

**UNIVERSIDAD COMPLUTENSE DE MADRID
FACULTAD DE CIENCIAS QUIMICAS
DEPARTAMENTO DE QUIMICA INORGANICA-I**



* 5 3 0 9 5 6 8 1 2 5 *

UNIVERSIDAD COMPLUTENSE

**"ESTUDIO Y REALIZACION DE SENSORES
PARA CO BASADOS EN LA MODULACION DE LA
CONDUCTIVIDAD ELECTRICA DEL
SEMICONDUCTOR SnO₂"**

**Memoria presentada por:
M^a DEL CARMEN HERRILLO GÜEMES
para optar al grado de
Doctora en Ciencias Químicas**

**LABORATORIO DE SENSORES (C.S.I.C.)
MADRID, 1992**

*"A mis padres, mis hermanos y
mi abuela materna"*

*"Para las personas creyentes, Dios está al principio;
para los científicos, al final de todas las reflexiones". (Max Planck)*

Este trabajo se ha realizado en el Laboratorio de Sensores del C.S.I.C. de Madrid. Quiero expresar mi agradecimiento a todas las personas que me han ayudado durante todos estos años.

Al Departamento de Química Inorgánica I, mi gratitud por las facilidades y atenciones recibidas desde el inicio de esta Tesis, en particular al Director del mismo, Profesor Dr. Carlos Pico Marín.

Al Dr. Fco Javier Gutiérrez Monreal, director de esta tesis, por la participación y apoyo en el desarrollo de este trabajo.

A mi tutora de Tesis, Dra. M^a Luisa Veiga, Profesora Titular del Departamento de Química Inorgánica, por su continua y eficiente dedicación en el transcurso de esta Tesis.

Al Profesor Dr. Juan A. Agapito, Catedrático de Electrónica, por sus acertadas aportaciones científicas, fundamentalmente en la técnica de impedancia compleja.

A M^a Pilar Romero por su continua ayuda en la preparación del ejemplar de esta Tesis, y por su constantes ánimos en los momentos más arduos.

A José Getino por la realización de las medidas de Efecto Hall, ayuda en su interpretación, y constante apoyo.

A Isabel Sayago por la ayuda que ha supuesto trabajar juntas durante tanto tiempo.

A Luis Arés por la realización de los programas informáticos de la toma de datos, fundamental a la hora de llevar a cabo este trabajo, y por su colaboración desde el comienzo de esta Tesis.

A Ricardo Sanjurjo por su apreciada ayuda en la preparación de las gráficas que ilustran esta Tesis.

A Julio Rino por su estimada ayuda en la solución de los muchos problemas técnicos surgidos durante la realización de esta Tesis.

Al Dr. José Ignacio Robla, José Díaz-Pintado, y José Sánchez por su ayuda en general.

A Luis López y al Dr. Fco José Chinchurreta, por su eficiente ayuda en el comienzo y en el final de esta Tesis respectivamente.

Al Dr. Manes por facilitar mi estancia en el Instituto de Materiales Avanzados del Centro de las Comunidades Europeas de Ispra (Italia). A ellos debo las medidas realizadas por técnicas de análisis de superficie de esta Tesis, y el haber realizado un aprendizaje en dichas técnicas.

Al Dr. Menil por haber facilitado mi estancia en el Laboratorio de Microelectrónica del C.N.R.S. de Bordeaux (Francia) y así poder aprender la técnica de serigrafía y preparar las películas gruesas de esta Tesis.

Al Dr. Albella, del Departamento de Física de Estado Sólido de la Universidad Autónoma de Madrid, y a Javier Ortiz por la realización del microanálisis por R-X. A Pablo Dominguez del Centro Nacional de Microelectrónica de Madrid, por la realización de las fotos de SEM.

Al personal de la Biblioteca y de Reprografía del Centro de Física Aplicada "Torres Quevedo" por las facilidades recibidas.

A Fagor-Copreci, por la financiación del Proyecto de Investigación que ha permitido la realización de esta Tesis.

A mis amigos de Burgos, Granada, y Madrid, en especial a Nieves Almenar y M^a Elena Ibañez, por sus muchos detalles.

Y finalmente, pero de forma muy especial y con mucho cariño, a mis padres y hermanos (Javier, Alfonso y Felipe) por estar siempre a mi lado ayudándome en todo.

INDICE

I- INTRODUCCION	1
I.1- SITUACION ACTUAL DE LOS DETECTORES QUIMICOS	5
I.1.1- Sensores para líquidos	5
I.1.2- Sensores para gases	7
I.1.3- Métodos para la detección de monóxido de carbono	20
I.2- CAMPOS DE APLICACION DE LOS SENSORES QUIMICOS	24
II- LOS SEMICONDUCTORES COMO SENSORES	29
II.1- ASPECTOS DEL OXIDO DE ESTAÑO	36
II.2- ASPECTOS DEL MONOXIDO DE CARBONO	44
II.3- INTERACCION SOLIDO-GAS	49
II.3.1- Tipos de adsorción	50
II.3.2- Modelos de adsorción de oxígeno y de adsorción y reacción del monóxido de carbono	53
II.3.3- Comportamiento del CO e interferencias con otros gases adsorbidos sobre superficies de SnO ₂	63
II.4- CATALISIS	70
II.4.1- Mecanismo	72
II.4.2- Contacto metal-semiconductor	77
II.4.3- Dispersión del catalizador y tipos de catalizadores para sensores de gases	79
III- TECNICAS DE PREPARACION DE MUESTRAS SENSORAS Y SUS MECANISMOS DE DETECCION	83
III.1- TECNICAS DE PREPARACION DE PELICULAS SENSORAS	85
III.1.1- PULVERIZACION CATODICA	85
III.1.1.1.- Preparación de películas delgadas por pulverización catódica	95
III.1.2- EVAPORACION POR HAZ DE ELECTRONES	100
III.1.2.1- Preparación de películas semiconductoras mediante evaporación por haz de electrones	103

III.1.3- SERIGRAFIA	105
III.1.3.1- Preparación de películas semiconductoras por serigrafía	108
III.2- MECANISMOS DE DETECCION DE LAS PELICULAS SENSORAS	111
III.2.1- MECANISMOS DE DETECCION EN PELICULAS DELGADAS	111
III.2.1.1- Estructuras morfológicas y sensoras	111
III.2.1.2- Modelo de detección para películas delgadas semiconductoras	114
III.2.2- MECANISMOS DE DETECCION EN PELICULAS GRUESAS	118
III.2.2.1- Estructura morfológica	118
III.2.2.2- Modelo de detección para películas gruesas semiconductoras	121
IV- TECNICAS EXPERIMENTALES PARA LA CARACTERI- ZACION DE SENSORES	127
IV.1- TECNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACION ELECTRICA	129
IV.1.1- MEDIDAS DE EFECTO HALL	144
IV.1.2- MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA	165
IV.1.3- MEDIDAS DE IMPEDANCIA COMPLEJA	213
IV.2- TECNICAS EXPERIMENTALES DE ANALISIS DE SUPERFICIE PARA LA CARACTERIZACION DE SENSORES	253
IV.2.1- ELIPSOMETRIA	255
IV.2.2- DIFRACCION DE R-X A ANGULO RASANTE (XRGA)	261
IV.2.3- ESPECTROSCOPIA XPS/ESCA Y AUGER (AES)	274
IV.2.4- MICROANALISIS DE R-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX)	290
IV.2.5- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM)	292
V- RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES	297
BIBLIOGRAFIA	307

PROLOGO

En la presente memoria, se recogen los resultados obtenidos en el estudio teórico y experimental de sensores, basados en el semiconductor: óxido de estaño, para la detección de monóxido de carbono. Los objetivos de este estudio están encaminados al desarrollo de dispositivos sensores de SnO₂, preparados por diferentes técnicas, y el intento de mejorarlos por la introducción de catalizadores: Pt o Pd.

Así, en el primer capítulo se lleva a cabo el estudio de la situación actual de los detectores químicos y sus campos de aplicación.

En el segundo capítulo se realiza el estudio teórico de los materiales que van a interaccionar: sólido-gas en el proceso de detección, y como consecuencia de esto los modelos de adsorción y reacción, así como el mecanismo de catálisis, por la influencia que tiene el catalizador en el sensor.

Las técnicas de preparación de las películas sensoras y las características de operación se describen en el capítulo III, además de los mecanismos de detección, diferentes según el espesor de la película.

En el capítulo IV se describe la realización de las medidas experimentales, a partir de las diferentes técnicas que se han utilizado para caracterizar el sensor y de esta forma poder calcular los parámetros óptimos para la fabricación del mismo.

Finalmente, en el capítulo V se obtienen una serie de conclusiones del trabajo realizado y se abren nuevas vías para la posible continuación del mismo.

I. INTRODUCCION

Un sensor es un dispositivo capaz de convertir, de forma continua y reversible, un parámetro químico (concentración de una especie química) o físico (temperatura, presión, fuerza, etc) en una señal, normalmente, de tipo eléctrico u óptico. El principio general en que se basan los sensores químicos para gases es en la interacción química de las especies de interés con el material activo (sensor), resultando un cambio en algún parámetro físico tal como corriente eléctrica, potencial, conductividad, intensidad de luz, masa, temperatura o presión. Por la medida de la variación de algunos de estos parámetros físicos, puede determinarse la concentración de las especies químicas (Gutiérrez,1987).

El proceso de funcionamiento de cualquier sensor químico consta de dos partes:

- 1- Reconocimiento - Basado en la selectividad detectora del sensor a una especie química particular.
- 2- Amplificación - Relacionado con el incremento de la señal a un cierto nivel para poder ser utilizada por la electrónica de tratamiento.

Las principales características, que determinan la fiabilidad de un sensor, son las que se enumeran a continuación:

- 1- **Sensibilidad** - Capacidad de respuesta a una cantidad de sustancia adsorbida sobre el sensor.
- 2- **Selectividad** - Capacidad de discernir otras sustancias capaces de reaccionar o adsorberse sobre el sensor de forma similar.
- 3- **Tiempo de respuesta** - Velocidad de adsorción o de reacción.
- 4- **Reproducibilidad** - Se obtenga siempre la misma respuesta cuando se opera en las análogas condiciones de detección.
- 5- **Estabilidad** - El material que actúa como sensor no sufre ningún cambio debido a la adsorción o reacción.

Las principales limitaciones de estos sensores, en vías de solución, son: su limitada estabilidad, falta de reproducibilidad, poca selectividad, e insuficiente sensibilidad en algunas situaciones.

El desarrollo de la mayoría de los sensores químicos de estado sólido, y más en concreto de los sensores de gases, se está llevando a cabo con más pujanza que nunca, debido a que la contaminación ambiental, y la seguridad en los ámbitos del trabajo y doméstico son problemas de gran impacto social. En efecto, la demanda cada vez más importante por parte de la sociedad en incrementar los esfuerzos conducentes a obtener una alta seguridad, mejor salud, control de la polución, y ahorro de energía; además el apoyo tecnológico de la microelectrónica garantiza un control de los procesos, siempre que se obtengan sensores que sean compatibles con el sistema inteligente capaz de conducirlos. Por otra parte, los sensores químicos de estado sólido están experimentando un gran avance, debido a la intensa investigación que se está llevando a cabo en la actualidad, así como por las ventajas que ofrecen : bajo costo, simplicidad de funcionamiento, posibilidad de medir en continuo e "in situ", y reducido tamaño, en contraposición con las técnicas analíticas convencionales (cromatografía de gases, espectroscopía de absorción en el infrarrojo, etc) que precisan instrumentación compleja y equipos de gran tamaño.

Los dispositivos integrados, en forma de sensores y controladores, están teniendo cada vez más auge, evolucionando hacia sistemas inteligentes. Por lo que la habilidad para fabricar sensores integrados adecuados ofrece la posibilidad de controlar sistemas complejos con la consiguiente incidencia en el mercado. Un objetivo importante es llegar a los sistemas multisensoriales con el desarrollo de los sistemas de medida integrados, que incluyen el componente sensitivo (microsensor), el procesamiento de señal y el sistema de comunicación. Esta estrategia se encuentra dirigida en tres direcciones:

- 1- Sensor semiconductor monolítico.
- 2- Integración heterogénea.
- 3- Sensores híbridos.

El desarrollo de una alta sensibilidad y fiabilidad de los sensores químicos es una necesidad esencial para los sistemas inteligentes, por lo que los sensores químicos representa un área de alta tecnología en la moderna ciencia aplicada.

I.1 SITUACION ACTUAL DE LOS DETECTORES QUIMICOS.

Es interesante mostrar como se encuentra el estado del arte de los sensores en la actualidad, por ello a continuación se hace una revisión de los detectores químicos que están funcionando actualmente, profundizando más en los que detectan gases por estar enfocado este trabajo de investigación hacia este tipo de sensores.

I.1.1- Sensores para líquidos.

Los sensores electroquímicos detectan especies en estado líquido, y se clasifican según el principio de funcionamiento (Livrozet, 1983):

- 1- Sensores Potenciométricos.
- 2- Sensores Amperométricos.
- 3- Sensores Conductimétricos.

1- Sensores Potenciométricos.

Su utilización responde a la determinación de la diferencia de potencial que se establece entre un electrodo de medida asociado a un electrodo de referencia. Este potencial es función de la actividad del ión (o iones) presentes en el electrolito donde el sensor está sumergido.

Las condiciones de operación se establecen en potenciometría o corriente nula, es decir, sin circulación de corriente por el circuito de medida, aunque se pueden establecer corrientes o potenciometrías seleccionadas.

2- Sensores Amperométricos.

El funcionamiento responde al paso de corriente en el circuito de medida; para ello se aplica una diferencia de potencial externa entre dos electrodos (referencia y metálico normalmente), la concentración de la especie estudiada es proporcional a la intensidad de corriente que circula entre los electrodos.

3- Sensores Conductimétricos.

A estos, se impone una tensión o corriente alterna entre dos electrodos no atacables sumergidos en la célula de medida. Permite determinar la resistencia o conductividad del medio estudiado. La tabla I.1 resume los principales sensores, actualmente en uso, para detectar líquidos.

Tabla I.1 Principales sensores para líquidos.

Métodos electroquímicos aplicados	Tipo de sensor	Naturaleza del elemento sensible	Especie medida
Potenciométrico	Electrodo redox Electrodo de pH Electrodos específicos	Pt, grafito, carbono vitrificado. Vidrios especiales Metal/óxido: Sb/Sb ₂ O ₃ Membrana catiónica. Si ₃ N ₄ Vidrios especiales Membrana de intercambiador líquido o polímero cargado. Monocristal LaF ₃ Membranas policristalinas Membranas de difusión gaseosa + electrodo pH	Todos los sistemas redox Na ⁺ , K ⁺ Ca ⁺⁺ , K ⁺ , Na ⁺ , NH ₄ ⁺ , NO ₂ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BF ₄ ⁻ Ag ⁺ , Cu ⁺⁺ , Ca ⁺⁺ , Tl ⁺ , Cl ⁻ Br ⁻ , I ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , S ⁻ , O ₂ , N ₂ O ₂ NH ₃ , CO ₂ , SO ₂ , SH ₂
Amperométrico	Electrodos redox Electrodo enzimático Electrodo de oxígeno (Clark)	Hg, Pt, C, Au. Membranas con enzimas inmovilizadas + Electrodo redox (Pt) Membrana de difusión gaseosa + Electrodo redox Pt o Au	Especies oxidables o reducibles en disolución. Glucosa Urea O ₂
Conductimétrico	Celulas de medida de conductividad o resistividad	Pt, Pt platinado, acero inoxidable, grafito.	Todas las especies ionizables en disolución.

I.1.2-Sensores para gases.

Si la especie que se quiere detectar es un gas, los tipos más comunes son los siguientes:

- 1- **Catarómetros.**
- 2- **Sensores de electrolito sólido.**
- 3- **Sensores resistivos.**
- 4- **Sensores piezoeléctricos.**
- 5- **Sensores catalíticos.**
- 6- **Sensores paramagnéticos.**
- 7- **Analizadores ópticos.**
- 8- **Estructuras semiconductoras -> GASFET.**
- 9- **Biosensores.**

1- Catarómetros.

Son los medidores de gases más antiguos, se basan en la conductividad térmica del gas. El aparato de medida propiamente dicho es una célula termostatazada, que es recorrida por el gas analizado y lleva un filamento metálico (Pt, W). Cuando una tensión constante se aplica en los extremos del filamento, éste alcanza una temperatura que es función del calor producido por el efecto Joule, que por una parte se disipa por radiación y convección, y por otra por la conductividad térmica del gas. La temperatura del filamento es función de la composición del gas. El dispositivo consta de un puente de Wheatstone que está equipado por dos células idénticas M y N (fig.I.1). Un gas (G) circula por estas dos cámaras y el puente está equilibrado. Cuando la mezcla analizada (G+H) llega a la célula N, la resistencia del filamento se modifica y esta variación es medida por el puente.

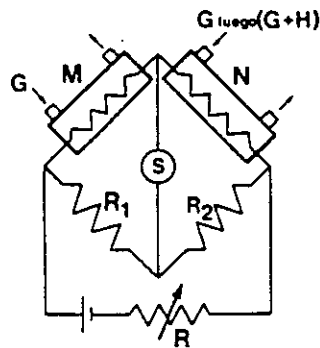


Fig.I.1 Esquema de un catarómetro.

2- Sensores de electrolito sólido.

Los sensores de gases de electrolito sólido (fig.I.2) más comunes se esquematizan bajo la forma de una célula de concentración del tipo:

$X_2(p_{ref}), Me'/E.S./Me'', X_2(p)$

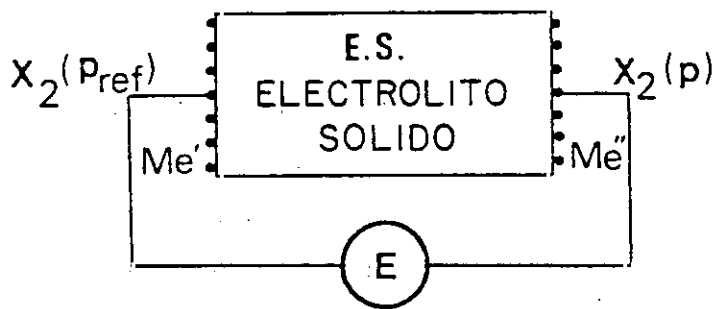


Fig I.2 Célula de concentración.

Me' y Me'' son dos conductores electrónicos inertes químicamente.

E.S es el electrolito sólido, que es un material físicamente impermeable al gas y conductor iónico de la especie a analizar, X^n .

X_2 es el gas analizado por el sensor.

P y P_{ref} son las presiones parciales del gas a un lado y a otro del electrolito.

En cada electrodo se establece el siguiente tipo de reacción:



En condiciones ideales de funcionamiento, esta célula obedece a la ley de Nernst:

$$E = \frac{RT}{2nF} \ln \left(\frac{P}{P_{ref}} \right) \quad (2)$$

R = constante de los gases ideales ($R=8.32 \text{ J/mol.K}$).

F = constante de Faraday (96.500 C).

n = número de electrones intercambiados en la reacción.

T = temperatura absoluta de la célula.

Reemplazando los valores, se obtiene:

$$E(V) = 0.992610^{-4} \frac{T}{n} \log \left(\frac{P}{P_{ref}} \right) \quad (3)$$

Sabiendo T y p_{ref} , se puede calcular la presión parcial del gas problema a partir de la medida de diferencia de potencial (E).

Dentro de este grupo hay que destacar el sensor de oxígeno. Este empieza a ser comercializado a finales de la década de los sesenta; hoy en día se cuentan por millones los producidos que están en funcionamiento, poseyendo un amplio campo de aplicación que va desde la metalurgia, pasando por los motores de los vehículos (sonda lambda), hasta las calderas domésticas.

Además existe la posibilidad de detección de otros gases, como es el caso de sensores para Cl_2 , SO_2 , SO_3 , etc, como se observa en la tabla I.2, (Fouletier,1983).

Tabla I.2 Diferentes sensores de electrolito sólido para gases.

GAS	CELULA	TEMP. (°C)	DESAR. IND.	PRED.	LABO.
O_2 $\text{H}_2\text{O}-\text{H}_2$ CO_2-CO	Ref / $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ / Pt (o Ag), O_2 Ref aire , $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$, CO_2/CO , Ni/NiO, Pd/PdO, Co/CoO,...	< 500	+		+
Cl_2	Ag / $\text{SrCl}_2 - \text{KCl} - \text{AgCl}$ / RuO_2 , Pt, Cl_2 Ref : Ag/Ag^+	100-450		+	+
SO_2 SO_3	Ref / Na_2SO_4 / Pt, $\text{SO}_2+\text{SO}_3+\text{O}_2$ Ag / $\text{K}_2\text{SO}_4 - \text{AgSO}_4$ / Pt, $\text{SO}_2+\text{SO}_3+\text{O}_2$ aire, Pt / ZrO_2-CaO / K_2SO_4 / Pt, SO_3+O_2 aire.	700-800		+	+
$\text{H}_2-\text{H}_2\text{S}$	Ref / $\text{CaF}_2 - \text{CaS}$ / Pt, $\text{H}_2+\text{H}_2\text{S}$ Ref / $\text{CaS} - \text{Y}_2\text{S}_3$ / Pt, $\text{H}_2+\text{H}_2\text{S}$	800-900			+
S_x	Ag / AgI / Ag_2S , S(vap.) Ag / alúmina- β (Ag^+) / Ag_2S , S(vap.)	90-400 90-800			+
CO_2	Ag / $\text{K}_2\text{CO}_3 - \text{Ag}_2\text{SO}_4$ / Pt, CO_2	700-800			+
NO_2	Ag / $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$, AgCl / Pt, NO_2	~ 500			+
I_2	Ag / RbAg_4I_5 / Pt, I_2	~ 50			+

DESAR.IND.-Desarrollo industrial; PRED.-Predesarrollo; LABO.-Laboratorio.

Los electrolitos sólidos que más se utilizan son soluciones sólidas a base de dióxidos de Zirconio e Ytrio ($\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$, 9% molar o $\text{ZrO}_2 - \text{CaO}$, 15% molar), para detectar fundamentalmente : oxígeno, cloro, óxidos de azufre y monóxido de carbono.

El modelo de sensor para oxígeno más simple está formado por un tubo de electrolito por el que circula el gas a analizar (fig. I.3). La atmósfera de referencia es el aire atmosférico. Los electrodos están formados por dos anillos metálicos de Pt o Ag. La temperatura del electrodo viene medida por un termopar Pt - Pt-Rh 10%. La fuerza

electromotriz del sensor se mide por los electrodos metálicos. En general, el aire está en contacto con el electrodo externo, y el gas a analizar se lleva al otro electrodo con la ayuda de un capilar de alúmina. La temperatura normal de operación oscila entre los 600-800°C.

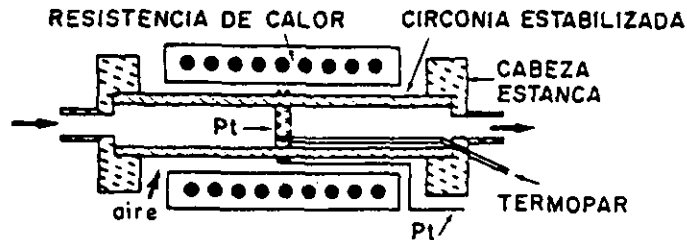


Fig I.3 Sensor para oxígeno.

Sensor para cloro: Es una célula formada por $\text{SrCl}_2 - \text{KCl}$ (5% molar) - AgCl (0.5% molar). Este electrolito está fundido y encerrado en un capilar de alúmina; el electrodo de referencia es un hilo de plata incrustado en el electrolito, y el de medida está formado por óxido de Rutenio (fig. I.4)

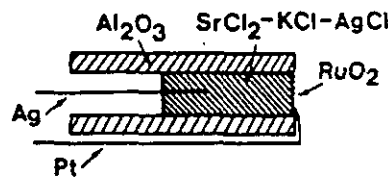


Fig. I.4 Sensor para detectar cloro.

Sensor para óxidos de azufre: La célula tiene como material básico un sulfato y los electrodos son de sulfato de plata y platino (fig. I.5).

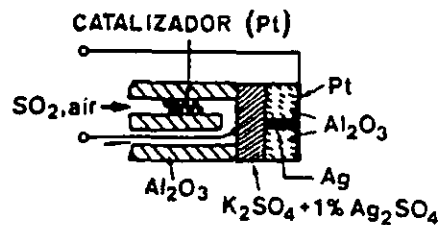


Fig. I.5 Sensor para detección de óxidos de azufre.

Sensor para monóxido de carbono: Los sensores de óxido de Circonio a temperaturas próximas a los 350°C y en contacto con atmósferas de CO-aire, presentan respuestas superiores a los valores encontrados por la ley de Nernst para los sensores de oxígeno, habiéndose detectado por la presencia de CO. El electrodo de medida es de Pt y el de referencia es un seudoelectrodo formado por Pt recubierto por CO. La detección de este sensor oscila entre 0 - 300 p.p.m. a temperaturas próximas a los 300°C (fig. I.6).

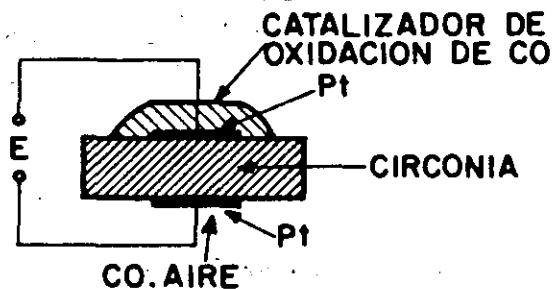


Fig. I.6 Sensor de electrolito sólido para detectar monóxido de carbono.

3- Sensores resistivos.

El principio del sensor responde a la variación de la conductividad eléctrica de un sólido semiconductor debido a la adsorción del gas sobre su superficie. La respuesta eléctrica del semiconductor se modifica según sea el ambiente gaseoso al que está expuesto, y también al producirse cambios en la concentración química del mismo ambiente (fig. I.7). Estos se clasifican según sea el gas oxidante o reductor:

Sensores para agentes reductores.

Son sensores de gases que se oxidan por el oxígeno atmosférico, como por ejemplo : H_2 , CO, hidrocarburos y otros gases orgánicos. Los sensores normalmente adsorben oxígeno obteniéndose resistencias altas (para semiconductores tipo-n), la resistencia empieza a disminuir cuando los agentes reductores reaccionan con dicho oxígeno; si el semiconductor es tipo-p ocurre lo contrario. Ejemplos de este tipo de sensores son: TiO_2 , SnO_2 , sistemas CoO/MoO y CoO/MgO, etc.

Sensores para agentes oxidantes.

Para que este tipo de sensores sean eficaces, es necesario que el agente oxidante tenga un carácter oxidante más fuerte que el oxígeno del aire, ya que si esto no sucede no se observa ningún cambio en la conductividad del semiconductor. El efecto observado es que la resistencia del semiconductor aumenta si es tipo-n, y si es tipo-p disminuye con respecto a su valor en aire. Los sensores más utilizados, para este tipo de gases, son: NiO, SnO₂, TiO₂, V₂O₅, etc, y los tipos de gases oxidantes que se detectan son: SO₂, NO₂, etc. Estos sensores resistivos, en general, no son muy selectivos ya que la conductividad superficial es función de la temperatura ambiente, de la humedad y de la presión de oxígeno. La selectividad se mejora por la elección apropiada de la temperatura de funcionamiento y por la introducción de materiales catalíticos, tales como: Pd, Pt, Ni, Cu, etc.

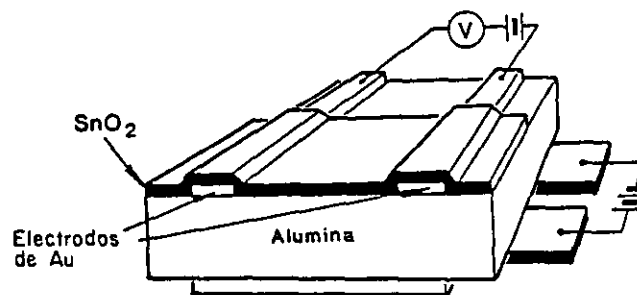


Fig. I.7 Representación de un sensor resistivo.

4- Sensor piezoeléctrico.

Dentro de este tipo de sensores un ejemplo típico es el sensor de cuarzo piezoeléctrico. El fundamento de este tipo de sensor es muy simple: La frecuencia de vibración de un cristal de cuarzo disminuye cuando una especie se adsorbe sobre la superficie. La variación de la frecuencia de vibración, ΔF , obedece a la expresión:

$$\Delta F = K.C \quad (4)$$

Siendo: C -concentración de la especie analizada y K -constante característica del cristal.

El dispositivo lleva un oscilador de frecuencia base y un frecuencímetro (fig. I.8).

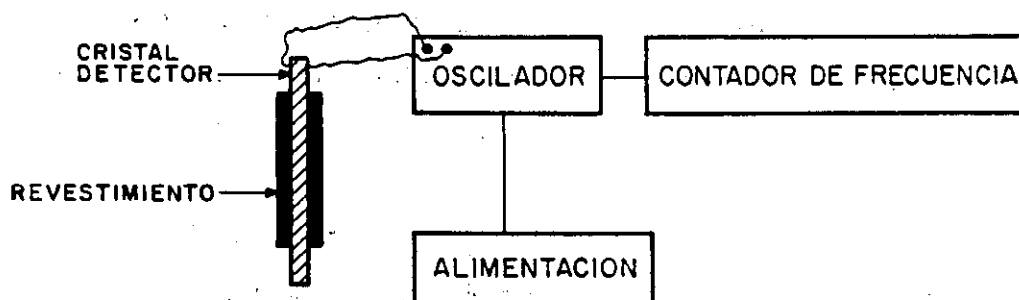


Fig. I.8 Sensor de cuarzo piezoeléctrico.

La dificultad principal reside en la elección del material, ya que debe adsorber a la especie a analizar selectivamente. Se utilizan para la detección de pesticidas, SO_2 , NO_2 , NH_3 , HCl y H_2S .

5- Sensores catalíticos (pellistor).

El sensor está formado por un hilo de platino, en forma de espiral, que va enrollado en un óxido refractario de débil porosidad, tal como es la alúmina (fig. I.9).

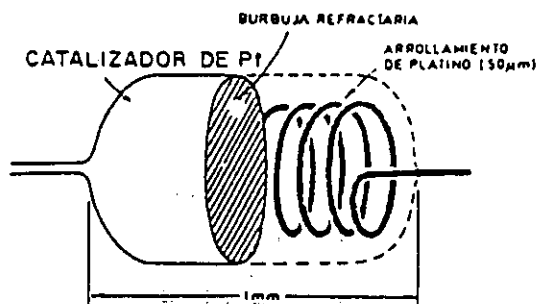


Fig. I.9 Sensor catalítico.

El depósito de alúmina se impregna de un catalizador como Pt, Pd, etc, que mejora la selectividad y disminuye los riesgos de envenenamiento del detector. Normalmente el sensor está integrado en un puente de Wheatstone y se calienta por efecto Joule a la temperatura de funcionamiento (450°C). En presencia de un gas inflamable, el calor de combustión provoca un aumento de la temperatura del elemento sensible y un aumento de su resistencia eléctrica. El desequilibrio del puente indica la concentración de gas inflamable. Responden a gran número de gases: CH₄, butano, H₂, CO, etc. en el intervalo de concentraciones de (0-5%).

6- Sensores Paramagnéticos

Cuando un gas circula dentro de un gradiente de inducción magnética, B, se encuentra sometido a una fuerza paralela al campo, donde el sentido y la intensidad dependen de su susceptibilidad magnética, χ , según la expresión :

$$d\vec{F} = \frac{\chi}{2} \mu_0 dv \nabla B^2 \quad (5)$$

Siendo:

μ_0 - la permeabilidad magnética en el vacío.

dv - la unidad de volumen.

La mayor parte de los gases son diamagnéticos (χ negativo). Pero algunos gases como el O₂, NO, NO₂ poseen al menos un electrón desapareado y son paramagnéticos (χ positivo), teniendo susceptibilidades magnéticas más elevadas que los otros gases. En la tabla I.3 se dan las susceptibilidades de diferentes gases a la temperatura de 20°C.

Tabla I.3 Susceptibilidades de gases a 20 °C.

Gas	O ₂	NO	NO ₂	H ₂	N ₂	CO	CO ₂	Ar	CH ₄
χ	100	45	4	-0.12	-0.36	-0.35	-0.63	-0.38	-0.37

Si una mezcla gaseosa circula dentro de un campo magnético, éste, prácticamente, sólo actuará si la mezcla es paramagnética. Además otra característica de los gases paramagnéticos es que su susceptibilidad magnética varía de forma inversamente proporcional a la temperatura absoluta. Basándose en estas dos propiedades tienen el origen dos tipos de aparatos que son utilizados exclusivamente para dosificar el oxígeno (Fouletier, 1983):

- Los aparatos magnetodinámicos
- Los aparatos de convección termomagnética

7- Analizadores Opticos

La absorción de una radiación electromagnética por una molécula de gas puede provenir no solamente de la excitación de un electrón sino también de variaciones de energía vibracionales y rotacionales. Estas variaciones de energía están todas cuantizadas.

La absorción de radiaciones del visible, del ultravioleta y R-X produce variaciones de la energía electrónica de las moléculas. La absorción de rayos infra-rojos provocan modificaciones de estados vibracionales y rotacionales de la molécula. La espectroscopía de absorción es por lo tanto un medio para identificar la naturaleza de un gas, debido a que los espectros de absorción obtenidos son característicos de éste. La medida de la intensidad de una radiación electromagnética absorbida por una mezcla gaseosa permite determinar la concentración de un gas en una mezcla. La ley de Lambert-Beer expresa, que la fracción (I/I_0) de la intensidad absorbida en una célula que contiene este gas varía exponencialmente con la longitud, l , del dispositivo, la concentración, C , del gas en la mezcla y el coeficiente de absorbancia, a , de esta forma:

$$\log I/I_0 = a.l.c \quad (6)$$

Estos dispositivos se encuentran actualmente, en fase de gran evolución, por poder incorporar sistemas optoelectrónicos integrados, lo que los capacitará para una mejor manejabilidad y uso "in situ".

Los gases que se pueden analizar por las diferentes técnicas de espectroscopía de absorción vienen dadas en la tabla I.4.

Tabla I.4 Principales gases analizados por técnicas ópticas.

		RAYOS X	U.V.	VISIBLE	I. R.
LONGITUD DE ONDA (nm)		$10^{-2} - 10$	$10 - 5 \cdot 10^2$	$5 \cdot 10^2 - 8 \cdot 10^2$	$8 \cdot 10^2 - 10^6$
PRINCIPALES ANALIZADORES DE GASES		H ₂ S, ácidos	O ₂ , O ₃ , SO ₂ , NH ₃ , Hg	Cl ₂ , ClO ₂ , NO _x , H ₂ O	H ₂ O, CO, CO ₂ , NO, N ₂ O, NH ₃ , SO ₂ , SO ₃ , alcanos
DOMINIO DE CONCENTRACION	TRAZAS	-	NH ₃ , SO ₂ , O ₃ , Hg	+	+
	ALTAS CONCENTRACIONES	+	SO ₂ , O ₃	+	+

8- Estructuras semiconductoras GASFET.

Este tipo de sensores de gases se basan en el funcionamiento de los transistores de efecto de campo Metal Oxido Semiconductor (MOSFET), en los que el electrodo puerta es sensible al gas deseado y su concentración modula el valor de la carga presente en la entrada del dispositivo. También dentro de esta familia se encuentran los dispositivos C-MOS (Capacidad-Metal-Oxido Semiconductor) en los que la concentración del gas hace variar de forma proporcional la capacidad del elemento.

