, 6, 8 y 10 ppm
CL2	NO_2	100, 200, 300, 400 y 500 ppb
	CO	1, 2, 3, 4 y 5 ppm

Figura 25: Concentraciones de cada uno de los gases de estudio, para las correspondientes matrices multisensor.

En una carpeta compartida en un servidor, se almacenan los valores de las resistencias de cada uno de los sensores o membranas individuales de la matriz multisensor utilizada. Se guardan también la variación del espectro de emisión de la matriz multisensor a lo largo de este proceso. En este caso, debido a como está realizado el montaje, no disponemos del espectro de emisión individual de cada membrana de la matriz multisensor, sino el de la matriz conjuntamente. Un

programa desarrollado por el grupo de NOySI en Python, accede a estos datos y extrae alguna de las características principales que expondremos a continuación.

A continuación, mostramos como ejemplo la respuesta eléctrica de la membrana 2 de la matriz multisensor C3 (que está fabricada con ZnO) frente a la presencia de dos concentraciones distintas de CO_2 (200 ppm y 400 ppm). Se puede observar la fase inicial de desorción de 30 minutos y una fase posterior de adsorción, en la que la membrana está en presencia de una concentración de CO_2 de 200 ppm. Posteriormente, se realiza otra etapa de desorción para limpiar el sensor y por último, una etapa más de adsorción con una concentración de CO_2 de 400 ppm. Podemos apreciar que la respuesta del sensor presenta una deriva, lo que significa que no tiene un nivel de resistencia de referencia constante. Esto sucede habitualmente en los sensores de gases [15]. El programa desarrollado por el grupo NOySI corrige esta deriva. En la figura 26, mostramos tanto la respuesta de la membrana de C3 con deriva, como la respuesta una vez se corrige esta deriva. Todo el resto de gráficas que enseñaremos en esta sección, serán con la deriva corregida.

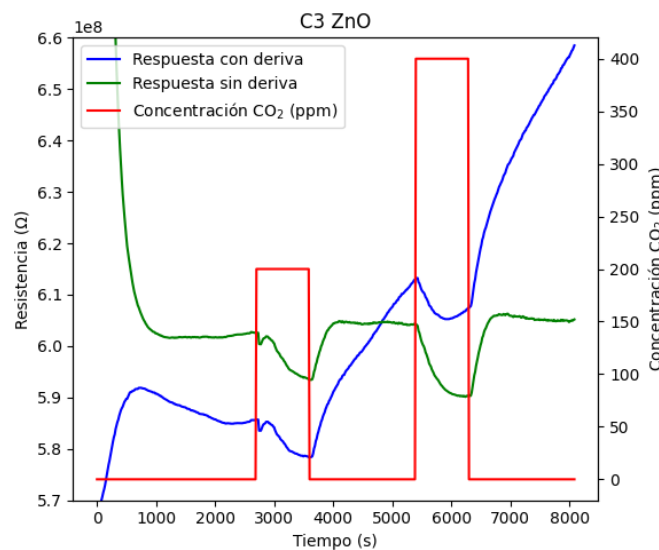


Figura 26: Respuesta eléctrica de la membrana 2 de C3 frente a distintas concentraciones de CO_2 , con la deriva corregida y sin corregir.

Además de eso, el programa también calcula la resistencia relativa o respuesta de la membrana, que se define de la siguiente manera, según el gas utilizado sea oxidante o reductor:

$$\text{Gas oxidante } r(\%) = \frac{R - R_a}{R_a} \cdot 100 \quad (2)$$

$$\text{Gas reductor } r(\%) = \frac{R_a - R}{R} \cdot 100 \quad (3)$$

Donde R es la resistencia de la membrana al final de cada proceso de adsorción y R_a la resistencia que presenta al final del proceso de desorción. La respuesta se representa en función de la

concentración de gas, como mostraremos en los posteriores apartados.

Respecto a las medidas ópticas, se han realizado varias medidas de prueba, en las que se intercambiaba la rejilla del espectrómetro. Al utilizar rejillas de menor diámetro, se obtienen resoluciones ópticas superiores, pero requieren de un mayor tiempo de integración. La calidad del espectro de fotoluminiscencia de las matrices multisensor, al estar en presencia de los gases de estudio, no mostraba cambios apreciables al utilizar rejillas de diámetros superiores o inferiores. Por lo que todas las medidas ópticas serán realizadas utilizando una misma rejilla, de diámetro $200\ \mu\text{m}$.

Los objetivos que pretendemos conseguir con las medidas realizadas son los siguientes. En primer lugar, comparando la respuesta eléctrica de cada membrana de las matrices multisensor para un único gas, buscamos determinar qué material de las membranas responde mejor a ese gas, con qué material se obtiene una mayor respuesta y con qué material se logra una mayor diferencia de respuesta entre concentraciones. En segundo lugar, comparando las medidas realizadas con una misma matriz para diferentes gases, lo que pretendemos es observar si el sensor muestra selectividad parcial y así complementar la respuesta de la matriz de sensores para diferenciar entre alguno de los gases. Por último, el objetivo de las medidas ópticas que realizaremos, es también tratar de diferenciar los gases entre ellos.

4.2. Medidas con la matriz multisensor C3

La matriz multisensor C3, como ya hemos comentado antes, la hemos utilizado para estudiar la concentración de los gases de efecto invernadero CO_2 y CH_4 . Adicionalmente, hemos analizado también la respuesta de C3 frente a concentraciones de NO_2 , para comparar la respuesta de esta matriz multisensor con que presenta CL2 para este mismo gas. Empezaremos analizando la respuesta eléctrica de C3 para cada uno de los gases. Posteriormente, estudiaremos el espectro de fotoluminiscencia que presenta la matriz multisensor, comprobando si este espectro varía al exponerlo a los distintos gases.

4.2.1. Respuesta eléctrica de C3 frente a NO_2

En la figura 27 representamos la respuesta eléctrica de cada una de las membranas de C3 con la deriva corregida, para concentraciones de NO_2 de 50, 100, 200, 300, 400 y 500 ppb. Donde se puede apreciar perfectamente el comportamiento oxidante del gas, que al estar en presencia del sensor hace aumentar la resistencia medida, efecto que incrementa al aumentar la concentración del gas. Los valores de la resistencia medidos en las membranas dopadas con Tb , son considerablemente superiores a los correspondientes con las membranas sin dopantes. También podemos apreciar como los sensores con SnO_2 detectan la presencia de NO_2 en concentraciones reducidas, mientras que los sensores con ZnO , no empiezan a detectar este gas hasta que no se llegan a concentraciones de 300 ppb. Además, los sensores de ZnO presentan menos ruido.

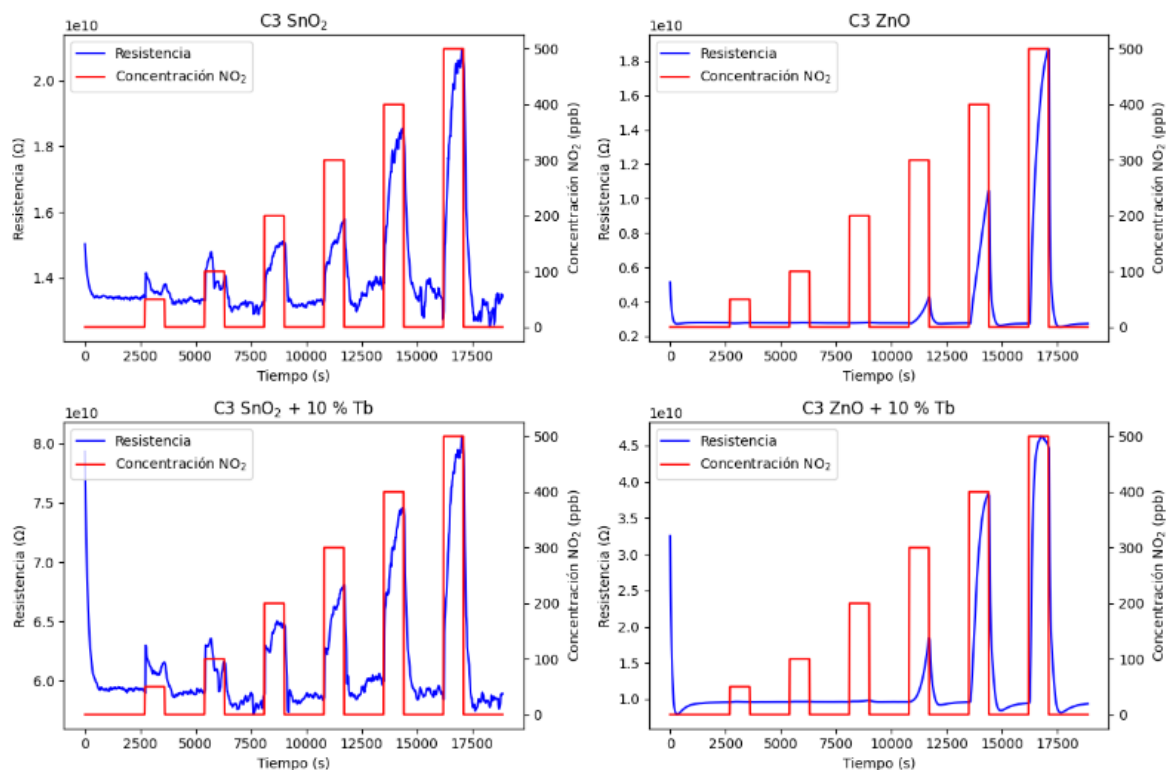


Figura 27: Comportamiento de la matriz multisensor C3 cuando se expone a distintas concentraciones de NO_2 , mientras se ilumina con un led de 365 nm y con una HR del 50 %.