Probablemente estos dispositivos son los que pueden ser susceptibles de una mayor miniaturización y sobre todo utilizar para su fabricación técnicas de integración, CI, por lo que sería posible tener varios sensores en un mismo chip. Además este tipo de sensores es susceptible de integración en estructuras más complejas, en las que los elementos que la acompañan sean dispositivos de instrumentación. Se comportan como un transistor tipo MOS, en el que la rejilla está constituida por una membrana sensible a las especies a analizar (fig. I.10).

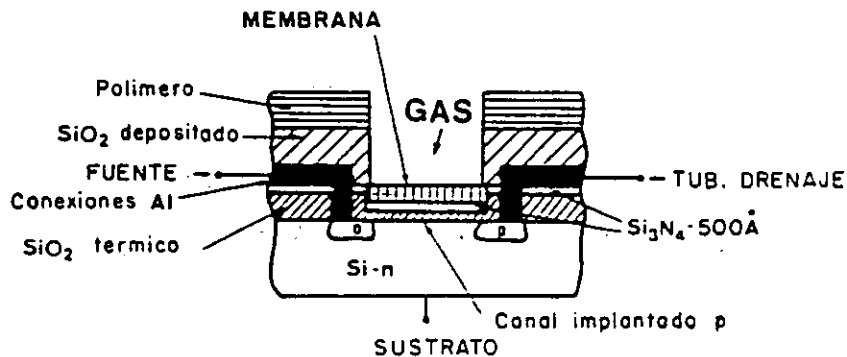


Fig. I.10 Estructura GASFET.

Existen diferentes tipos, pero los que son sensibles a presiones parciales de gases se denominan CHEM-FET y ADFET. Dentro de los primeros, el más común es el Pd-MOSFET (Lundström, 1975), en el que la parte FET del dispositivo se precisa para la medida del potencial de superficie de un aislante, caso de la interfase Pd-puerta. La sensibilidad química, queda totalmente determinada por las propiedades catalíticas del elemento puerta, según mecanismos similares al diodo Pd-Schottky. Los ADFET se basan en la absorción específica de gases polares en circuitos análogos a los anteriores pero sin electrodo de puerta.

9- Biosensores.

Los biosensores son pequeños dispositivos analíticos que combinan un transductor con una sustancia activa biológicamente, de forma que la reacción química de reconocimiento molecular del segundo se traduce en una señal eléctrica del primero, siendo dicha señal proporcional a la concentración de la especie o especies químicas que se quieran detectar (Turner, 1987). Las principales especies activas biológicamente

suelen ser: enzimas, bacterias, anticuerpos, etc. Las sustancias que se pueden determinar por estos dispositivos son: azúcares, aminoácidos, lípidos, alcoholes, etc, con una alta sensibilidad y selectividad. Por todo esto, se puede decir que sus campos de aplicación son numerosos, pero tienen como grave inconveniente la limitada estabilidad de las biosustancias en un ambiente diferente al suyo natural (Fig. I.11)

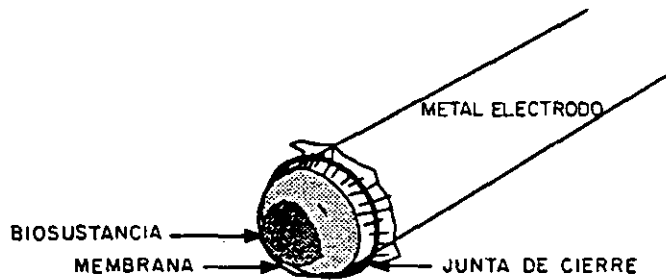


Fig. I.11 Representación esquemática de un biosensor.

En la tabla I.5, vienen reflejadas las principales características de los detectores clásicos de gases.

Tabla I.5 Principales características de los analizadores clásicos para gases.

SENSOR	MAGNITUDES DE INFLUENCIA	TRAZAS	SELECTIV.	DOSIS IN SITU	GASES ANALIZADOS	VENTAJAS	INCONVENIENTES
BONDA DE ELECTROLITO SOLIDO	T, P _m	+	+	+	O ₂ (SO ₂), (SO ₃), (Cl ₂)	miniaturización reproducibilidad medida absoluta medida "in situ"	T > 500°C
PARAMAGNETICO	T	-	+	-	O ₂	módicos muy desarrollados bajo costo	baja sensibilidad
ESPECTRO. I.R	T	+	+	-	CO, CO ₂ , NO SO ₂ , H ₂ O, CH ₄	muy utilizado buena sensibilidad buena estabilidad	bastante complicado
ESPECTRO. U.V	T	+	+	-	Cl ₂ , SO ₂ , NO _x , NH ₃	buena sensibilidad	el espectro debe ser conocido
CATAROMETRO	T, P _m	-	-	-	H ₂ , H ₂ O, CO ₂ , SO ₂ , NH ₃ , H ₂	bajo costo utilización simple	no específico
SOLIDO CONDUCTOR	T, P _m	+	+	+	(O ₂), H ₂ S	miniaturización medida "in situ"	T > 700°C envejecimiento
CAPACITIVO	T, P _m	+	+	+	H ₂ O	medida "in situ" miniaturización	
ESPECTRO. DE MASAS		+	+	-	Todos los gases	sensibilidad elevada Concentraciones bajas No interferencias	coste elevado manipulación delicada
QUILUMINISCENCIA	T	+	+	-	NO	específico	

I.1.3- Métodos para la detección de monóxido de carbono.

La presente memoria está enfocada a la detección de monóxido de carbono, por lo que a continuación se ponen de manifiesto los sistemas que existen actualmente en funcionamiento para su detección. Estos se han descrito anteriormente, en casi su totalidad, pero aquí se hace una revisión más concreta para el monóxido de carbono (Iniestra Luján, 1980). Existen diversos sistemas, pero se pueden reducir a cinco, ya que los demás tan sólo son indicativos de la presencia de gas, pero no miden con suficiente precisión la concentración.

a) Detección por absorción de infra-rojos (sensores ópticos).

Este sistema aprovecha la propiedad que tienen estos gases, de absorber parte del espectro de los infra-rojos (banda de 2 - 12 μm) al ser atravesado por ellos. Cada gas se comporta como un auténtico filtro selectivo para ciertas frecuencias y de esta manera podemos discriminar y analizar. Para analizar la concentración se sigue el modelo propuesto por Icare (modelo FR-63201/A1), que consiste (fig. I.12) en la radiación se emite por dos filamentos de Ni-Cr, que se calientan eléctricamente. El gas a detectar circula libremente por las cámaras de medida y debilita la radiación en la parte del espectro que le es propio. A continuación los rayos penetran en los receptores, pero uno de ellos se precede por un filtro óptico centrado en la banda exacta del gas a analizar. La energía recogida en los receptores se aprovecha para calentar unas cámaras herméticas de gas que según su diferencia térmica desplazan una membrana eléctrica que genera una señal, que se amplificará convenientemente. En la fig. I.13 se describen las curvas de absorción de los gases más notables detectados por este sistema. Con este sistema se realizan con éxito mediciones entre 0-240 p.p.m.

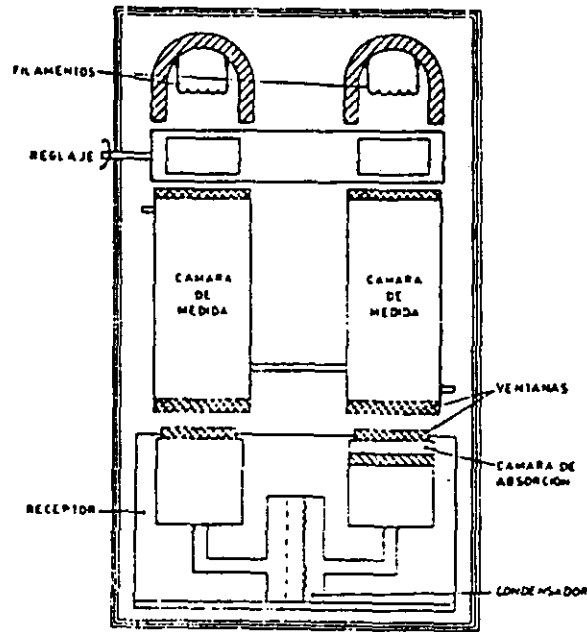


Fig. I.12 Sistema de detección por infrarrojos.

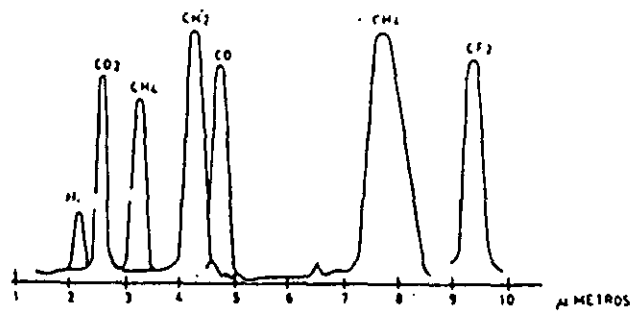


Fig. I.13 Curvas de absorción de gases.

b) Detección catalítica (sensores catalíticos).

Tres condiciones se requieren para que un transductor sea considerado como transductor catalítico:

- 1 - Existencia de una superficie considerable donde se oxidará el gas.
- 2 - Esta superficie se someta a un calentamiento conveniente, para garantizar la mínima oxidación necesaria.
- 3 - Se utiliza una resistencia variable con la temperatura para medir la variación de calor.

El transductor catalítico, ya se ha descrito anteriormente (fig. I.9). Dentro de este tipo de detectores, se resaltan los fabricados por la sociedad G.E.C. (Electronic Tube Company Limited) y conocidos como "VQ" elementos. La ventaja más importante es su respuesta lineal para un gran número de aplicaciones. Los inconvenientes, son:

- Tienen un margen de detección comprendido entre 0.1 - 10 %, por lo que no se pueden utilizar en muchas aplicaciones.

c) Detección por transferencia electrónica (sensores resistivos).

Dentro de estos se encuentran, fundamentalmente, los T.G.S., y concretamente a los comercializados por la marca japonesa Figaro Engineering. Un T.G.S. está constituido a base de semiconductor de SnO_2 (tipo-n) cuya conductividad aumenta en presencia de gases tóxicos o inflamables como hidrógeno, monóxido y dióxido de carbono, metano, propano, etc. El incremento de la conductividad puede llegar (aún a bajas concentraciones de toxicidad) hasta veinte veces su valor normal en aire limpio. Sus ventajas fundamentales frente a métodos descritos son: fácil instalación y bajo coste. Pero presentan graves inconvenientes como son: poca estabilidad, envejecimiento, falta de selectividad. Estos sensores son los precursores históricamente de los sensores resistivos que hoy en día tienen vigencia a pesar de las limitaciones comentadas anteriormente.

La fig. I.14 nos muestra las curvas de transferencia en el TGS 812.

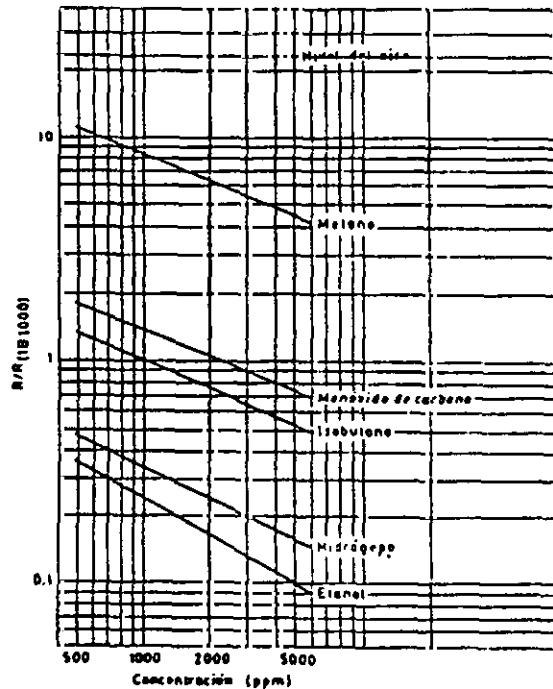


Fig. I.14 Respuestas de un TGS a diferentes gases.

d) Los detectores de electrolito sólido, comentados anteriormente (fig. I.6), actualmente se encuentran como prototipos en desarrollo industrial.

e) Detección química.

Esta basada en la observación del color producido por ciertas reacciones químicas. Este es un método muy impreciso en cuanto a la cuantificación de la concentración del gas, pero da una idea de la existencia del gas a modo cualitativo.

De todos estos sistemas el de detección por infrarrojos es el preferido como referencia, aunque tiene el inconveniente de que es poco manejable. Dependiendo de la aplicación la concentración a detectar será diferente: Para locales cerrados se necesita detectar concentraciones bajas; para el ámbito doméstico hay que detectar concentraciones medias-bajas, y en los procesos de combustión concentraciones altas, por lo tanto la concentración del gas va a determinar el sistema a utilizar.

I.2 CAMPOS DE APLICACION DE LOS SENSORES QUIMICOS.

En la tabla I.6 se muestran las numerosas aplicaciones de los sensores químicos, siendo los cuatro campos principales de aplicación, los siguientes :

1- Campo del automóvil (30 %).

El campo del automóvil es el mercado más importante y entró en fase de gran expansión debido al uso de la electrónica. Los principales factores que han llevado a este crecimiento son: El consumo, el medioambiente, el confort y la seguridad.

2- Campo de los sensores domésticos (20 %).

Este campo en la actualidad evoluciona rápidamente. Las razones de esta evolución son: el grado de sofisticación de las máquinas domésticas y el crecimiento en la demanda de las denominadas casas inteligentes. Este mercado crece en función del desarrollo del control y de los aparatos domésticos, como son: lavavajillas, hornos, cocinas, aire acondicionado, etc. Considerando el gran potencial de necesidades, este amplio mercado puede rápidamente llegar a ser el más importante.

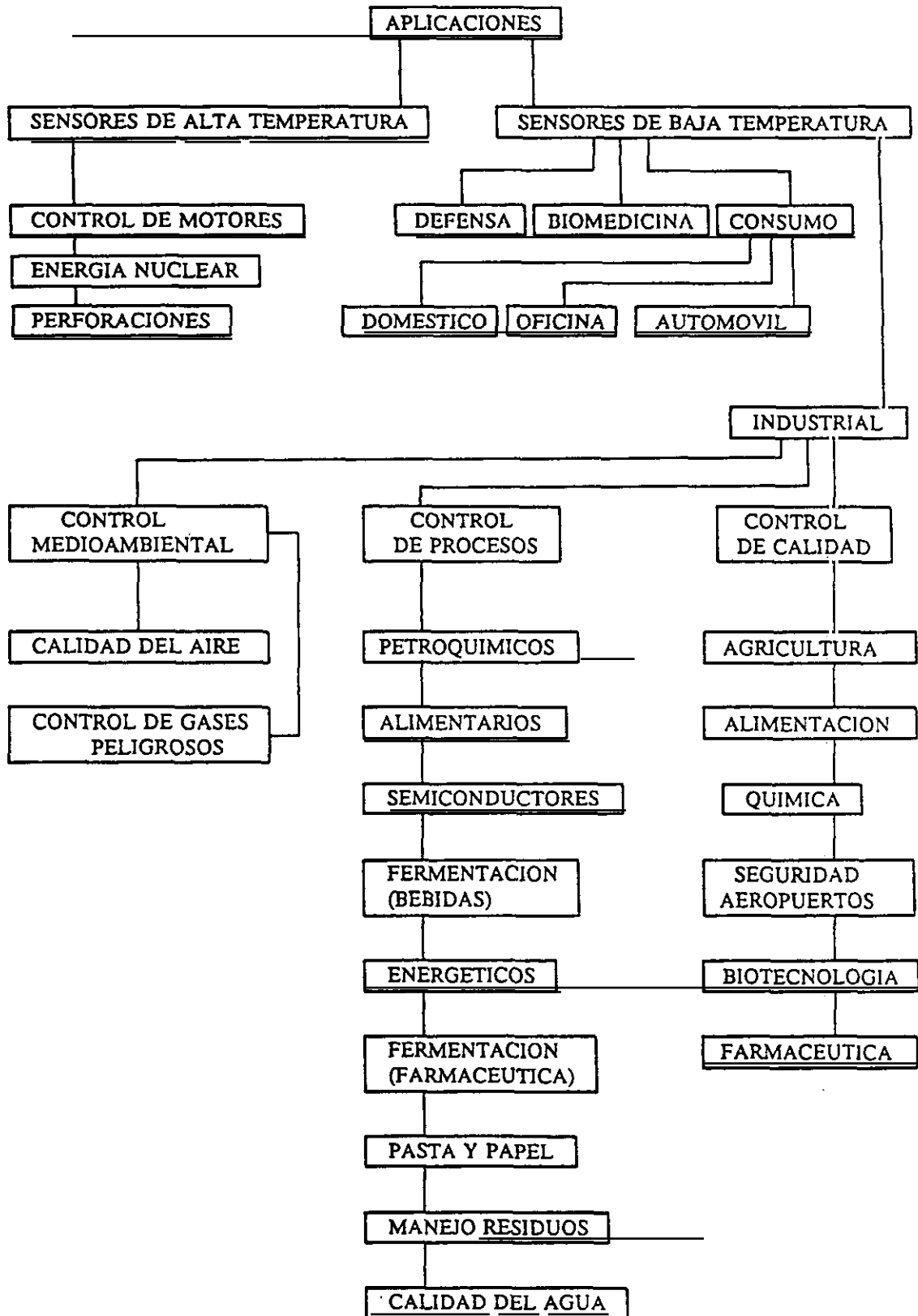
3- Campo de control de procesos (15 %).

Este área requiere alta calidad de posicionamiento, visión etc. En los procesos continuos de química, petróleo y metalurgia, el problema fundamental es operar con una modernización competitiva con los equipos ya existentes.

4- Campo de la medicina, de la biología, y medioambiental.

Este campo es importante, ya que hoy en día la tendencia general es la prevención. El control de la presión de la sangre, temperatura, análisis químico y visual, hacen que se incrementé este tipo de mercado. En este área los biosensores juegan un papel importante.

Tabla I.6 Aplicaciones de los sensores químicos.



Refiriéndonos, particularmente, a los sensores químicos de estado sólido para gases, la tabla I.7 muestra las aplicaciones para este tipo de sensores (Moseley, 1987).

Tabla I.7 Aplicaciones de los sensores para gases.

Aplicación	Gas	Tipo de sensor
Motor del automóvil	O ₂	Galvánico Semiconductor
Hornos industriales	O ₂	Galvánico
Almacenamiento y refrigeración de alimentos	NH ₃	Pellistor
Petroquímica	Hidrocarburos H ₂ S	Pellistor Semiconductor
Aparatos domésticos	Hidrocarburos	Semiconductor
Minas de carbón	CH ₄ CO Productos de combustión	Pellistor Semiconductor Pellistor
Plantas industriales	CO	Semiconductor
Acero	O ₂	Galvánico
Cemento	O ₂	Galvánico
Química	Hidrocarburos	Pellistor
Nuclear	O ₂ en sodio	Galvánico
Aparcamientos subterráneos	Hidrocarburos CO	Pellistor Semiconductor

Hay que destacar la existencia de dos barreras principales para el desarrollo de estos dispositivos sensibles a los gases:

- 1- El insuficiente conocimiento del funcionamiento del dispositivo.
- 2- El esfuerzo que hay que realizar para lograr el desarrollo de un sensor, comercialmente útil, desde un dispositivo fabricado en el laboratorio.

La capacidad para diseñar sensores comerciales que respondan, selectivamente y sensitivamente a gases específicos a una temperatura apropiada, está bastante limitada.

Hay dos factores significativos, que estimularán e influirán en el desarrollo futuro de estos dispositivos:

- La protección y control del medioambiente.
- Los avances en microelectrónica que mejorarán la tecnología del sensor.

OBJETIVO DEL TRABAJO.

En la memoria se presenta un trabajo de investigación que tiene como objetivo la preparación, caracterización, y puesta a punto de un sensor semiconductor de SnO₂ para detectar monóxido de carbono, basado en la modulación de su conductividad eléctrica, para aplicación en el ámbito doméstico (concentraciones medias-bajas). Para ello el trabajo se desarrolla en tres fases:

- 1- Preparación del material semiconductor, que va a actuar como sensor, y de aditivos para mejorar las características del sensor, por diferentes técnicas: Evaporación por haz de electrones, pulverización catódica, y serigrafía.
- 2- Caracterización eléctrica y físico-química del material semiconductor. La caracterización eléctrica se lleva a cabo a partir de las medidas de conductividad eléctrica, impedancia compleja y efecto Hall; y la físico-química por técnicas de análisis de superficie: Espectroscopía fotoelectrónica de R-X (XPS/ESCA), difracción de R-X

a ángulo rasante (XRGA), elipsometría, microscopía electrónica de barrido (SEM), y microanálisis de R-X por energía dispersiva (EDX).

3- A partir de las fases anteriores, en presencia de diferentes atmósferas de CO, se determina la sensibilidad, tiempo de respuesta, selectividad, estabilidad y reproducibilidad del material preparado que constituye la base del sensor y se ajusta a las condiciones reales de funcionamiento. A partir de aquí se procede al diseño y realización del sensor de monóxido de carbono (prototipo de laboratorio), estableciéndose comparaciones entre los preparados por serigrafía y por pulverización catódica.

II. LOS SEMICONDUCTORES COMO MATERIALES SENSORES



La generalización del uso de semiconductores en todas las aplicaciones electrónicas avanzadas es un caso típico de la incorporación de la tecnología microelectrónica en los procesos de análisis y de medida.

Los dispositivos semiconductores capaces de detectar la presencia de determinados tipos de gases, presentan el interés adicional de su posible miniaturización e integración que permiten conseguir dispositivos complejos capaces de detectar niveles de concentración sumamente bajos.

Respecto a los semiconductores más clásicos (Si, Ge, AsGa, etc.) se utilizan, normalmente, como unidades de soporte en estructuras sensoras (MOSFET, C-MOS, etc.), pero no se suelen utilizar como sensores químicos para detectar gases ya que presentan limitaciones a altas temperaturas. El Si se aplica fundamentalmente en la fabricación de sensores mecánicos ya que constituye la base de la tecnología de micromecanizado, mientras que el AsGa presenta grandes posibilidades para la fabricación de sensores opto-químicos a bajas temperaturas.

Actualmente los semiconductores de mayor interés bajo el punto de vista de detección de gases son ciertos óxidos de carácter metálico (SnO_2 , ZnO , TiO_2), ya sea en forma de película delgada o gruesa, que son semiconductores tipo-n. La elección del semiconductor, como sensor, está limitada a estos óxidos porque normalmente el sensor se diseña para operar a altas temperaturas en el aire, y cualquier otro material, tiende a oxidarse. De entre ellos en este trabajo se elige como sensor semiconductor el SnO_2 , ya que es bastante inerte y por tanto se evitan los problemas de estabilidad y reproducibilidad que surgieron en las primeras investigaciones con semiconductores, como con el Ge donde por la oxidación se cambiaban lentamente las características del dispositivo.

La elección de un semiconductor tipo-n en lugar de un semiconductor tipo-p es porque muchos óxidos tipo-p son relativamente inestables debido a la tendencia que tienen a cambiar el oxígeno de su red por el del aire.

En la tabla II.1, se comparan las tecnologías del Si y las tecnologías de la película gruesa y delgada para la fabricación general de sensores.

Tabla II.1 Tecnologías más utilizadas en la fabricación de sensores.

	Tecnología del Silicio.	Tecnología de la película delgada.	Tecnología de la película gruesa.
Costes del Sensor (Producción en masa)	Muy baja	Baja	Baja
Miniaturización	Alta	Medio	Baja
Integración	Monolítico	Híbrido	Híbrido
Flexibilidad	Baja	Media	Alta

El sensor semiconductor resistivo para gases esta basado en la reacción que se establece entre el semiconductor y los gases presentes en la atmósfera que producen una modulación en la conductividad del semiconductor. Es difícil saber si son los cambios de estequiometría, la adsorción o el intercambio iónico los que están afectando a esta modulación. De aquí que sea interesante estudiar el comportamiento de los defectos eléctricos en los semiconductores, ya que la preparación del semiconductor (estequiometría, defectos, morfología) es fundamental en la detección.

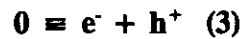
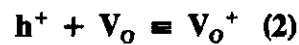
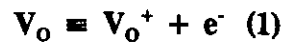
Comportamiento de los defectos eléctricos en semiconductores.

Es interesante el estudio de los defectos en semiconductores, y principalmente para el SnO_2 , debido a que es un semiconductor extrínseco por tener vacantes de oxígeno, es decir, impurezas ionizadas.

La disociación de la red del óxido metálico, o la adición de exceso de oxígeno en el material semiconductor lleva a diferentes tipos de defectos, los más comunes son : Las vacantes de oxígeno, V_O , las vacantes catiónicas, V_M , los intersticiales de oxígeno, O_i , y los intersticiales catiónicos, M_i . Según sean estos defectos podrán existir varios tipos

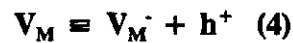
de portadores de corriente eléctrica: vacantes, intersticiales, electrones o huecos. Las vacantes de oxígeno son del tipo donador, produciendo electrones y vacantes cargadas positivamente; las vacantes catiónicas son del tipo aceptor, produciendo huecos y vacantes cargadas negativamente.

La captura o pérdida de electrones o huecos, por una vacante de oxígeno, se expresa según las siguientes reacciones (formulación de Kröger):



La reacción (3) representa la generación o recombinación de un par electrón-hueco.

De la misma forma una vacante catiónica tiende a ser un aceptor, capturando electrones o produciendo huecos:



La conductividad eléctrica de un sólido semiconductor, depende de los portadores libres de corriente, y viene dada como:

$$\sigma = nq\mu_n + pq\mu_p \quad (6)$$

Donde: n y p son las concentraciones de los electrones y los huecos en el semiconductor respectivamente.

μ_n y μ_p son las movilidades de los electrones y huecos respectivamente.

q es la carga del electrón.

Hay una limitación, en el equilibrio, en cuanto a la densidad de electrones y de huecos según la distribución de Fermi de los estados ocupados y desocupados, dada por la ecuación:

$$np = N_v N_c (\exp\{-E_G/kT\}) \quad (7)$$

donde n es la densidad de electrones.

p es la densidad de huecos.

N_c es la densidad equivalente de estados en la banda de conducción.

N_v es la densidad equivalente de estados en la banda de valencia.

E_G es la energía de la banda prohibida.

Normalmente si p tiene un valor alto n será bajo y viceversa según la ecuación (7). Si n es alto debido a la presencia de un exceso de dadores, habrá muchos electrones disponibles para recombinarse térmicamente con los huecos producidos, de tal forma que la densidad de huecos llega a ser muy baja.

Por ejemplo si se considera una región de temperatura única y un ambiente gaseoso donde la disociación de la red lleva a una alta e igual densidad de V_O y V_M para este caso E_G tiene un valor alto, por lo tanto si $n = p$ la ecuación (7) nos muestra que n y p son despreciables. Si el nivel de energía de los dadores (vacantes de oxígeno) es mucho más alto en energía que el nivel de energía de los aceptadores, los electrones y huecos se recombinarán y se eliminarán unos con otros.

A partir de las ecuaciones (1) y (4) se obtiene:



Si no hay presentes ni donadores ni aceptores la conductividad del sólido dependerá solamente de la conductividad iónica.

Es importante señalar el caso de la extracción del oxígeno (a temperaturas altas) de la

red de los óxidos semiconductores metálicos por los gases reductores (como es el gas de este trabajo), produciéndose la oxidación del gas, agua, vacantes de oxígeno y electrones (Kofstad,1972; Tuller,1983).

La eficacia de la oxidación del gas adsorbido depende de las características siguientes:

- 1- De la velocidad de la reacción inicial.
- 2- De la movilidad de las vacantes.
- 3- De la estabilidad de la estructura de la red.

Aso (1979) clasificó a los óxidos en dos grupos:

- 1- Los que pierden el oxígeno de la red de un o pocas capas superficiales.
- 2- Los que cambian la estequiometría del "bulk" (volumen).

Dentro del primer grupo se encuentran los óxidos: TiO_2 , SnO_2 , In_2O_3 , etc. Raesel(1984) está en desacuerdo, ya que dice que el SnO_2 puede sufrir extracción del oxígeno del "bulk".

El segundo grupo incluye óxidos donde el oxígeno del "bulk" reacciona con el gas reductor; los defectos deben ser móviles a la temperatura de operación. Los óxidos característicos, son: Fe_2O_3 , MnO_2 , CuO , etc.

II.1 ASPECTOS DEL OXIDO DE ESTAÑO (SnO₂).

El SnO₂, es un óxido metálico de alta carga y, por tanto, de muy elevada capacidad de polarización; a pesar de ello presenta estructura tridimensional tipo rutilo. En ella, cada Sn(IV) ocupa el centro de un octaedro de oxígenos, y cada oxígeno, el centro de un triángulo formado por átomos de Sn(IV) (Fig. II.1a). Los octaedros SnO₆ comparten aristas formando cadenas que se unen a cadenas contiguas compartiendo vértices (Fig. II.1b). Es de destacar el polimorfismo existente en este tipo de óxidos.

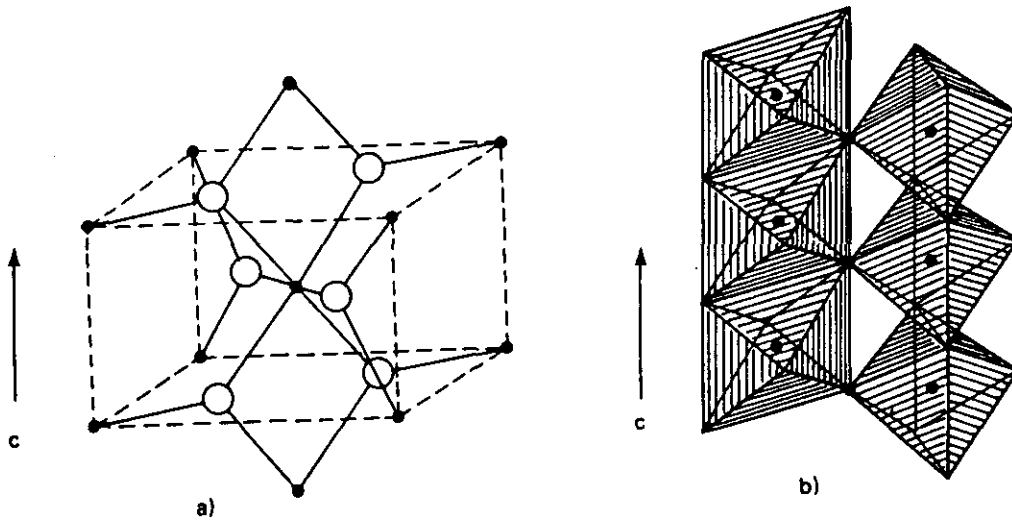


Fig. II.1 Estructura del SnO₂.

Baur(1956) determinó las constantes cristalográficas de este óxido (Tabla II.2).

Tabla II.2 Constantes cristalográficas de SnO₂.

Simetria	Tetragonal
Grupo Espacial	P4 ₂ /mnm
a = b	4.737 Å
c	3.185 Å
c/a	0.672
Z	2

Las características estructurales del SnO₂ indican participación de enlace covalente. El oxígeno emplea los orbitales híbridos sp² (2s y 2p) y el Sn los híbridos d²sp³ (4d, 5s y 5p) para la formación de los enlaces covalentes Sn-O. Existe polaridad en el enlace, y por lo tanto, efecto del campo de cristal. Los orbitales 4d que forman la hibridación octaédrica del Sn son los e_g de baja energía del campo del cristal. Además de estos orbitales σ, se pueden formar orbitales π, con el orbital 2p ocupado de cada oxígeno - no utilizado en la hibridación sp² - y los orbitales t_{2g} no ocupados del metal, de orientación adecuada para la formación del enlace metálico.

El **diagrama de bandas del SnO₂**, que es un semiconductor tipo-n (exceso de electrones), se representa en la fig. II.2. En la banda de conducción se encuentran los orbitales p y s del SnO₂, y en la banda de valencia los orbitales p del O. Entre ambas bandas se encuentra la banda de energía prohibida (gap) con una anchura de 3.6 eV.

La banda localizada alrededor de -17 eV, debida a los orbitales s del O, con una pequeña fracción de Sn s y Sn p, está separada por un ancho gap (7 eV) del extremo inferior de la banda de valencia. La banda de valencia tiene un ancho de 9 eV según medidas realizadas con UPS por Gobby (1977). Esta banda de valencia se puede considerar constituida por tres regiones:

- 1- La región entre -9 y -5 eV resulta de un acoplamiento de los orbitales s del Sn y los orbitales p del O. Esta fuerte interacción s-p produce una alta dispersión de estas bandas.
- 2- La región entre -5 y -2 eV corresponde a los orbitales p del O y a una pequeña fracción de orbitales p del Sn.
- 3- La región entre -2 eV y el extremo superior de la banda de valencia está constituida por orbitales p del O de par solitario, los cuales contribuyen poco al enlace químico.

Respecto a la banda de conducción del SnO₂, hay que destacar que su extremo inferior (3.6-8 eV) está formado por orbitales s del Sn (90%) con una fuerte dispersión, obteniéndose una baja densidad de estados. Por otra parte su extremo superior tiene un carácter dominante de estados orbitales p del Sn, y una pequeña mezcla de orbitales p del O.

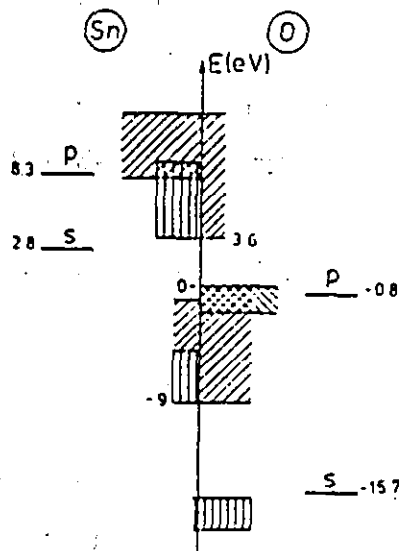


Fig II.2 Diagrama de bandas del SnO₂.

Capas de carga espacial.

La extracción o inyección de electrones por aceptores o donadores de superficiales, respectivamente, está directamente relacionada con la generación o la variación de la capa de carga espacial. La concentración de electrones cerca de la superficie del semiconductor varía con la densidad y la ocupación de los donadores o aceptores superficiales. En un sensor de gas esta densidad de estados superficiales depende de las reacciones que se producen con los gases en la superficie. Pueden darse dos tipos de capas de carga espacial en la superficie de un óxido tipo n con una amplia banda prohibida (como es el caso del SnO₂), suponiendo que la concentración de donadores es homogénea en el "bulk". El oxígeno y el monóxido de carbono son gases que producen en la superficie aceptores o donadores respectivamente, denominándose la capa de carga espacial de vaciamiento o de acumulación respectivamente (fig. II.3). Si el oxígeno es quimisorbido, la carga positiva de la doble capa reside en los donadores ionizados del "bulk" causando un importante doblado de bandas hacia arriba de cerca de 1 eV. La profundidad de la capa es de 10^{-6} a 10^{-5} cm. Si se tiene donadores

superficiales ionizados porque se haya adsorbido monóxido de carbono o porque haya vacantes de oxígeno, los electrones se inyectan al semiconductor formándose una capa de carga espacial negativa, y produciéndose un doblado de bandas hacia abajo hasta una profundidad de aproximadamente 10^{-6} cm (Heiland,1983). Con el aumento de la densidad superficial de oxígenos ionosorbidos el doblado de bandas de la capa de vaciamiento aumenta, por lo que sube el nivel de los aceptores superficiales por encima del nivel Fermi, ($E_c - S \approx 1$), (fig. II.3). Por este proceso el recubrimiento, con especies cargadas negativamente, está limitado a $10^{12} - 10^{13}$ iones.cm⁻² (límite de Weisz (1953)).