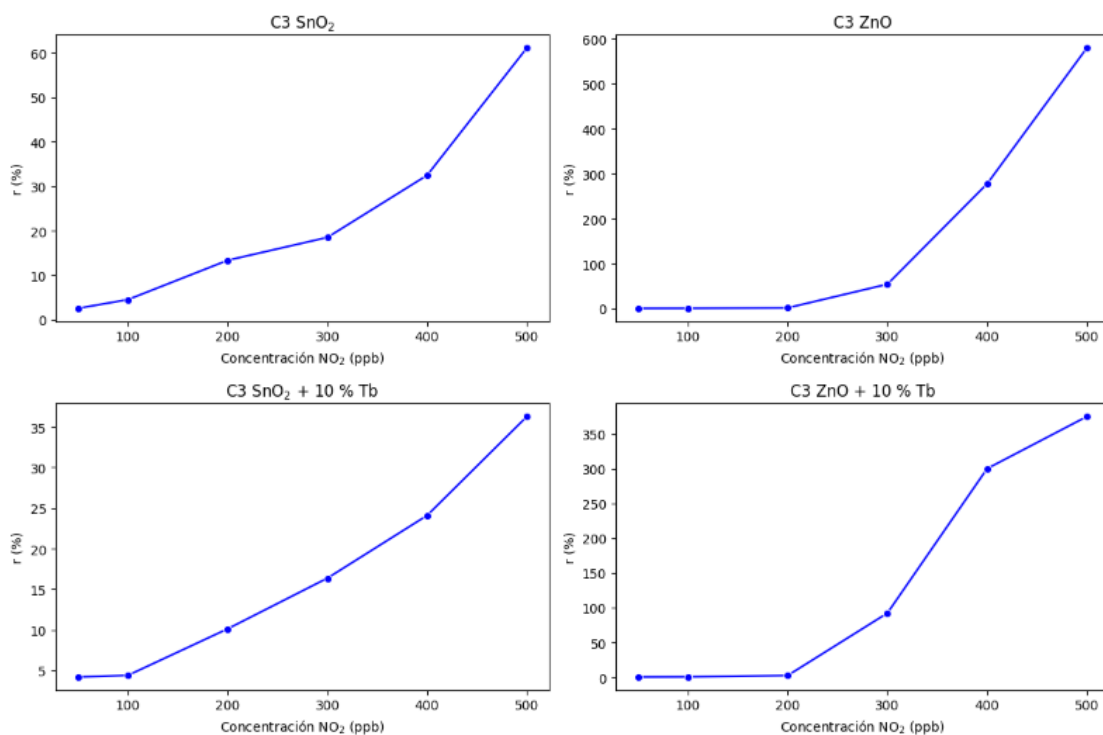


Figura 28: Valores de la resistencia relativa de la matriz multisensor C3 cuando se expone distintas concentraciones de NO_2 , mientras se ilumina con un led de 365 nm y con una HR del 50 %.

En la figura 28 representamos la resistencia relativa de cada una de las membranas del sensor, en función de la concentración de NO_2 . Podemos observar que los valores de la resistencia relativa de los sensores dopados, son aproximadamente la mitad del valor que presentan los correspondientes sensores sin dopar, de los mismos elementos. Lo que tiene sentido, puesto que los sensores dopados presentaban unos valores de resistencia en presencia del aire superiores, lo que siguiendo la ecuación de la resistencia relativa, se traducirá en valores de $r(\%)$ inferiores. Los valores de la resistencia relativa obtenidos para sensores de ZnO , son considerablemente más elevados que los valores obtenidos con los sensores de SnO .

4.2.2. Respuesta eléctrica de C3 frente a CO_2

A continuación, mostraremos el comportamiento del sensor C3 frente a concentraciones de CO_2 de 100, 200, 300, 400 y 500 ppm. En la figura 29 representamos la respuesta eléctrica, para cada una de las membranas de la matriz multisensor, en función de las distintas concentraciones del gas. Como esperamos de un gas reductor como el CO_2 , la resistencia disminuye al estar en presencia del gas. Al revés de lo que ocurría con el NO_2 , los valores de la resistencia con los semiconductores sin dopar, son superiores a los de sus correspondientes semiconductores dopados.

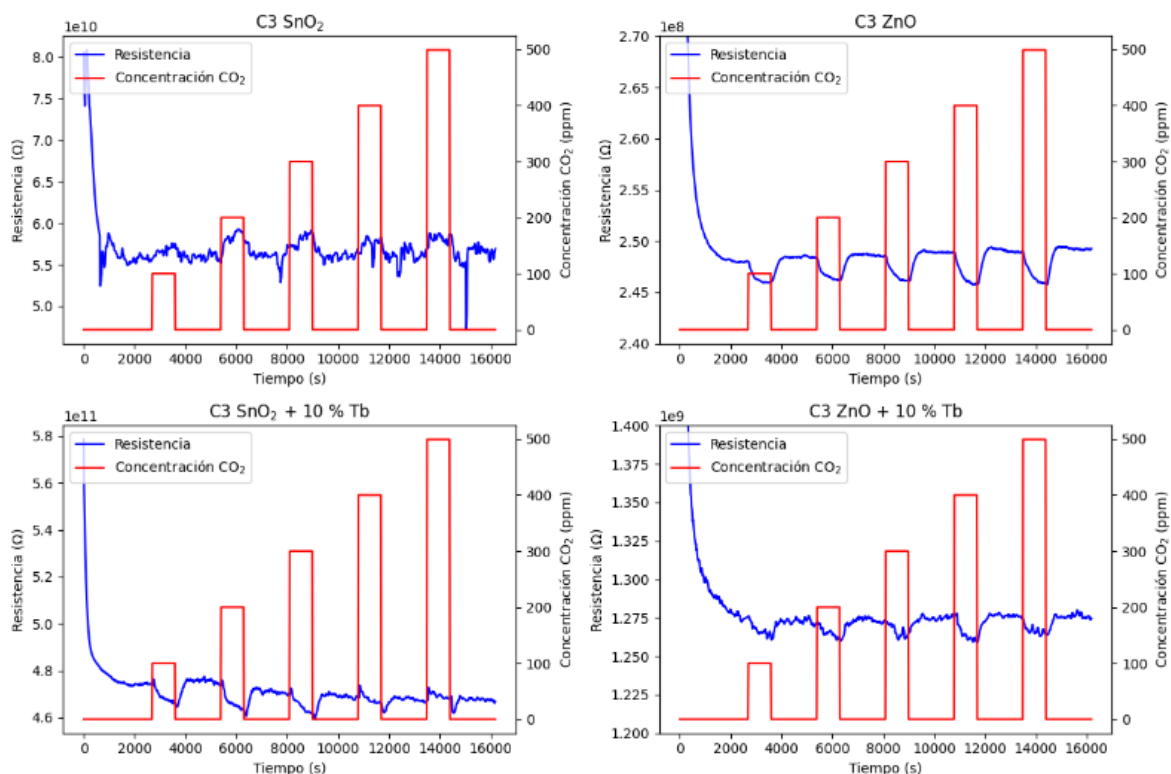


Figura 29: Comportamiento de la matriz multisensor C3 cuando se expone a distintas concentraciones de CO_2 , mientras se ilumina con un led de 365 nm y con una HR del 50 %.

En el caso de los sensores de ZnO , se obtienen respuestas de relativamente buena calidad. Los

sensores de este material presentan aproximadamente el mismo comportamiento eléctrico, independientemente de la concentración del gas. Al contrario de lo que ocurría cuando estaba expuesto a NO_2 , donde los sensores de ZnO no presentaban cambio notable de la resistencia a concentraciones reducidas del gas. En el caso de los sensores de SnO_2 , las respuestas eléctricas medidas no son de tan buena calidad, especialmente cuando no se encuentra dopado. Apenas se aprecia variación en resistencia del sensor en presencia o no del gas. En general, la matriz multisensor C3 no es demasiado sensible al CO_2 . Lo que significa que su resistencia relativa, que mostramos en la figura 30, será bastante reducida en todos los casos.

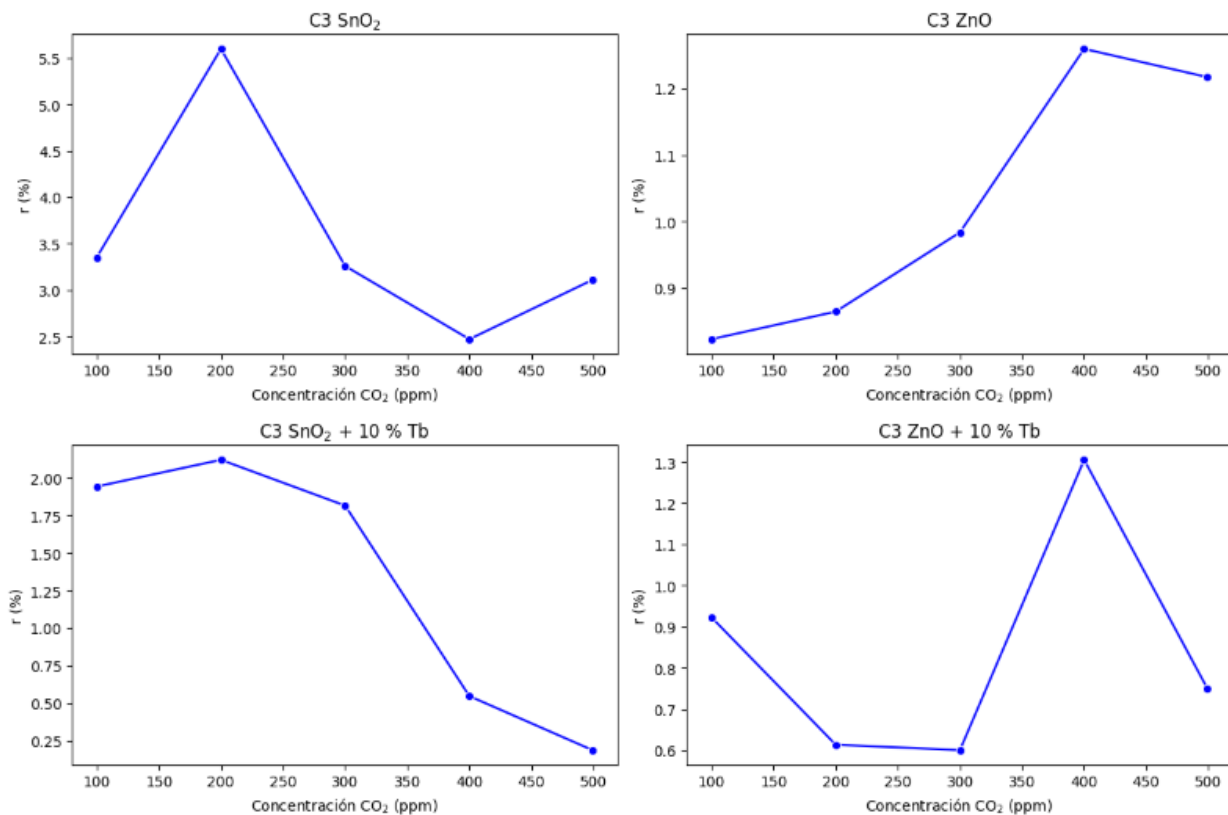


Figura 30: Valores de la resistencia relativa del sensor C3 cuando se expone distintas concentraciones de CO_2 , mientras se ilumina con un led de 365 nm y con una HR del 50 %.

4.2.3. Respuesta eléctrica de C3 frente a CH_4

En este apartado, mostramos el comportamiento de la matriz multisensor C3 frente a concentraciones de CH_4 de 2, 4, 6, 8 y 10 ppm. En la figura 31 representamos la respuesta eléctrica del sensor para las diferentes concentraciones del gas. En este caso, al igual que con el NO_2 , los valores de resistencia medidos con los semiconductores dopados, son superiores a los obtenidos con sus correspondientes semiconductores sin dopar. A diferencia del caso anterior, la matriz multisensor es bastante sensible a las distintas concentraciones del gas. Para los sensores de ZnO ,

se obtienen respuestas con resistencias que disminuyen cada vez más a mayor concentración del gas. Siendo sensibles para concentraciones reducidas de CH_4 , al contrario de lo que pasaba con el NO_2 , donde no detectaban cantidades reducidas del contaminante. En el caso de los sensores de SnO_2 , cuando el sensor cambia entre la de desorción a la etapa de adsorción, el comportamiento del sensor presenta una pequeña divergencia, pero pasado un breve periodo de tiempo se estabiliza su valor. Este comportamiento es más pronunciado cuando el sensor de SnO_2 no se encuentra dopado. Esto es debido a que hay un pequeño cambio de presión cuando los caudalímetros conmutan y cambian la concentración de la mezcla. Hay sensores más sensibles a esto que lo detectan, como sucede con el SnO_2 , mientras que otros no.

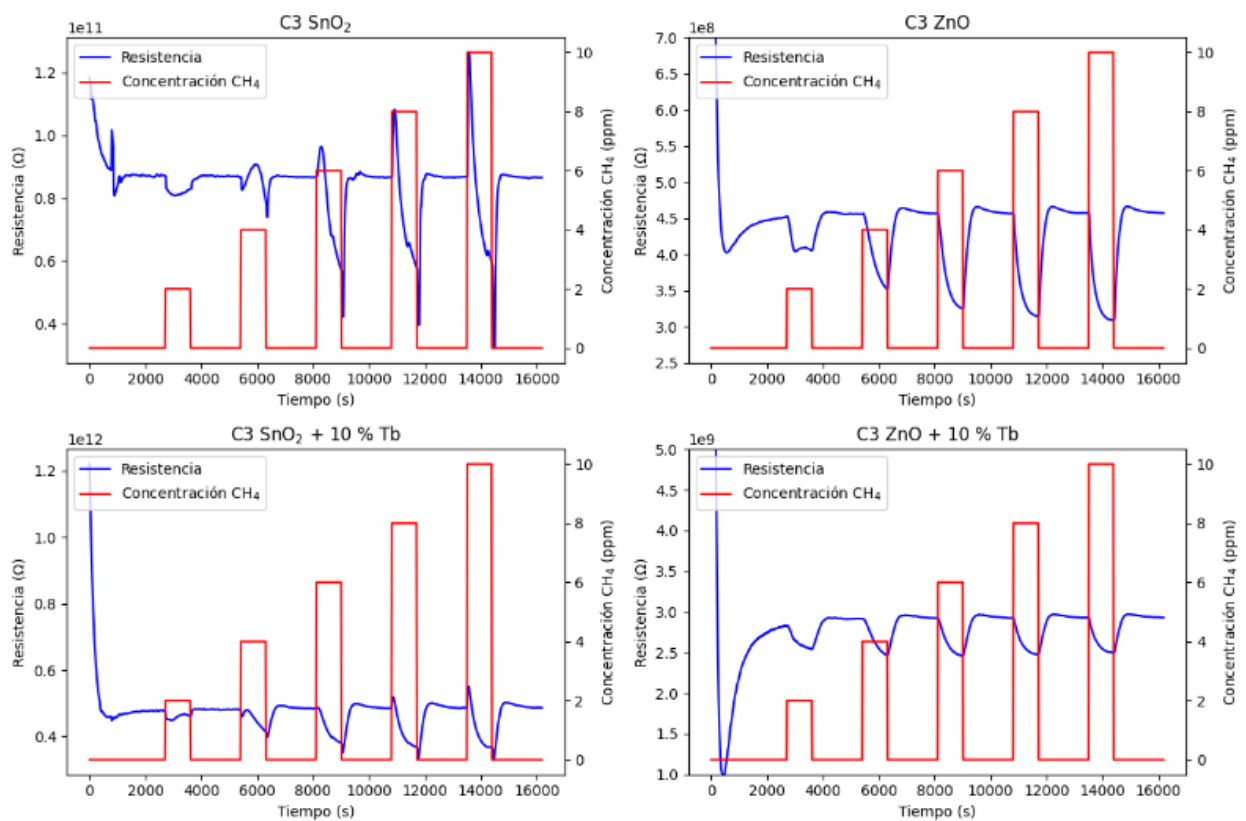


Figura 31: Comportamiento de la matriz multisensor C3 cuando se expone a distintas concentraciones de CH_4 , mientras se ilumina con un led de 365 nm y con una HR del 50%.

En la figura 32 representamos la resistencia relativa de la matriz multisensor C3 para las concentraciones de metano. En este caso, los valores de las resistencias relativas son inferiores a los obtenidos con el gas NO_2 , pero considerablemente superiores a los obtenidos con el CO_2 .