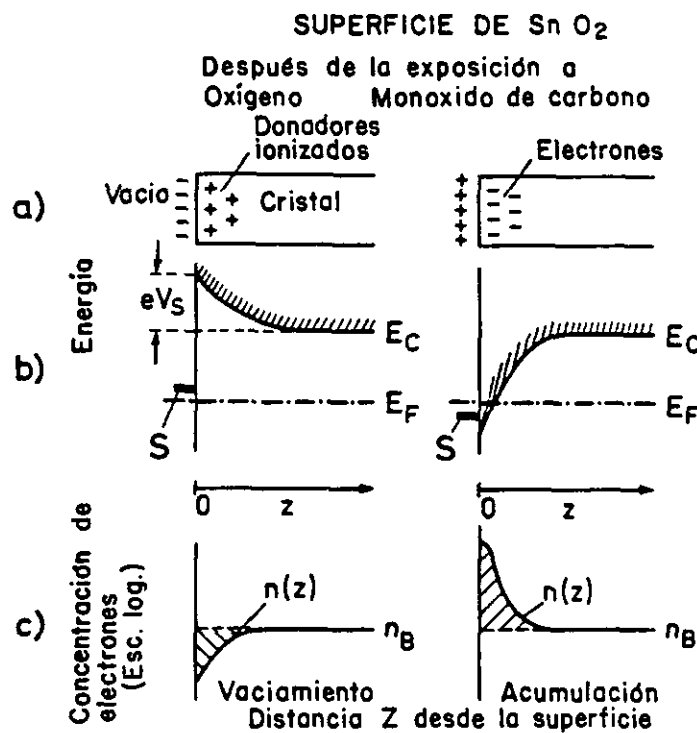


Fig. II.3 Capas de carga espacial del semiconductor SnO₂. a) Distribución de cargas. b) Esquema de bandas próximo a la banda de conducción. c) Concentración de electrones, $n(z)$, en la banda de conducción. E_c = banda de conducción; E_f = nivel Fermi; V_s = potencial de superficie; S = estados superficiales debidos a la adsorción de oxígeno o de monóxido de carbono, aceptores o donadores, respectivamente; n_B = concentración de electrones en el "bulk".

Propiedades.

El óxido de estaño (SnO_2) es un sólido blanco que sublima por encima de 1.800°C , siendo su densidad 6.85 g/cm^3 . Sus propiedades termodinámicas vienen dadas en la tabla II.3 :

Tabla II.3 Propiedades termodinámicas del SnO_2 .

Fórmula	ΔH_f° (Kcal/mol)	ΔG_f° (Kcal/mol)	S° (cal/grad mol)	C_f° (cal/grad mol)
SnO_2	-138.8	-124.4	12.5	12.57

Sus propiedades físicas fundamentales son: alta transparencia en la región del visible y una alta resistividad $10^8 \Omega \text{ cm}$ a temperatura ambiente. La concentración electrónica está comprendida entre 10^{19} y 10^{20} cm^{-3} , y la movilidad es aproximadamente de $30 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ambas a temperatura ambiente (Jarzebsky, 1976).

Es de notar que tanto las propiedades físicas como las químicas de los óxidos de estaño dependen principalmente de la forma de preparación, y de la naturaleza y de concentración de átomos extraños incorporados dentro de la red del cristal. Por las diferentes técnicas de preparación, que se emplean en esta memoria, se obtienen óxidos de estaño distintos en cuanto al aspecto físico (color de la película), morfología, estequiometría y cristalinidad, que va a influir en que la detección del gas por la película se realice en diferentes condiciones de operación. La introducción de partículas de catalizador en la película semiconductor va a hacer que se mejoren los parámetros característicos del sensor.

Diagramas de fases de los óxidos de estaño.

El diagrama de fases de los óxidos de estaño que existe en bibliografía (Spandau, 1949) es bastante confuso, sobre todo en el intervalo de temperaturas que se utiliza durante el tratamiento térmico y la detección de los sensores de gases (fig. II.4).

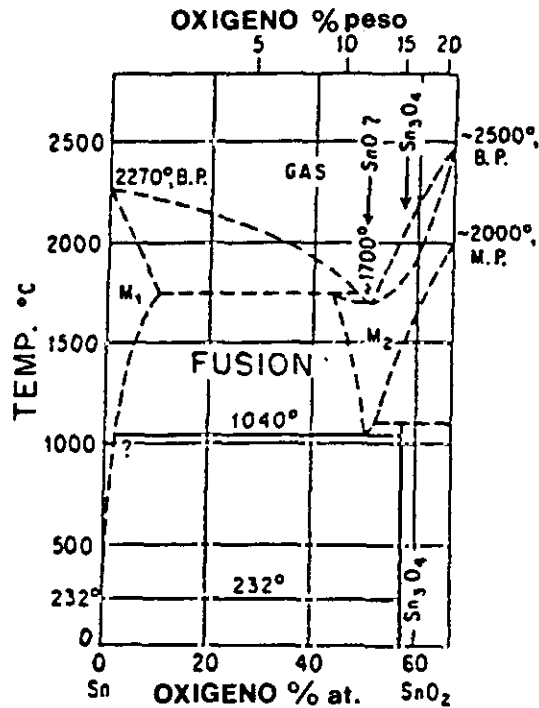
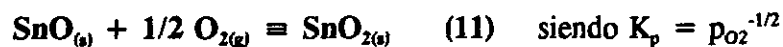


Fig. II.4 Diagrama de fases de los óxidos de estaño.

Por esto, se construye un diagrama de fases (a partir de los datos termodinámicos), en función de la temperatura y de la presión de oxígeno de operación, para los dos óxidos más frecuentes del estaño: SnO y SnO₂.

Para ello se parte de las reacciones de formación de ambos óxidos:





K_p es la constante de equilibrio en función de las presiones.

y por otra parte de la expresión de la variación de la energía libre de Gibbs con la constante de equilibrio, que es:

$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_p \quad (12)$$

Siendo : ΔG la variación de la energía libre de Gibbs.

ΔG° la variación de la energía libre de formación.

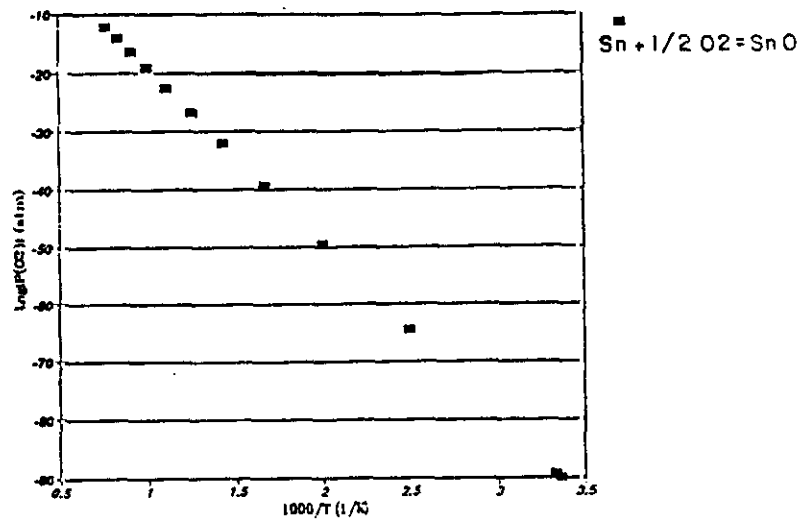
R la constante de los gases.

T la temperatura absoluta.

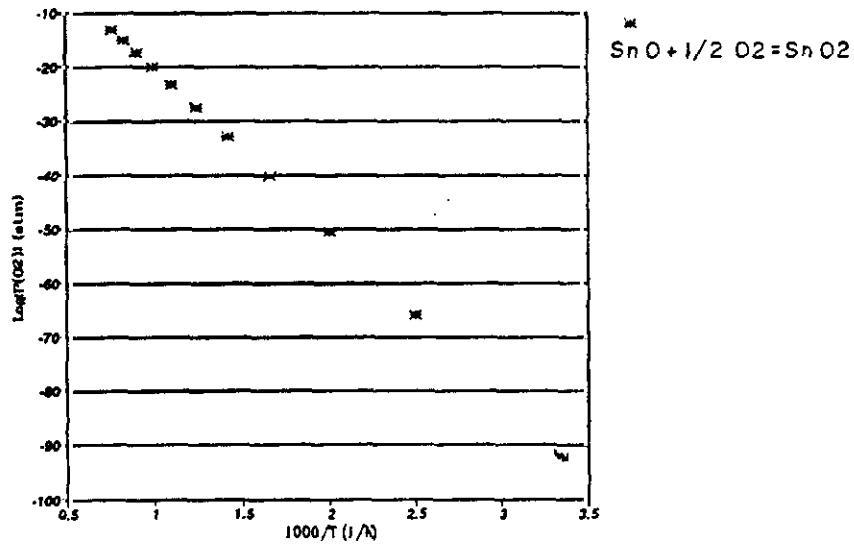
K_p la constante de equilibrio en función de las presiones parciales.

En el equilibrio se tiene que $\Delta G = 0$, por lo que $\Delta G^\circ = -RT \ln K_p$

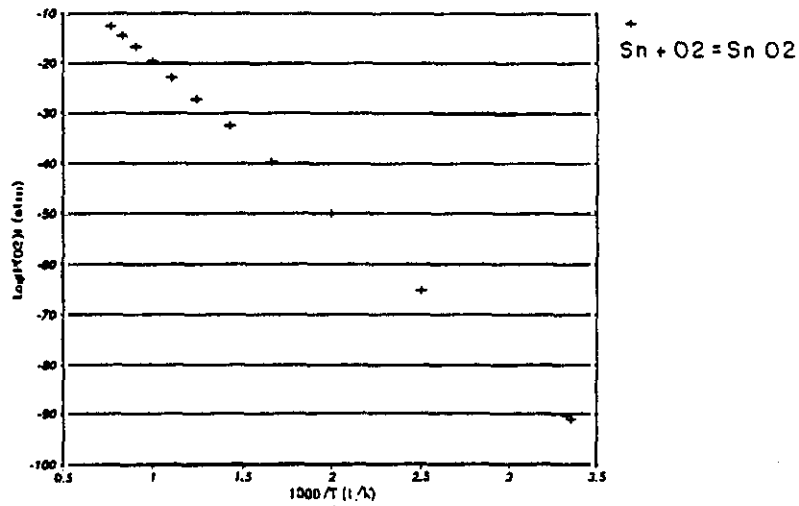
A partir de las energías libres del Sn y del O (Barin,1977), para el intervalo de temperaturas de 298-1300 K, se calcula la variación de la energía libre de Gibbs de las reacciones, obteniéndose, por la expresión (12), la presión de oxígeno (figs. II.5a, 5b y 5c). Se observa, claramente, que a la presión de oxígeno que se trabaja, (aproximadamente 10^{-6} atm), para la preparación de las películas semiconductoras por pulverización catódica reactiva, y para cualquier temperatura de operación se obtiene SnO_2 . Esto se verifica posteriormente al realizar el análisis de las muestras por espectroscopía XPS.



a)



b)



c)

Fig. II.5 Diagramas de la presión de O₂ vs. temperatura para los óxidos de estaño.
a) SnO. b) y c) SnO₂.

II.2 ASPECTOS DEL MONOXIDO DE CARBONO.

En el proceso de detección del sensor las propiedades físico-químicas del adsorbato son relevantes ya que participan activamente en la interacción gas-sensor, de ahí el estudio que se realiza a continuación, antes de analizar las reacciones que se producen al interaccionar el gas (CO) sobre la superficie del semiconductor (SnO_2).

El monóxido de carbono es un gas, en condiciones normales (25°C y 760 mmHg), incoloro, inodoro, inflamable, muy tóxico y con carácter reductor.

La longitud del enlace C-O es de 1.131 \AA , que es la correspondiente a un triple enlace. La molécula es isoelectrónica con la del N_2 . El triple enlace está formado por dos orbitales π y un orbital σ , muy concentrado en el átomo de oxígeno (difiere poco en energía del orbital p_z del oxígeno; esta diferencia se acentúa al perder un electrón, por eso el CO^+ posee menor energía de enlace y mayor distancia de enlace que el CO).

Fig. II.6.

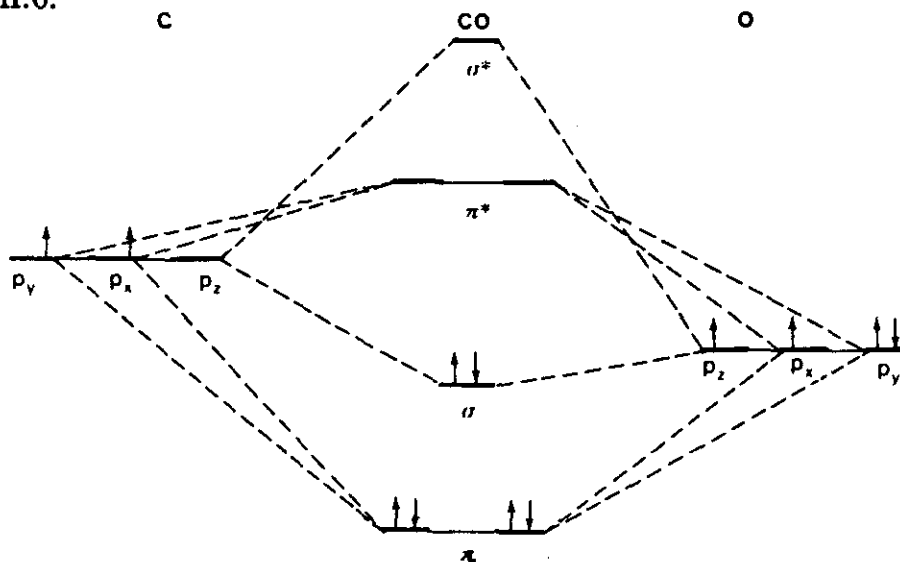


Fig. II.6 Diagrama de orbitales moleculares del CO.

Sin embargo el CO posee propiedades dadoras (no responde al diagrama comentado); se supone que el orbital σ enlazante se forma no mediante los orbitales p_z de los dos átomos sino por un híbrido sp_z del C y el orbital p_z del O; en el otro híbrido sp_z del C y el orbital p_z del O; en el otro híbrido sp_z del C, existe un par de electrones no

compartido, que explica las propiedades dadoras indicadas. El orbital 2s del oxígeno, está ocupado por un par inerte y además están los orbitales π . Por lo tanto los orbitales 2s de cada átomo no forman un orbital enlazante y otro antienlazante, como en otras moléculas biatómicas sino, el del C, el híbrido sp_2 y el del O, el par inerte. Así los diez electrones de valencia (4 del C y 6 del O), pertenecen 5 al C y 5 al O; esto explica que el momento dipolar sea prácticamente nulo (0.1 D), a pesar de la diferencia de electronegatividad de los dos átomos (Gutiérrez Rios, 1978).

Propiedades.

Las propiedades físico-químicas más significativas quedan reflejadas en las tablas II.4, II.5, II.6, II.7. (Encyclopédie des gaz, Ed. Elsevier, 1976).

Tabla II.4 Punto triple

Temperatura (°C)	Presión (bar)	Calor latente de fusión (Kcal/Kg)
-205.01	0.1535	7.14

Tabla II.5 Punto de ebullición (1 atm)

Temperatura (°C)	Calor latente (Kcal/Kg)	Densidad del líquido (Kg/m ³)	Densidad del gas (Kg/m ³)
-191.53	51.40	788.6	4.355

Tabla II.6 Punto crítico

Temperatura (°C)	Presión (bar)	Densidad (Kg/m ³)
-140.24	34.987	301

Tabla II.7 Conductividad térmica (1 atm)

Temperatura (°C)	Conductividad (cal/cm.s.K)
0	$5.50 \cdot 10^{-5}$
15	$5.76 \cdot 10^{-5}$
50	$6.38 \cdot 10^{-5}$
100	$7.25 \cdot 10^{-5}$

Su calor específico, es: 0.249 Kcal/kgK (a 1atm y 25 °C) y su tensión superficial: 9.8 dinas/cm a -193 °C

En cuanto a la inflamabilidad en el aire, los límites de inflamabilidad, a 20 °C y 1atm, son : Límite inferior: 12.5 % y límite superior: 74 %. La temperatura mínima de autoinflamación, a 1atm, es de 630 °C.

Respecto a sus **propiedades biológicas**, el monóxido de carbono es un gas altamente tóxico incluso a bajas concentraciones. Se fija rápidamente sobre la hemoglobina causando una disminución en la respiración celular, siendo particularmente nocivo para el sistema nervioso central.

La concentración máxima admisible de monóxido de carbono en la atmósfera es de 50 p.p.m., permitiendo exposiciones de 8 horas por día sin producir efectos adversos para la mayoría de las personas.

En la tabla II.8 se analiza, concienzudamente, el caso de peligrosidad por presencia de monóxido de carbono (Iniesta Luján, 1980).

En la detección de la concentración de CO para aparcamientos y quemaderos, nuestra legislación (que sigue la normativa europea al respecto), establece tres puntos básicos de actuación:

a) 30 p.p.m. : En este punto entrarán en acción los extractores lentos, que garantizan el movimiento del aire ambiental.

b) 50 p.p.m. : Entrarán en acción los extractores pero a velocidad máxima.

c) 110 p.p.m. : Se activarán las señales (tanto acústicas como visuales) de alarma, para garantizar el rápido desalojo de las personas que se encuentren en el local protegido.

Tabla II.8 Efectos del CO en el cuerpo humano

Concentración de CO en aire (p.p.m.)	Tiempo de inhalación y efectos
200	Suave dolor de cabeza en 2 - 3 horas
400	Dolor frontal en 1 - 2 horas
800	Convulsiones y náuseas en 45 minutos
1600	Muerte en dos horas. Náuseas en 20 minutos
3200	Muerte en 30 minutos
6400	Muerte en 10 - 15 minutos
12800	Muerte en 1 - 3 minutos

Reacciones características

La reacción de descomposición del CO, es la siguiente:



El equilibrio se desplaza a la derecha a temperaturas bajas. A la temperatura ambiente la reacción de descomposición del CO es prácticamente completa, pero la velocidad de la reacción es muy pequeña. El CO por lo tanto, a temperatura ambiente es una sustancia metaestable, sin embargo como la velocidad de la reacción es muy pequeña, no se aprecia descomposición. En el equilibrio influye la presión, ya que el aumento de presión favorece la descomposición del CO, ya que se produce una disminución de volumen. Son catalizadores de la reacción (13), los metales: Fe, Co, y Ni.

Por otra parte el CO arde en el aire con formación de CO₂, de la forma siguiente:



Debido al gran desprendimiento de calor de esta reacción, el CO se emplea como combustible gaseoso.

También es capaz de combinarse con el oxígeno de agua dejando libre el hidrógeno, según la reacción:



Es fundamental destacar que temperaturas inferiores a 1103 K, el CO es más reductor que el H₂, y a temperaturas superiores sucede lo contrario.

II.3 INTERACCION SOLIDO-GAS.

En muchos compuestos semiconductores los electrones o los huecos proporcionan un aumento de la conductividad debido a la no estequiometría del material. Por lo tanto si la estequiometría se afecta por el gas ambiente, de la misma forma se verá afectada la conductividad. Al adsorberse un gas reductor inyecta uno o dos electrones al semiconductor por molécula, y si se trata de un gas oxidante extraerá uno o dos electrones del semiconductor.

Para detectar agentes reductores lo mejor es utilizar semiconductores tipo-n con pocos electrones en el "bulk", ya que así el cambio en conductividad debido a los electrones que se adicionan es grande. Similarmente, se utilizan semiconductores tipo-p con pocos huecos en el bulk para detectar agentes oxidantes, ya que así será mayor la sensibilidad por los electrones extraídos cuando el agente oxidante se adsorbe. La adsorción de gases (diferentes al O_2) no es simple, ya que además existe reacción con los estados superficiales asociados al oxígeno preadsorbido. En la fig. II.7 se muestra, por una parte el modelo de bandas y por otra el esquema de la reacción química; se observa cómo el gas reductor interacciona con el oxígeno adsorbido y llega a oxidarse (por ello el nivel de energía del enlace R-O' está por encima del extremo de la banda de conducción) y desorbe como un producto, dejando los electrones en la banda de conducción. Es decir se produce una oxidación catalítica del gas reductor (Schulz, 1979).

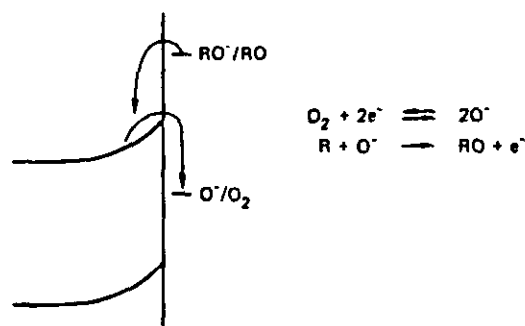


Fig. II.7 Modelo de bandas y formulación química de la interacción de un gas reductor, R, con el oxígeno adsorbido.

II.3.1 Tipos de adsorción: Fisisorción, quimisorción e ionosorción.

Un proceso de adsorción se clasifica, normalmente, en dos tipos:

- a- **La fisisorción** - el enlace es débil, y el calor de adsorción es menor de 6 Kcal/mol.
- b- **La quimisorción** - el enlace es fuerte, y el calor de adsorción es mayor de 15 Kcal/mol.

En principio durante la fisisorción y la quimisorción de un adsorbato (especie adsorbida) no hay movimiento de los átomos del adsorbente (el sólido) de su posición normal en la red. En la práctica, especialmente con la quimisorción hay movimiento y reordenación de los átomos de la superficie. Se puede llegar a crear una nueva fase cuando se cambia la estructura del enlace, rompiendo enlaces del sólido y reemplazándolos por otros.

Las características más relevantes de la fisisorción y quimisorción vienen resumidas en la tabla II.9.

Tabla II.9 Características de la fisisorción y quimisorción.

FISISORCION	QUIMISORCION
$\Delta H_{ads} \leq 6$ Kcal/mol	$\Delta H_{ads} \geq 15$ Kcal/mol
Adsorción a baja temperatura	Es posible la adsorción a alta temperatura
No es apreciable la ΔE_A No hay selectividad	Existe una ΔE_A Puede haber selectividad
Puede haber adsorción multicapa	La adsorción se realiza en monocapa
La cantidad adsorbida es función del adsorbato	La cantidad adsorbida es función del adsorbato y del adsorbente
$d\theta / dp$ aumenta cuando aumenta la presión del adsorbato	$d\theta / dp$ disminuye cuando aumenta la presión del adsorbato

Ionosorción.

La forma de adsorción más básica en los sensores de gases es la "ionosorción", es una adsorción que crea estados superficiales, ya que la carga se transfiere desde las bandas de conducción o de valencia del adsorbente para ionizar el adsorbato. En este tipo de adsorción en principio no existe enlace atómico entre la superficie del sólido y el adsorbato, pero el adsorbato actúa como un estado superficial, capturando un electrón o un hueco, y se mantiene en la superficie por atracción electrostática.

La ionosorción de oxígeno es fundamental en los procesos de detección de los sensores de gases. El oxígeno puede ser ionosorbido en varias formas: O_2^- , O^- y O^{2-} . La última forma, normalmente no suele ser adsorbida, ya que una carga tan alta puede llevar a inestabilidades estructurales, a menos que la posición donde vaya a ser adsorbido tenga un potencial de Madelung muy alto (Levine, 1966). Medidas de resonancia electrónica en óxidos muestran señales correspondientes a las formas O^- y O_2^- (Chang, 1980, 1983). Cuando los gases reductores, como el CO son adsorbidos, la señal correspondiente a la especie O^- desaparece rápidamente, indicando que la especie O^- es la más reactiva de las dos formas. El oxígeno que se adsorbe contribuye, de forma dominante, a los estados superficiales cargados negativamente. Del aire, la atmósfera más común para los sensores de gases, el oxígeno se adsorbe fuertemente, y es el oxígeno cargado negativamente el que domina la carga superficial.

La concentración de carga sobre la superficie se encuentra limitada por la barrera superficial que se induce químicamente (qV_s). El valor máximo para qV_s está comprendido entre 0.5 a 1 eV, ya que en el equilibrio qV_s refleja la diferencia entre los potenciales electroquímicos de los electrones, entre los del sólido y los de los pares redox O_2/O_2^- o O_2/O^- . Un recubrimiento superficial de aproximadamente 10^{12} iones/cm² es el más alto que se puede dar (como ya se ha dicho en la pag. 39). De lo que se deduce que alrededor de 10^{12} cm⁻² estados superficiales (cargas superficiales) controlan normalmente la barrera superficial. Con esta densidad de carga superficial, la energía de Fermi del semiconductor se igualará con el potencial electroquímico de los electrones

en los estados superficiales, siendo esta energía de Fermi quien controla la energía superficial.

El efecto de la carga superficial sobre el diagrama de bandas de un semiconductor muestra que la captura de electrones o de huecos sobre la superficie tiene un efecto dominante sobre la barrera superficial qV_s . Lo más interesante es ver el efecto de los gases adsorbidos en las propiedades superficiales del semiconductor, es decir, la influencia de la barrera superficial sobre la conductividad. La barrera superficial V_s es función de la temperatura y de la presión de oxígeno; la variación de V_s con la temperatura será debida, posiblemente, a la variación de la composición de los estados superficiales con la temperatura.

En la fig. II.8 se muestra el diagrama de energía de varias especies de oxígeno, adsorbidas en la superficie y dentro de la red de un óxido binario (Bielánski, 1979).

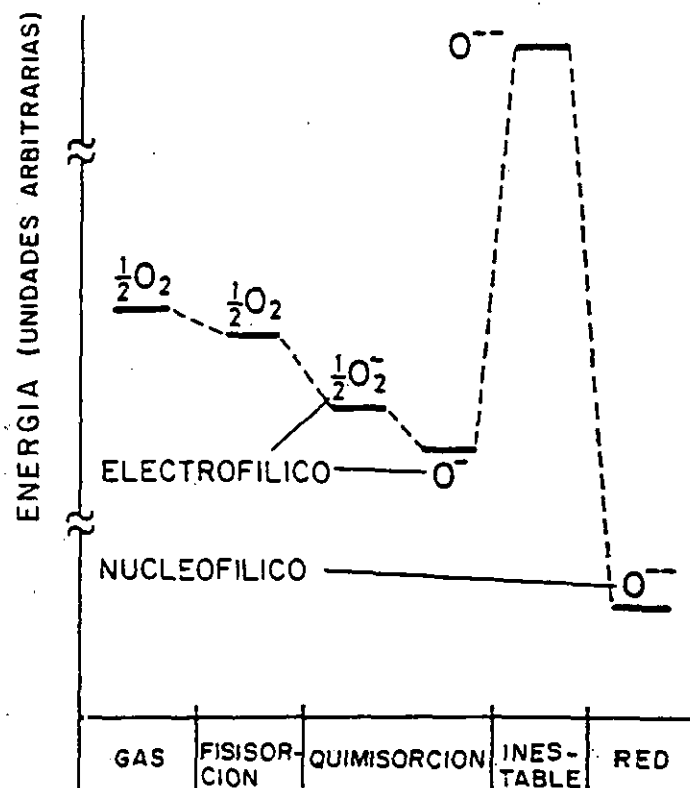
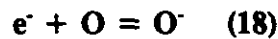


Fig. II.8 Diagrama de energía de las especies de oxígeno adsorbidas sobre un óxido metálico binario.

II.3.2 Modelos de adsorción de oxígeno y de adsorción y reacción del monóxido de carbono.

El modelo de la adsorción de oxígeno sobre el semiconductor, es el siguiente (si no hay en la atmósfera ningún gas reductor):



Todos los reactivos que aparecen en estas reacciones se consideran adsorbidos.

La fisisorción de oxígeno cumple la ley de Henry, por lo tanto la cantidad de oxígeno molecular que se adsorbe es constante y proporcional a la presión de oxígeno en la atmósfera.

La velocidad de adsorción de O_2^- (sólo se considera esta especie por simplicidad) varía de la siguiente forma:

$$d[O_2^-]/dt = k_{ads} n_s [O_2] - k_{des} [O_2^-] \quad (19)$$

Siendo k_{ads} y k_{des} las constantes de velocidad para la adsorción y la desorción respectivamente y n_s la densidad de electrones en la superficie, que viene dada por la siguiente expresión:

$$n_s = N_D \exp \left\{ -q[O_2^-]^2 / 2\epsilon\epsilon_0 k T N_i \right\} \quad (20)$$

Donde N_D y N_i son las concentraciones de las impurezas donadoras e intrínsecas respectivamente.

Si además se tiene en cuenta la expresión de la velocidad de adsorción según el modelo de Lennard-Jones, ec. 21, se llega a obtener la energía de activación del proceso:

$$\frac{d\theta}{dt} = k_{ads} \exp(-\Delta E_A/kT) \quad (21)$$

Siendo θ la capa adsorbida (recubrimiento).

La energía de activación del proceso, es:

$$E_A = q^2[O_2^-]^2/2\epsilon\epsilon_0N_i \quad (22)$$

Por lo tanto la energía de activación para la adsorción aumenta rápidamente con la cantidad de O_2^- que se adsorbe. La energía de adsorción es la diferencia del potencial electroquímico entre los electrones del sólido (Energía Fermi) y los del oxígeno adsorbido. Cuando ($[O_2^-] = 0$) la diferencia es grande, mientras que la diferencia se aproxima a cero cuando se está cerca del equilibrio de adsorción (fig. II.9).

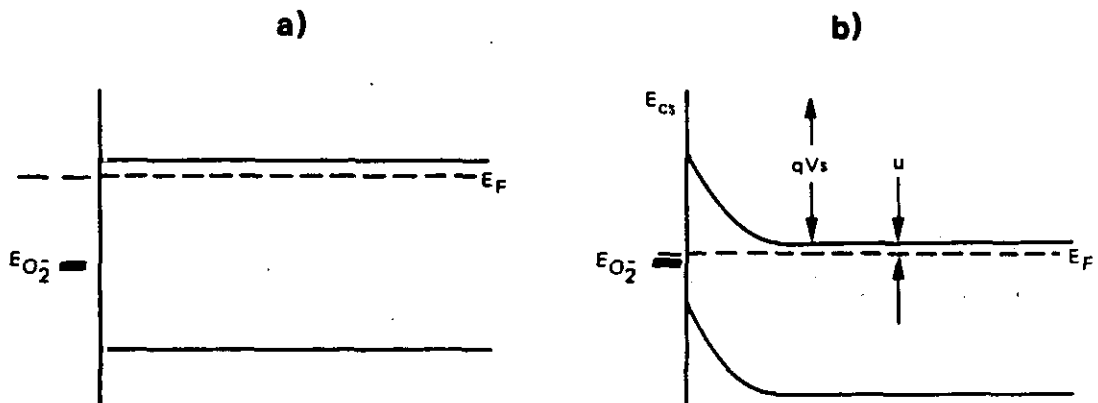


Fig. II.9 Variación de $E_F - E_{O_2^-}$ con qV_s . a) $qV_s = 0$, banda plana, $[O_2^-] = 0$; b) equilibrio de adsorción.

Si se analiza la adsorción total en el equilibrio, sin tener en cuenta que hay una cantidad apreciable de oxígeno atómico en la superficie, y se aplica la ley de acción de masas y las estadísticas de Fermi, se obtiene:

$$\frac{[O_2^-]}{[O_2]} = e^{-(E_{O_2^-} - E_F)/kT} \quad (23)$$

$$[O]^2 = [O_2] e^{-\Delta G/kT} \quad (24)$$

$$\frac{[O^-]}{[O]} = e^{-(E_{O^-} - E_F)/kT} \quad (25)$$

Donde $E_{O_2^-}$ y E_O son los niveles de energía de la molécula de oxígeno y del átomo de oxígeno respectivamente (para simplificar supondremos que los niveles aceptores de energía son los mismos, estén o no ocupados), y ΔG es el cambio de energía libre asociado a la reacción de disociación de una molécula de oxígeno (ec.17).

De esto se deduce que hay que resolver dos cuestiones fundamentales:

- 1- En qué condiciones domina O^- sobre O_2^- .
- 2-Cuál es la carga total en la superficie en función de la temperatura y de la presión parcial de oxígeno.

La primera cuestión es primordial en sensores, ya que la especie O^- es la más reactiva de las dos posibilidades y por ello la más sensible a la presencia de gases reductores en general. La segunda cuestión va a determinar el valor de la resistencia del semiconductor.

A partir de las ecs. (23 y 25), se llega a la siguiente relación :

$$\frac{[O_2^-]}{[O^-]} = [O_2]^{1/2} e^{-(E_{O_2^-} - E_O - \Delta G/2)/kT} \quad (26)$$

Deduciéndose que la concentración relativa de O^- disminuye cuando la presión de oxígeno aumenta, pero la concentración de O^- aumenta cuando también aumenta la temperatura. Yamazoe (1979), usando medidas de desorción concluye que para el SnO_2 , existen especies O^- para temperaturas comprendidas entre 150 y 560°C. Chang (1983), lo ratifica por medidas de resonancia electrónica.

La concentración total de oxígeno, cargado negativamente, es más difícil de obtener, debido a los cambios que se producen en la barrera superficial si cambia la ionosorción de $[O^-] + [O_2^-]$. Cuando se modifica la barrera superficial, las diferencias $E_o - E_f$ y $E_{O_2} - E_f$ también cambian (fig. II.9). La fig. II.9a muestra el modelo de banda y la barrera superficial cuando no hay adsorción. En la fig. II.9b se presenta la estructura después de la adsorción de especies cargadas negativamente. Los valores de los exponentes de la ec. (23) y de la ec. (25) dependen de V_s .

Si se tiene en cuenta que hay una carga superficial N_o presente en la superficie debido a que hay estados superficiales antes de que tenga lugar la adsorción, se tiene:

$$N_s = N_o + [O_2^-] + [O^-] \quad (27)$$

O bien:
$$N_s = N_o + [O_2^-] (1 + \alpha^{1/2} B p_{O_2}^{-1/2}) \quad (28)$$

Siendo: N_s la carga total superficial.

$$p_{O_2} = \alpha [O_2]$$

B es una constante (independiente de la presión) denominado factor exponencial.

De la fig. II.9 se deduce:

$$E_f = E_o - u - qV_s \quad (29)$$

Donde u es la diferencia de energía entre la energía de la banda de conducción y la energía del nivel de Fermi.

Si se sustituye el valor de $[O_2^-]$ de la ec. (23) en la ec. (28), se tiene en cuenta la ec. (26), y que $V_s = qN_s^2/2\epsilon\epsilon_0N_D$ (con $N_i = N_D$), se obtiene N_s como una función de p_{O_2} .

$$\ln \left[\frac{(N_s - N_0)\alpha}{(1 + \alpha^{1/2} \beta p_{O_2}^{-1/2}) p_{O_2}} \right] = - \left(E_{O_2} - E_{cs} + u + \frac{q^2 N_s^2}{2\epsilon\epsilon_0 N_D} \right) \quad (30)$$

Si $\delta E_F < kT$ cuando tiene lugar la adsorción, obteniendo δE_F de la ec. (29) ($\delta V_s < kT$), se tiene:

$$\delta E_F = \delta N_s^2 q^2 / 2\epsilon\epsilon_0 N_D < kT \quad (31)$$

Este límite representa una presión de oxígeno muy baja, por lo que se adsorbe muy poco oxígeno, δN_s es pequeño, por lo que el término de la derecha de la ec.(30) puede considerarse constante, y la carga superficial variará con la p_{O_2} por una ley simple controlada bien por la especie O^- o por la especie O_2^- , según (Nanis y Advani (1982)):

$$N_s - N_0 = A (p_{O_2} + C p_{O_2}^{1/2}) \quad (32)$$

Siendo A y C constantes.