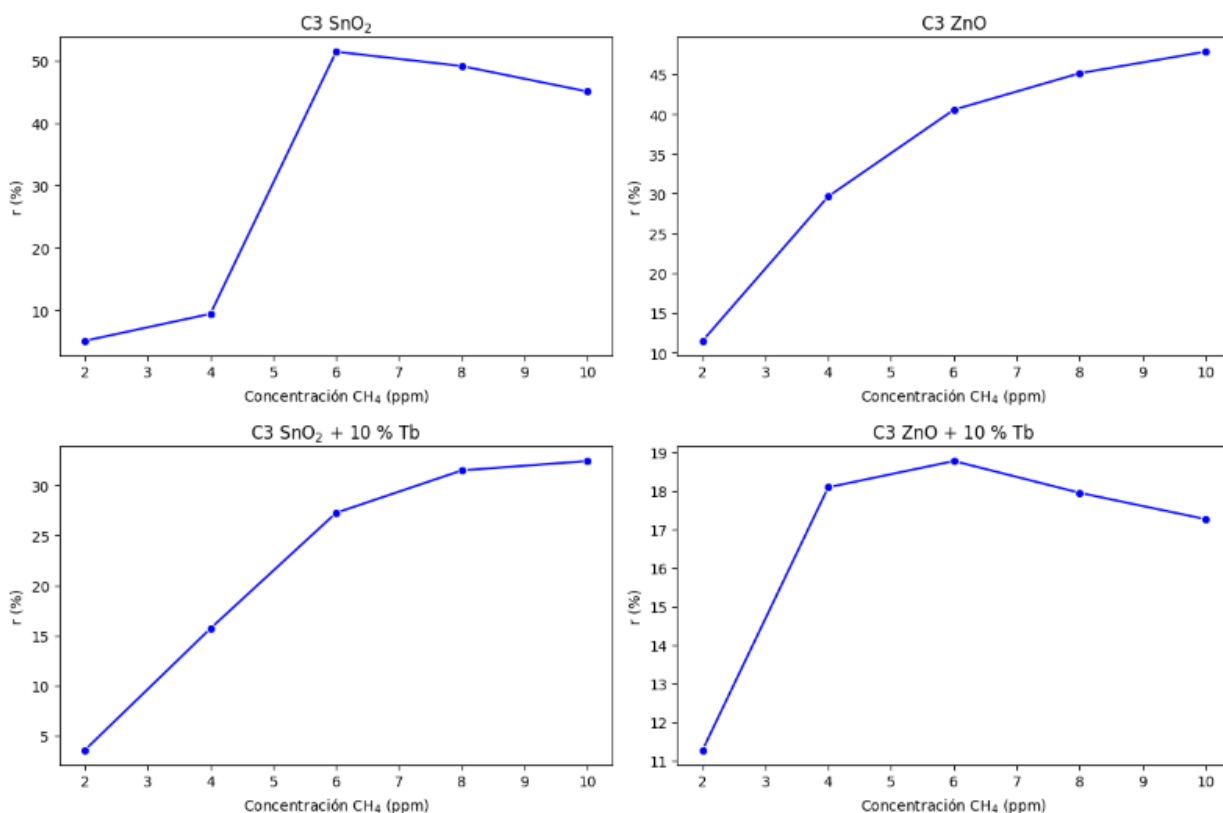


Figura 32: Valores de la resistencia relativa de la matriz multisensor C3 cuando se expone distintas concentraciones de CH_4 , mientras se ilumina con un led de 365 nm y con una HR del 50 %.

4.2.4. Efecto de la luz UV en la matriz multisensor C3

Hemos medido el espectro del C3 mientras iluminamos con el led UV de 365 nm, para ver si la matriz multisensor presentaba fotoluminiscencia que variase al estar en presencia de alguno de los gases de estudio. En la figura 33, representamos el espectro medido cuando la matriz multisensor se encontraba en presencia del aire, en comparación con el espectro cuando C3 se encontraba expuesto a la máxima concentración de los gases empleados. Las medidas ópticas han sido realizadas con una rejilla en el espectrómetro de diámetro $200 \mu m$. Como podemos observar, no hay diferencia entre espectros. Tampoco hay diferencia entre los espectros a concentraciones inferiores de los gases. Se observa un pico saturado, correspondiente al valor de la longitud de onda del led, junto a dos máximos relativos centrados en 500 nm y en 550 nm, debidos a la fotoluminiscencia del semiconductor.

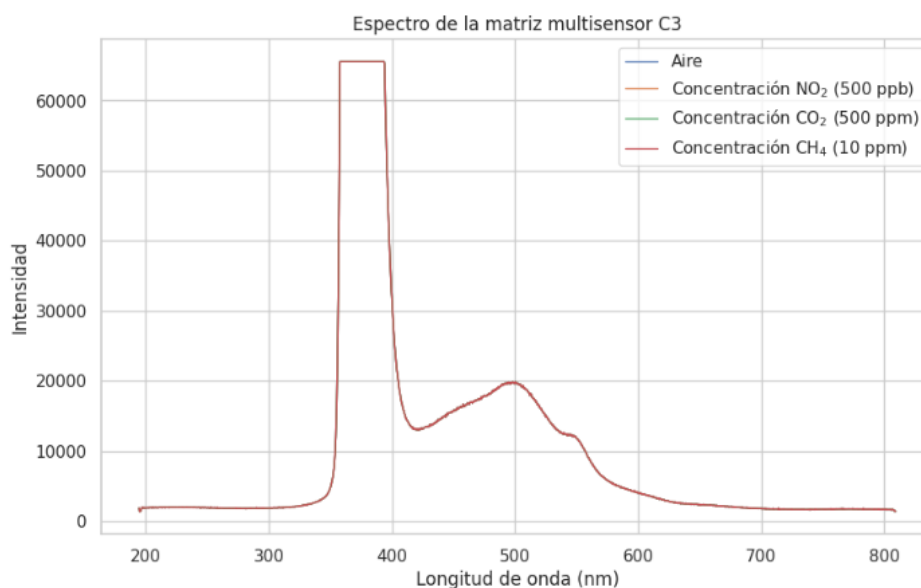


Figura 33: Espectro de la matriz multisensor C3 mientras iluminamos con un led de 365 nm y lo exponemos a aire, a 500 ppb de NO_2 , 500 ppm de CO_2 y 10 ppm de CH_4

Aunque no notemos variaciones en el espectro de fotoluminiscencia, la iluminación con luz UV es esencial para el correcto funcionamiento de C3 como detector de los distintos gases, como ya hemos explicado en la teoría. Para ilustrar la importancia de la radiación con luz UV, en este apartado volveremos a medir la respuesta del sensor frente a NO_2 , pero en este caso sin iluminarlo con luz UV.

En la figura 34 representamos la respuesta eléctrica del sensor con la deriva corregida. Compararemos esta figura con la gráfica 27, correspondiente a las mismas condiciones pero con iluminando con UV. La respuesta inicial del sensor presenta bastante ruido, aunque luego logra estabilizarse. Sin embargo, la variación de la resistencia del sensor es bastante reducida. Concretamente, el sensor de ZnO no presenta variación de resistencia, ni siquiera a valores altos de la concentración del NO_2 , como sí sucedía cuando iluminábamos con luz UV. En general, todas las membranas de C3 presentan una sensibilidad mucho más reducida, tanto para concentraciones del gas bajas como para altas. Los valores de la resistencia medidos son considerablemente más altos en este caso, estando entre órdenes de $10^{11} \Omega - 10^{13} \Omega$. Mientras que cuando iluminábamos con el led, las resistencias estaban en el orden de $10^{10} \Omega$. Por tanto, sin la ayuda de la iluminación UV, la sensibilidad del sensor C3 disminuye notablemente.

También podemos notar otro comportamiento particular en la matriz multisensor en estas medidas. Como el NO_2 es un gas oxidante, cabría esperar que la resistencia medida aumentase en presencia del gas, pero sucede al revés. En algunas medidas, concretamente al utilizar NO_2 y CO , el comportamiento de los sensores frente a los gases cambia. Comportándose gases reductores como oxidantes y viceversa. Esta anomalía ha sido observada también por otros estudios, al utilizar

sensores de gases resistivos tipo n (concretamente SnO_2) y exponerlos frente a los gases anteriormente nombrados. No hay una explicación clara del proceso, pero una de las hipótesis sugiere que puede ser debido a la inversión de la conductividad en la superficie de las membranas de la matriz multisensor [49] [50].

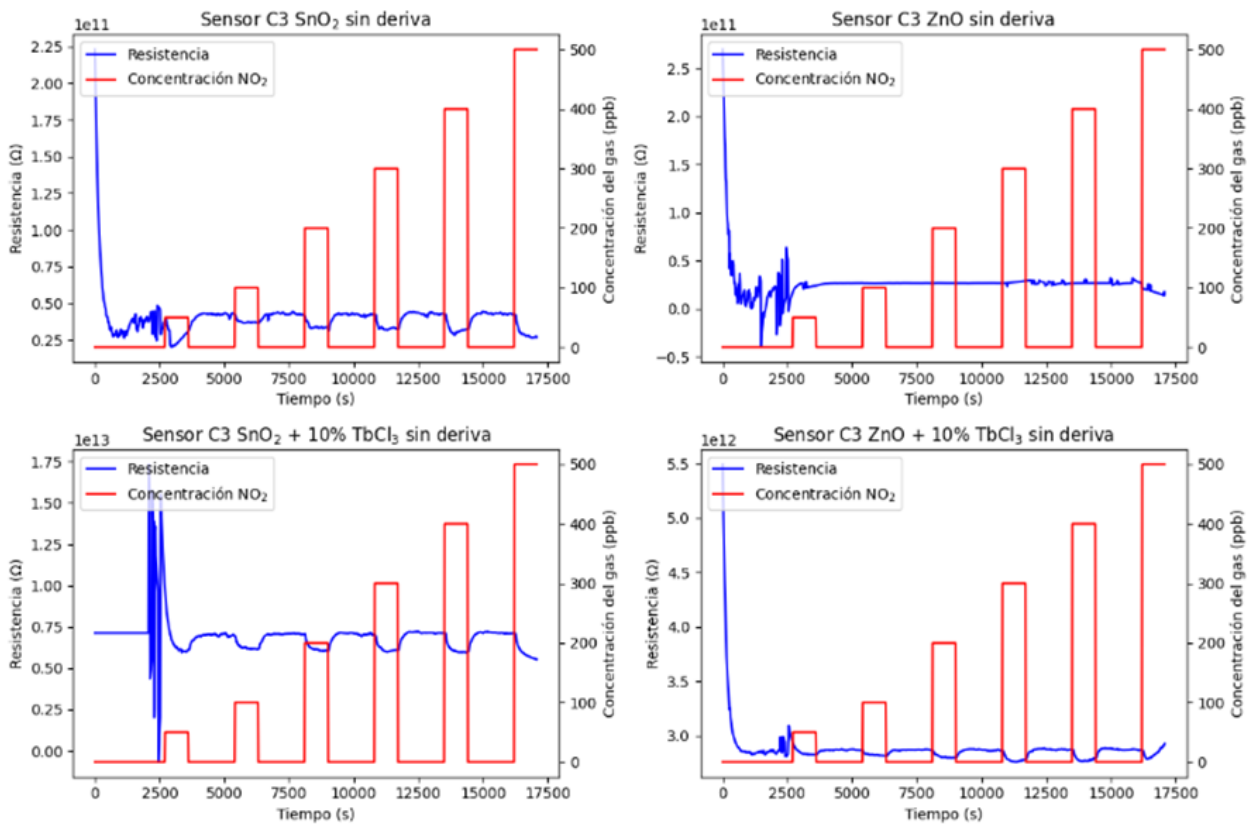


Figura 34: Comportamiento de la matriz multisensor C3 cuando se expone a distintas concentraciones de NO_2 , sin iluminar con luz UV y con una HR del 50 %.