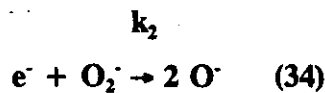
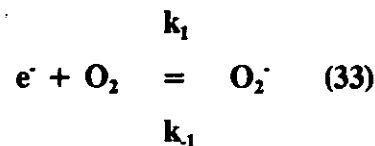
Si la presión de oxígeno es tan alta que los cambios de energía son significativos o δN_s tiene un valor significativo, entonces el término de la derecha de la ec.(30) varía con N_s^2 y empieza a dominar, variando como el logaritmo de $N_s - N_0$ o como el logaritmo de la presión. Los niveles de energía de los estados superficiales se aproximan a la energía Fermi del semiconductor (Fig. II.9), y no puede tener lugar un incremento sustancial de la cantidad adsorbida, ya que si V_s aumenta los niveles de energía pasarían a estar por encima de E_F y los iones perderían sus electrones (según

la estadística de Fermi). Como consecuencia N_s se satura.

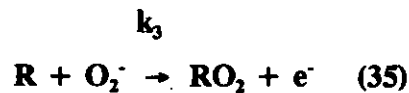
En resumen, cuando se adsorbe oxígeno en equilibrio sobre semiconductores tipo-n, la superficie se encuentra saturada de oxígeno a cualquier presión próxima a la atmosférica, y N_s será independiente de la presión de oxígeno (la saturación es de $10^{11} - 10^{12}$ cargas por cm^2 para $N_D = N_i$, como ya se ha dicho anteriormente).

Conocida la forma de adsorción del oxígeno, se puede estudiar el **modelo de adsorción del gas y la reacción con las especies de oxígeno**.

El oxígeno se adsorbe a una determinada velocidad y se extrae a la misma al reaccionar con un agente reductor, R, (Strassler, 1983). La adsorción de oxígeno viene dada por las reacciones siguientes:



Cuando el gas reacciona con estas especies de oxígeno tienen lugar la siguientes reacciones:



Siendo: k - las constantes de velocidad de cada reacción, y R el gas que reacciona.

Para simplificar se supone que:

1- La ec. (35) no tiene lugar a una velocidad importante, basándose en la alta reactividad del O^{\cdot} en comparación con la del O_2^{\cdot} , (Morrison, 1987).

2- Y que la ec. (35) es reversible en el intervalo de temperaturas utilizado por los sensores de gases (200-400°C). Si la ec. (34) fuera reversible (sería de 2º orden) y rápida, comparada con la ec. (36), los sensores de gases no serían sensibles a R y la concentración de oxígeno en la superficie sería constante.

Considerando las velocidades de reacción de primer orden para cada reactivo, y siendo n_e la concentración de electrones para cada reactivo ($n_e = N_D \exp\{-(q^2 N_e^2 / 2\epsilon\epsilon_0 k T N_D)\}$), se aplica la ley de acción de masas para calcular la concentración de las especies reactivas de oxígeno (teniendo en cuenta por lo dicho anteriormente, que k_3 es despreciable), obteniéndose:

$$[O_2^{\cdot}] = k_1 n_e [O_2] / (k_1 + k_2 n_e) \quad (37)$$

$$[O^{\cdot}] = 2 n_e k_2 \{ k_1 n_e [O_2] / (k_1 + k_2 n_e) \} + (k_4 [R])^{-1} \quad (38)$$

De la ec.(27), despreciando N_o , se llega a:

$$\{2k_1 k_2 [O_2] / k_4 [R]\} n_e^2 + \{k_1 [O_2] - k_2 N_e\} n_e = k_1 N_e \quad (39)$$

De la ec.(39) se observa que n_e varía logaritmicamente con N_e , pudiendo considerarse como una constante para variaciones moderadas de $[R]$ y n_e . A partir de esta ecuación se puede determinar n_e como una función de $[R]$. Más fácilmente de observar durante un experimento, es la variación de la resistencia R como una función de p_R (presión del gas reductor) o de su concentración.

Por lo que se obtiene: $R = \alpha / n_s = 1 / \sigma$ y $P_R = \gamma [R]$

Siendo α y γ constantes de proporcionalidad

Si se diferencia la ec. (39), se obtiene:

$$s = \frac{d(\log R)}{d(\log P_R)} = -\frac{1}{2} \left(1 + \frac{1}{1 - \frac{2aR}{b}} \right) \quad (40)$$

Siendo s la pendiente

$$a = k_1 N_s$$

$$b = \alpha (k_1 [O_2] - k_2 N_s)$$

Si P_R es pequeña $\rightarrow R$ es grande $\rightarrow s = -1/2$ y por tanto $R \propto P_R^{-1/2}$, se llega a lo mismo que con el modelo de Windischmann y Marck (1979). Clifford (1981, 1983), establece una ley potencial, que es la siguiente: $R = R_0 P_R^{-\beta}$, donde β normalmente está comprendida entre 0 y 1, y es directamente proporcional a la temperatura.

Si P_R es grande $\rightarrow R$ es pequeña y la pendiente depende del signo de b .

Con b negativo, $s \rightarrow -1$ cuando $R \rightarrow 0$

Con b positivo, $s \rightarrow 0$ cuando $R = b/a$

En el caso de utilizar la ec. (39), si la $[R]$ es alta y la solución es positiva, se obtiene:

$$R = (b/a) (1 + k_1 k_2 [O_2] \alpha^2 / 2b^2 k_4 [R]) \quad (41)$$

Por lo tanto, si $[R] \rightarrow \infty \rightarrow R \rightarrow b/a$

Adsorción y reacción del monóxido de carbono sobre las superficies de SnO_2 .

En este trabajo, el gas reductor que va a reaccionar con las especies de oxígeno (O_2^- y O^-) que se encuentran ionosorbidas sobre la superficie del semiconductor, es el monóxido de carbono, que hace que la barrera Schottky disminuya y la conductividad aumente. Es interesante saber que especie de oxígeno (O_2^- , O^- y O^{2-}) va a predominar a distintas temperaturas, para ello se han hecho medidas experimentales por las técnicas de Resonancia Electrónica Paramagnética (Chang,1983), Efecto Hall (Chon,1969), Desorción a Temperatura Programada (Göpel,1977), y algunas medidas eléctricas (Smyntyna,1981), encontrándose que en el rango de temperaturas de 100°C a 200°C comienza la disociación de O_2^- a O^- sobre la superficie de diferentes materiales semiconductores. De los espectros de Resonancia Electrónica Paramagnética (EPR) (fig. II.10), se observa que a temperatura ambiente sólo se tiene la especie de oxígeno O_2^- (fig. II.10a). A bajas temperaturas ($< 100^\circ\text{C}$), la señal de la forma O_2^- incrementa sustancialmente (fig. II.10b). A la temperatura de 100°C aparece la señal de la especie O^- , y a temperaturas más altas de 200°C (fig. II.10c y fig. II.10d) la señal de la especie O_2^- disminuye y la de la especie O^- permanece igual. Cuando la muestra se enfría a temperatura ambiente, el espectro es el mismo que el inicial (fig. II.10f).

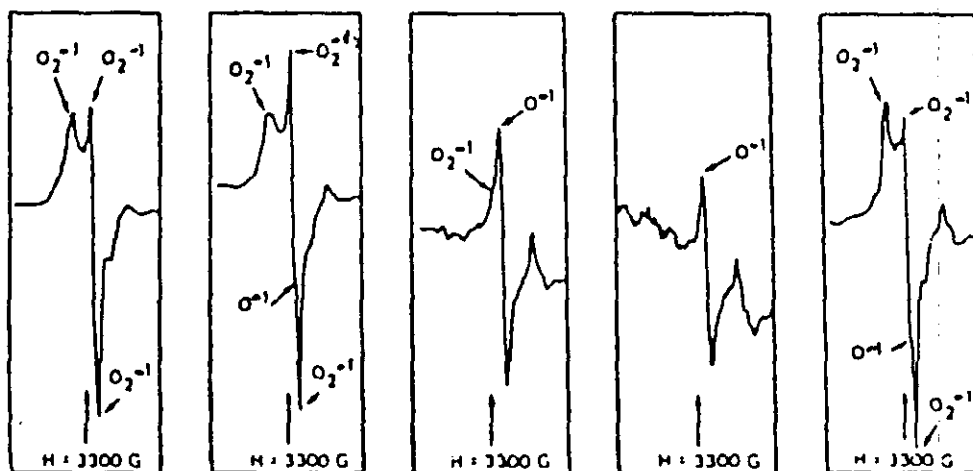
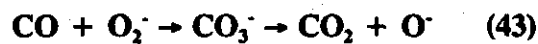
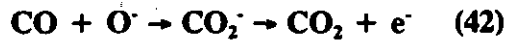


Fig. II.10 Espectro de resonancia paramagnética electrónica sobre el SnO_2 .

- a) Muestra a temperatura ambiente. b) Muestra a temperatura más alta de 100°C . c) Muestra a temperatura mayor de 200°C . d) Muestra a temperatura por encima de los 280°C . e) Muestra enfriada a 20°C .

Hay evidencia (Morrison (1978), Tanaka (1972), y Sancier (1967) de que la especie O^- es más reactiva que la O_2^- .

Las reacciones del CO con las diferentes especies de oxígeno sobre la superficie de un semiconductor tipo-n como es el SnO_2 , dando lugar a la oxidación del CO, son las siguientes:



Las ecuaciones de velocidad de estas reacciones vienen regidas por:

$$d[O^-]/dt = - C_1 [O^-] \quad (44)$$

$$d[O_2^-]/dt = - C_2 [O_2^-] \quad (45)$$

Las constantes de velocidad C_1 y C_2 dependen de la temperatura, T, de la concentración de CO, es decir de la densidad superficial de CO, y de la concentración de oxígeno.

Las soluciones de las ecuaciones (44) y (45) son las siguientes:

$$[O^-(t)] = [O^-(0)] e^{-C_1 t} \quad (46)$$

$$[O_2^-(t)] = [O_2^-(0)] e^{-C_2 t} \quad (47)$$

Sabiendo que la altura de la barrera Schottky viene dada por la expresión:

$$eV_s = e^2 N_t^2 / 2\epsilon\epsilon_0 N_D \quad (48)$$

Siendo $N_t = [O_2^-] + [O^-]$

Con la ec.(48), y con las soluciones (46) y (47) se obtiene la ecuación que relaciona el tiempo con la energía de la barrera después de la exposición a CO para $t=0$, y es:

$$eV_s(t) = \frac{e^2 [O_2^-(0)]^2}{2\epsilon\epsilon_0 N_D} \left(e^{-c_1 t} + \frac{[O_2^-(0)]}{[O_2^-(0)]} e^{-c_2 t} \right)^2 \quad (49)$$

Es interesante la consideración de la suposición de que N_D es un valor constante, y que la velocidad de reacción del CO con O^- es mucho más alta que con O_2^- (Lantto, 1987).

II.3.3 Comportamiento del CO e interferencias con otros gases adsorbidos sobre superficies de SnO₂.

Como base, para el desarrollo de un sensor de SnO₂ para el control de las combustiones, es interesante conocer la interferencia que existe con los gases producto de la combustión, como son : CO, NO, NO₂, y H₂O.

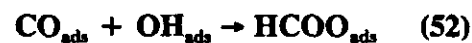
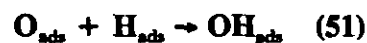
La presencia de NO, NO₂, y H₂O interfieren en la adsorción de CO de forma significativa, bloqueando las posiciones de adsorción del CO.

Exposición a monóxido de carbono

Cuando el CO se adsorbe sobre una superficie limpia de un monocristal de SnO₂, luego desorbe principalmente como CO; solamente una pequeña fracción forma CO₂ por reaccionar con oxígeno de la red (Thoren, 1985):



Si además existen H₂ y O₂ sobre el SnO₂, las siguientes reacciones pueden darse:



O bien pueden formarse dos grupos diferentes de formaldehído, (fig. II.11c y 11d):



El grupo formaldehído de la ecuación (53) puede reaccionar con el oxígeno adsorbido o con átomos de oxígeno de la red formando el ácido fórmico. El grupo formaldehído de la ecuación (54) puede extraer un átomo de oxígeno de la red del SnO₂ a baja temperatura, creando una vacante (ec. 55).



El grupo formiato es estable por encima de 500 K sobre SnO₂ policristalino. Si se descompone lo hace de la siguiente forma (Kohl, 1989):



6

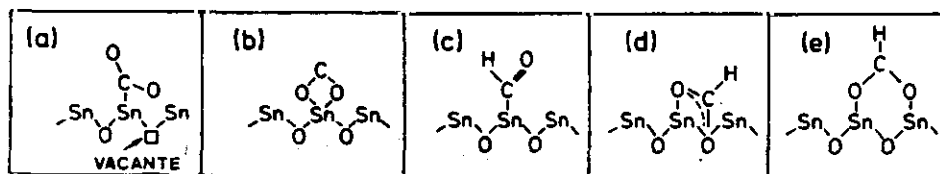


Fig. II.11 Superficie de un monocristal de SnO₂ después de haber sido expuesta a CO. a) Formación de carbonato después de la extracción de oxígeno de la red. b) Formación de carboxilato. c) y d) Formación de diferentes grupos formaldehído por la presencia de hidrógeno y agua. e) Formación del grupo formiato.

Si la exposición a CO tiene lugar en superficies oxidadas de películas semiconductoras de SnO₂, se obtienen dos picos de desorción a las temperaturas de 220 y 550 °C (fig. II.12c). Por MASS (espectrometro de masas) se ve que el primero es de CO₂ (M/e = 44) y el segundo de O₂ (M/e = 32). Al no detectarse CO en la desorción se puede decir que el CO era adsorbido de forma irreversible o desorbido como CO₂ por

calentamiento. Si se compara con un cromatograma de TPD (Desorción a Temperatura Programada) después de la exposición a CO_2 (fig. II.12e), se observa que hay dos picos de desorción 90°C ($\alpha\text{-CO}_2$) y a 180°C ($\beta\text{-CO}_2$). Se puede comprobar que el rango de temperatura de desorción de β está muy cerca al de desorción después de la exposición a CO. Esto es debido a que el oxígeno superficial reacciona con el CO formando especies oxidadas. Según Thornton y Harrison (1975), la adsorción de CO sobre el SnO_2 da un espectro de infra-rojo atribuible a las especies CO_3^{2-} en lugar de CO, lo que está de acuerdo con lo dicho anteriormente. La cantidad de CO_2 , después de la exposición a CO, disminuye con el grado de reducción de la superficie de SnO_2 (fig. II.12d).

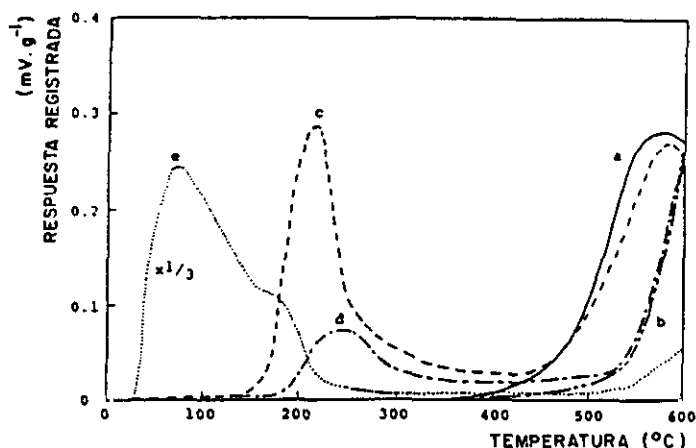


Fig. II.12 Cromatogramas TPD antes (a y b) y después de la exposición a CO (c y d) a CO_2 (e). (a, c, e) Superficie oxidada de CO_2 ; (b, d) Superficie reducida de SnO_2 .

La relación cuantitativa entre la desorción de CO_2 y la reducción de la superficie se muestra en la fig. II.13. Como es lógico un pequeño grado de reducción causa una fuerte disminución en la desorción de CO_2 ; esto se puede relacionar con la existencia de dos tipos de oxígeno superficiales: el oxígeno adsorbido (tipo- β), y el oxígeno de la red. El CO molecular se captura más rápidamente por el oxígeno de la superficie (O_2^- u O) que por el oxígeno de la red. Según esto, la adsorción de CO sobre la superficie de SnO_2 se representa en el siguiente esquema (fig. II.14)

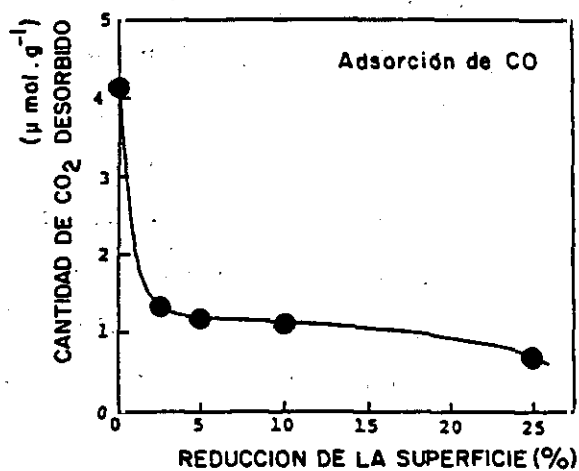


Fig. II.13 Dependencia de la cantidad de CO₂ desorbido con el grado de reducción de la superficie de SnO₂.

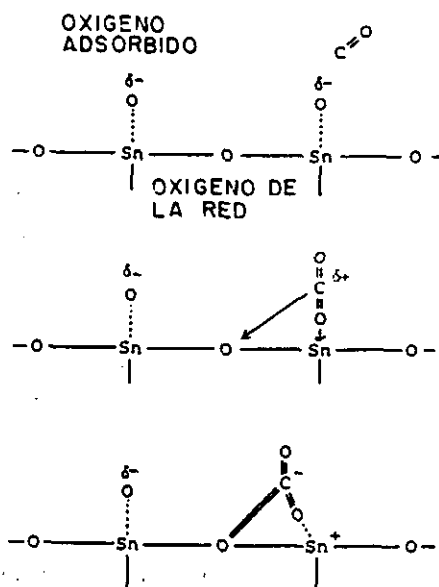


Fig. II.14 Esquema del mecanismo de adsorción de CO.

Es interesante estudiar la **interferencia** que producen otros gases, adsorbidos junto con el CO, en la detección de éste sobre la superficie de SnO₂. Para ello también se utiliza la técnica de TPD (Desorción a Temperatura Programada).

Si las muestras de óxido de estaño se exponen a una mezcla de CO + NO y el cromatograma de TPD se compara con los de la exposición a CO o NO (fig. II.15). Se observa que los picos para el NO se afectan poco por la adsorción de CO, pero la desorción de CO₂ disminuye bastante cuando el NO está presente. De aquí se puede decir que las especies de NO se adsorben fuertemente en la superficie, y reaccionando con los oxígenos adsorbidos de forma preferencial a las moléculas de CO.

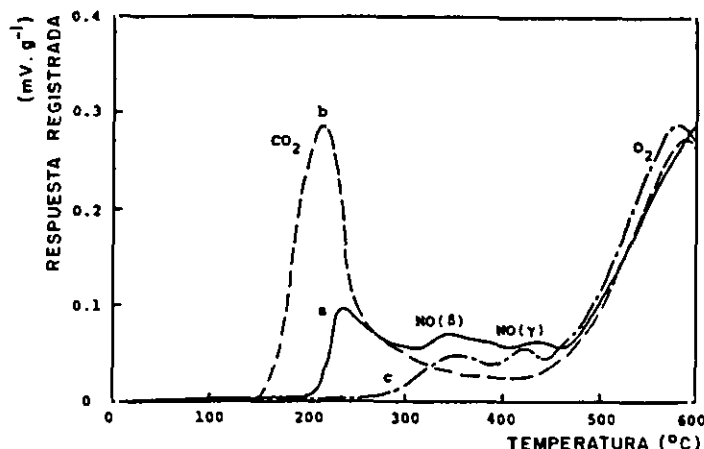


Fig. II.15 Cromatogramas TPD después de a) coadsorción de CO + NO, b) adsorción de CO, y c) adsorción de NO sobre una superficie oxidada de SnO₂.

Si la exposición es a CO + NO₂, se observa en los cromatogramas de TPD (fig. II.16) que la presencia de NO₂ reduce la desorción de CO₂, mientras la desorción de NO es poco afectada. Esto se explica de la misma forma que la anterior interferencia (Tamaki, 1989).

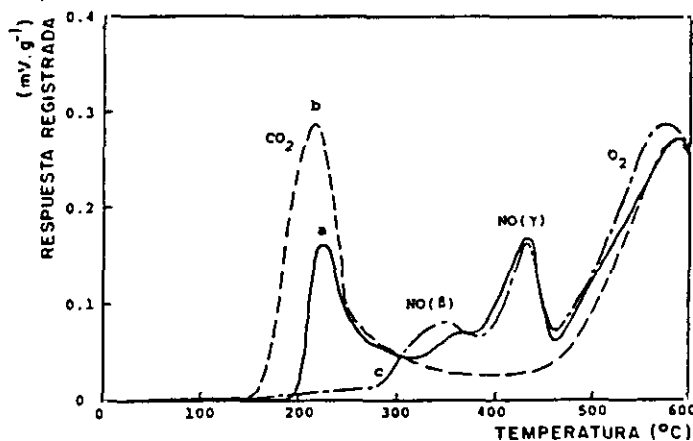


Fig. II.16 Cromatogramas TPD después de a) coadsorción de CO + NO₂, b) adsorción de CO, c) adsorción de NO₂ sobre una superficie oxidada de SnO₂.

La quimisorción del agua sobre los óxidos metálicos proveniente del aire puede ser muy fuerte, por lo que se requiere temperaturas elevadas para extraerla. Al adsorberse el agua se forma una superficie hidroxilada (fig. II.17), en donde los iones OH^- son atraídos por los cationes del óxido, y los iones H^+ son atraídos por los aniones del óxido.

En los sensores de gases donde el sensor se expone al aire ambiental, no está todavía suficientemente claro cuál es la temperatura para deshidroxilar la superficie (presión del vapor de agua = 12 Torr), pero se supone que en el aire la mayoría de los óxidos pierden el agua quimisorbida en un intervalo comprendido entre 300-400°C. Sólo existen los estudios realizados por Thornton y Harrison (1975) que encuentran que el agua molecular es desorbida a 150°C, mientras que los grupos hidroxilos son lentamente desorbidos empezando a 250°C, pero no saben a que temperatura desorben totalmente. El efecto del agua quimisorbido es neutralizar las posiciones ácidas o básicas que tienen un fuerte potencial de Madelung.

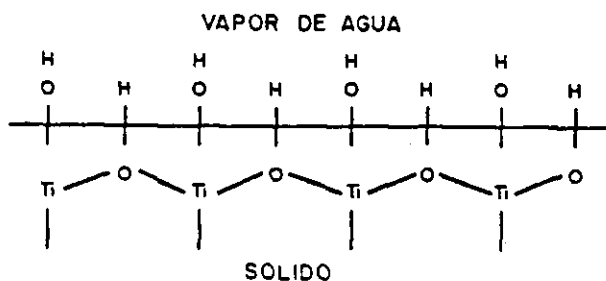


Fig. II.17 Superficie del óxido hidroxilada por adsorción de agua.

El agua actúa como un dador, cediendo, por tanto, sus electrones al óxido semiconductor (Kulwicki, 1984). Una posible explicación es que la interacción del oxígeno adsorbido con las moléculas del agua o posiblemente con el agua quimisorbida produzca una fluctuación en el nivel de energía de los iones de oxígeno adsorbidos, de esta forma ellos inyectan electrones más fácilmente (Morrison, 1982). Egashira (1983) estudió la coadsorción del agua y las especies a detectar, encontrando que la adsorción de oxígeno es en realidad más débil cuando hay presente en la atmósfera vapor de agua. La sensibilidad a hidrocarburos era menor, pero para el monóxido de carbono se incrementaba.

La hidratación del semiconductor constituye una de las principales razones que da lugar al envejecimiento (corta vida) e irreproducibilidad de los sensores de gases cuando operan a baja temperatura. La adsorción e hidratación (absorción) del agua desde el aire es inevitable a menos que el óxido se caliente a altas temperaturas. Los estudios de Yoneyama y Laitinen (1977) concluyen que el SnO₂ a temperatura ambiente se encuentra hidratado.

Resumiendo se puede decir, que:

-Las moléculas de CO se adsorben sobre el oxígeno superficial incluso a temperatura ambiente, y son desorbidas como CO₂ al calentar.

-Las moléculas de NO y NO₂ se adsorben sobre superficies en tres diferentes estados: uno tipo nitrito (M-O-N=O) y dos tipos nitrosilos (M-NO[•] y M-NO⁺). El tipo nitrito es el más favorable e interfiere fuertemente con la adsorción de CO.

-El vapor de agua se adsorbe en dos formas: agua molecular e hidroxilos superficiales. Esta última es la que interfiere con la adsorción de CO.

Aunque en esta memoria no se han realizado ensayos para observar la interferencia que causan los gases que se producen en una combustión en la detección de CO, ya que este tipo de aplicaciones no eran objeto de la misma por trabajar a temperaturas y concentraciones más bajas, sí estamos investigando estas interferencias (Guillot, Horrillo, 1.992), para concentraciones de CO, NO, y O₂ que se desprenden de los tubos de escape de los automóviles. En este caso las concentraciones de CO son muy elevadas (3 %) en comparación con las de NO (0.45 %), por lo tanto no queda enmascarado el CO por el NO (aunque éste tenga mayor poder de adsorción que el CO). Los experimentos se están llevando a cabo con diferentes catalizadores, habiéndose obtenido con el Indio una sensibilidad a NO de 74 %, y una selectividad para CO buena (S(NO)/S(CO)=1.51) a 370 °C.

II.4 CATALISIS.

Un catalizador es una sustancia que aumenta la velocidad de la reacción química, sin que se vea afectado de forma permanente por la reacción que se lleva a cabo.

La mayoría de los sensores de estado sólido se basan en reacciones catalíticas, sobre todo cuando los sensores están basados en óxidos semiconductores para detectar gases. Los reactivos y productos se encuentran en fase gaseosa y el catalizador en fase sólida; la reacción tiene lugar entre las especies adsorbidas sobre la superficie del catalizador. Además de este fenómeno asociado a la adsorción, la naturaleza y la concentración de las especies adsorbidas, la fortaleza de los enlaces producidos durante la adsorción, y las cinéticas de los procesos de adsorción son críticos en el rendimiento del catalizador en los dispositivos sensibles a los gases. Los óxidos pueden ser catalíticamente activos por sí mismos, pero pueden añadirse catalizadores para mejorar la sensibilidad, la selectividad y la rapidez de respuesta a los cambios en la composición del ambiente gaseoso. Los catalizadores de oxidación son los que se utilizan para sensores que vayan a detectar gases reductores como : CO, CH₄, o reductores orgánicos. Estos catalizadores aceleran y mejoran los procesos de oxidación cambiando la resistencia del semiconductor. Normalmente cuando la carga negativa del oxígeno que hay en la superficie del semiconductor reacciona con el agente reductor la resistencia disminuye, pero si además existe un catalizador la reacción deseada se acelera, haciendo que el sensor sea más sensible. Hay que elegir el correcto catalizador para que acelere la reacción deseada en particular, es decir que haga que el sensor sea lo más selectivo y lo más sensible posible.

La catálisis en sensores difiere sustancialmente, en cuanto a objetivos, de otros campos donde se utilizan catalizadores, ya que normalmente lo que interesa es la selectividad del producto y aquí lo que interesa es la selectividad del reactivo.

La respuesta del material sensor puede ser modificada de diferentes formas, como son:

- Por cambios en el tamaño de grano.

- Por cambios en la estructura de grano.
- Por adición de un material catalizador en la superficie o en el interior del semiconductor.

Los efectos de un catalizador en un semiconductor dependen de :

- La naturaleza del catalizador.
- La cantidad añadida.
- La forma física. (Depende del método de preparación).

El catalizador modifica la respuesta del SnO_2 expuesto a distintos gases, por diferentes causas:

- 1- Por modificar la velocidad de reacción.
- 2- Por producirse una combustión sobre la superficie del sensor cuando se opera a temperaturas elevadas.
- 3- Por producir nuevas especies químicas.
- 4- Por modificar la respuesta a los gases o a los productos.
- 5- Porque haya interacción electrónica entre el catalizador y el semiconductor, especialmente si la función de trabajo del metal es alta como ocurre en el caso del Pt y Pd.
- 6- Porque el catalizador cambie químicamente por la presencia de un gas, alterando la respuesta del dispositivo.
- 7- Porque el catalizador produzca efectos térmicos generando una respuesta debido a los gradientes de temperatura.

En los metales, los electrones involucrados en la quimisorción son los electrones libres, es decir, los electrones de los orbitales "d"; los catalizadores más activos son los que tienen estos orbitales parcialmente ocupados, como son : Pt, Pd, Rh, e Ir. El calor de adsorción del oxígeno sobre los metales nobles es suficientemente bajo, por lo que se produce una energía de activación de oxidación baja y por tanto una velocidad de reacción rápida. El oro, sin embargo, interacciona de una forma muy débil con el oxígeno, por lo que la catálisis no tiene lugar.

En el caso del SnO_2 hay una interacción electrónica entre el metal y el semiconductor que determina la altura de la barrera Schottky. El Pt y el Pd tienen una alta función de trabajo 5.4 y 4.8 eV respectivamente (Sze 1981), y la extracción de electrones del SnO_2 por ellos determina la altura de la barrera. Una propiedad de estos metales es su capacidad para adsorber CO. Al metal se le transfieren electrones del gas reductor (CO) llegando a ser menos electronegativo, por lo que serán menos los electrones que se extraen del SnO_2 y por lo tanto la barrera Schottky y la resistividad disminuyen.

II.4.1 Mecanismo.

Los sensores de gases semiconductores se basan en las reacciones químicas que se producen en su superficie o volumen, por ello, están fuertemente influenciados por la energía de activación necesaria para iniciar la reacción.

En un proceso de oxidación, que es la base de los sensores de gases en aire, los agentes reductores de la atmósfera reaccionan con las especies activas de oxígeno que están sobre la superficie del semiconductor o catalizador. El oxígeno extraído que reacciona con el gas reductor debe ser reemplazado por el oxígeno del aire para que haya una continua reacción catalítica. El oxígeno molecular no es muy reactivo, por lo que se necesita su disociación, para ello se necesitan 5 eV de energía de activación en la fase gaseosa, pero bastante menos si se disocia sobre una superficie. El ión subperóxido O_2^- es más reactivo que O_2 pero bastante menos que O^- ; no se conoce que el ión O^{2-} se ionosorba. El oxígeno de la red en la forma O_L^{2-} puede ser extraído desde la superficie del sólido, y seguidamente ser reemplazado por difusión desde el volumen, llegando a ser altamente reactivo. Esta forma está presente siempre en alta concentración, y generalmente no se encuentra enlazado fuertemente a los cationes del sustrato, mientras que la concentración de O^- es a menudo baja como para considerarla el reactivo dominante. A causa de la limitación de Weisz, la concentración de la especie O^- en un semiconductor tipo-n está limitada a 10^{12} cm^{-2} . (Para un catalizador activo, la concentración de especies activas sería tres ordenes de magnitud más grande).

La velocidad de formación de la especie O^- es lenta, debido a que los electrones deben adquirir una energía qV_b , energía de la barrera o de activación, para que puedan llegar

a la superficie y convertir la especie O_2^- en O^- . Por esto, la especie O^- no es normalmente la fuente de oxígeno para un catalizador activo.

En la catálisis de oxidación, la superficie debe de suministrar posiciones para muchas funciones. Una función es la transformación del oxígeno, es decir, la adsorción del oxígeno gaseoso y su conversión a una forma activa. Si el oxígeno es reducido cuando se adsorbe, el catalizador debe suministrar electrones para esta reducción. Cuando el producto oxidado es desorbido los electrones deben ser recuperados. Por lo tanto una segunda función es el cambio electrónico. Y una tercera función es suministrar posiciones de enlace para los reactivos e intermediarios, de tal forma, que sea un enlace fuerte para activar a los adsorbatos, pero que no se forme una especie compleja estable. Varias de estas funciones pueden suministrarse en la misma posición. Las posiciones aniónicas muestran múltiples funciones.

La capacidad de un catalizador para acelerar una reacción química, depende mucho de la heterogeneidad de la superficie del catalizador. Si se tiene un catalizador muy heterogéneo habrá muchas posiciones superficiales activas donde se realiza la reacción catalítica. Debido a que existan tantas posiciones, y que en cada una de ellas pueden tener lugar diferentes reacciones, la selectividad empeora. Para los sensores de gases es más importante la selectividad que la actividad, por lo que es más interesante disponer de una superficie más homogénea, ya que las reacciones que tienen lugar en las fronteras de grano son lentas, obteniéndose una respuesta más rápida para el SnO_2 si se difunde oro en las barreras de grano del material (Advani, 1982). En general es difícil controlar la heterogeneidad de la superficie del semiconductor.

En los sensores de gases, el material base para que se pueda llevar a cabo la catálisis, es el propio semiconductor. Los catalizadores adicionales se distribuyen, en la superficie del semiconductor o como una capa en el interior de él, como pequeños cristallitos sobre los granos del semiconductor. En la catálisis lo que se pretende obtener es una gran área superficial por unidad de masa de catalizador, y que ese área superficial sea más estable con el tiempo a altas temperaturas de operación y mejore la selectividad y sensibilidad del sensor para diferentes gases. Para esto, se requiere una

buena dispersión del catalizador sobre el semiconductor (sensor) para controlar la energía Fermi en el semiconductor. El catalizador que se deposita se considera como un "estado superficial". En la fig. II.18 se muestra la necesidad de una alta dispersión del catalizador añadido.

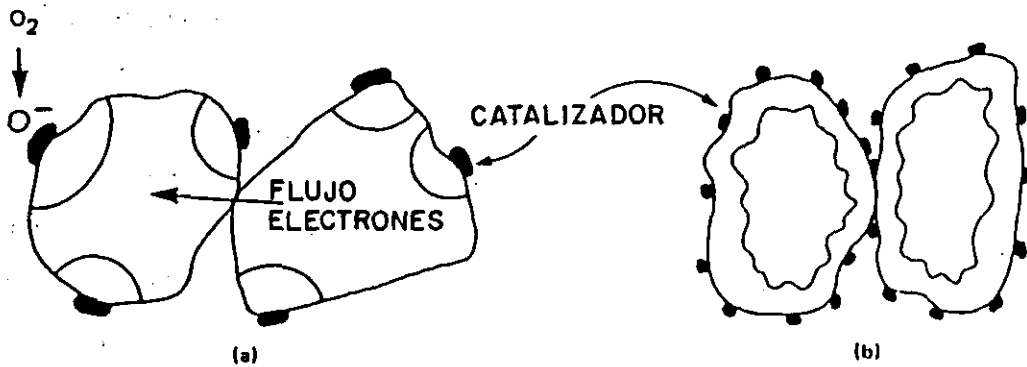


Fig. II.18 a) Pobre dispersión del catalizador. b) Adecuada dispersión del catalizador (separación entre partículas menor de 500 Å).

En la fig. II.18a, cada agrupamiento de cristales de catalizador controla la capa de vaciado, en un radio de 1000 Å (ya que se conoce que la región de carga espacial se extiende desde la superficie al interior del material en ese valor), pero entre estos agrupamientos la capa de vaciado está controlada por el oxígeno adsorbido. El catalizador no es efectivo en el contacto partícula-partícula. En la fig. II.19b las partículas de catalizador están casi juntas, y la carga espacial en el semiconductor se controla por la energía Fermi del catalizador. La energía Fermi del catalizador debe reflejar las reacciones que se producen en la superficie catalítica.

En la fig. II.19a se observa que si se depositan partículas gruesas de catalizador, el efecto de la reacción superficial no controla las propiedades del "bulk" de la partícula de catalizador, y por lo tanto la reacción que tiene lugar sobre la superficie del catalizador no afecta a V_s , que es justamente la que controla la resistencia del semiconductor. Si el catalizador se deposita en partículas pequeñas, el efecto de la reacción superficial se produce en todo el conjunto (superficie-volumen) de la partícula de catalizador afectando directamente a la energía Fermi del semiconductor, y por lo tanto a la barrera superficial qV_s , (fig. II.19b). Es importante destacar que si el

catalizador se activa porque el oxígeno de la red se intercambia durante la reacción, y las vacantes resultantes dentro del catalizador son móviles, entonces se pueden utilizar partículas más grandes de catalizador, ya que en este caso la reacción superficial controla la energía Fermi del "bulk" del catalizador.