4.3. Medidas con la matriz multisensor CL2

La matriz multisensor CL2 la hemos utilizado para medir la presencia de los gases contaminantes CO y de NO_2 . Al igual que con C3, las medidas las hemos realizado todas con una HR del 50 % e iluminando el sensor con el led UV. Al igual que antes, empezaremos analizando la respuesta eléctrica de la matriz multisensor frente a cada uno de los gases, y posteriormente la respuesta óptica.

4.3.1. Respuesta eléctrica de CL2 frente a NO_2

En la figura 35 representamos la respuesta eléctrica de CL2, para concentraciones de NO_2 de 100, 200, 300, 400 y 500 pbb. Lo esperado sería que la resistencia de las membranas de CL2 aumentase en presencia del NO_2 , al ser un gas oxidante, pero en este caso sucede al revés. Como

ya hemos comentado en el apartado anterior, esto ocurre ocasionalmente para algunos gases como el NO_2 . Respecto a las resistencias medidas, entre el SnO_2 dopado y sin dopar los valores de las resistencias son similares, mientras que en el TiO_2 sin dopar los niveles de resistencia son superiores a los obtenidos en el TiO_2 dopado. Todos los semiconductores detectan las concentraciones bajas de NO_2 , y a medida que aumentamos la concentración del gas, la resistencia se reduce notablemente más para todos los semiconductores, salvo para el TiO_2 sin dopar.

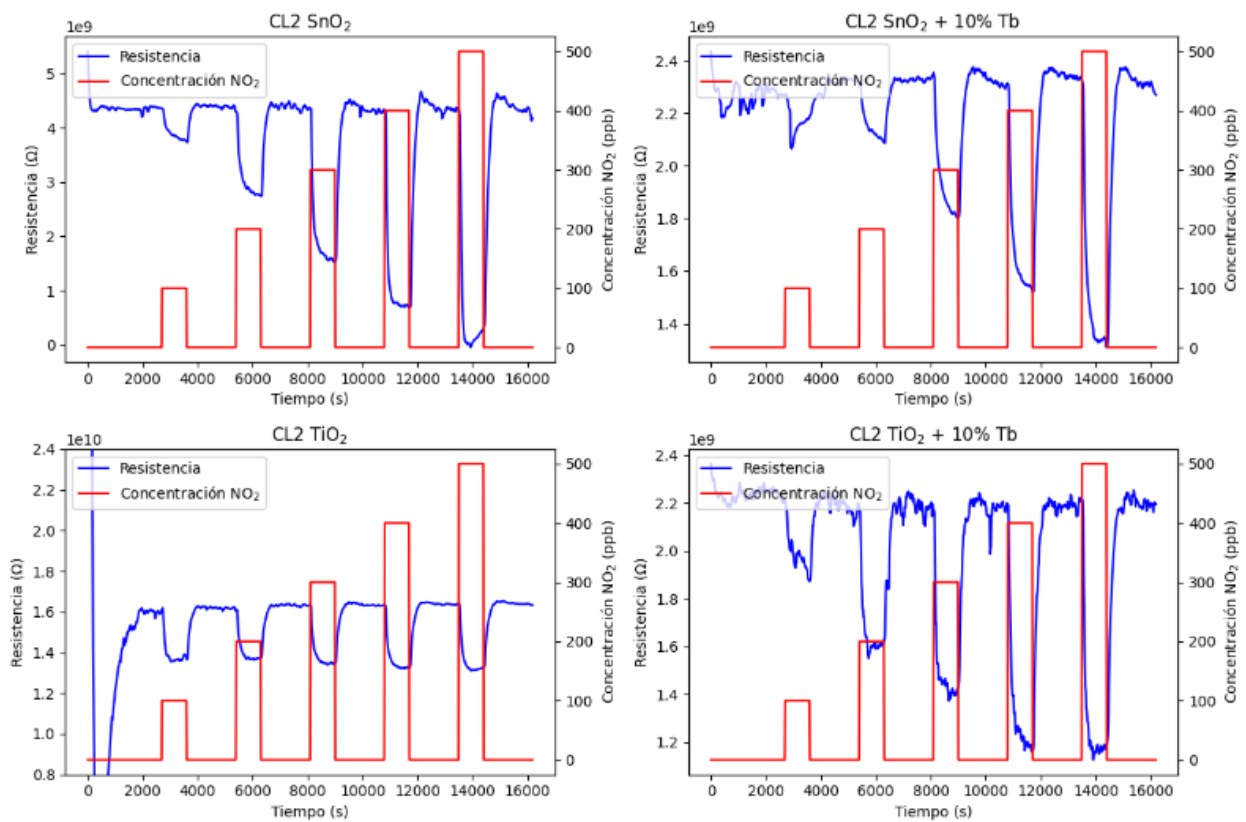


Figura 35: Comportamiento de la matriz multisensor CL2 cuando se expone a distintas concentraciones de NO_2 , mientras se ilumina con un led de 365 nm y con una HR del 50 %.

En la figura 36 representamos la resistencia relativa de cada membrana. Las dos membranas dopadas presentan una resistencia relativa de valores medios, con valores superiores en la membrana de TiO_2 dopado. La membrana de TiO_2 tiene valores de resistencia relativa reducidos y bastante constantes. La membrana de SnO_2 presenta valores altos, en especial a concentraciones de NO_2 elevadas.

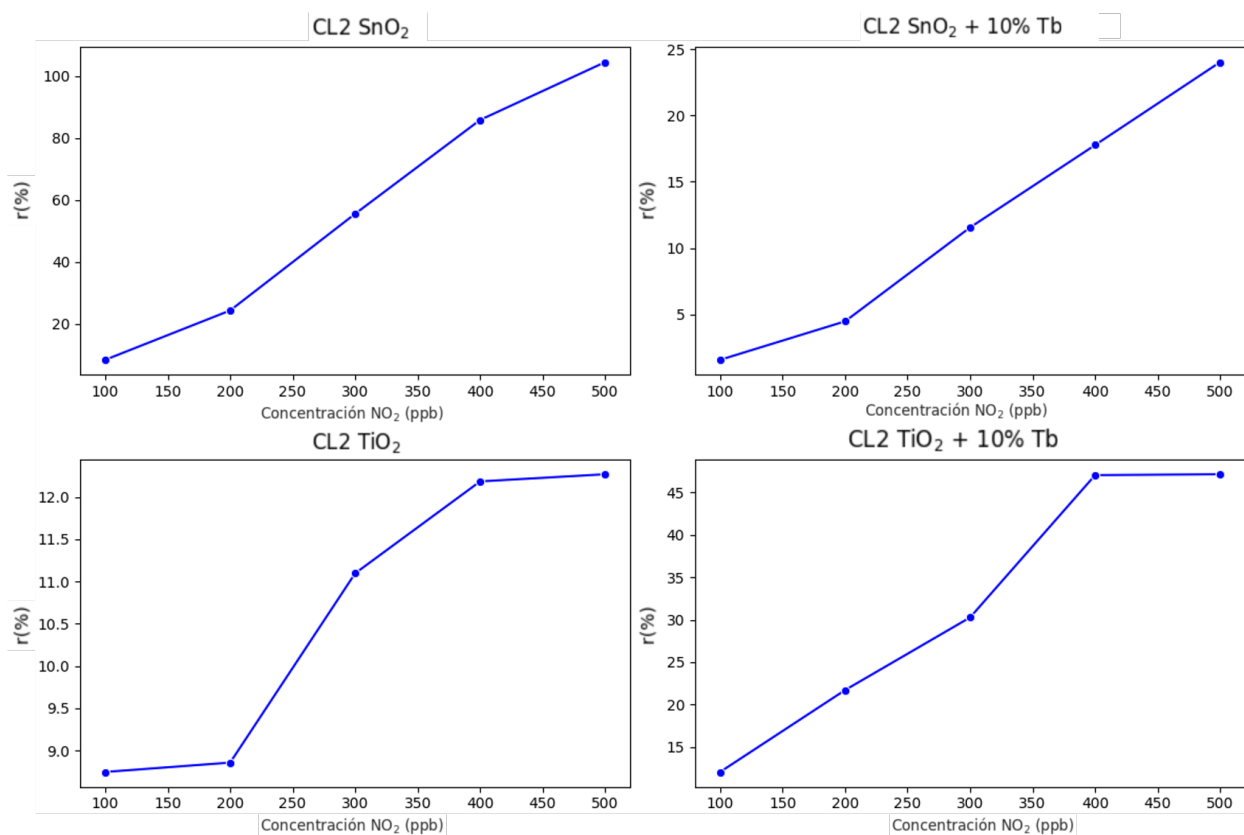


Figura 36: Valores de la resistencia relativa de la matriz multisensor CL2 cuando se expone distintas concentraciones de NO_2 , mientras se ilumina con un led de 365 nm y con una HR del 50 %.

4.3.2. Respuesta eléctrica CL2 frente a CO

Por último, expondremos la matriz multisensor CL2 a concentraciones de 1, 2, 3, 4 y 5 ppm de CO . En la figura 37 mostramos la respuesta eléctrica del sensor. El CO es un gas reductor, sin embargo, el comportamiento que presenta la matriz multisensor es como si estuviera en presencia de un gas oxidante, similar a lo que pasaba anteriormente.

En este caso, la membrana de SnO_2 presenta una variación bastante notable de resistencia al estar en presencia del gas, mientras que la membrana de SnO_2 no es tan sensible. Los valores de resistencia son similares entre los dos casos, al igual que sucedía en presencia del NO_2 . Por otro lado, la membrana de TiO_2 sin dopar no es demasiado sensible a la presencia del gas, como sucedía también con el gas anterior, mientras que la membrana de TiO_2 sí que es bastante sensible a el CO . Al igual que antes, los valores de la resistencia del semiconductor de TiO_2 sin dopar, son superiores a los del TiO_2 dopado.

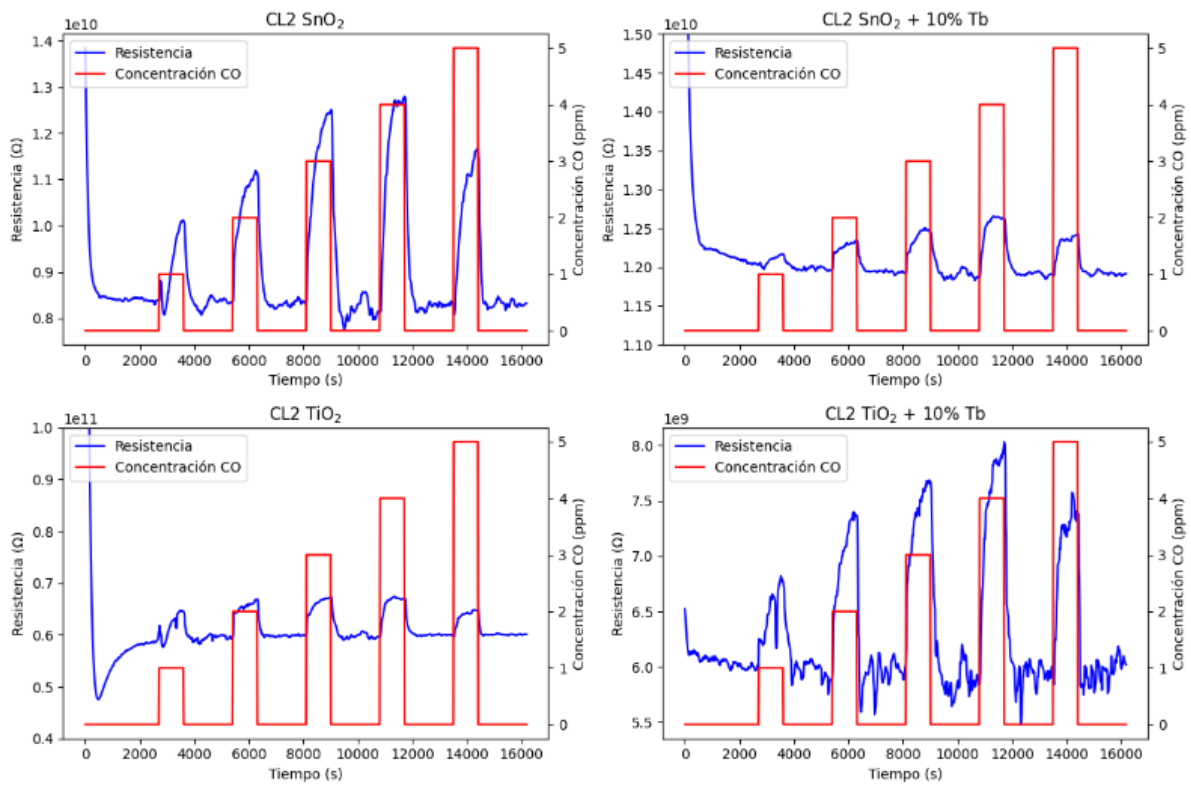


Figura 37: Comportamiento de la matriz multisensor CL2 cuando se expone a distintas concentraciones de CO , mientras se ilumina con un led de 365 nm y con una HR del 50 %

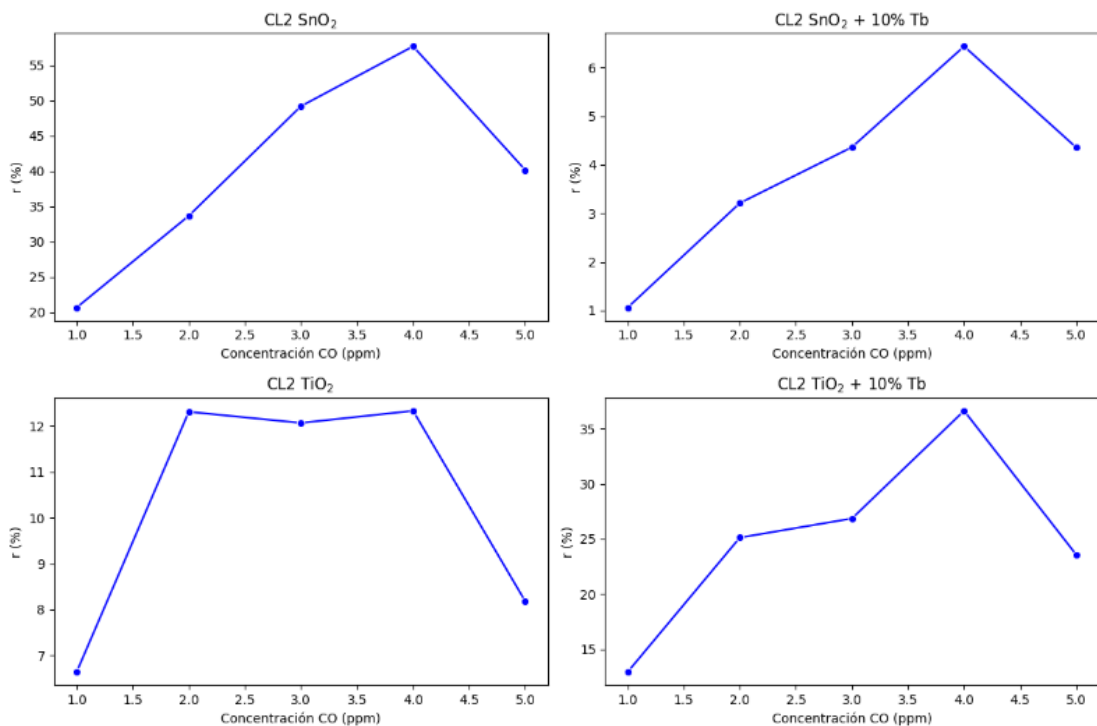


Figura 38: Valores de la resistencia relativa de la matriz multisensor CL2 cuando se expone distintas concentraciones de CO , mientras se ilumina con un led de 365 nm y con una HR del 50 %

En la figura 38 mostramos los valores de la resistencia relativa de cada una de las membranas de CL2. Los valores obtenidos para el TiO_2 y el SnO_2 dopados, son reducidos y no varían demasiado con el cambio en la concentración del gas, como esperábamos a partir de su respuesta eléctrica. Los valores las otras dos resistencias relativas son superiores y en general aumentan con la concentración del gas.

4.3.3. Efecto de la luz UV en la matriz multisensor CL2

Al igual que con la matriz multisensor C3, hemos medido el espectro de emisión del CL2 en presencia o no de los gases utilizados, tanto de CO como de NO_2 , mientras iluminábamos con el led UV de 365 nm y utilizando una rejilla de 200 μm . En la figura 39 representamos el espectro obtenido. La situación es equivalente a la de C3, ya que la fotoluminiscencia de la matriz multisensor no varía al estar expuesta a los gases de estudio.