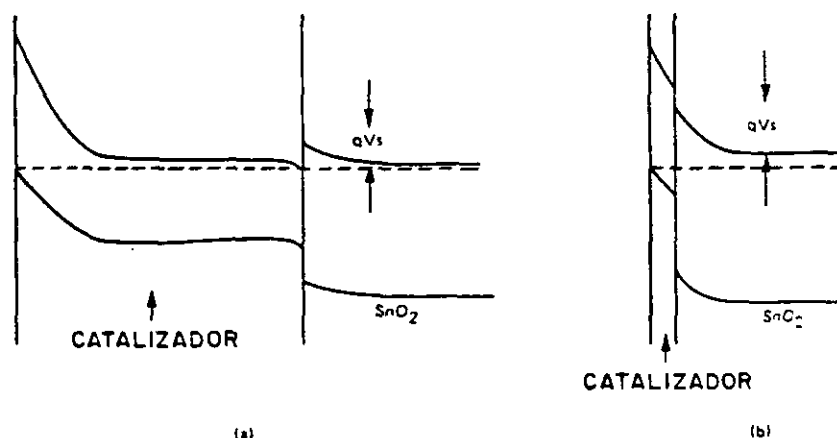


Fig. II.19 Capas de carga espacial a) Partículas gruesas de catalizador. b) Partículas finas de catalizador.

En resumen se puede decir, que si el catalizador domina como un estado superficial, reemplazando las especies superficiales N_s , ($V_s = qN_s^2/2\epsilon\epsilon_0N_i$), entonces controla el doblado de banda del semiconductor y por lo tanto controla la conductancia del semiconductor de la misma forma que lo hace el oxígeno adsorbido u otro adsorbato sobre el semiconductor. La energía Fermi del catalizador cambiará cuando el oxígeno es adsorbido dentro o sobre las partículas del catalizador. Esta energía cambiará significativamente si se modifica la estequiometría del bulk del catalizador (llevando a un cambio en la densidad de dadores), o bien si los cristalitos del catalizador tienen un diámetro menor de 100 Å en diámetro, por lo que la capa de carga espacial se extiende a través de los cristalitos y los procesos sobre la superficie del catalizador afectan al semiconductor que actúa como soporte (fig. II.19b). Esto tiene lugar por la adsorción de oxígeno, produciéndose la reacción de oxidación sobre el catalizador y no sobre la superficie del semiconductor.

Por lo que se puede concluir que hay dos requisitos para el control de la energía Fermi: La energía Fermi del catalizador en la interfase metal/semiconductor debe depender de

la adsorción de oxígeno, y el catalizador debe estar disperso de tal forma que la distancia entre cristalito-cristalito sea menor de 500 Å.

La energía Fermi del catalizador se puede calcular a partir de las medidas de resistencia frente a la temperatura, del semiconductor; cuando la energía Fermi del catalizador es más baja que la energía Fermi del semiconductor (para un semiconductor tipo-n), la transferencia electrónica se realiza desde el semiconductor al catalizador de la misma forma que tiene lugar desde el semiconductor a un adsorbato (Fig. II.20). Hay un acoplamiento de la energía Fermi del semiconductor con la del catalizador que define la barrera superficial. Teniendo en cuenta la ec. (29) y la expresión para determinar la conductancia ($G=G_0 \exp(-qV_s/kT)$) se llega a obtener la siguiente expresión para la conductividad (Kimoto y Morrison, 1977):

$$\sigma = A \exp[-(E_{cs}-E_F)/kT] \quad (58)$$

Mediante esta relación se calcula el valor de E_F que es la energía Fermi del catalizador relativa al extremo de la banda de conducción superficial del semiconductor E_{cs} (fig. II.20), por la pendiente de un diagrama de Arrhenius.

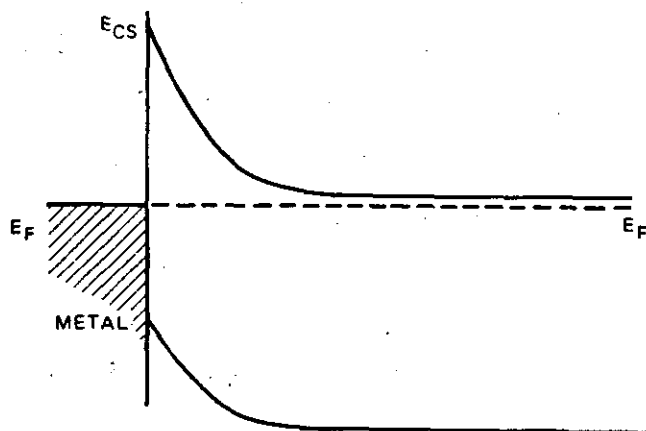


Fig. II.20 Medida de la Energía Fermi de un catalizador E_F , relativa a la banda de conducción del semiconductor.

II.4.2 Contacto metal-semiconductor.

Cuando un metal se encuentra en contacto con un semiconductor se forma una barrera en la interfase metal-semiconductor, y los niveles Fermi de los dos materiales deben coincidir cuando se llega al equilibrio térmico (Henisch, 1957). Existen dos casos límites (fig. II.21).

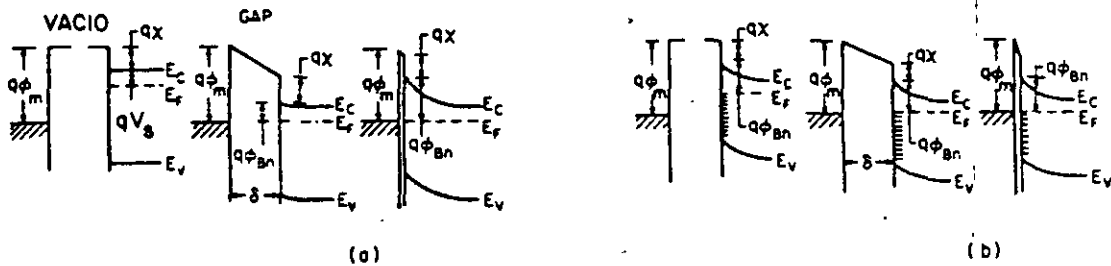


Fig. II.21 Diagramas de bandas de energía de los contactos metal-semiconductor.

En la fig. II.21a se observa las relaciones de energías electrónicas en un contacto ideal entre un metal y un semiconductor tipo-n en ausencia de estados superficiales. Al principio el metal y el semiconductor no se encuentran en contacto y el sistema no está en equilibrio térmico. Si se establece un contacto entre el semiconductor y el metal la carga fluirá del semiconductor al metal estableciéndose un equilibrio térmico, y como consecuencia los niveles Fermi de ambos materiales solapan. Al principio el nivel de Fermi del semiconductor se encuentra situado más bajo que el del metal en un valor igual a la diferencia entre las dos funciones de trabajo. La función de trabajo es la diferencia de energía entre el nivel de vacío y el nivel de Fermi, esta valor viene dado por $q\phi_m$ para el metal y por $q(\chi + V_s)$ para el semiconductor, siendo $q\chi$ la afinidad electrónica medida desde el extremo superior de la banda de conducción al nivel de vacío, y qV_s la diferencia de energía entre la energía de la banda de conducción, E_c , y la energía del nivel Fermi, E_f . La diferencia de potencial $q\phi_m - q(\chi + V_s)$ es el denominado potencial de contacto.

Cuando la distancia δ (anchura de la banda de energía prohibida o "gap") disminuye, un aumento de carga negativa se produce en la superficie del metal y una carga igual, pero positiva, en el semiconductor. Debido a que la concentración de portadores es baja, la carga positiva se distribuye sobre una región barrera cerca de la superficie del semiconductor. Cuando δ es bastante pequeña, (comparable con distancias interatómicas), la energía de la banda prohibida llega a ser transparente a los electrones y se obtiene el caso límite. El valor de la altura de la barrera viene dado por la diferencia existente entre la función de trabajo del semiconductor y su afinidad electrónica:

$$q\phi_{Bn} = q(\phi_m - \chi) \quad (59)$$

El segundo caso se muestra en la fig. II.21b, se obtiene cuando en la superficie del semiconductor existe una elevada densidad de estados superficiales. Al principio se observa el equilibrio entre los estados superficiales y el volumen del semiconductor, pero no hay equilibrio entre el metal y el semiconductor. En este caso, los estados superficiales ocupan un nivel E_F . Cuando el sistema metal-semiconductor está en equilibrio, el nivel Fermi del semiconductor con relación al del metal debe caer en una cantidad igual al potencial de contacto y como resultado se produce un campo eléctrico en la anchura de la banda prohibida δ . Si la densidad de estados superficiales es suficientemente grande como para poder admitir cualquier carga adicional en la superficie, resulta que disminuye δ sin alterar la ocupación del nivel E_F , con lo que la carga superficial en el semiconductor no se altera. La altura de la barrera es determinada por las propiedades en la superficie del semiconductor y es independiente de la función de trabajo del metal.

El diagrama de bandas de un semiconductor tipo-n en presencia de un catalizador metálico Pt o Pd se muestra en la fig. II.22 (Mizsei, 1983). En presencia de aire el doblado de bandas es más pronunciado (fig. II.22a). Cuando el sistema metal-semiconductor adsorbe un gas reductor (por ej. CO) la anchura de la barrera y la función de trabajo disminuyen en relación con el aire, produciéndose un aplanamiento de las bandas (fig. II.22b).

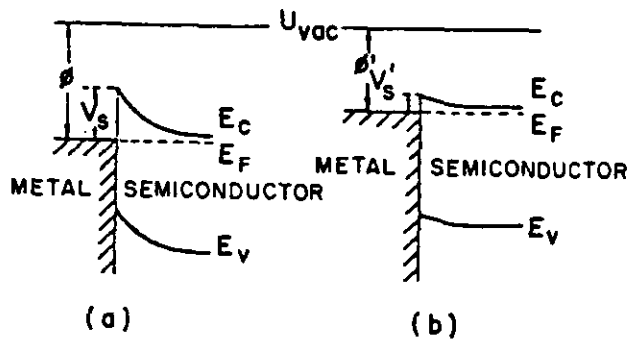


Fig. II.22 Estructura de bandas de la interfase metal-semiconductor. a) En aire. b) En presencia de CO.

II.4.3 Dispersión del catalizador y tipos de catalizadores para sensores de gases.

La dispersión del catalizador sobre el óxido semiconductor es fundamental para que se lleve a cabo de manera efectiva la reacción de catálisis. Existen diferentes maneras de dispersar un catalizador, como son :

- 1- Mezclar el catalizador y el semiconductor en el estado de polvo y calentar hasta fundir los granos de la mezcla. Método de sinterización. Se ha comprobado que la dispersión del catalizador es pobre.
 - 2- Se disuelve el catalizador en un disolvente adecuado (que no disuelva al semiconductor) formando una pasta, y luego se evapora el disolvente. Método de impregnación.
 - 3- Precipitación del aditivo sobre el semiconductor (Van Hardeveld, 1972).
 - 4- Intercambio iónico en la superficie (Morikawa, 1969).
 - 5- Evaporación del catalizador por cañón de electrones.
 - 6- Pulverización catódica del catalizador en la superficie y en el interior del semiconductor (realizado en esta investigación).
 - 7- Introducción del catalizador por serigrafía (realizado en esta investigación).
- Otras técnicas de dispersión quedan reflejadas en el trabajo de Ozín (1977).

En la bibliografía se observa que la mayoría de los sensores de gases de película delgada han sido preparados sin catalizadores. Si no se utilizan catalizadores la selectividad se obtiene por otros métodos. Por ejemplo Oyabu (1986) encontró una considerable diferencia en selectividad dependiendo de cómo había sido depositado el SnO₂. Chang (1979) encontró que si se pulveriza reactivamente un blanco de estaño y se procede a un tratamiento térmico de 400°C en aire muestra una inusual selectividad para NO_x. Si el NO_x está presente en una concentración de 50 p.p.m. la señal es independiente de la ausencia o presencia de CO, H₂, o C₃H₆ por encima de esa concentración. Ogawa (1981) se basó en las propiedades de las películas delgadas para realizar sensores selectivos. Preparó películas delgadas de SnO₂ de tamaño de grano muy pequeño (decenas de Å) y observó que el metanol no podía penetrar en los límites de grano.

En cuanto a las películas gruesas se han realizado más investigaciones para mejorar la selectividad que para las películas delgadas, bien por cambios en temperatura (Advani, 1983, Heiland, 1982, Lalauze, 1983), filtros (Nagashima, 1984, Heiland, 1985, Hassan, 1985), y catalizadores. Respecto a los catalizadores, se han utilizado muchos para este tipo de películas (Morrison, 1982). En general los catalizadores metálicos más utilizados en catálisis heterogénea y en sensores de gases para catalizar reacciones de oxidación son el Pd y el Pt (son excelentes catalizadores para cualquier reacción de oxidación). Yao (1984) discute el papel del Pd y Pt en la catálisis de oxidación, según sea la dispersión del metal. Y concluye que partículas pequeñas de catalizador llevan a un estado de oxidación del metal alto y a una gran cantidad de oxígeno disponible. Yoneyama (1980) describe experimentos con Ce, Pt y Pd como catalizadores sobre ZnO, TiO₂, WO₃, SnO₂, y α-Fe₂O₃. Los metales nobles como el Pd o el Pt tienden a catalizar la combustión completa a CO₂ y H₂O, en cambio catalizadores como Cu₂O y V₂O₅, tienden a oxidar parcialmente y selectivamente a los hidrocarburos. Prasad (1984) compara diferentes metales nobles para la oxidación a alta temperatura.

Normalmente en los sensores de gases la selectividad se obtiene utilizando óxidos como catalizadores, ya que a temperaturas altas (a las que operan este tipo de sensores) la mayoría de los metales se convierten en óxidos porque se encuentran normalmente expuestos al aire. Solamente los metales nobles como el Pt y Au son

**III. TECNICAS DE PREPARACION DE MUESTRAS SENSORAS Y SUS
MECANISMOS DE DETECCION.**

III.1 TECNICAS DE PREPARACION DE PELICULAS SENSORAS.

En este capítulo se describen las técnicas que se han utilizado en la preparación de las películas semiconductoras que van a actuar como sensores.

III.1.1- PULVERIZACION CATODICA.

Es una de las técnicas más versátiles para la fabricación de películas delgadas. El proceso de sputtering fue formulado en 1852 por Robert Grove, denominándolo desintegración del cátodo. Más tarde en 1909 F. Stark dio la primera explicación correcta del proceso. En 1925 se investigaron las propiedades magnéticas de las películas, usándose en aplicaciones comerciales por Western Electric en 1928. El mayor crecimiento de esta técnica empezó hace 20 años al introducirse en la industria de semiconductores. Al principio sólo se utilizaba sputtering DC, ya que era el modo más simple, pero sólo era útil en la fabricación de películas metálicas. Durante los últimos diez años se ha desarrollado el sputtering RF para la fabricación de películas no metálicas.

La demanda por películas más delgadas y con mejor adherencia cada vez es mayor ya que son muchas sus aplicaciones. Las ventajas más relevantes, son:

- 1- Mejor adhesión: ya que la energía cinética de los átomos pulverizados es mucho más grande que en cualquier otros proceso de deposición.
- 2- Mejor estequiometría: Es fácil depositar compuestos y mantener la composición inicial.
- 3- Gran flexibilidad: Esta técnica se utiliza para la pulverización de muchos compuestos.

Las características principales del fenómeno de pulverización catódica (sputtering), son:

En cuanto a la producción:

1- La producción de sputtering, definida como el número medio de átomos expulsados desde el blanco por ion incidente, aumenta cuando la energía de los iones y sus pesos atómicos tienen valores grandes. Depende del ángulo de incidencia, e incrementa aproximadamente según la ley del $(\cos\theta)^{-1}$, siendo θ el ángulo formado por la normal a la superficie del blanco y la dirección del haz incidente (Rol, 1965).

2- Es función del número atómico del blanco y muestra un comportamiento ondulatorio. Esta aumenta notablemente cuando disminuye el calor de vaporización del material.

3- La producción no viene afectada por la temperatura a la que se encuentra el blanco, excepto a muy altas temperaturas (aproximadamente 2600°C), en este caso muestra un aumento rápido con la misma.

Con respecto a la naturaleza de las partículas que se expulsan:

1- Las partículas que se expulsan son átomos o agrupamientos de átomos (Woodyard, 1964).

2- Estos átomos que se expulsan tienen energías considerables (Wehner, 1961).

3- Ellos abandonan la superficie en un estado excitado o ionizado, y muestran características de recombinación de alta emisión (Petrov, 1960).

A la hora de operar con esta técnica hay que tener en cuenta los siguientes factores:

1- **Presión** : Cuando la presión aumenta, la corriente de descarga se hace mayor, el voltaje disminuye lo mismo que la zona oscura del cátodo, y el número de iones aumenta pero su energía disminuye. Por todo esto resulta un incremento neto en el número total de átomos que se expulsan desde el blanco. Sin embargo cuando las presiones son más altas del valor límite, los átomos que se expulsan sufren un mayor número de colisiones entre ellos, llegando un menor número de átomos al ánodo. El rango óptimo de presión está comprendido entre 25 y 75 mTorr.

2- **Distribución del depósito** : Si la presión y el voltaje aplicados son constantes, la velocidad de depósito disminuye al aumentar la distancia entre ánodo y cátodo. Si la

distancia entre ambos disminuye, el resultado es un depósito más uniforme, siendo anular la disposición de las capas. Las condiciones óptimas de deposición son obtenidas cuando la distancia ánodo-cátodo es aproximadamente dos veces la longitud del "espacio oscuro del cátodo".

3- Dependencia entre voltaje y corriente : La velocidad de pulverización es proporcional a la corriente para un voltaje constante, por lo que la intensidad se puede utilizar como parámetro de control. La dependencia con el voltaje no es lineal, pero para un cierto rango de voltajes aplicados, dependiendo del gas y del material, la descarga puede realizarse en un rango lineal, de esta forma la velocidad de pulverización es proporcional al producto de la corriente por el voltaje. Las condiciones típicas empleadas son, de un potencial de 1 a 5 KV con una densidad de corriente de 1 a 10 mA/cm².

4- Cátodo : El material del cátodo, puede ser una lámina o electrolámina depositada sobre un soporte (como acero inoxidable). Debido al bombardeo de los iones el cátodo se calienta. La temperatura aumenta rápidamente hasta llegar a un valor de equilibrio. Tanto la velocidad de pulverización como la temperatura máxima alcanzada dependen, de la potencia disipada por el cátodo, de las características térmicas (conductividad y emisividad) del cátodo, de la presión del gas, etc. La temperatura no altera significativamente la producción de pulverización, pero trae consigo otros efectos no deseados como son, cambios en la densidad y en las condiciones de descarga debido al calentamiento del sustrato o del gas.

5- Problemas de contaminación : Incluso cuando se produce un alto vacío ($2 \cdot 10^{-8}$ Torr) y el gas de sputtering es de alta pureza, pueden aparecer contaminantes como resultado del calentamiento del plasma. Por la alta descarga producida se calientan las paredes de la cámara de sputtering produciendo componentes contaminados; lo mismo sucede por la descomposición de vapores de aceite como resultado de que la bomba de difusión opere a altas temperaturas. El análisis por un espectrómetro de masas (Sosniak, 1967) de la composición de los gases antes, durante y después de la pulverización muestra un descenso inmediato en la concentración de gases reactivos tales como O₂, N₂, y vapores de agua, pero un incremento de H₂ durante el sputtering, esto es debido a la ruptura de hidrocarburos de alta masa durante la descarga.

6- Control de deposición : Una de las ventajas de la técnica de sputtering es que la velocidad de deposición permanece constante con el tiempo ya que se utiliza una presión controlada y la potencia suministrada está regulada. Normalmente se utiliza un oscilador de cristal de cuarzo para monitorizar y controlar la velocidad de pulverización por medio de un mecanismo que controla la descarga de corriente.

Proceso y equipamiento.

La pulverización catódica es un proceso en el que tiene lugar un transporte del material que se va a depositar desde una fuente (llamada blanco o cátodo) a un sustrato (llamado ánodo). Se produce a presión reducida en atmósfera de Argón, éste gas se encuentra ionizado formando un plasma. La expulsión del material desde la fuente va acompañada del bombardeo de la superficie del blanco con el gas ionizado que se acelera por un alto voltaje. Las partículas que se expulsan atraviesan la cámara de vacío y se depositan sobre el sustrato en forma de película delgada.

Los elementos esenciales de un sistema de pulverización catódica convencional representados en la fig. III.1, (Aronson,1988), son:

- **El blanco:** Es el material que se pulveriza y se deposita sobre el sustrato. Se coloca en la cámara de vacío.
- **El cátodo:** Está provisto de un montaje de enfriamiento para el blanco y suministra el potencial, detrás de este sistema cátodo-blanco se encuentra:
- **El sistema de blindaje de la zona oscura:** previene de que el sputtering tenga lugar en la zona oscura del sistema cátodo-blanco. El espacio entre el blindaje y el cátodo-blanco se mantiene más pequeño que la mínima distancia necesaria para formar el plasma.
- **La potencia suministrada:** El terminal negativo, cuando es corriente continua, se conecta al sistema cátodo-blanco. El terminal positivo se conecta a tierra. Cuando la potencia suministrada es RF el potencial también puede ser negativo.

- **El plasma:** El sputtering requiere un ambiente de plasma-gas en el área entre el blanco y sustrato. El plasma es un gas ionizado. El plasma de Argón es el más utilizado en la técnica de sputtering, tiene color violeta. Posteriormente se hace un estudio más profundo.

- **El ánodo-portasustrato:** Los sustratos se colocan en el portasustrato. En un sistema simple, el ánodo se conecta a tierra.

- **La cámara:** Sirve para crear un vacío hermético alrededor de los electrodos.

- **El sistema de vacío:** Reduce la presión al nivel deseado.

Consta de dos etapas: una bomba primaria (rotatoria) para proporcionar un vacío previo, y una bomba secundaria, en nuestro caso turbomolecular, para conseguir alto vacío y, cuando se realiza la deposición mantener una velocidad de bombeo eficaz para mantener una presión del orden de 1 Pa y de esta forma mantener el plasma activo.

- **Sistema de gas:** Introduce el flujo de gas (Argón) dentro de la cámara. El flujo de gas se controla de forma precisa (por caudalímetros máscicos), para mantener la presión de operación deseada.

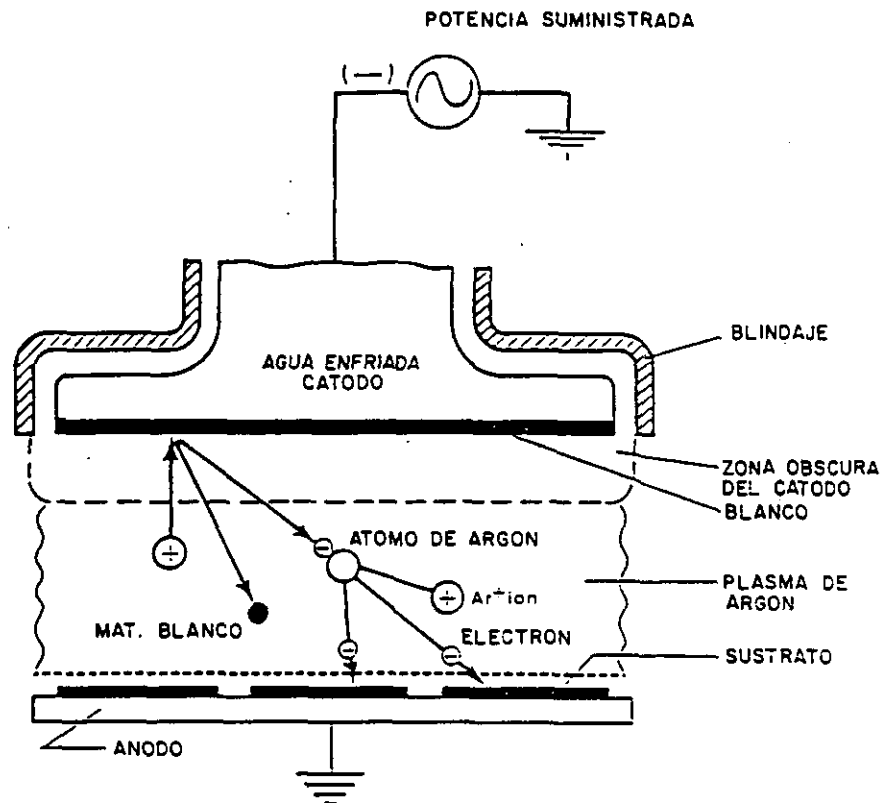


Fig. III.1. Elementos esenciales de un sistema de pulverización catódica.

El plasma.

El plasma es el elemento esencial de la pulverización catódica.

El plasma es una mezcla gaseosa compuesta fundamentalmente de electrones, átomos de gas, y partículas evaporadas. Un ión gaseoso es un átomo de gas que ha perdido un electrón en una colisión con otro constituyente del plasma. El fenómeno de ionización de un gas es el proceso químico por el que un gas que en condiciones normales es un aislante, se convierte en conductor. La región brillante, formada por el gas ionizado (partículas cargadas positivamente y electrones) se separa del blanco por una distancia conocida como la zona oscura del cátodo. La mayoría del voltaje aplicado al blanco existe a través de este espacio oscuro. Los iones gaseosos se aceleran a través del espacio oscuro y golpean el blanco. El tamaño del espacio oscuro disminuye cuando aumenta la presión de Argón. En un plasma en equilibrio siempre hay el mismo número de iones que de electrones. Si fuera de otra manera habría una corriente eléctrica que neutralizaría el exceso de carga. Para iniciar la descarga del plasma se requiere que algunos átomos de Argón se ionicen. Esta ionización puede ocurrir por colisión de un átomo de Argón con un electrón que proviene de un filamento caliente, o bien por colisión con otras partículas energéticas, o por absorción de energía radiante, como fotones o rayos X.

La pulverización catódica comienza una vez se haya formado el plasma. Los iones de Argón cargados positivamente son atraídos a través del espacio oscuro hacia el blanco cargado negativamente. La energía se transmite por un número de colisiones atómicas, y finalmente resulta la expulsión de los átomos del blanco cuando la energía transmitida a un átomo superficial excede a la energía de enlace del material. Las colisiones tienen lugar continuamente entre las especies en el plasma. Cada colisión causa una transferencia de energía, y normalmente un cambio en la dirección de las partículas. La cantidad de energía transferida y los cambios de dirección dependen de las masas relativas de las partículas. Las partículas de mayor masa experimentan un cambio angular más pequeño como resultado de una colisión. Después de un número de colisiones, algo del material pulverizado vuelve al área activa del blanco donde se repulveriza, y algunas capas de alrededor de las superficies del área. La energía

cinética de las partículas que colisionan con el blanco y el sustrato desprende calor. Los átomos pulverizados abandonan el blanco con una alta energía cinética que se reduce en cada colisión. Solamente un pequeño porcentaje de estos átomos llegan al sustrato con la energía total que tenían al abandonar el blanco.

Modos eléctricos de excitación del plasma¹.

Según sea el voltaje que se aplica entre el cátodo y el ánodo, los distintos modos que se utilizan en las máquinas de pulverización catódica (sputtering), se clasifican en:

- 1- Diodo
- 2- Triodo
- 3- Magnetrón

A cada uno de estos modos se pueden aplicar DC o RF.

1- Diodo.

El sputtering diodo es la configuración más simple de electrodos (dos elementos). El blanco se ataca en el cátodo y el ánodo soporta al sustrato (fig. III.2).

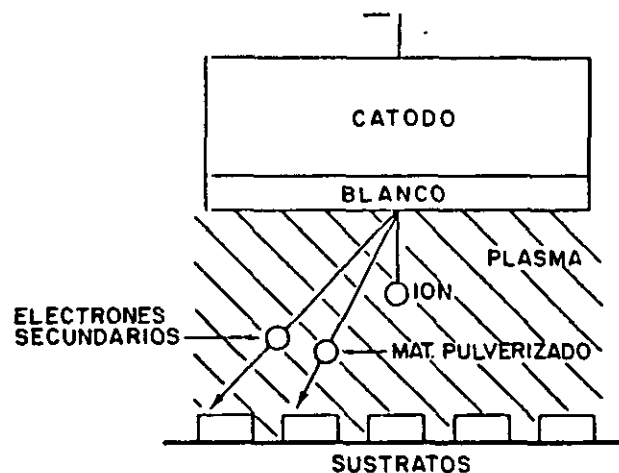


Fig. III.2. Esquema del modo diodo de excitación del plasma.

¹ "The Basics Sputtering" (Third Edition). Materials Research Corporation (1980).

Se puede operar en DC o RF. RF es recomendable para metales y dieléctricos ya que RF permite presiones más bajas (5-20 mTorr) y además se obtienen películas más puras. Por RF la ionización del gas se produce por radiaciones electromagnéticas. La RF puede ser aplicada directamente al ánodo por una bobina de alta frecuencia.

2- Modo Triodo.

Tiene más ventajas que el modo diodo, pero es más complejo si se compara con el modo diodo o el modo magnetrón.

En este modo, la descarga se produce por medio de electrones que se emiten por un filamento, estos se introduce entre el ánodo y el cátodo y sirve para controlar el plasma. La corriente iónica del plasma aumenta (la impedancia del plasma es más baja) mientras que el voltaje del electrodo disminuye (fig. III.3).

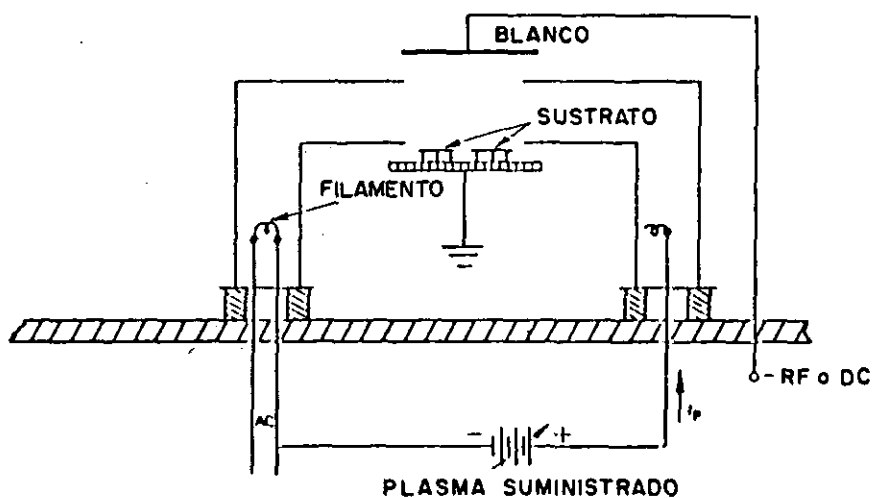


Fig. III.3. Esquema del modo triodo.

3- Modo magnetrón.

Es el más utilizado en la producción de dispositivos semiconductores, circuitos híbridos, memorias magnéticas de ordenadores, etc. En este modo opera la máquina de pulverización catódica utilizada para esta investigación.

Las diferentes formas de los sistemas magnetrón tienen en común la existencia de un campo magnético (B) perpendicular al campo eléctrico de excitación creado por el cátodo, de esta manera el campo atrapa y confina los electrones del plasma en una región muy cercana a la superficie del blanco resultando corrientes iónicas altas (baja impedancia del plasma y voltaje) y alta velocidad de pulverización de los átomos del blanco. Normalmente magnetrón DC es utilizado para pulverizar materiales conductores y RF para dieléctricos y semiconductores (fig. III.4). Como consecuencia se obtiene aumento de la velocidad de depósito y disminución de la presión de trabajo.

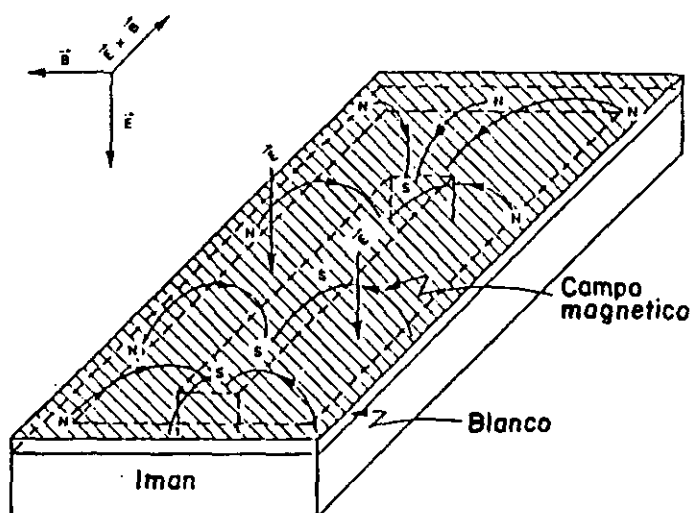


Fig. III.4. Esquema del modo magnetrón para pulverización catódica.

Pulverización catódica reactiva.

Esta forma de pulverización se lleva a cabo cuando el material que constituye el blanco es químicamente reactivo en la presencia de un gas (normalmente oxígeno o nitrógeno) para obtener películas formadas por óxidos o nitruros (fig. III.5). Esta técnica se puede utilizar de dos formas distintas: Pulverizar el metal puro en presencia del gas activo para sintetizar el material, o bien pulverizar el compuesto en presencia del gas activo para mantener su composición.

Los compuestos que son difíciles de obtener como blancos pueden ser depositados por pulverización reactiva desde blancos metálicos. La pureza de las películas de los compuestos es más fácilmente controlada por esta forma de sputtering.

La pulverización reactiva puede realizarse en DC o RF, pero se recomienda en RF ya que durante el sputtering reactivo DC las reacciones ocurren en la superficie del blanco formando una capa aislante sobre esa superficie. En sputtering reactivo RF la capa aislante se pulveriza en el mismo momento que se forma.

Por este método, la reacción química puede tener lugar en el cátodo, durante el transporte de expulsión de átomos, en la superficie de la película, o por una combinación de estas posibilidades. El papel de cada proceso depende mucho de la presión y de la actividad química de las especies reactivas. Si la presión del reactivo es baja, durante proceso de crecimiento, la reacción se produce en la superficie de la película.

Esta forma de pulverización se utiliza bastante en el caso de que uno de los constituyentes del compuesto sea volátil (por ejemplo el oxígeno en los óxidos), ya que este puede incorporarse al gas residual y provocar un déficit en la estequiometría. Debido a ello es muy frecuente introducir un gas activo durante la pulverización de los compuestos. Su papel, es: restablecer la composición superficial del blanco, favorecer las recombinaciones a lo largo de la transferencia, y restablecer la composición de la película en el sustrato.

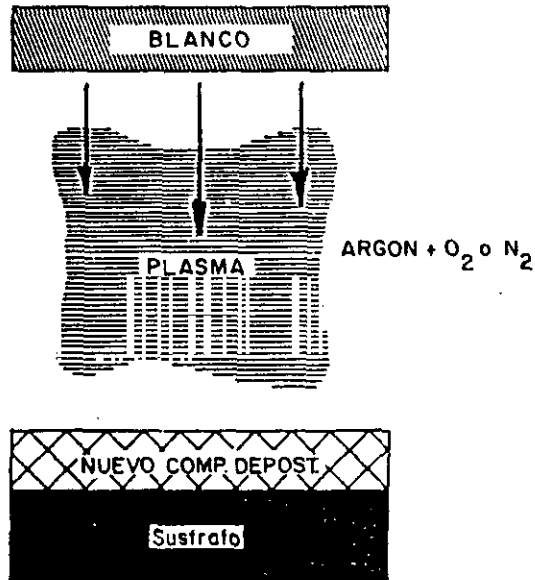


Fig .III.5. Esquema del proceso de pulverización catódica reactiva.