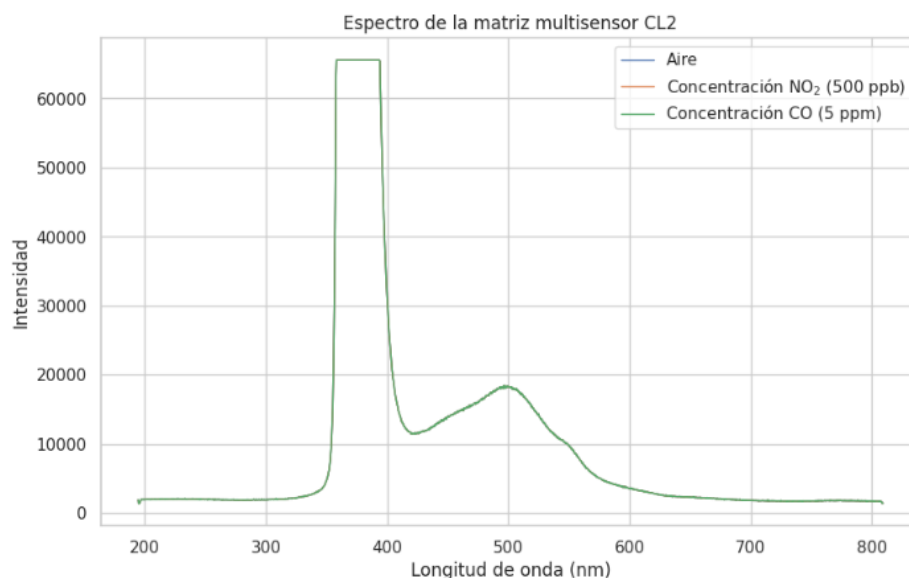


Figura 39: Espectro de la matriz multisensor CL2 mientras iluminamos con un led de 365 nm y lo exponemos a aire, a 500 ppb de NO_2 y 5 ppm de CO .

4.4. Comparativa entre los resultados obtenidos

Para finalizar comentando los resultados experimentales del trabajo, en este apartado compararemos las respuestas obtenidas en las dos matrices multisensor. Recogeremos también los valores de las resistencias relativas obtenidos, para las máximas concentraciones de los gases.

Para realizar la comparativa entre las dos matrices multisensor, nos centraremos en los resultados obtenidos con NO_2 , ya que es el único gas empleado en los dos dispositivos. Es notable la diferencia de resistencias relativas que presenta la membrana de SnO_2 de CL2 (figura 36) y

la de C3 (figura 28). Esto puede ser debido a que las membranas han sido fabricadas con diferentes suspensiones. Pero también influye que el proceso de fabricación en laboratorio no tiene la precisión suficiente como para fabricar sensores totalmente repetibles. Este es uno de los inconvenientes más comunes que aparece en este tipo de sensores de gases. En ocasiones, dos sensores comerciales fabricados con técnicas industriales, cuando se exponen en las mismas condiciones al mismo gas, se obtienen respuestas diferentes. Por ello, en una aplicación final, sería necesario hacer una calibración del sensor para poder comparar los resultados. El *drop-casting* es una técnica barata y económica, que para hacer pruebas en el laboratorio es bastante adecuada, pero que para fabricación industrial no serviría por no ser repetitiva.

Por último, hemos recogido en unas tablas los valores de las resistencias relativas medidos, para las máximas concentración de los gases de estudio. En la tabla de la figura 40, mostramos los valores para las diferentes membranas de la matriz multisensor C3. Donde las celdas en rojo se corresponden a valores de las resistencias relativas muy reducidos (entre 0 – 15 %), las celdas amarillas a los valores medios (entre 15 – 50 %), las verdes a valores altos (entre 50 – 150 %) y las azules valores muy altos (superiores a 150 %). Cuando mayor sea la resistencia relativa del sensor, mayor sensibilidad tendrá este. A partir de la tabla, podríamos concluir que, cuando la matriz multisensor C3 presente valores de la resistencia relativa muy elevados en las membranas con *ZnO* (tanto dopado como sin dopar), niveles altos para el caso de la membrana de *SnO₂* sin dopar y niveles medios en *SnO₂* dopado, habrá presencia de *NO₂* en el aire. Cuando C3 presente valores medios y relativamente similares de la resistencia relativa en todas sus membranas, siendo superior los valores en las membranas sin dopar, hay presencia de *CH₄* en el aire. Respecto al *CO₂*, como los valores de la resistencia relativa medidos son muy reducidos en todas las membranas, la matriz multisensor C3 no es capaz de detectar la presencia de gas en el aire.

Sensor C3		Resistencia relativa			
Gas	Concentración	SnO ₂	ZnO	SnO ₂ + Tb	ZnO + Tb
NO ₂	500 ppb	60	600	35	350
CO ₂	500 ppm	3	1,2	0,25	0,7
CH ₄	10 ppm	45	47	31	17,5

Figura 40: Tabla resumen con los valores de las resistencias relativas de las membranas de la matriz multisensor C3, para las máximas concentraciones de los gases empleados. Donde el color rojo hace referencia a una respuesta baja de la membrana, el amarillo a una respuesta media y el verde una respuesta alta.

En tabla de la figura 41 mostramos una tabla con los valores de las resistencias relativas, medidos para las diferentes membranas de la matriz multisensor CL2, cuando se exponen a la máxima concentración de los gases contaminantes empleados. El código de colores utilizado en las celdas es el mismo que en el caso anterior. A partir de la tabla, podemos concluir que cuando la matriz multisensor CL2 presente valores de resistencia relativa elevados en la membrana de *SnO₂*, me-

diciones medias en sus dos membranas dopadas con Tb y valores reducidos para su membrana de TiO_2 , hay presencia de NO_2 en el aire. Por otro lado, cuando la membrana de SnO_2 y de TiO_2 dopada con Tb presente valores de resistencia relativa moderados, mientras que el resto de las membranas de CL2 tengan valores reducidos, podremos saber que hay presencia de CO en el ambiente.

Sensor CL2		Resistencia relativa			
Gas	Concentración	SnO_2	$SnO_2 + Tb$	TiO_2	$TiO_2 + Tb$
NO_2	500 ppb	110	24	12,5	47
CO	500 ppm	40	4	8	22

Figura 41: Tabla resumen con los valores de las resistencias relativas de las membranas de la matriz multisensor CL2, para las máximas concentraciones de los gases empleados. Donde el color rojo hace referencia a una respuesta baja de la membrana, el amarillo a una respuesta media y el verde una respuesta alta.

5. Conclusiones

En este apartado recogeremos las principales conclusiones que hemos alcanzado en la memoria, así como el posible trabajo futuro que podría llevarse a cabo.

- En primer lugar, hemos utilizado la técnica de *drop-casting* para fabricar diferentes sensores, y hemos comprobado con las medidas como, a pesar de ser una técnica de fabricación bastante sencilla, es efectiva para depositar en las membranas de los sensores los semiconductores en el laboratorio. Para una escala industrial sería conveniente diseñar un equipo más robusto que permita la repetibilidad y reproducibilidad de los sensores de gases.
- Hemos analizado el comportamiento eléctrico y óptico de las matrices multisensor C3 y CL2. Respecto al comportamiento óptico, hemos observado que su espectro de fotoluminiscencia, al ser iluminados con luz UV, no varía al exponerse a los gases contaminantes. El setup óptico utilizado es novedoso en el grupo, y se ha utilizado por primera vez en este trabajo, lo que puede haber influido en los resultados obtenidos. En el futuro se probarán otros materiales y otras configuraciones del sensor, así como otros diseños de celda, para tratar de obtener información óptica de mayor utilidad. Aunque con el comportamiento óptico no hayamos podido diferenciar la presencia de los gases, hemos analizado como es de vital importancia iluminar a las matrices multisensor con luz UV para su correcta respuesta eléctrica. Respecto al comportamiento eléctrico, hemos comprobado como variaba la resistencia de las membranas de las matrices multisensor frente a los gases. Esta respuesta variaba en función del material semiconductor utilizado en cada membrana, siendo en algunos casos más pronunciada y en otros casos prácticamente nula.
- Hemos observado como, en algunos casos, la variación de resistencia de los semiconductores tipo n al estar en presencia de algunos gases, como el NO_2 y el CO , no era la esperada. Presentando aumentos de resistencia en presencia de gases reductores, o disminuciones de resistencia frente a gases oxidantes. Según la literatura, este efecto se observa en ocasiones cuando se exponen sensores de gases resistivos tipo n, frente a los gases anteriormente nombrados.
- Hemos concluido que la matriz multisensor C3 puede ser utilizada para la detección de NO_2 y de CH_4 . Concretamente, las membranas fabricadas con ZnO y con ZnO dopado con Tb , responden muy bien a la presencia de NO_2 . Respecto al CH_4 , todas las membranas de C3 responden de manera similar. Al mismo tiempo que la matriz multisensor CL2 se puede emplear para la detección de CO y NO_2 . En particular, la membrana de CL2 fabricada con SnO_2 , presenta una respuesta altamente sensible al NO_2 y una respuesta media al CO . Al mismo tiempo, la membrana fabricada con TiO_2 copado con Tb presenta una respuesta media para estos dos gases.

- Sería de interés, como trabajo de investigación futuro, realizar un número elevado de medidas con los mismos agentes contaminantes, con el objetivo de obtener una extensa base de datos, que nos permita poder emplear los sensores para detectar diferentes concentraciones de gases contaminantes y gases de efecto invernadero. También sería relevante realizar medidas del comportamiento eléctrico de la matriz multisensor C3 utilizando CO , o de CL2 empleando CH_4 o CO_2 . Al mismo tiempo, que hubiera sido de interés realizar medidas con algún gas más, como el ozono o el óxido nitroso, que no se ha podido realizar por falta de tiempo.

Referencias

- [1] P. J. Lawther, A. E. Martin, E. T. Wilkins, W. H. Organization, Epidemiología de la contaminación atmosférica : informe de un simposio (1963).
- [2] Asamblea Mundial de la Salud 68, Salud y medio ambiente impacto sanitario de la contaminación del aire: informe de la secretaría (2015).
- [3] World Health Organization and others, Burden of disease from household air pollution for 2012 (2014).
- [4] S. J. Straif K, Cohen A, Air pollution and cancer, International Agency for Research on Cancer (2013).
- [5] World Health Organization, Directrices mundiales de la OMS sobre la calidad del aire: partículas en suspensión (pm2.5 y pm10), ozono, dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre y monóxido de carbono (2021).
- [6] P. Arroyo Muñoz, Desarrollo de sistemas de instrumentación y reconocimiento de patrones para microsensores de gases en aplicaciones de calidad del aire, Ph.D. thesis, Universidad de Extremadura (2017).
- [7] Unidad del Portavoz del Parlamento Europeo. Cambio climático: gases de efecto invernadero que causan el calentamiento global [online, cited 01-07-2024].
- [8] Sistema Español de Inventario y Proyecciones de Emisiones a la Atmósfera. Inventario nacional de gases de efecto invernadero [online, cited 01-07-2024].
- [9] World Health Organization. Regional Office for Europe, Air quality guidelines: global update 2005: particulate matter, ozone, nitrogen dioxide and sulfur dioxide, World Health Organization. Regional Office for Europe, 2006.
- [10] Parlamento Europeo, Directiva 2008/50/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de mayo de 2008, relativa a la calidad del aire ambiente y a una atmósfera más limpia en Europa, Diario Oficial de la Unión Europea (2008).
- [11] Gobierno de España. Legislación española sobre calidad del aire actualmente en vigor [online, cited 18-07-2024].
- [12] Subdirección General de Aire Limpio y Sostenibilidad Industrial del Ministerio para la Transición Ecológica y el Reto Demográfico. Evaluación de la calidad del aire en España [online, cited 19-07-2024].

- [13] Organización Mundial de la Salud, Contaminación atmosférica y salud infantil: prescribir aire limpio: resumen, Organización Mundial de la Salud, 2018.
- [14] A. D. Wilson, Diverse applications of electronic-nose technologies in agriculture and forestry, *Sensors* 13 (2) (2013) 2295–2348.
- [15] C. S. Vicente, Desarrollo y validación de sensores químicos nanoestructurados selectivos para la detección de marcadores de enfermedades respiratorias en el aliento, Ph.D. thesis, Universidad Complutense de Madrid (2021).
- [16] C. Faccioli, Calidad del aire y ciudad inteligente (smart city). la protección de la calidad del aire como motor del desarrollo urbano sostenible, Ph.D. thesis, Universitat Rovira i Virgili (2019).
- [17] J. Guo, J. Zhang, M. Zhu, D. Ju, H. Xu, B. Cao, High-performance gas sensor based on ZnO nanowires functionalized by au nanoparticles, *Sensors and Actuators B: Chemical* 199 (2014) 339–345.
- [18] J. L. aldhageeri, B. Togores, B. G. Cosio, Use of the electronic nose for diagnosing respiratory diseases, *Archivos de bronconeumologia* 48 (6) (2012) 187–188.
- [19] D. Pardo Collantes, L. A. Bailón Vega, et al., *Elementos de Electrónica*, 3era Edición, Universidad de Valladolid, 1999.
- [20] S. M. Sze, Y. Li, K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices*, Third Edition, John wiley & sons, 2007.
- [21] S. Kannan, L. Rieth, F. Solzbacher, Nox sensitivity of in2o3 thin film layers with and without promoter layers at high temperatures, *Sensors and Actuators B: Chemical* 149 (1) (2010) 8–19.
- [22] Z. U. Abideen, J.-H. Kim, J.-H. Lee, J.-Y. Kim, A. Mirzaei, H. W. Kim, S. S. Kim, Z. U. Abideen, J.-H. Kim, J.-H. Lee, et al., Electrospun metal oxide composite nanofibers gas sensors: A review, *Journal of the Korean Ceramic Society* 54 (5) (2017) 366–379.
- [23] K. Oura, V. Lifshits, A. Saranin, A. Zotov, M. Katayama, *Surface science: an introduction*, Springer Science & Business Media, 2013.
- [24] I. A. Perianu, D. Ionescu, Characterization of surfaces and gases dynamics in hvof thermal spray systems, Natioanl R&D Institute for Welding and Material Testing - ISIM Timișoara, România (2017).

- [25] T. Aldhafeeri, M.-K. Tran, R. Vrolyk, M. Pope, M. Fowler, A review of methane gas detection sensors: Recent developments and future perspectives, *Inventions* 5 (3) (2020).
- [26] P. Shankar, J. B. B. Rayappan, Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases-a review, *Sci. Lett. J* 4 (4) (2015) 126.
- [27] A. Sharma, M. Tomar, V. Gupta, Enhanced response characteristics of SnO_2 thin film based NO_2 gas sensor integrated with nanoscaled metal oxide clusters, *Sensors and Actuators B: Chemical* 181 (2013) 735–742.
- [28] E. Espid, A. S. Noce, F. Taghipour, The effect of radiation parameters on the performance of photo-activated gas sensors, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 374 (2019) 95–105.
- [29] A. B. Asha, R. Narain, Nanomaterials properties, in: *Polymer science and nanotechnology*, Elsevier, 2020, pp. 343–359.
- [30] W. G. Kreyling, M. Semmler-Behnke, Q. Chaudhry, A complementary definition of nanomaterial, *Nano today* 5 (3) (2010) 165–168.
- [31] S. L. Estrada-Flores, C. G.-M. C. M. Pérez, B. L. Cantu-Sifuentes, Nanomateriales: conceptos, aplicación en nanoterapia y regulaciones, *QuímicaViva* (2023).
- [32] A. Ponzoni, E. Comini, I. Concina, M. Ferroni, M. Falasconi, E. Gobbi, V. Sberveglieri, G. Sberveglieri, Nanostructured metal oxide gas sensors, a survey of applications carried out at sensor lab, brescia (italy) in the security and food quality fields, *Sensors* 12 (12) (2012) 17023–17045.
- [33] A. Doyan, L. Muliyadi, S. Hakim, H. Munandar, M. Taufik, et al., The effect of dopant material to optical properties: energy band gap tin oxide thin film, *Journal of Physics: Conference Series* (2021).
- [34] U. Ozgur, Y. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, M. A. Reshchikov, S. Doğan, V. Avrutin, S.-J. Cho, H. Morkoç, A comprehensive review of ZnO materials and devices, *Journal of applied physics* (2005).
- [35] M. A. Mendoza, J. A. Rojas, Análisis de las propiedades ópticas de TiO_2 anatasa dopado con N y F con base a cálculos de primeros principios, *Momento* (2019).
- [36] R. Kumar, X. Liu, J. Zhang, M. Kumar, Room-temperature gas sensors under photoactivation: from metal oxides to 2D materials, *Nano-Micro Letters* (2020).

- [37] R. K. Joshi, F. E. Kruis, Influence of Ag particle size on ethanol sensing of SnO_{1.8}: Ag nanoparticle films: a method to develop parts per billion level gas sensors, *Applied physics letters* 89 (15) (2006).
- [38] P. K. Kannan, R. Saraswathi, J. B. B. Rayappan, A highly sensitive humidity sensor based on dc reactive magnetron sputtered zinc oxide thin film, *Sensors and Actuators A: Physical* 164 (1-2) (2010) 8–14.
- [39] P. Shankar, J. B. B. Rayappan, Gas sensing mechanism of metal oxides: The role of ambient atmosphere, type of semiconductor and gases-a review, *Sci. Lett. J* 4 (4) (2015) 126.
- [40] Z. Bai, C. Xie, M. Hu, S. Zhang, D. Zeng, Effect of humidity on the gas sensing property of the tetrapod-shaped ZnO nanopowder sensor, *Materials Science and Engineering: B* 149 (1) (2008) 12–17.
- [41] I. Hotovy, V. Rehacek, P. Siciliano, S. Capone, L. Spiess, Sensing characteristics of NiO thin films as NO₂ gas sensor, *Thin solid films* 418 (1) (2002) 9–15.
- [42] P. Bindra, A. Hazra, Selective detection of organic vapors using tio₂ nanotubes based single sensor at room temperature, *Sensors and Actuators B: Chemical* 290 (2019) 684–690.
- [43] N. Instruments. Preparing powders for scanning electron microscopy [online, cited 19-07-2024].
- [44] F. Scientific. Hamilton microliter and gastight™ syringes: Model 701 for agilent 7673, 7683, 7693 and 6850 als gc [online, cited 19-07-2024].
- [45] M. Toledo. Balance xpe26dr/a [online, cited 19-07-2024].
- [46] J. Selecta. Baños de limpieza por ultrasonidos [online, cited 19-07-2024].
- [47] Tektronix. Tektronic 6517b electrometer, keithley 6522 [online, cited 19-07-2024].
- [48] O. Insight. Ocean insight webside [online, cited 19-07-2024].
- [49] N. Shaalan, T. Yamazaki, T. Kikuta, NO₂ response enhancement and anomalous behavior of n-type SnO₂ nanowires functionalized by pd nanodots, *Sensors and Actuators B: Chemical* 166 (2012) 671–677.
- [50] H. Teterycz, B. W. Licznarski, K. Nitsch, K. Wiśniewski, L. J. Golonka, Anomalous behaviour of new thick film gas sensitive composition, *Sensors and Actuators B: Chemical* 47 (1-3) (1998) 153–157.