III.1.1.1- Preparación de películas delgadas por pulverización catódica.

La máquina de sputtering que se ha utilizado, para realizar las muestras de esta memoria, es de la casa Alcatel modelo SCM 450.

Descripción de la máquina.

La máquina está equipada para depósitos de películas delgadas, y consta de (fig. III.6)

- 1- Ánodo o portasustrato
- 2- Tres cátodos o blancos
- 3- Obturador
- 4- Cámara
- 5- Precámara
- 6- Bombas de vacío
- 7- Generador de RF (modo magnetrón) : 0.6 KW para los blancos
0.3 KW para el portasustrato

8- Controlador del proceso programable

9- Controlador de espesores

10- Sistema de refrigeración

De todos estos elementos, es fundamental destacar la gran utilidad de la precámara a la hora de preparar las distintas capas de películas de SnO_2 , catalizador, y contactos eléctricos, ya que se tienen que realizar diferentes cambios de máscaras por lo que es necesario extraer varias veces el portasustrato de la cámara. Esto se hace automáticamente a través de un dispositivo eléctrico que transporta el portasustrato desde la cámara a la precámara, sacándose por la puerta de carga de la precámara. Solamente se interrumpe el vacío en esta, por lo que una vez hecho el cambio se restablece el vacío inicial en pocos minutos ya que no hay que parar la bomba turbomolecular. Si no existiese precámara habría que abrir la cámara donde se encuentran los blancos y parar el vacío varias veces con lo que el proceso de fabricación se alargaría mucho.

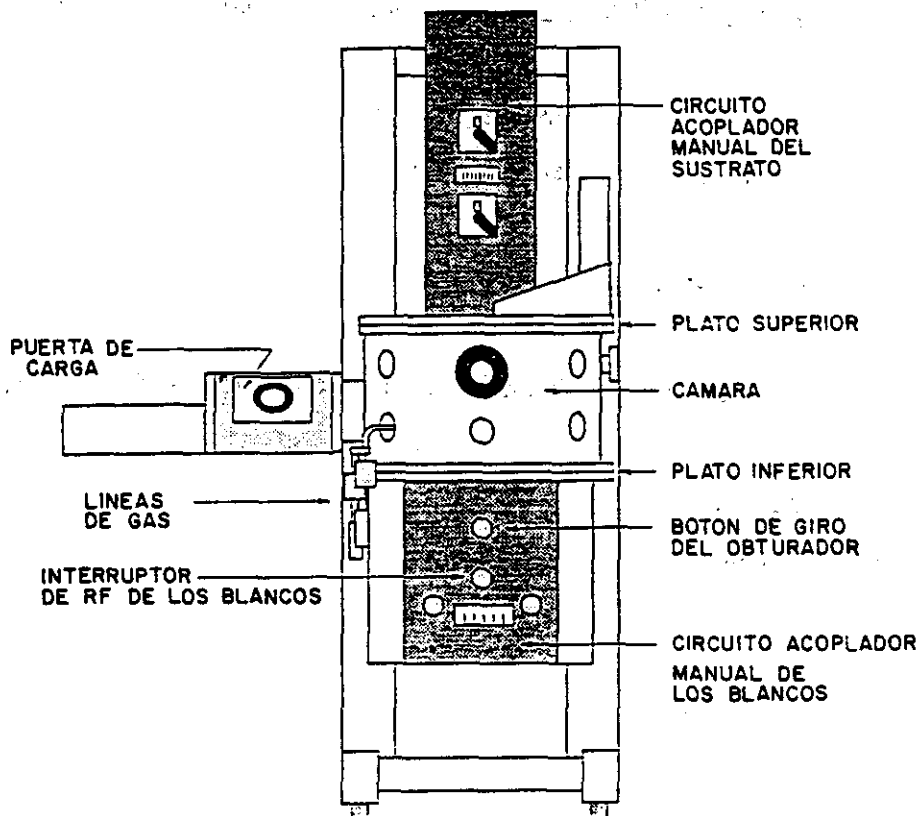


Fig .III.6. Principales elementos de la máquina de pulverización catódica.

El material base con el que se lleva a cabo esta investigación es el SnO₂.

La preparación se realiza a partir de blancos de Sn y SnO₂. Para los dopantes se utilizan blancos de Pt y Pd. Las características de estos materiales vienen reflejadas en la tabla III.1.

Tabla III.1 Características de los materiales.

Blanco	C. Comercial	Pureza (%)	Impurezas (%)
Sn	Cerac	99.999	Cu < 0.0001 Pb = 0.0001
SnO ₂	Cerac	99.9	Al = 0.001 Ca = 0.01 Mg = 0.005
Pt	Metales Preciosos	99.999	-
Au	Metales preciosos	99.999	-
Pd	Metales Preciosos	99.999	-

Como sustrato se utiliza alúmina de alto grado de pureza de la casa Materials Research Corporation, S.A. De esta forma se asegura la no reactividad del sustrato con la película.

Características de operación de la pulverización catódica.

Las condiciones de operación para la preparación de las películas de óxido de estaño son las siguientes:

Presión a la que se realiza el sputtering = 5×10^{-6} Torr

Potencia del generador de radiofrecuencia = 50 W

Distancia (ánodo-cátodo) = 50 mm

Velocidad durante el proceso = 2-3 Å/sg

Los flujos de los gases (Ar o Ar y O₂) se regulaban por los caudalímetros másicos, incorporados en la máquina, hasta conseguir la presión citada anteriormente.

Para la preparación de las películas de óxido de estaño con catalizador todas las características son iguales a las citadas anteriormente, excepto la potencia del generador de radiofrecuencia aplicada que es de 100 W tanto para el Pt como para el Pd.

Los diferentes tipos de muestra preparadas por esta técnica, son:

A- Pulverización catódica directa de SnO₂.

B- Pulverización catódica reactiva de Sn (15 % de O₂, el resto de Ar).

C- Pulverización catódica reactiva de SnO₂ (5% de O₂, el resto de Ar).

D- Pulverización catódica reactiva de SnO₂ (5% de O₂, el resto de Ar), con Pt como catalizador.

E- Pulverización catódica reactiva de SnO₂ (5% de O₂, el resto de Ar), con Pd como catalizador.

La formas de introducir el catalizador en la película semiconductor, son :

- Capa continua o discontinua (a puntos) en superficie.
- Capa continua o discontinua (a puntos) intermedia.

Todos estos tipos de películas se prepararon para diferentes espesores (ver apartado de elipsometría) dentro del rango de película delgada.

Los pasos seguidos, en la preparación de las películas por pulverización catódica, son:

- 1- El sustrato de alúmina se limpia con alcohol etílico, y se coloca en el portasustrato dentro de la precámara.
- 2- Se calienta a 300°C en la precámara de vacío para desgasificar.
- 3- Se deposita la película de óxido de estaño (según las características de operación ya citadas); mientras se realiza el depósito la temperatura se mantiene a 250°C.
- 4- Se depositan los electrodos de oro (contactos para medir la conductividad), a las mismas condiciones que la anterior con la variante de la potencia suministrada por radiofrecuencia que en este caso al igual que para los catalizadores es de 100 W.
- 5- Si la película lleva catalizador, se deposita la película del catalizador : Platino o Paladio, con las características ya citadas. Si el catalizador se introduce como capa intermedia: primero se prepara la capa de SnO₂, seguidamente la de catalizador y finalmente otra capa de SnO₂ del mismo espesor que la primera. Posteriormente se depositan los electrodos de oro.

III.1.2- EVAPORACION POR HAZ DE ELECTRONES.

Proceso y equipamiento.

Por este tipo de técnica, el material se evapora por bombardeo de electrones. Estos electrones provienen de un cañón de electrones cuyo principio de funcionamiento es descrito en la fig. III.7, (Bessot,1985).

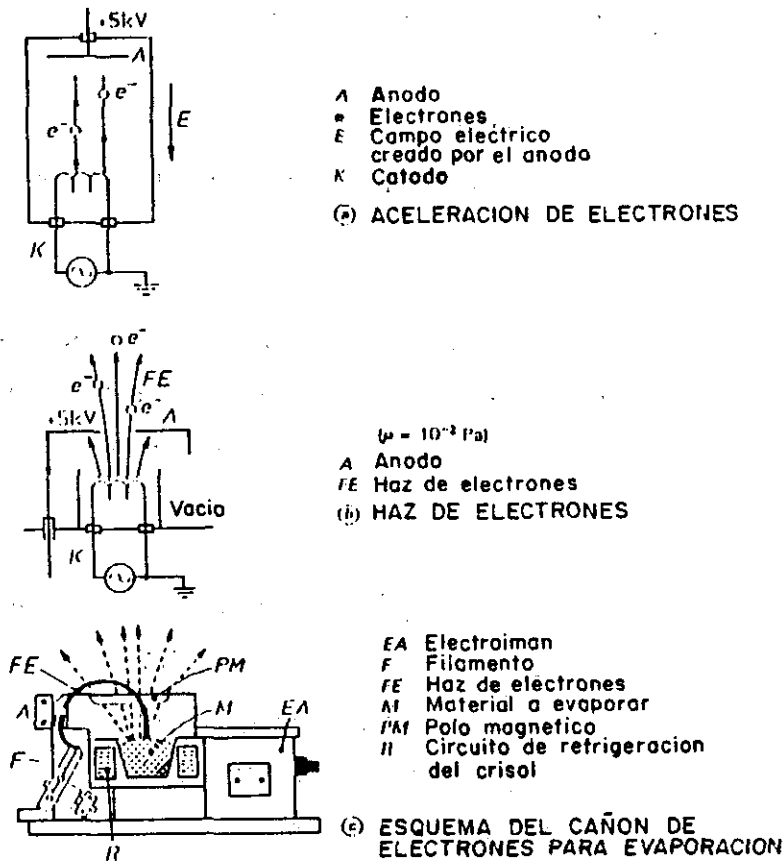


Fig. III.7. Esquema del funcionamiento de un evaporador por haz de electrones.

Los electrones se emiten por efecto termoiónico a partir de un filamento de Wolframio que se calienta a 2800°C (Fig. III.7a). Estos electrones son atraídos por un ánodo situado a algunos centímetros del filamento. La diferencia de potencial entre el cátodo y el ánodo es de 4 a 10 KV. El ánodo es el acelerador de electrones, dispone de una rejilla que deja pasar una parte importante del haz electrónico (Fig. III.7b). El haz ya

formado es acelerado y dirigido sobre un crisol de cobre refrigerado, que contiene el material a evaporar, de este modo la superficie del material llega a ser una masa fundida y se evapora. Las fuentes modernas están todas equipadas de dispositivos de deflexión del haz de electrones por un campo magnético perpendicular al eje del haz (Fig. III.7c).

En este tipo de técnica, el elemento más importante es la fuente de haz de electrones, por lo que una multitud de diseños de fuentes de haz de electrones se han utilizado (fig. III.8).

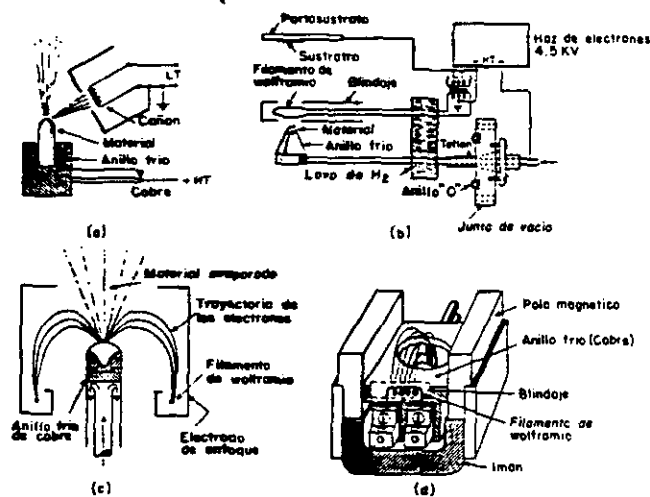


Fig. III.8 Tipos de fuentes de haz de electrones.

Las más simples están representadas en las figs. III.8a y III.8b, diseñadas por Robín-Kandaré (1959) y Chopra (1966) respectivamente. Como la de la fig. III.8b es de la que dispone el evaporador utilizado en este trabajo, y consiste en que el material que se quiere evaporar se coloca en un crisol de cobre refrigerado y se bombardea por los electrones (emitidos por el filamento de Wolframio) hasta la temperatura de fusión. La fusión y evaporación del material son confinados en la superficie, el soporte del crisol no presenta problemas de contaminación. En la fig. III.8c se muestra una fuente (Unvala, 1964) en la que el enfoque del haz puede ser transversal, por tener un blindaje electrostático alrededor del filamento y del material que se va a evaporar. La inclinación magnética y el enfocamiento del haz electrónico se logra por diseños

permanentes (ej. cerámicas magnéticas), fig. III.8d. La facilidad con la que un haz de electrones puede ser desviado por un campo magnético y/o electrostático puede programarse mejorando las evaporaciones en secuencia desde diferentes fuentes de materiales.

El filamento fuente de electrones generalmente se calienta por un transformador de baja tensión (~ 6 a 12 V, 100 A). Las altas tensiones suministran de 0 a 20 KV y corrientes de más de 500 mA. Generalmente potencias de 2 a 4 KW son suficientes para la mayoría de los proyectos de laboratorio. La densidad máxima de corriente está limitada por la carga espacial y viene dado por:

$$I=2.3*10^{-6}\frac{V^{3/2}}{d^2}(\text{amp/cm}^2) \quad (1)$$

Por lo que un voltaje acelerador (V) grande o una distancia ánodo-cátodo (d) pequeña se requiere para obtener una alta densidad de corriente.

Los crisoles (cuatro en nuestro caso) se encuentran conectados a tierra, estos y las lentes electromagnéticas (enfocan el haz de electrones en diferentes sitios dentro del crisol) forman el sistema anódico del evaporador por haz de electrones; el filamento de Wolframio constituye el cátodo unido al terminal negativo del sistema de alta tensión.

Es importante resaltar las ventajas e inconvenientes de esta técnica de preparación de películas de materiales. Como **ventajas**, se tienen:

- 1- Como el crisol está refrigerado, no puede formarse un eutéctico con el metal caliente.
- 2- Si el haz está bien dirigido y concentrado, toda su potencia se disipa en el material que se va a evaporar pudiendo llegar a una temperatura muy elevada lo que conlleva una velocidad alta, del orden del $\mu\text{m}/\text{min}$. o superior, dependiendo de la potencia y de la distancia fuente-sustrato.

3- En principio se puede evaporar cualquier material.

En cuanto a los inconvenientes, fundamentalmente se tienen:

1- El funcionamiento es relativamente complejo, por lo que no son posibles instalaciones rudimentarias.

2- La imposibilidad de utilizar altas presiones ($P \geq 5 \times 10^{-2}$ Pa), puesto que el haz de electrones crea una descarga luminiscente que perturba el funcionamiento del sistema cátodo-ánodo.

3- La dificultad de evaporar algunos materiales compuestos, como óxidos, nitruros, carburos, sulfuros que en razón de sus propiedades dieléctricas no son fáciles de bombardear por electrones, o por la descomposición que provoca su calentamiento a alta temperatura. Se encuentra la misma dificultad con las aleaciones metálicas ya que al ser las presiones de vapor diferentes se separan por efecto de destilación.

III.1.2.1- Preparación de películas semiconductoras mediante evaporación por haz de electrones.

El evaporador de haz de electrones utilizado es de la casa VEECO instruments, inc. (modelo Vee 760), y consta de:

- Ánodo
- Cátodo
- Campana de vacío
- Fuente de intensidad de corriente del haz de electrones
- Generador de alta tensión
- Bombas de vacío
- Sistema de refrigeración
- Sistema magnetrón para la deflexión del haz de electrones
- Controlador de espesores por una cabeza sensora de cristal de cuarzo (sensor piezoeléctrico). Mediante un microprocesador se monitoriza el espesor de la capa de la película y la velocidad de evaporación durante la fabricación (análogo al de sputtering).

Para la preparación de estas películas se ha utilizado SnO₂ en polvo de la casa comercial Merck con una pureza del 99.99 %. El sustrato utilizado ha sido alúmina de alta pureza (como en el caso anterior).

Características de operación durante la evaporación.

Las condiciones en que se lleva a cabo la evaporación son:

Presión de vacío = 2×10^{-6} - 2×10^{-7} Torr

Voltaje acelerador de electrones = 5 KV

Intensidad del haz de electrones = 0.6-0.8 A

Velocidad durante la evaporación = 5-20 Å /sg (la velocidad no es muy uniforme ya que se producen descargas que interrumpen el proceso).

Se han preparado diferentes series de muestras de espesores de 5000 y 10000 Å. En este caso no se utilizan catalizadores.

Los pasos seguidos para la preparación de este tipo de películas son:

- 1- La alúmina se limpia con alcohol etílico y se coloca en el portasustrato.
- 2- Seguidamente se calienta a 300°C para desgasificarla en la campana de vacío.
- 3- Se procede a la deposición de la película de óxido de estaño según las características de operación ya citadas, y se controla la frecuencia y amplitud de barrido del haz electrónico. Durante la evaporación la temperatura de la muestra se mantiene a 250°C.

III.1.3- SERIGRAFIA.

Esta técnica se utiliza para la preparación de películas gruesas, a partir de la preparación de tintas, elementos fundamentales en esta técnica.

La impresión por serigrafía tiene por objeto transferir a un sustrato rígido, a través de una pantalla que lleva impreso el diseño deseado, una tinta, que después de un tratamiento térmico ("cocción"), poseerá las propiedades de un conductor, de un aislante, de un dieléctrico o de un semiconductor. El tratamiento térmico tiene como objetivo, por una parte conferir a los motivos impresos las propiedades dichas anteriormente, y por otra parte dar adherencia a la película - sustrato. La atmósfera que se utiliza, oxidante o no oxidante, depende de la naturaleza de los materiales que se van a preparar por esta técnica (Menil,1990).

Una tinta para serigrafía debe reunir tres funciones (Baudry,1978):

- Antes de la cocción: Función de impresión.
- Después de la cocción: Función mecánica y función eléctrica.

Para ello tiene que estar formada por tres constituyentes esenciales:

- 1) Un vehículo orgánico que actúa como medio de transporte.
- 2) Un material adherente, cuya composición química está directamente relacionada con la naturaleza del sustrato.
- 3) Un material activo: Conductor, aislante, dieléctrico o semiconductor.

El vehículo orgánico es un líquido, mientras que el material activo y el adhesivo que están dentro de la tinta son sólidos. Como deben ser transportados a través de la mallas de la pantalla, es evidente que sus dimensiones deben ser necesariamente inferiores a la de las mallas (en una relación de cinco aproximadamente).

Las tintas son suspensiones concentradas en las que los materiales sólidos constituyen aproximadamente el 40% del volumen.

El vehículo orgánico es la fracción orgánica de la tinta. Es un elemento esencial que permite realizar la función de impresión. Este vehículo que contiene el material activo más el material adherente, debe tener unas propiedades reológicas determinadas. En la fig. III.9 se representa el dominio del reograma que da excelentes impresiones (serigrafía de alta resolución). Estos reogramas son diferentes si se busca otras propiedades para la tinta, por ejemplo la posibilidad de serigrafar a velocidad alta, teniendo en cuenta el antagonismo existente entre alta resolución y alta velocidad de impresión.

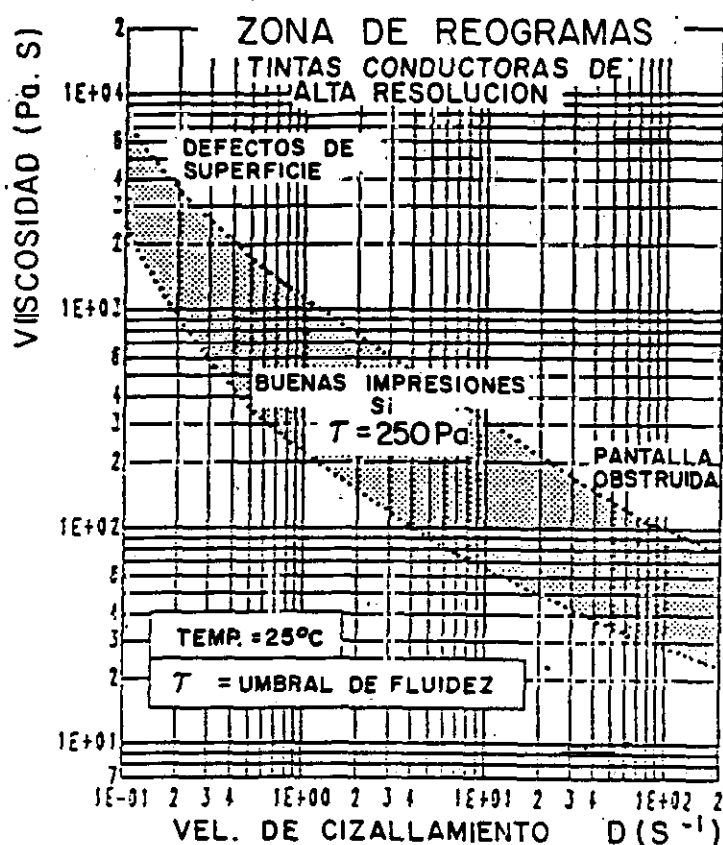


Fig. III.9. Representación de un reograma en serigrafía.

Además el vehículo orgánico juega otro papel importante: adherir los materiales sólidos de la tinta sobre el sustrato y constituir un conjunto fácilmente transportable hasta el horno de cocción. Esta función debe subsistir después del presecado que elimina la parte más volátil de la fracción orgánica. El vehículo debe desaparecer después de la cocción en parte por la destilación y en parte por la combustión, sin reaccionar de forma perjudicial con la fracción sólida de la tinta.

La formulación de las fracciones orgánicas (las adecuadas dosificaciones son datos muy protegidos) se compone, fundamentalmente, de :

- 1- Un adhesivo temporal (resina o polímero: metacrilatos, etil-celulosas ...)
- 2- Una mezcla de disolventes, de geles y de plastificantes, que combinan puntos de ebullición no muy elevados y débiles tensiones de vapor en el ambiente, como son : el terpinol, el acetato de butilcarbitol, etc.
- 3- Un agente tensoactivo y/o un lubricante (óxido de etileno, lecitina de soja, ácidos palmíficos, etc...).

La tinta una vez elaborada debe permanecer estable con el tiempo, lo que implica una débil velocidad de evaporación de líquidos, la estabilidad química de la fase orgánica así como la inercia química y que no sea higroscópica.

En serigrafía son fundamentales las pantallas, ya que es la herramienta que participa en más del 50% en la calidad del producto obtenido por serigrafía. Para ello la pantalla debe ser de alta calidad y de impresión reproducible.

Proceso y tecnología.

Las pastas o tintas se aplican, sobre una cerámica o sustrato aislante, normalmente por impresión de pantalla, y seguidamente se someten a un tratamiento de cocción en un horno transportador en atmósfera de aire o nitrógeno, en un proceso continuo y automático. Al final el espesor de la muestra es de 10-20 μm . Por esto la serigrafía es una técnica de preparación de películas gruesas.

En la tecnología de la película gruesa, la pasta juega un papel importante, donde un componente funcional primario (metal, óxido metálico, semiconductor o dieléctrico), y un agente enlazante (vidrio fundido u óxido metálico) en forma de partículas se suspende en un vehículo orgánico. La característica funcional del componente quemado puede ser ampliamente variada por cambiar la naturaleza del componente primario de la pasta y/o sus características físico-químicas. Esta posibilidad es un primer nivel de

flexibilidad de la tecnología de película gruesa; el otro nivel es añadido por la amplia elección de forma y tamaño de los componentes permitidos por los procesos de impresión de pantalla y la elección de los materiales sustratos. Estas propiedades son muy apreciadas y útiles para sensores y transductores así como para la instrumentación microelectrónica.

Las ventajas de usar esta tecnología en la fabricación de sensores semiconductores son:

- Simple diseño del sensor.
- Formación de capas de gran porosidad.
- Diferentes geometrías para los electrodos.
- Alta producción a bajo coste.
- Miniaturización del dispositivo para una fácil integración.

Y en cuanto a las limitaciones se tienen:

- Su falta de estabilidad.
- Difícil reproducibilidad en la preparación.

III.1.3.1 Preparación de películas semiconductoras por serigrafía.

La máquina de serigrafía, utilizada en el Laboratorio de Microelectrónica del C.N.R.S. de Bordeaux (France), para la preparación de este tipo de películas gruesas, es de la casa PRESCO y responde a la descripción que se realiza a continuación. En general, cualquiera que sea el modelo y el grado de automatización, hay siempre tres partes principales:

- 1- Portasustrato : Consta de un soporte para sujetar el sustrato y de piezas giratorias para nivelarlo.
- 2- Portapantalla : Sujeta a la pantalla y puede desplazarse en altura.
- 3- Regleta : Es la herramienta que hace que la tinta pase a través de la pantalla.

Es muy importante, a la hora de preparar películas por esta técnica, realizar las siguientes calibraciones: La distancia soporte-pantalla, la altura, presión y velocidad de la regleta, y el paralelismo de los diferentes componentes, para de esta forma garantizar la calidad de impresión y la uniformidad de los espesores.

Los materiales que se utilizan para la preparación de películas gruesas por esta técnica, son los siguientes:

1- Oxido de estaño (SnO_2) en polvo de la casa comercial Merck.

2- El vehículo orgánico esta formado por :

- 4 % en peso de etil-celulosa.
- 17 % en peso de acetato de etil butilo carbitol.
- 39 % en peso de ftalato de dibutilo.
- 40 % en peso de terpinol.

3- Los catalizadores han sido los complejos siguientes:

- Cloruro de tetramínplatino (II) (líquido).
- Hexacloropaladiato (IV) de amonio (líquido).

Ambos catalizadores de la casa comercial Jhonson Matthey, Materials Technology U.K.

4- La tinta de oro para los electrodos de contacto de la casa comercial Enghelhard Mineral & Chemical col.

5- El sustrato, como en los casos anteriores, es alúmina de alta pureza.

Las diferentes tipos de muestras que se han preparado por esta técnica, de espesores comprendidos entre 10-20 micras, son :

- A- Películas gruesas de SnO_2 .
- B- Películas gruesas de SnO_2 con Pt (10 % en peso).
- C- Películas gruesas de SnO_2 con Pd (10 % en peso).

Los pasos seguidos durante la preparación son muy diferentes a los de las técnicas anteriores, y quedan reflejados en el esquema (Fig.III.10). Los sustratos de alúmina se limpian de la misma forma que por las otras técnicas.

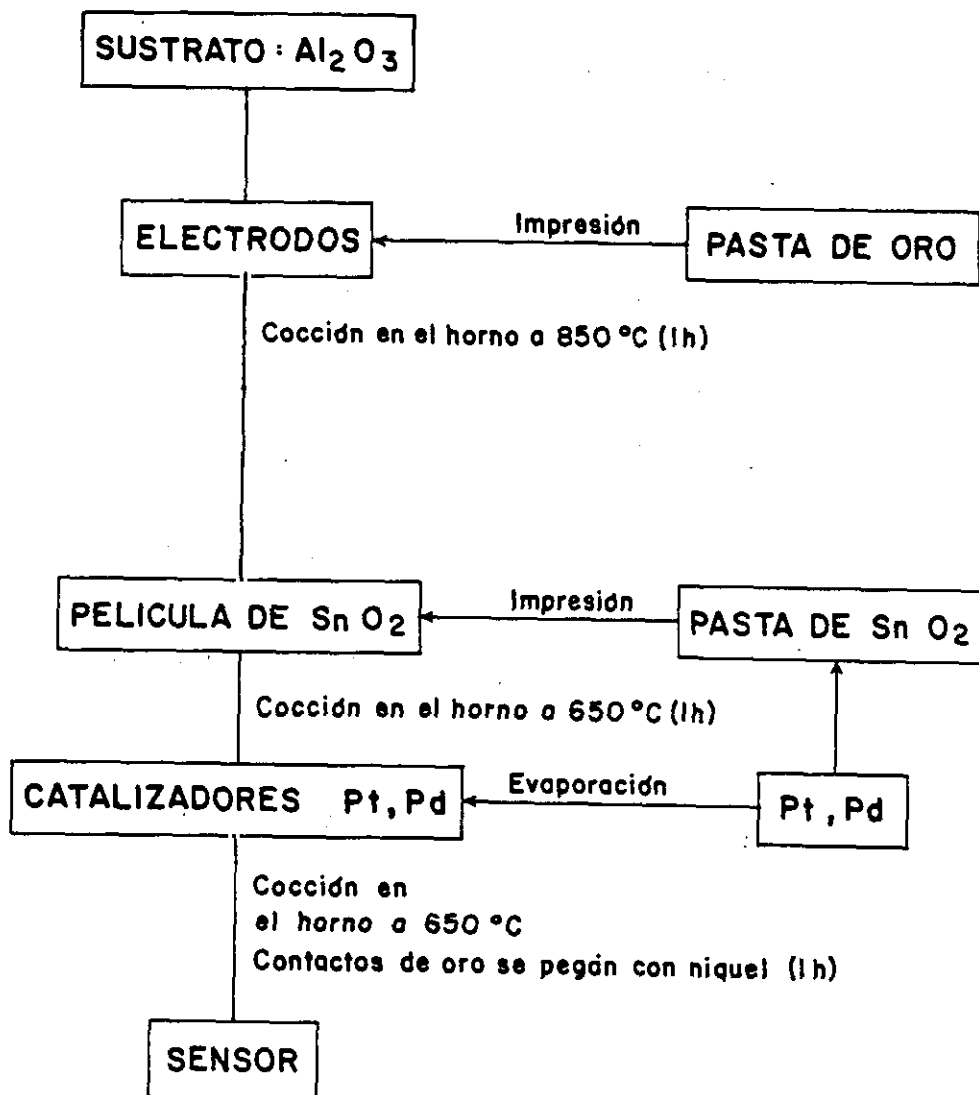


Fig. III.10. Esquema de la preparación de muestras en serigrafía.

III.2 MECANISMOS DE DETECCION DE LAS PELICULAS SENSORAS.

A partir de las técnicas de preparación, citadas en el apartado anterior, se obtienen películas diferentes en cuanto a estructura y forma de detectar, clasificándolas, en:

- Por pulverización catódica → película delgada.
- Por evaporación por haz de electrones → película intermedia (de transición).
- Por serigrafía → película gruesa.

A continuación se hace un estudio de las estructuras y mecanismos de detección de las películas semiconductoras que actúan como sensores, diferenciando si la película es delgada o gruesa.

III.2.1 MECANISMO DE DETECCION EN PELICULAS DELGADAS.

III.2.1.1- Estructuras morfológicas y sensoras.

Los sensores de película delgada según la estructura morfológica, se clasifican en :

- 1- De monocristal.
- 2- De película policristalina.

Los sensores de película delgada monocristalina no tienen fronteras de grano, pero no suelen utilizarse, debido a que su fabricación es difícil y además los cambios de resistencia son pequeños.

En los sensores de película delgada policristalina, la resistencia se controla fundamentalmente por la resistencia de los granos (cristales), siendo de menor influencia la resistencia de las fronteras de grano y la resistencia del bulk.

Barrera Schottky diodo.

Aunque en esta investigación no se ha llevado a cabo la experimentación de una barrera Schottky diodo, es interesante su estudio como estructura sensora. Para las películas delgadas de óxido metálico hay que distinguir la barrera Schottky diodo, que está presente en la superficie de un semiconductor y observar la influencia del ambiente gaseoso sobre las características del diodo mientras tiene lugar la detección. En las películas gruesas no se da este tipo de estructura detectora. Este tipo de estructura esta constituida por un semiconductor (tipo-n, en este caso) colocado sobre una capa delgada de aislante y un metal depositado sobre ella (MIS) (fig. III.11). El aislante es bastante delgado para que los electrones puedan fluir fácilmente a través de él, sin limitar el flujo de corriente. Se considera que los electrones se transfieren directamente (no vía los estados superficiales), y que la velocidad es de primer orden para la densidad de electrones de la superficie n_s , en la banda de conducción.

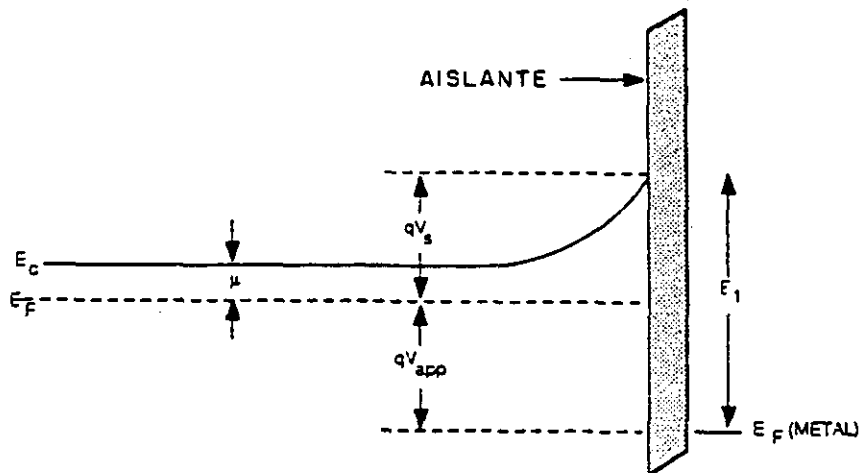


Fig. III.11 Estructura de la barrera Schottky diodo.

La velocidad de los electrones que se transfieren al metal, viene dada por :

$$J_1 = k_n n_s q \quad (2)$$

donde $n_s = N_c \exp [-(qV_s + E_c - E_f)/kT]$, y k_n es la constante de velocidad de la reacción que depende de la anchura del túnel que tienen que atravesar los electrones.

El caso opuesto sería, la velocidad de los electrones que se transfieren desde el metal al semiconductor, y es:

$$J_2 = -C \exp(-E_1/kT) \quad (3)$$

C es una constante que depende del modelo de emisión electrónica utilizado.

No hay un término dependiente del voltaje, ya que la densidad electrónica de un metal permanece constante, y la energía E_1 que los electrones deben vencer es independiente del voltaje aplicado. Se puede evaluar la constante C de la ec. (3) por la condición límite de que $J = 0$ ($J = J_1 - J_2$) cuando el voltaje aplicado $V_{app} = 0$, y obtener la corriente neta del flujo como:

$$J = k_n q N \exp(-E_1/kT) (\exp\{-qV_{app}/kT\} - 1) \quad (4)$$

Siendo $qV_{app} = qV_s + u - E_1$ y $u = E_c - E_f$

La ec. (4), muestra, claramente, un comportamiento diodo.

En un sensor de gases, el parámetro E_1 depende del ambiente gaseoso. Su valor puede modificarse bien porque los estados superficiales cambien de energía, o bien porque cambie la energía Fermi del metal. La altura de la barrera Schottky disminuye cuando aumenta la electronegatividad del metal. Lundström (1982) estudia este tipo de estructura sensora.

En el caso de un semiconductor de película delgada que va a actuar como un sensor resistivo (caso de esta investigación), la detección gaseosa se lleva a cabo por la variación que experimenta su conductividad superficial. El mecanismo de detección está íntimamente relacionado con la estructura morfológica de la película.

III.2.1.2- Modelo de detección para películas delgadas semiconductoras.

En un sensor de película delgada la conductancia viene controlada por los efectos eléctricos de los estados superficiales (el efecto de volumen "bulk" es despreciable). El oxígeno se absorbe en la superficie y extrae electrones del óxido semiconductor (tipo-n).

La conductancia superficial viene dada por:

$$\delta G = N_s q u_n W/L = G_s \quad (5)$$

Donde N_s es la densidad de electrones que se extraen del semiconductor y se trasladan a la superficie, W es la anchura de la muestra y L la longitud, es decir, la distancia entre los contactos.

La conductancia en el bulk viene dada como:

$$G = N_D q u_n Wt/L \quad (6)$$

Donde N_D es la densidad de donadores en el bulk, y t es el espesor de la muestra.

Cuando $N_s < N_D t$, se tiene:

$$G_s/G = N_s/N_D t \quad (7)$$

Por lo que se deduce que la conductancia es más alta cuando los espesores de las películas son más pequeños (por ello en este trabajo por pulverización catódica se han preparado películas de espesores pequeños). N_s para óxidos semiconductores tipo-n suele tener un valor de 10^{12} cm^{-3} y N_D tiene un valor de 10^{17} cm^{-3} aproximadamente. Por lo que se deduce que t debe tener un valor aproximado de 10^{-5} cm para que G_s y G tengan valores semejantes y se obtenga una alta sensibilidad.

En este mecanismo se basa el modelo de Windischmann y Mark (1979); en la fig. III.12 se muestra una sección transversal de las bandas de conducción y de valencia de la película delgada sustrato-semiconductor. Como la energía de la banda prohibida "gap" del sustrato es mucho más grande que la del semiconductor, se puede decir que el sustrato permanece eléctricamente inerte. Los puntos en la banda de conducción representan los electrones de conducción, y las cruces que están justamente debajo representan los donadores ionizados. S_A es una posición de adsorción no ocupada, y $S_A(A)$ es el estado de quimisorción del gas A adsorbido (en este caso el oxígeno).

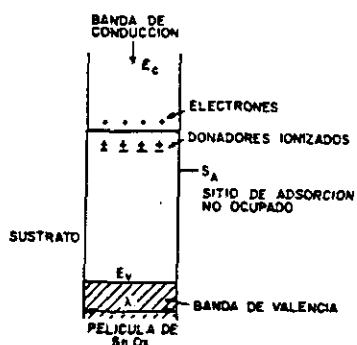


Fig. III.12 Diagrama de bandas del sistema película delgada-sustrato antes de la adsorción.

En la fig. III.13 se muestra el diagrama de bandas de la película delgada sensor-sustrato durante una secuencia de detección. En la fig. III.13a, el gas problema todavía no se ha adsorbido, pero el oxígeno, A, se ha adsorbido en un posición disponible, S_A , de la superficie del semiconductor, extrayendo un electrón de la banda de conducción. Los estados superficiales (A^-) que se crean, producen un doblado de las bandas de valencia y conducción del semiconductor, debido a la carga electrónica del oxígeno. Si en la atmósfera existe un gas reductor R, (como CO), éste se adsorbe en la posición donde el oxígeno está adsorbido para dar un nuevo producto gaseoso quimisorbido B'. La energía de los nuevos estados superficiales tiene un valor que está por encima del extremo inferior de la banda de conducción, (fig. III.13b) ; cuando tiene lugar la desorción del producto gaseoso B' los electrones se reinyectan a la banda de conducción (fig. III.13c). Una vez se ha desorbido térmicamente el producto B, vuelven a quedarse vacías las posiciones que detectan el gas, es decir se vuelve al estado inicial (fig. III.13d).

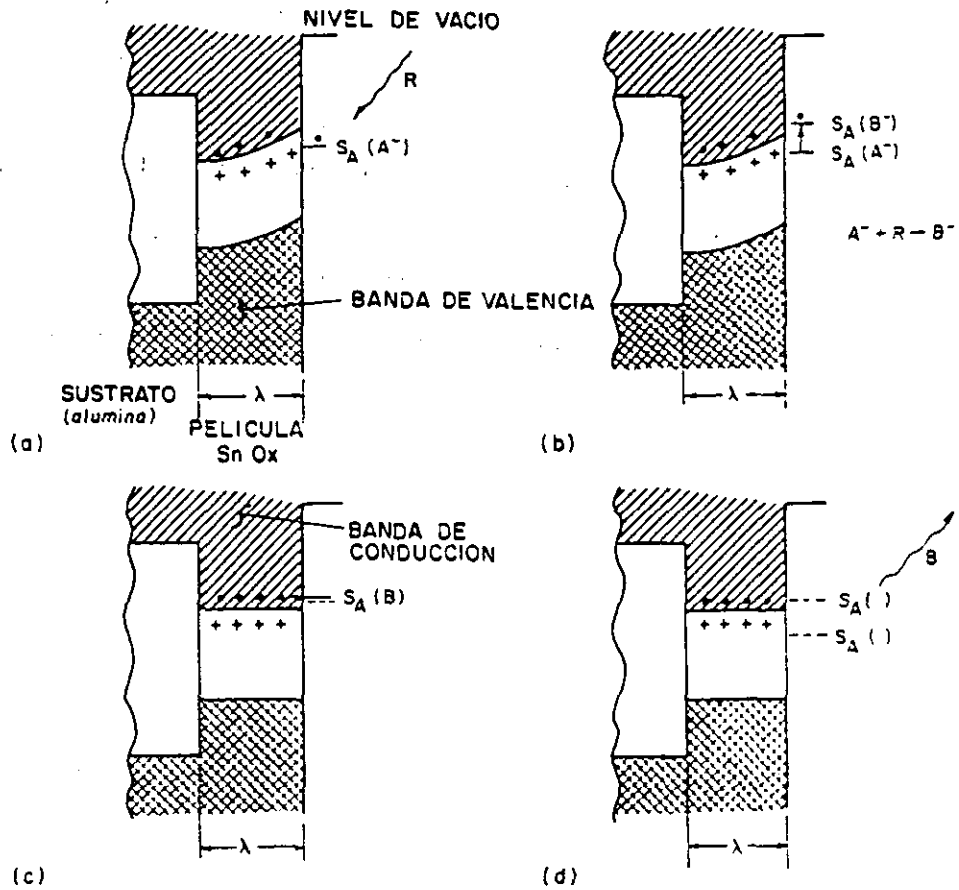
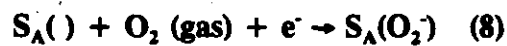


Fig. III.13 Diagrama de bandas del sistema película delgada-sustrato en una secuencia de detección.

Las reacciones que se llevan a cabo en el proceso de detección son las siguientes:

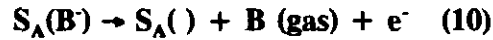
1- Extracción de electrones de la banda de conducción por adsorción de oxígeno:



2- Adsorción del gas reductor R sobre la posición donde se había adsorbido el oxígeno:



3- Reinyección de electrones a la banda de conducción por la desorción del gas reductor oxidado:



La variación del número de electrones en la banda de conducción por unidad de tiempo y superficie viene dada por: $dn/dt = re - ex$ (11)

Siendo: $re \rightarrow$ número de electrones reinyectados.

$ex \rightarrow$ número de electrones extraídos.

El número de electrones reinyectados es proporcional a la presión del gas reductor, $re \propto P_R$. El número de electrones extraídos es proporcional al número de electrones por unidad de superficie que existe en la banda de conducción e igual al número de posiciones disponibles para la adsorción de oxígeno $S_A(\cdot)$.

$$ex = \beta n [S_A(\cdot)] \quad (12)$$

Windischmann y Mark demostraron que para un semiconductor con una densidad débil de portadores, n puede ser equivalente a Δn ($n_0 \ll \Delta n$), y además que las posiciones disponibles $S_A(\cdot)$ son del mismo orden de magnitud que Δn .

De esto resulta: $ex = \beta(\Delta n)^2$ (13)

En el estado estacionario, $dn/dt=0$ y $re=ex$, por lo que la sensibilidad es proporcional a la variación de la conductancia: $\Delta G \propto \Delta n \propto P_R^{1/2}$

Cuando las películas tienen espesores mayores de 1000 Å ya no se puede considerar solamente el modelo de monocristal, hay que tener en cuenta también el modelo por el que se rigen las películas gruesas.

Existen otros modelos en la bibliografía, como son los de los autores: Ogawa (1981), Leary (1982), Advani (1982) y Dibbern (1986).

III.2.2- MECANISMOS DE DETECCION EN PELICULAS GRUESAS.

III.2.2.1- Estructura morfológica.

Las películas gruesas muestran una estructura morfológica muy diferente a las películas delgadas, ya que en este caso lo que predomina son los cuellos entre granos y las fronteras de grano (contactos intergranulares). El modelo de la barrera de grano, en donde la resistencia de los contactos intergranulares es la que domina, (Fig. III.14), es una variante entre el modelo de la barrera de potencial y el modelo que supone cuellos de contacto intergrano.

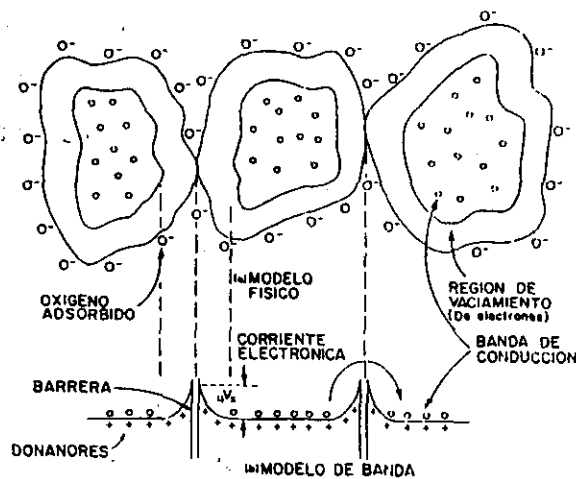


Fig. III.14 Contacto intergranular en un semiconductor de película gruesa.

En la fig. III.14a se muestra un esquema de como se encuentran en contacto algunos granos de las películas gruesas, y se observa la región de carga espacial (zona de vaciado) alrededor de la superficie de cada grano, y más específicamente en el contacto intergranular. La región de carga espacial se vacía de portadores de corriente, siendo por tanto más resistiva que el bulk. Estos contactos intergranulares son los que, en mayor parte, suministran la resistencia a la película. En la fig. III.14b se muestra el modelo de banda para este tipo de película (Morrison, 1955, 1971); se observa que los portadores deben superar una sustancial barrera, qV_b , para poder pasar de un grano a otro dentro de la película. La corriente se encuentra limitada y es proporcional a la densidad de electrones n_s , con una energía qV_s , donde n_s viene dado por:

$$n_s = N_c \exp\left[\frac{-(qV_s + E_c - E_F)}{kT}\right] = N_D \exp\left(\frac{-qV_s}{kT}\right) \quad (14)$$

Siendo N_D la densidad de donadores, y N_c la densidad equivalente de estados en la banda de conducción.

La expresión semicuantitativa por la que se determina la conductancia y la altura de la barrera en este tipo de películas, es :

$$G = G_0 \exp(-qV_s/kT) \quad (15)$$

La captura de electrones por el oxígeno que se adsorbe nos conduce a valores importantes de V_s , este valor disminuye más o menos según sea el gas reductor presente en la atmósfera (Yamazaki,1983); en estos cambios de V_s se basan los cambios de conductancia de una película semiconductor (Kulwicky,1984*), y en sí es el fundamento de los sensores de gases. De la ec.15 se puede calcular el valor de V_s (altura de la barrera) para este tipo de películas.

A continuación se realiza una discusión de las estructuras presentes en sólidos porosos que muestran cambios de conductancia en la superficie. Cuando la película es gruesa hay que tener en cuenta que la estructura no es homogénea, debido a que existen caminos, a través de los cristalitos del bulk, de baja resistencia, que se alternan con resistencias altas en los puntos de contacto.

Tres casos de estructura se consideran (Beekmans,1978), y en cada uno de ellos la capa de vaciado del material que comprende el contacto intergrano representa una fracción importante (fig. III.15). Los diferentes casos reflejan como la energía de activación de la conductancia va a depender de la presión parcial del oxígeno y de la del gas problema.

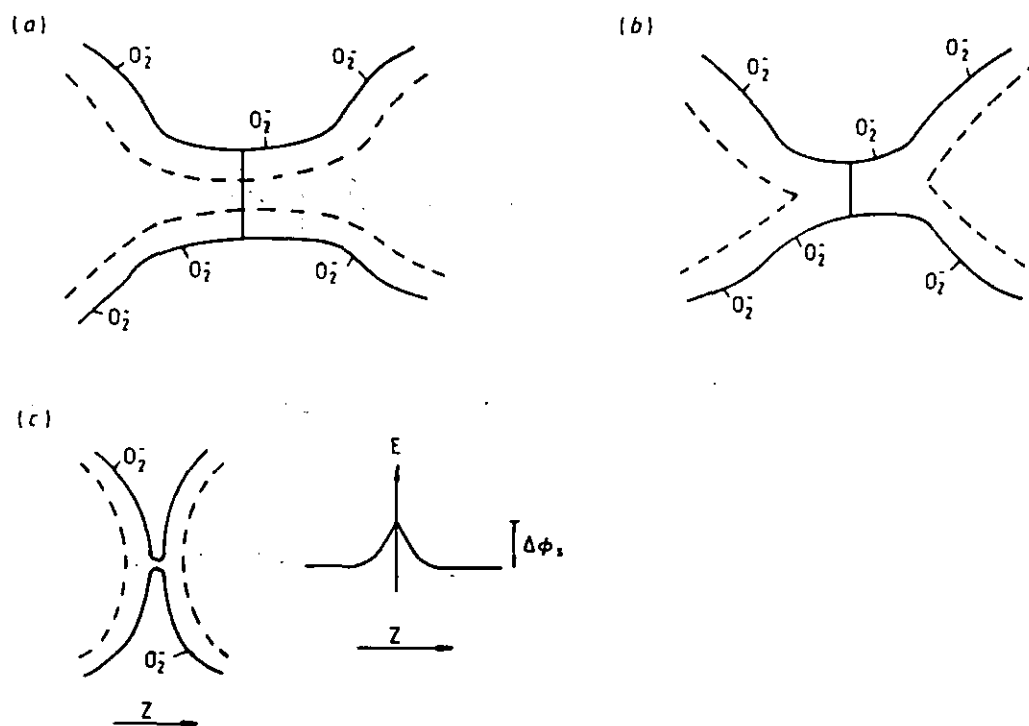


Fig. III.15 Modelos de estructura en película gruesa.

1- Película bien sinterizada.

En este caso existe un cuello completamente abierto entre los granos adyacentes (fig. III.15a). Los estados superficiales (O_2^-) originan una zona de vaciamiento que se extiende hasta cierta profundidad, (viene marcada por la línea punteada a ambos lados del cuello). La conductividad será, en gran parte, la de la capa no vaciada del centro del cuello. La conductancia esta determinada por la activación de los electrones de los estados dadores en el bulk, es decir por la energía de activación E_D , y estará afectada por la atmósfera gaseosa debido a cambios en la anchura efectiva del canal.

2- Película peor sinterizada.

En este caso existe un cuello cerrado donde las zonas de vaciamiento de las dos superficies solapan dejando un camino de alta resistencia en el centro del cuello. La conductancia en el cuello se determina por la activación de los electrones de los estados superficiales dentro de la banda de conducción, es decir por la energía de activación E_S , y está directamente influida por la actuación de la atmósfera gaseosa sobre los estados superficiales afectados (Fig. III.15b).

3- Formación de barreras Schottky.

Este caso es típico de las películas porosas (como son las películas preparadas por serigrafía) y no es aplicable a los sensores de película delgada.

Dentro de los dos granos mostrados en la fig. III.15c se da un comportamiento ohmico, pero en el punto de contacto se forma una barrera Schottky, que surge de la carga atrapada por los estados superficiales. En este caso la conductividad se encuentra limitada por el transporte de carga a través de la barrera. La altura de la barrera está afectada por la carga y el recubrimiento fraccional de las especies superficiales, de aquí que sea función de la composición gaseosa de la atmósfera.

III.2.2.2- Modelo de detección para películas gruesas semiconductoras.

Como se acaba de ver la conductividad de sensores de película gruesa de SnO₂ se controla, fundamentalmente, por las barreras Schottky de altura eV_s, produciéndose un doblado de bandas en las superficies limítrofes de los granos vecinos en la película de material (McAleer, 1987). La quimisorción de oxígeno crea una capa superficial de alta resistividad de 10⁵ Ω cm, mientras que la resistividad del "bulk" es de 0.5 Ω cm (Jarzebsky, 1976).

Un modelo cuantitativo que explica la dependencia de la conductividad superficial de películas gruesas porosas de SnO₂ con la concentración de gas reductor, se describe a continuación (Bársan, 1989).

En una atmósfera que contiene oxígeno, libre de gases reductores (subíndice o), se tiene:

$$g_{so} = g_{nso} + g_{pso} = e[u_{ns}n_b \exp(-eV_{so}/kT) + u_{ps}p_b \exp(eV_{so}/kT)] \quad (16)$$

Donde: g_{nso} y g_{pso} son las contribuciones de los electrones y los huecos a la conductivi-

dad superficial g_{so} . Este modelo considera la contribución de los huecos a la conductividad superficial, a bajas concentraciones del gas, aunque el material es un semiconductor tipo-n.

u_{ns} y u_{ps} son las movilidades superficiales de los electrones y los huecos, se supone que no van a estar influidas por la altura de la barrera superficial eV_s , y n_b y p_b son las concentraciones de los electrones y los huecos en el volumen.

La altura de la barrera eV_s aumenta cuando se incrementa el contenido de oxígeno en la atmósfera, por lo que en la ec.(16) el término g_{ps} se hace mayor mientras que el término g_{ns} disminuye. Lo contrario sucede cuando la concentración de gases reductores aumenta en la atmósfera, así el término g_{ns} aumenta y g_{ps} disminuye.

Para $g_{ns} = g_{ps}$, el valor de eV_s , denominado eV_{si} , se expresa como :

$$eV_{si} = \frac{E_g}{2} + \frac{kT}{2} \ln \left[\left(\frac{u_{ns}}{u_{ps}} \right) \left(\frac{n_b^2}{N_c N_v} \right) \right] \quad (17)$$

La conductividad superficial intrínseca g_{si} , viene dada por:

$$g_{si} = 2eu_{ns}n_b \exp(-eV_{si}/kT) = 2eu_{ps}p_b \exp(eV_{si}/kT) \quad (18)$$

y g_s puede escribirse como:

$$g_s = g_{si} \cosh \left[\frac{e(V_s - V_{si})}{kT} \right] \quad (19)$$

La conductividad superficial intrínseca es el valor mínimo de g_s por lo que la ec. (19) queda de la siguiente forma (introduciendo V_{so}):

$$g_s = \frac{g_{si}}{2} \left[\frac{\exp(e(V_{so} - V_s)/kT)}{\exp(e(V_{so} - V_{si})/kT)} + \frac{\exp(e(V_{so} - V_{si})/kT)}{\exp(e(V_{so} - V_s)/kT)} \right] \quad (20)$$

Simplificando se obtiene :

$$g_s = \frac{g_{si}}{2} \left(\frac{\exp y}{a} + \frac{a}{\exp y} \right) \quad (21)$$

El valor de la constante a determina el tipo de conductividad superficial del material:

$a > 1, V_{so} > V_{si} \Rightarrow$ conductividad superficial tipo p

$a = 1, V_{so} = V_{si} \Rightarrow$ conductividad superficial intrínseca

$a < 1, V_{so} < V_{si} \Rightarrow$ conductividad superficial tipo n

En la fig. III.16 se observa que:

Si $a > 1$ al aumentar el $\exp y$, comenzando por la unidad, la concentración de gases reductores aumenta en el ambiente desde cero; g_s primero disminuye, luego pasa a través de un mínimo valor g_{si} y finalmente aumenta linealmente con $\exp y$.

Si $a = 1$, g_s empieza a aumentar parabólicamente y luego de forma lineal.

Si $a < 1$, g_s comienza aumentando linealmente con una pendiente pequeña y luego aumenta con una pendiente mucho mas alta.

Si $a \ll 1$, g_s aumenta linealmente con una pendiente constante igual a $1/a$

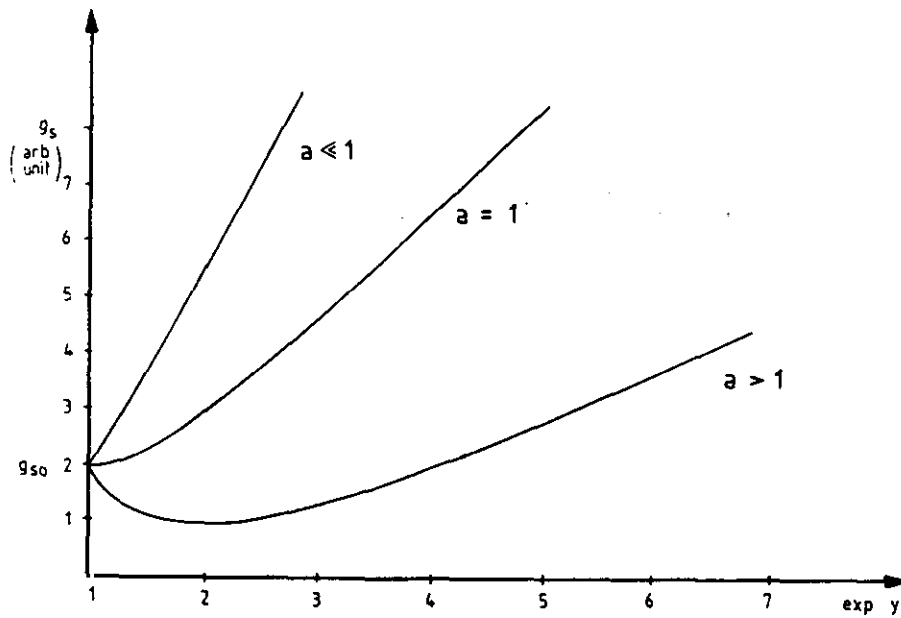


Fig. III.16 Dependencia de la conductividad eléctrica g_s con $\exp y$.

La conductancia de un sensor, G , es proporcional a la conductividad de la película de SnO_2 , por lo que se tiene:

$$G_s = \frac{G_a}{2} \left(\frac{\exp y}{a} + \frac{a}{\exp y} \right) \quad (22)$$

Cuando las concentraciones de gas reductor son altas también lo son los valores de $\exp y$. Teniendo en cuenta que G_s es una función lineal tanto de c^p como de $\exp y$, se puede decir que hay una relación lineal entre c^p y $\exp y$, que lleva a:

$$G_s = Ac^p + B + \frac{1}{Cc^p + D} \quad (23)$$

Definiendo G_{∞} como: $G_{\infty} = B + 1/D$ (24)

Eliminando D de las ecuaciones (23) y (24) se obtiene:

$$G_s = Ac^p + B + 1 / [Cc^p / (G_{so} - B)] \quad (25)$$

Los parámetros A, B, C y p se determinan por un procedimiento de aproximación, basado en un simple método de optimización. El valor más bajo de G_s frente a c^p , que se identificó como G_{si} en la ecuación (23), viene dado como:

$$G_{si} = 2(A/C)^{1/2} + B - A/C(G_{so} - B) \quad (26)$$

El parámetro a de la ecuación (22) se obtiene si se hace $\exp y=1$ y $G_s=G_{so}$ en la ec.(23), siendo:

$$a = \frac{1}{G_{so}/G_{si} \pm [(G_{so}/G_{si})^2 - 1]^{1/2}} \quad (27)$$

El valor de a determina el valor inicial, V_{so} , de la altura de la barrera superficial con respecto a la altura de la barrera superficial intrínseca V_{si} (ec. 28).

$$V_{so} - V_{si} = (kT/e) \ln a \quad (28)$$

Para concluir se obtiene la variación de la altura de la barrera superficial $e(V_{so} - V_s)$ con la concentración de gas reductor c. El signo negativo es para la región tipo-p y el positivo es para la región tipo-n.

$$e(V_{so} - V_s) = kT \ln \left[a \left[\frac{G_s(c)}{G_{si}} \pm \left(\left(\frac{G_s(c)}{G_{si}} \right)^2 - 1 \right)^{1/2} \right] \right] \quad (29)$$

**IV- TECNICAS EXPERIMENTALES PARA LA CARACTERIZACION DE
SENSORES**

A lo largo de esta investigación se han utilizado diferentes técnicas para la caracterización eléctrica del material que va a actuar como sensor, y para su caracterización físico-química, teniendo en cuenta que la respuesta eléctrica del sensor esta totalmente influenciada por la forma de preparar el material. Mediante ambas caracterizaciones se podrán determinar las condiciones óptimas de operación del sensor así como su fiabilidad.

IV.1 TECNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACION ELECTRICA.

La caracterización eléctrica del sensor se ha hecho por medidas de:

- 1- EFECTO HALL.**
- 2- CONDUCTIVIDAD.**
- 3- IMPEDANCIA COMPLEJA.**

Los parámetros principales que se tienen en cuenta para caracterizar eléctricamente un sensor son los siguientes:

1- Resistencia: Es el parámetro principal que se mide para la caracterización de un sensor, debido a que todas las características de los sensores derivan del valor de esta variable. Es fácil de medir pero a la vez muy sensible a las muchas reacciones que se puedan producir en la superficie del semiconductor.

2- Línea base : Se define al medir la resistencia en aire sintético. Una vez que la línea base se mantiene constante se introduce el gas problema, observando que el sensor detecta el gas por la caída o subida que experimenta la línea base, dependiendo de que el gas sea reductor u oxidante respectivamente.

3- La sensibilidad y selectividad : Se define, para una concentración dada del gas problema, como la resistencia del semiconductor en el aire menos la resistencia del semiconductor en el gas problema con relación a la resistencia en el aire, expresada en tanto por ciento, es decir, $S = R_0 - R_g / R_0$ (%)

Las sensibilidades de los gases problemas se miden en un amplio rango de temperaturas, para así obtener la temperatura a la que el sensor tiene la máxima sensibilidad. De esta forma se puede obtener la selectividad del sensor para diferentes gases en función de la temperatura. Cuando tenemos diferentes gases, se define la selectividad como la sensibilidad al gas 1 / sensibilidad al gas 2 para concentraciones equivalentes de ambos gases.

4- La curva de calibrado : Esta curva se obtiene cuando la sensibilidad a un gas se representa en función de las diferentes concentraciones del gas problema. Normalmente estas curvas se realizan a la temperatura a la que la sensibilidad es máxima para el gas determinado. La reproducibilidad de esta curva tiene gran importancia en términos de instrumentación.

5- Tiempo de respuesta : Hay muchas formas de definir este parámetro, bien en cuanto al cambio de resistencia observado en un intervalo del 50-90 % respecto al valor inicial. O bien se mide el intervalo de tiempo que transcurre desde que el sensor comienza a detectar hasta que llega al equilibrio, es decir el intervalo de tiempo en el que el sensor está modificando su resistencia (de esta forma se ha hecho en esta investigación). El estudio de este tiempo, según que el aumento o disminución de la resistencia sea más suave o más brusco es interesante, para determinar la aplicabilidad del sensor. Para temperaturas de operación altas, normalmente los tiempos de respuesta son más cortos.

Para medir este tiempo de una forma precisa se requieren sistemas especiales de flujo de gases, para asegurarnos que el cambio de gas (paso de aire a gas problema) sea más rápido que el tiempo de respuesta del sensor, por ello es un parámetro de los más difíciles de medir. En este trabajo la frecuencia de medida de resistencia se ha tomado de *minuto en minuto*.

6- Tiempo de estabilidad : Es el tiempo que transcurre para que la resistencia en aire tenga un valor estable a una temperatura determinada. Así se puede medir de forma real la modificación de resistencia provocada por el cambio de ambiente gaseoso. Una vez conocida la temperatura óptima a la que actúa el sensor para un gas determinado, es

importante conocer el tiempo que necesitará el sensor para estabilizar la resistencia desde la temperatura ambiente hasta la temperatura óptima de operación.

7- Efectos a largo plazo : Los efectos en la sensibilidad y en la línea base del sensor en períodos largos de tiempo son importantes considerarlos para la aplicabilidad del sensor. De esta forma se determina la frecuencia con que se tienen que llevar a cabo los chequeos de calibración y los criterios para su sustitución en caso de envejecimiento. Los calibrados se realizan pasados largos períodos de tiempo y únicamente a la temperatura óptima de operación.

Con los parámetros anteriormente descritos se determina las características óptimas de operación del sensor, pero estos no informan sobre los procesos o mecanismos que están teniendo lugar al por adsorberse el gas en la superficie del semiconductor, ni tampoco sobre la morfología de la película semiconductor (esto se estudiará posteriormente mediante las técnicas de análisis de superficie y de impedancia compleja). Pero a partir de estos parámetros si se puede calcular las energías de activación en función de la temperatura de los procesos involucrados durante la adsorción (diagramas de Arrhenius).

Las variables más interesantes a considerar en la caracterización eléctrica, son las siguientes:

1- El sensor : Es importante medir las características de estos dispositivos, que van a estar influenciados por las propiedades físicas y químicas del semiconductor y afectados por las impurezas. Las reacciones superficiales, vienen afectadas por las variaciones en la topografía superficial. El método de fabricación del dispositivo puede igualmente afectar a las características, por lo que se deben analizar sensores fabricados por diferentes métodos, así como las condiciones de pretratamiento: tiempos y temperaturas de calentamiento. La situación se complica aún más cuando se introducen aditivos (catalizadores) en el interior o en la superficie del óxido semiconductor para mejorar su rendimiento; ambos la cantidad de aditivo y el método de introducir el aditivo son

críticos. El estudio de todas estas características va a estar fundamentado en la preferencia por mejorar algún parámetro concreto, tal como alta sensibilidad a un gas particular, o buena selectividad de un gas respecto a otro.

2- Temperatura de operación : El rango de temperatura de interés será diferente según sea el tipo de óxido (si es el mismo tipo de óxido variará con la forma de preparación) y según sea el tipo de gas a analizar. Es necesario un tiempo de estabilización de la temperatura antes de tomar la medida real de conductividad; el comportamiento va a depender de la historia de la preparación y del tratamiento del sensor. Es importante obtener datos incrementando y disminuyendo la temperatura alrededor de la de máxima sensibilidad.

3- Los gases problema : Los diferentes gases y rangos de concentración se determinados según vaya a ser la aplicación del sensor. Es necesario medir la sensibilidad a estos gases y también investigar los efectos de las mezclas de gases, especialmente la del gas a analizar con posibles gases interferentes, como el vapor de agua, CO₂, y otros gases de combustión. Otras impurezas pueden estar presentes, en menores concentraciones, en el ambiente produciendo influencias en la respuesta del sensor. Por esto el ambiente donde va a funcionar el sensor debe estar establecido y saber los efectos de las impurezas existentes. En el proceso de prueba tiene gran importancia la integridad y reproducibilidad de las mezclas de gases, por lo que es fundamental un buen diseño y construcción de las líneas de gases.

4- El reactor : La velocidad de acceso del gas al sensor y la integridad de la mezcla gaseosa depende mucho del diseño del reactor y del material utilizado en la construcción. Es ventajoso minimizar el volumen para que el gas fluya por el reactor después de pasar por el sensor, y asegurarse que el material del cual está hecho no se descompone con la temperatura o con la fuerte adsorción de algunos gases, puesto que la adsorción del gas y la desorción de los contaminantes puede llevar a datos erróneos.

En la tabla IV.1 se resumen las características más significativas que se tienen en cuenta para caracterizar eléctricamente un sensor (Moseley, 1987).

Tabla IV.1 Variables características para la caracterización eléctrica de sensores.

VARIABLE PRINCIPAL	VARIABLE SECUNDARIA	MEDIDAS CARACTERISTICAS	PROBLEMAS POSIBLES
SENSOR	Preparación del material	RESISTENCIA	Estabilidad de la temperatura
	Introducción del catalizador		
	Pretratamiento de fabricación	SENSIBILIDAD	Integridad del gas
TEMPERATURA	Aumento Disminución	MAXIMA SENSIBILIDAD	Efectos del reactor
	Tiempo y Temperatura	TEMPERATURA DE MAX. SENSIBILIDAD	Efectos del adsorbente
GASES	Diferentes Gases	SELECTIVIDAD	
	Diferentes Concentraciones	TEMPERATURA DE MAX. SELECTIVID.	
REACTOR	Material	Forma de respuesta Tiempos de respuesta Tiempos de estabilidad Efectos a largo plazo Energías de activación de la conducción	
	Diseño		

Montaje experimental para la caracterización eléctrica mediante las técnicas de conductividad e impedancia compleja.

Para llevar a cabo la caracterización eléctrica del sensor semiconductor, se han utilizado los siguientes aparatos y sistemas :

1- Reactor de medida

- Termopar
- Regulador de temperatura

2- Línea de gases

- Controladores de flujo másico
- Cromatógrafo

3- Sistema de adquisición de datos (interfase IEEE, programas informáticos), y aparatos para realizar las medidas eléctricas y toma de datos

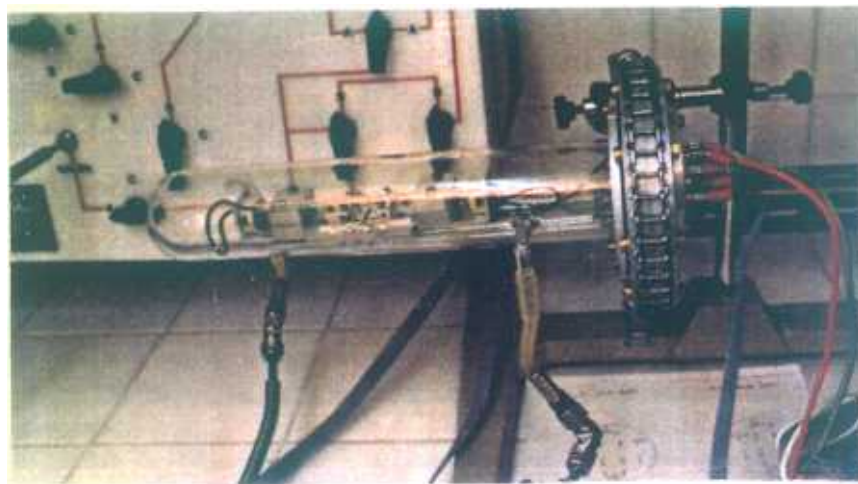
- Multímetro
- Analizador de impedancias
- Ordenador

El proceso, en general, es el siguiente: el gas (aire sintético o gas problema) pasa de la línea de gases (donde se realiza la mezcla para obtener la concentración deseada) al reactor en donde se encuentra el sensor a una determinada temperatura dada por el termopar y controlada por el regulador de temperatura que se encuentra conectado a dicho termopar; a su vez por otros dos terminales que están unidos al multímetro se mide la resistencia del sensor. Ambos datos de temperatura y resistencia quedan, de manera continua (cada minuto) y automáticamente reflejados en la pantalla (o impresora) del ordenador. Una vez que el sensor se satura del gas (llega al equilibrio) se procede a la medida de impedancia compleja (a una concentración y temperatura determinada) conectando dos terminales al analizador de impedancia compleja, igualmente mediante programas informáticos propios, se toman de forma continua y automática los valores de R , C , Z_{real} , y $Z_{imaginaria}$.

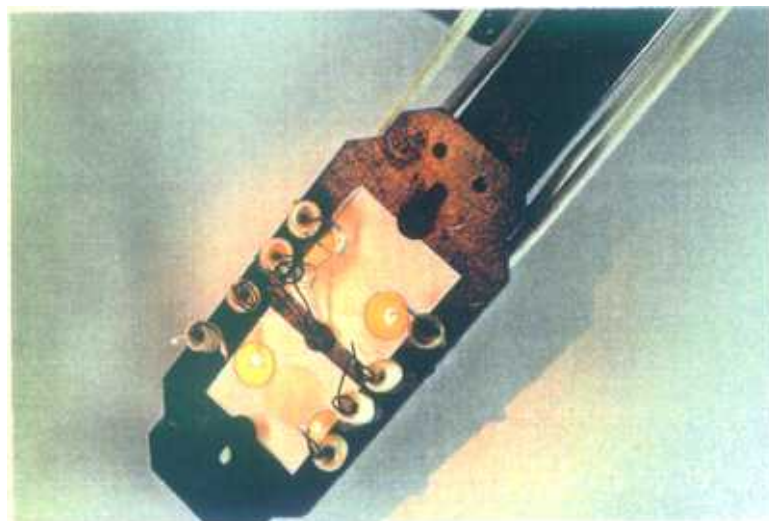
A continuación se describen los aparatos y sistemas citados anteriormente.

1- Reactor de medida.

Para la realización de las medidas, se ha construido un reactor susceptible de calentamiento y de admitir cualquier tipo de atmósfera en la que estén presentes los gases que interesan en la detección. De esta manera se pretende conseguir en el interior de la cápsula de medida un ambiente lo más parecido posible al que tendrá el sensor en las condiciones reales de operación (Fig. IV.1a)



a)



b)

Fig. IV.1 a) Reactor de medida. b) Muestras sensoras instaladas en el reactor de medida.

En primer lugar es necesario que se disponga de un sistema sencillo para el control de temperatura de la muestra a medir. La calefacción del reactor se hace de forma externa mediante una resistencia calefactora. Internamente lleva un termopar de Pt/Pt-Rh, colocado encima del sensor, que indica de manera exacta la temperatura del sensor; este termopar va conectado a un regulador de temperatura por el cual se puede controlar la temperatura de trabajo.

El material que se utiliza para estudiar su comportamiento como sensor (Fig. IV.1b) se deposita sobre un sustrato de alúmina, y se encuentra sujeto a la base de acero inoxidable del reactor (por estar sometido a gases reactivos) mediante abrazaderas.

Las medidas que se realizan dentro de este reactor son las de determinación de la conductividad en función de la temperatura y de la atmósfera ambiente, para probar el funcionamiento del material como sensor del gas a detectar. Además de las medidas de resistencia en corriente continua también se realizan medidas de impedancia compleja a distintas frecuencias (1Hz hasta 30 MHz); estas medidas sirven para determinar la naturaleza de la muestra desde el punto de vista de su morfología, espesor, etc. Para realizar estas medidas se dispone de hilo de oro que va conectado (mediante pintura de plata) a los electrodos de oro depositados sobre el sustrato de alúmina (se asegura un buen contacto ohmico). Estos electrodos, a su vez, están unidos a conectores preparados al efecto para su interconexión con la instrumentación de medida: regulador de temperatura, multímetro, controladores de flujo másico, analizador de impedancias. También existen conectores para los electrodos correspondientes a la calefacción y a la medida de temperatura.

La carcasa del reactor, construida en cristal de pirex, tienen dos aberturas para la entrada y salida de la mezcla de gases deseada que proviene de la línea de gases que se describe posteriormente. A su vez la boca del reactor está cerrada por juntas de goma toroidales que impiden las pérdidas del gas. La salida de gases del reactor se dirige directamente al extractor de la campana de gases, es en ésta donde se encuentra situado el reactor con una capacidad de 500 cm³.

Las pruebas efectuadas con este reactor desde su construcción han sido satisfactorias, tanto desde el punto de vista del control de la temperatura como del de mantenimiento de la estanqueidad (de especial interés por operar en atmósferas nocivas, como es la presencia de CO durante largos períodos de tiempo).

2- Línea de gases.

Con el propósito de caracterizar sensores de gases de estado sólido, se ha diseñado una línea de gases de alta precisión para la preparación de las mezclas de gases.

Descripción general de la línea de gases.

Esta línea se ha diseñado para que puedan estar funcionando cuatro reactores de medida *simultáneamente* (Fig. IV.2).

Los gases pasan desde las botellas con una presión, determinada por el manoreductor, a las válvulas de entrada, que son válvulas de todo o nada, de aquí pasan a los controladores de flujo másico, k , (los dispositivos fundamentales de la línea de gases), que funcionan electrónicamente y permiten controlar flujos de forma muy precisa. Estos reguladores dejan pasar a su través la corriente de gas, que se detecta mediante un sensor, basado físicamente en la relación entre la transmisión de calor y el flujo másico. Su comportamiento es lineal y su voltaje de salida (entre 0 y 5 V) determina el flujo que circula. Estos controladores de flujo másico se encuentran conectados a un monitor por el que reciben la alimentación eléctrica y las señales de control (por potenciómetros) y se visualiza el flujo másico que detecta el sensor. A la salida de cada par de controladores (uno para el aire y el otro para CO) se tiene la mezcla dosificada tal como se había preestablecido, y por otra válvula de todo o nada va directamente a la entrada del reactor donde se encuentra el sensor en estudio. Finalmente los gases salen del reactor y se expulsan al exterior por un extractor que dispone la campana de gases.

También se dispone de un cromatógrafo de gases que se conecta a la línea para comprobar que las concentraciones, establecidas de la relación de caudales a través de

la línea, son las deseadas, también sirve para verificar las concentraciones de las botellas de gases de las que se parte para realizar la mezcla requerida. La señal que sale del cromatógrafo se adecúa con un amplificador para que pueda ser tratada por el ordenador.

El flujo de gas que se ha utilizado en esta investigación tanto para el aire sintético como para el gas problema ha sido de 100 cc/min.

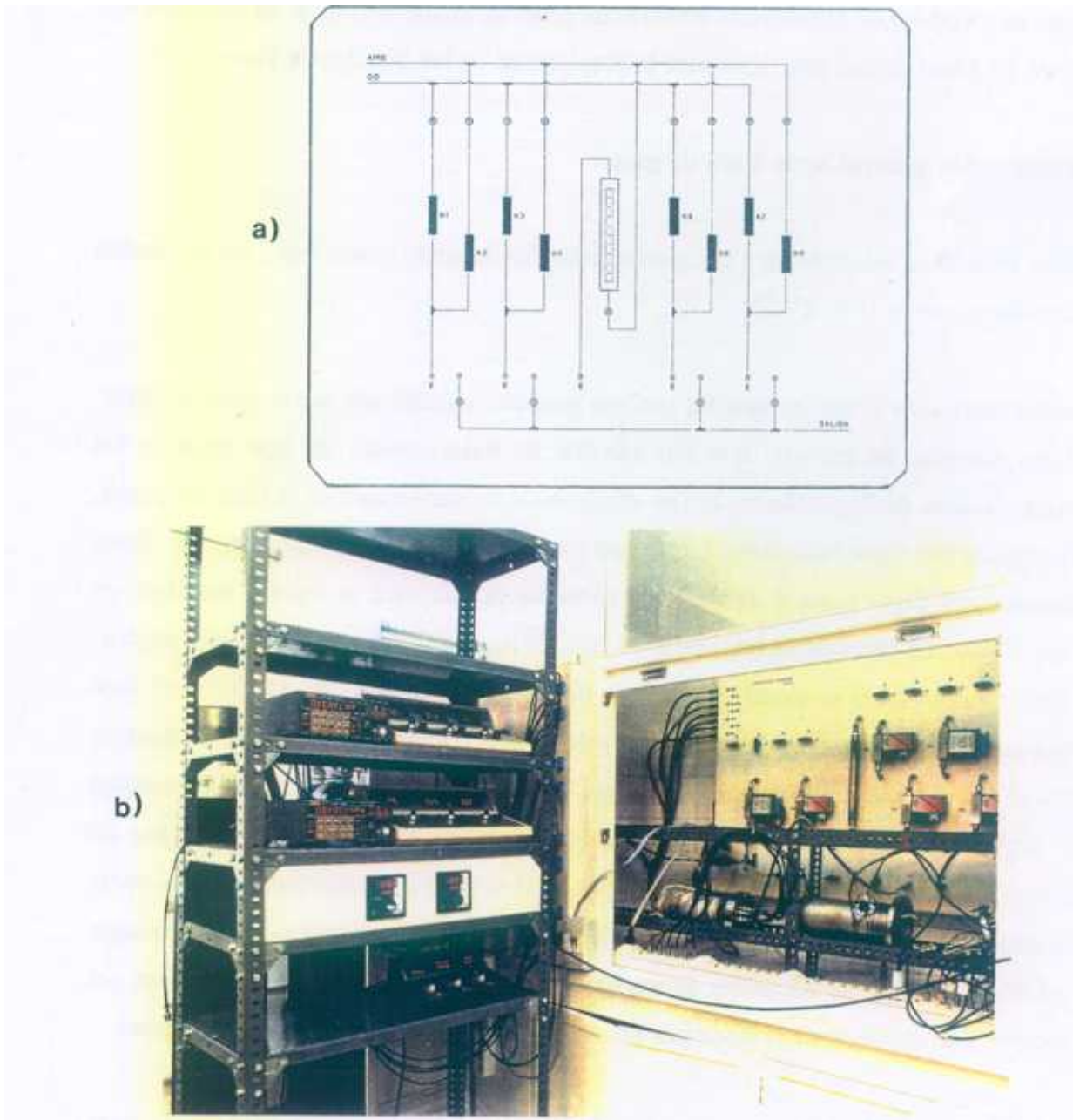


Fig. IV.2 Línea de gases. a) Esquema. b) Línea de gases y aparatos de medida.

Descripción del control de flujo.

El flujo de gas se controla de forma manual o automática (interfase IEEE) desde un monitor, por el que se seleccionan los gases a mezclar y se fija el caudal. Siguiendo la trayectoria del gas se describen los controladores máscicos y al mismo tiempo su funcionamiento: El gas entra en el dispositivo y se encuentra con un filtro que evita el paso de partículas extrañas. A continuación hay un "by pass" que desvía 5 cc/min a través de un tubo sensor. En este tubo están arrollados dos termómetros de resistencias, de tal forma que cuando el gas pasa por el elemento sensor, el calor se transfiere a lo largo de la línea del flujo del gas. Cuanto mayor es el flujo más grande es la diferencia entre los dos termómetros, ya que el aumento de temperatura en un gas es función del flujo. Cada termómetro forma parte de un puente y de un circuito amplificador que produce una señal de 0 a 5 V proporcional al flujo de gas. La operación del controlador de flujo máscico es también lineal, de forma que para el máximo caudal la salida será de 5 V y corresponderá a 5 V de control, siendo 0 V la salida cuando el controlador cierra el paso de flujo y correspondiendo a 0 V de control. El dispositivo se calibra para un gas y un rango de flujo determinados, siendo la precisión del 1 % del flujo máscico. Para usar el controlador de flujo máscico con un gas distinto al que está calibrado se usan unos factores de conversión que están calculados respecto al nitrógeno (Fig. IV.3).

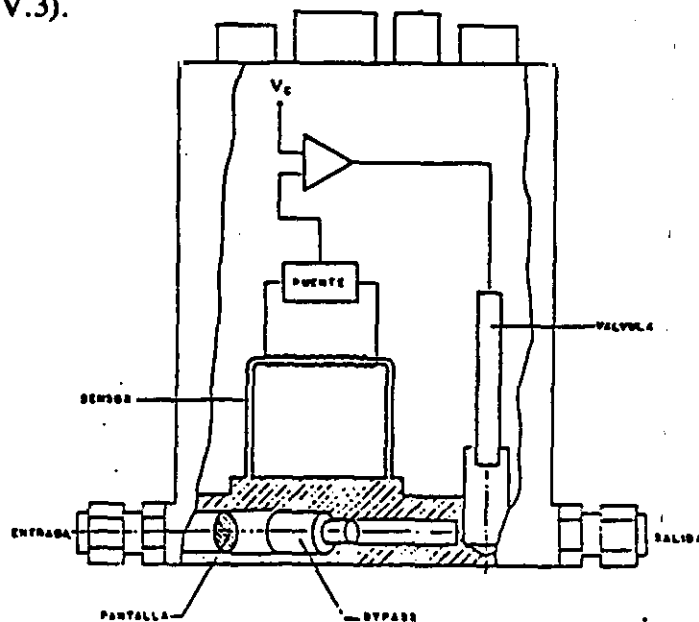


Fig. IV.3. Caudalímetro máscico.

Cromatógrafo.

La cromatografía de gases como técnica analítica y debido al riguroso control a que se somete cada una de las variables que intervienen en el proceso, puede utilizarse no sólo para separar sino también como método de identificación y determinación cuantitativa de cada componente gaseoso.

En este trabajo se utiliza la CGS (Cromatografía Sólido-Gas) ya que es la óptima para los gases que se quieren detectar.

Como columna se ha utilizado la columna CROMOSORB 102, es una columna que tiene como fase estacionaria un polímero poroso (es de acero inoxidable, de longitud 5mts x 1/8" OD x 2mm ID, de la casa KROMXPEK Analítica S.A.). Esta columna se eligió porque sirve para separar CO (gas de estudio en este trabajo), además de otros gases como CO₂, N₂O, e hidrocarburos de cadena corta. Como detector se ha utilizado un detector de conductividad térmica.

Las aplicaciones han sido :

- 1 - Validar la mezcla de gases de las botellas comerciales (SEO)
- 2 - Validar la mezcla de gases obtenidas a partir de los controladores de flujo másico.

El cromatógrafo se encuentra conectado a un ordenador que va realizando la adquisición de datos a partir de las señales eléctricas que envía el detector. Una vez se ha obtenido el cromatograma, se realiza la integración de los picos resultantes (mediante un programa establecido en función de las áreas de los picos), dando directamente la concentración de cada uno de los componentes de la muestra gaseosa.

La línea de gases está instalada en una vitrina con extractor de gases. En esta se encuentran en continuo funcionamiento los detectores de seguridad POLYTRON (de la casa Dräger), que están basados en los cambios de conductividad iónica de un electrolito líquido, para detectar cualquier eventual fuga.

3- Sistema de adquisición de datos.

Para la toma de datos se utiliza el protocolo de comunicaciones IEEE 488 como interfase entre los aparatos de medida y el ordenador. A través de los comandos de control de los instrumentos que incorporan esta interfase se realizan, a intervalos regulares de tiempo, medidas de la resistencia, de la temperatura e impedancia compleja del sensor. Para ello se han realizado los programas adecuados para el control de la interfase.

Los aparatos de medida utilizados en esta investigación son:

1- Multímetro Keithley 199 System DMM/SCANNER. Dispone de 8 canales, con lo que se puede medir la resistencia y temperatura de cuatro sensores simultáneamente.

a) Medida en voltaje de la temperatura del termopar que está conectado al sensor.

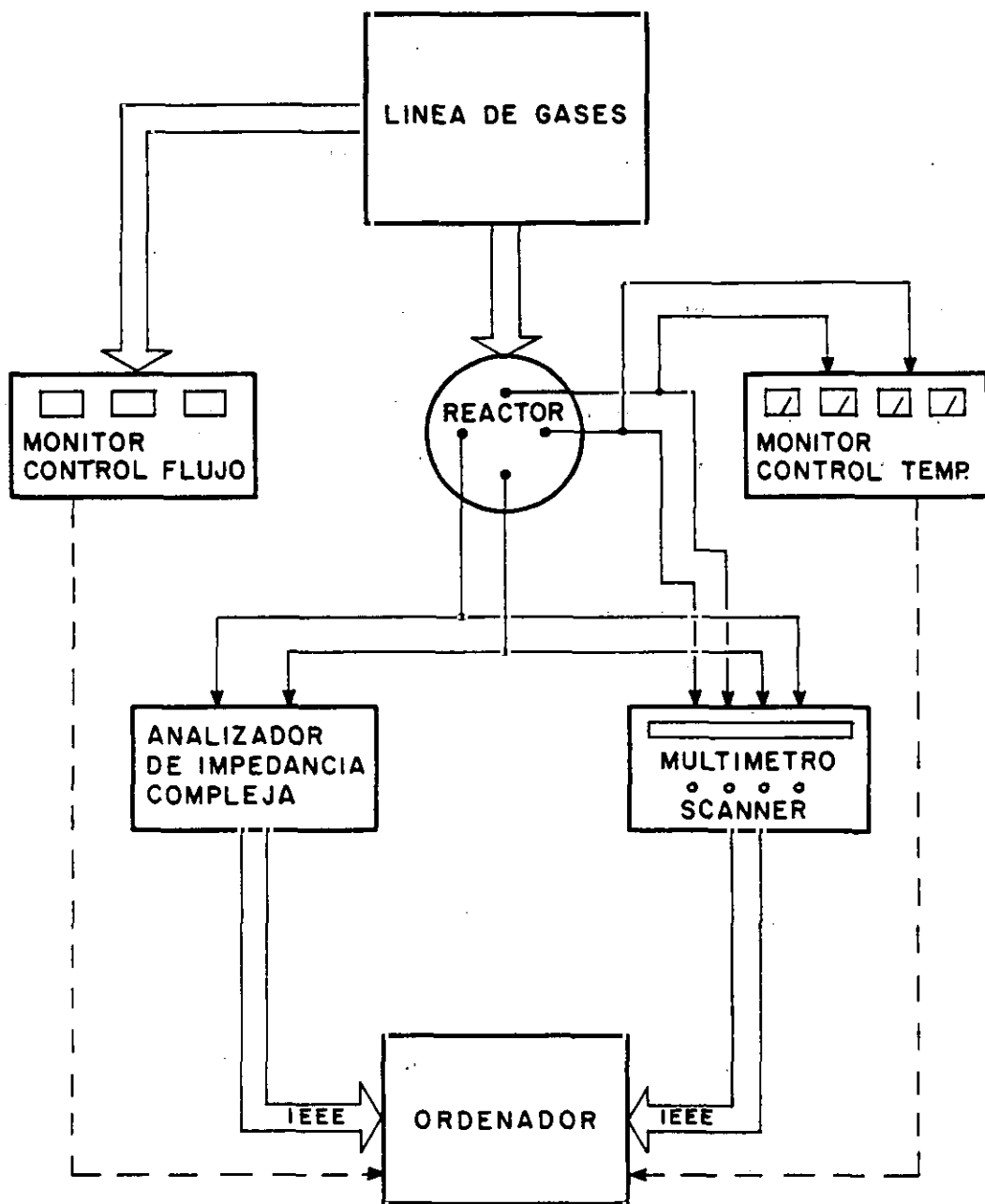
La temperatura está controlada por un regulador de temperatura Ripoll MS 750 (se puede realizar de forma manual o automática).

b) Toma en ohmios la medida de resistencia del sensor.

2- Analizador de impedancia Solartron 1260 (10 μ Hz - 32MHz).

3- El ordenador que se ha utilizado es un IBM Personal System Modelo 80.

El diagrama del montaje experimental viene esquematizado en la fig. IV.4



- - - Manual o automático.

Fig. IV.4 Esquema del montaje experimental para la caracterización eléctrica de sensores.

Tratamiento térmico.

Antes de exponer las medidas realizadas para la caracterización eléctrica del sensor, es interesante describir el proceso de tratamiento térmico, debido a la gran influencia que tiene en las condiciones de cristalinidad de las muestras sensoras, y porque las muestras se someten a este tratamiento antes de llevarse a cabo las medidas eléctricas.

Las primeras películas semiconductoras que se prepararon por la técnica de evaporación de haz de electrones se evaporaron a temperatura ambiente, resultaron amorfas con trazas de Sn y fases de SnO (análisis por la técnica de R-X), siendo las resistencias del orden de 100-1000 M Ω . Por ello, todas las películas se han preparado a una temperatura de 250°C para conferirles cierto grado de cristalinidad. Según los estudios de Sanjinés (1990) las películas fabricadas por pulverización catódica a temperatura ambiente mostraban las mismas características que las citadas por evaporación por haz de electrones.

Sanjinés (1990) ha observado que las películas de SnO₂, preparadas por pulverización catódica y tratadas después a temperaturas comprendidas entre 350-600°C en atmósfera de aire, son policristalinas con los granos orientados aleatoriamente (también se verifica posteriormente en esta memoria por la técnica de XRG). Por encima de los 400°C la difusión del oxígeno dentro de los granos aumenta, y por tanto aumenta también la resistividad de la película debido a que disminuye el número de portadores. Por ello, el tratamiento térmico al que se someten las películas es el siguiente: la temperatura se sube de 100 en 100°C, hasta que se estabiliza la resistencia a cada temperatura, hasta 400°C, y a esta temperatura se mantiene durante 2-3 h; seguidamente se enfrían hasta temperatura ambiente a una velocidad de 25°C/15 min (de esta forma no sufre grandes cambios la estructura policristalina). Con este tratamiento por una parte se logra una recristalización y ordenación estructural favorable para la sensibilidad de detección, y por otra parte se asegura una mejor reproducibilidad y homogeneización de resultados.

IV.1.1- MEDIDAS DE EFECTO HALL.

La medida de las propiedades de transporte de los materiales semiconductores policristalinos, a partir de las medidas de Efecto Hall, y de resistividad es un factor importante en la caracterización de sensores. La interpretación de estas medidas es complicada debido a la presencia de las fronteras o límites de grano y a las cargas interfaciales atrapadas que causan el doblado de las bandas del material semiconductor y la formación de barreras de potencial.

Para caracterizar las películas semiconductoras en cuanto al número de portadores, movilidad y resistividad, se realizan medidas de Efecto Hall mediante un sistema desarrollado en el laboratorio, (el electroimán es de la casa BRUKER B E15 C8) desde 300°C hasta temperatura ambiente por ser el rango de temperaturas que se utiliza normalmente en las pruebas de detección de los sensores. Las medidas se han hecho en atmósfera de Argon, y una vez que las muestras se han sometido al tratamiento térmico de 400 °C. Se ha experimentado con las muestras de SnO₂ más representativas de las preparadas por las diferentes técnicas

La resistividad ρ se define como una constante de proporcionalidad entre el campo eléctrico y la densidad de corriente J (ec.1):

$$E = \rho J \quad (1)$$

Para semiconductores con electrones y huecos, se obtiene:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{q(\mu_n n + \mu_p p)} \quad (2)$$

En este caso como el semiconductor es tipo n, $n \gg p$, por tanto la resistividad viene dada por:

$$\rho = \frac{1}{q\mu_n n} \quad (3)$$

Para medir la concentración de portadores, de forma directa, el método más común es el del Efecto Hall. El método consiste en aplicar un campo eléctrico a través del eje x y un campo magnético a través del eje z. La fuerza de Lorentz $qv_x \times B_z$ ejerce una fuerza media hacia abajo sobre los electrones y la corriente va dirigida hacia abajo causando un amontonamiento de los electrones en la parte de abajo de la muestra lo cual lleva a aumentar el campo eléctrico E_y . Puesto que no hay corriente a lo largo del eje y, el campo eléctrico a través de este eje (campo Hall) compensa la fuerza de Lorentz.

Este campo Hall se mide externamente y viene dado por:

$$E_y = V_y/t = R_H J_x B_z \quad (4)$$

donde R_H es el coeficiente Hall y t el espesor de la muestra.

En esta investigación el efecto Hall y la resistividad del semiconductor se han medido de la siguiente forma: Las muestras tienen la forma que se muestra en la fig. IV.5 para poder aplicar el modelo de Van der Paw (1958). Como se observa dispone de cuatro electrodos simétricos de oro, estos se han depositado sobre un sustrato de alúmina. El diámetro de las películas depositadas es de 1 cm.

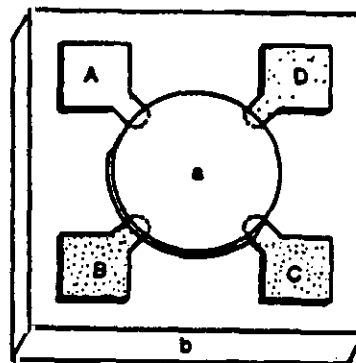


Fig. IV.5 Forma de la muestra utilizada en las medidas de efecto Hall.

En la configuración Van der Paw el voltaje se mide a través de los electrodos de la muestra A-C (Fig. IV.5) con y sin campo magnético, B (el campo magnético que se aplica es de 0.7 T), y una intensidad de corriente (de 1-10 μ A dependiendo del tipo de muestra) fluye entre B y C. V_H , se calcula de la diferencia entre las medidas con y sin campo, y a partir de él se calcula el coeficiente Hall. El voltaje V_R , se mide desde A a D sin campo magnético y la corriente fluye entre B y C. De esta forma se calcula los parámetros que interesan, como son: La resistividad, que viene dada por:

$$\rho = \frac{\pi t}{\ln 2} \frac{V_R}{I} \quad (5)$$

El coeficiente Hall se calcula, mediante:

$$R_H = \frac{V_H}{I} \frac{10^8 \pi t}{B} \quad (6)$$

Donde t es el espesor de la muestra.

A partir de estas ecuaciones se calcula el número de portadores n, y la movilidad Hall μ_H , por las expresiones (ecs. 7 y 8) respectivamente.

$$n = k \frac{1}{q R_H} \quad (7)$$

donde k es la constante de anisotropía del semiconductor (siendo su valor $3\pi/8$ si se consideran los fenómenos de dispersión en la red)

$$\mu_H = \frac{R_H}{\rho} \quad (8)$$

RESULTADOS.

Los resultados que se obtienen de número de portadores, movilidad, y resistividad para las películas de óxido de estaño preparadas por las tres técnicas llevadas a cabo en este trabajo, se reflejan en las tablas IV.2, IV.3, y IV.4.

Las discusiones y conclusiones se toman teniendo en cuenta fundamentalmente los resultados obtenidos en el rango de temperaturas óptimas de detección en los sensores de gases (250-300°C).

Tabla IV.2 Películas de óxido de estaño preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO₂ (5 % de O₂).

T (°C)	σ (Ω cm) ⁻¹	n (10 ¹⁸ cm ⁻³)	μ (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	R _H (cm ³ /Cb)
25	0.88	2.71	2.03	2.31
50	1.01	2.81	2.25	2.22
100	1.24	2.93	2.65	2.13
150	1.53	3.07	3.12	2.03
200	2.31	3.89	3.71	1.61
250	2.96	4.38	4.21	1.42
300	2.98	4.68	3.97	1.33

Tabla IV.3 Películas de óxido de estaño preparadas por haz de electrones.

T (°C)	$\sigma(\Omega \text{ cm})^{-1}$	n(10^{17} cm^{-3})	$\mu \text{ (cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	$R_H \text{ (cm}^3\text{/Cb)}$
25	0.11	2.00	3.42	31.38
50	0.12	1.38	5.25	45.36
100	0.12	1.19	6.52	52.44
150	0.12	0.64	11.96	97.80
200	0.13	1.13	7.41	55.28
250	0.17	1.69	6.32	36.85
300	0.27	0.80	20.97	77.96

Tabla IV.4 Películas de óxido de estaño preparadas por serigrafía.

T (°C)	$\sigma (\Omega \text{ cm})^{-1}$	n (10^{17}cm^{-3})	$\mu \text{ (cm}^2\text{/V}^{-1}\text{s}^{-1}\text{)}$	$R_H \text{ (cm}^3\text{/Cb)}$
25	0.67	0.43	96.5	140.62
50	1.43	1.12	79.8	50.58
100	3.73	7.01	33.2	8.90
150	9.48	11.20	52.9	5.60
200	15.30	18.80	50.8	3.30
250	28.51	8.70	204.6	7.10
300	64.63	7.34	549.6	8.50

ANALISIS DE RESULTADOS.

La presencia de las fronteras de grano representan la diferencia fundamental entre los monocristales y los semiconductores policristalinos. Estos límites de grano son importantes porque contienen altas densidades de estados superficiales, los cuales atrapan portadores libres desde los granos del "bulk". Los estados superficiales pueden ser intrínsecos o extrínsecos (extrínsecos cuando se adsorben gases como el oxígeno); por lo que es razonable que la densidad de estados superficiales esté influenciada por la exposición de la película a otros ambientes gaseosos.

Se pueden diferenciar tres situaciones dependiendo de la magnitud relativa de n_t , comparada con Nl (siendo n_t la densidad de carga atrapada en los estados superficiales, N el número de portadores en el "bulk" y l el tamaño de grano), y de la longitud de Debye, L_D , comparada con el tamaño de grano l (Orton y Powell, 1980). Fig. IV.6.

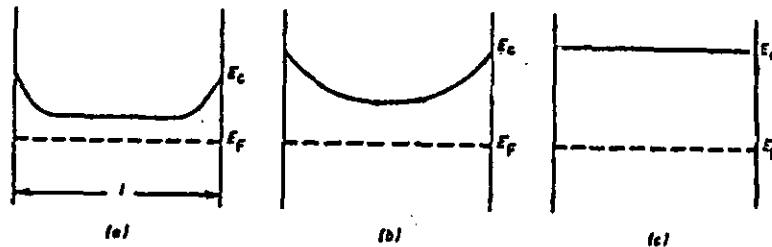


Fig. IV.6 Perfiles de la banda de conducción de películas semiconductoras tipo-n

a) $n_t < Nl$, b) $n_t \approx Nl$, $L_D < l/2$, y c) $n_t \approx Nl$, $L_D > l/2$

a- Si $n_t < Nl$, la densidad de portadores es constante en el bulk y la movilidad está térmicamente activada. (Fig. IV.6a).

b - Si $n_i \approx N_i$ la capa de vaciado se extiende a través de los granos dando el perfil de banda mostrado en la fig IV.6b, donde el valor del número de portadores cambia continuamente a través de cada grano, y la movilidad está limitada por la barrera. Este perfil ocurre cuando L_D es menor que $l/2$.

c - Si $n_i \approx N_i$ pero L_D es mayor $l/2$, la banda de conducción será plana en cada grano y por lo tanto a través de toda la película. No habrá barreras para el flujo de corriente y la movilidad no está térmicamente activada (fig. IV.6c).

De todo esto se deduce que el tamaño de grano es un parámetro muy importante por lo que tiene que ser medido.

Es interesante a partir de los datos obtenidos por Efecto Hall ver como influye el tamaño de grano de la película semiconductor en la obtención del régimen del perfil de banda de conducción, mostrados en la fig. IV.6.

Los tamaños de grano de las películas sensoras se han calculado por la técnica de XRGA como se verá posteriormente en las técnicas de análisis de superficie.

Según Orton y Powell, la longitud de Debye L_D se puede calcular a partir de la siguiente expresión:

$$L_D = (\epsilon kT/nq^2)^{1/2} \quad (9)$$

Donde k (constante de Boltzman) = $1.3805 \cdot 10^{-23}$ (J/K)

ϵ (permitividad eléctrica) = $\epsilon \cdot \epsilon_0$

ϵ_0 (constante dieléctrica en el vacío) = $8.85 \cdot 10^{-14}$ (F/cm)

ϵ (constante dieléctrica para el óxido de estaño) = 13.5 (Ogawa, 1982)

q (carga eléctrica) = $1.60218 \cdot 10^{-19}$ Cb

Para las películas preparadas por pulverización catódica reactiva, la longitud de Debye varía de la siguiente forma con la temperatura (tabla IV.5).

Tabla IV.5 Variación de L_D con la temperatura en películas preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO_2 .

T (°C)	L_D (Å)
25	26.6
50	27.2
100	28.6
150	29.7
200	27.9
250	27.7
300	28.0

Para calcular el doblado de bandas (altura de la barrera, Φ_b) y ver en que régimen se encuentra, de los citados anteriormente, se aplica la siguiente expresión (ec.10):

$$\mu = \mu_0 \exp(-\Phi_b/kT) \quad (10)$$

Siendo Φ_b el doblado de bandas (eV)

Por regresión lineal se obtiene $\mu_0 = 9.58 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$

$$\Phi_b/k = 465.2$$

$$\Phi_b = 0.04 \text{ eV}$$

Para hallar la densidad de carga atrapada en los estados superficiales, n_s , se aplica la expresión (ec. 1):

$$\Phi_b = q^2 n_s^2 / 8\epsilon n \quad (11)$$

En la tabla IV.6 quedan reflejados los valores de n_s .

Tabla IV.6 Comparación entre los valores de n_i y NI para películas preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO_2 .

n_i	NI
$2.55 \cdot 10^{12}$	$0.95 \cdot 10^{12}$
$2.59 \cdot 10^{12}$	$0.98 \cdot 10^{12}$
$2.64 \cdot 10^{12}$	$1.03 \cdot 10^{12}$
$2.70 \cdot 10^{12}$	$1.08 \cdot 10^{12}$
$3.04 \cdot 10^{12}$	$1.36 \cdot 10^{12}$
$3.23 \cdot 10^{12}$	$1.53 \cdot 10^{12}$
$3.34 \cdot 10^{12}$	$1.64 \cdot 10^{12}$

Para realizar los cálculos se ha estimado el valor de N (número de portadores en el bulk) como el valor del número de portadores calculado por la técnica de Efecto Hall, es decir, n_i .

El tamaño de grano de las películas preparadas por esta técnica es aproximadamente de 60 Å, por lo que se puede comprobar que $L_D \approx l/2$ y que $n_i \approx NI$ en todos los casos, por lo que se puede asociar tanto al caso b como al c (Fig. IV.6). Teniendo en cuenta los valores de movilidad y número de portadores se observa que la temperatura tiene mayor influencia en el número de portadores. La inclinación es mayor por el caso c, por los resultados obtenidos de la comparación entre el tamaño de grano y la longitud de carga espacial como queda reflejado en el estudio posterior.

En el caso de las películas preparadas por haz de electrones, se obtienen los siguientes datos para L_D a partir de la ec.(9), (tabla IV.7).

Tabla IV.7 Variación de L_D con la temperatura para películas de SnO_2 preparadas por evaporación por haz de electrones.

T (°C)	L_D (Å)
25	97.8
50	122.6
100	141.8
150	193.7
200	163.9
250	140.9
300	214.4

En este caso el tamaño de grano es de 500 Å aproximadamente, por lo que se tiene que L_D es $< 1/2$

Φ_b y los valores de n_i se calculan a partir de las ecuaciones (10) y (11).

$$\mu_0 = 46.9 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$$

$$\Phi_b/k = 742$$

$$\Phi_b = 0.06 \text{ eV}$$

Los valores de n_i quedan reflejados en la tabla IV.8

Tabla IV.8 Comparación de valores de n_t y NI para películas de SnO₂ preparadas por cañon de electrones.

n_t	NI
$8.73 \cdot 10^{11}$	$10.0 \cdot 10^{11}$
$7.25 \cdot 10^{11}$	$6.9 \cdot 10^{11}$
$6.73 \cdot 10^{11}$	$6.0 \cdot 10^{11}$
$4.93 \cdot 10^{11}$	$3.2 \cdot 10^{11}$
$6.56 \cdot 10^{11}$	$5.7 \cdot 10^{11}$
$8.03 \cdot 10^{11}$	$8.5 \cdot 10^{11}$
$5.52 \cdot 10^{11}$	$4.0 \cdot 10^{11}$

Este tipo de películas preparadas por cañon de electrones al caso que mejor se ajustan es al **b** (fig. IV.6) , ya que aquí parece más adecuado considerar que el control de conducción es por los cuellos y los límites de grano, por los resultados obtenidos posteriormente por el análisis de la microestructura.

En el caso de las películas preparadas por serigrafía, los valores de L_D vienen dados en la tabla IV.9.

Tabla IV.9 Valores de L_D en función de la temperatura para películas preparadas por serigrafía.

T (°C)	L_D (Å)
25	211
50	137
100	58.5
150	49.3
200	40.2
250	62.2
300	70.8

El valor de la altura de barrera obtenido por regresión lineal, es:

$$\mu_o = 6.61 \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$$

$$\Phi_b/k = 780$$

$$\Phi_b = 0.07 \text{ eV}$$

Como en los casos anteriores a partir de estos datos se calculan los datos de n_i para cada temperatura (Tabla IV.10).

Para este tipo de películas el tamaño de grano era aproximadamente de 1000 Å.

Tabla IV.10 Comparación de n_i y Nl para películas preparadas por serigrafía.

n_i	Nl
$0.42 \cdot 10^{12}$	$0.43 \cdot 10^{12}$
$0.65 \cdot 10^{12}$	$1.12 \cdot 10^{12}$
$0.67 \cdot 10^{12}$	$7.01 \cdot 10^{12}$
$2.12 \cdot 10^{12}$	$11.20 \cdot 10^{12}$
$2.74 \cdot 10^{12}$	$18.80 \cdot 10^{12}$
$1.86 \cdot 10^{12}$	$8.70 \cdot 10^{12}$
$1.71 \cdot 10^{12}$	$7.34 \cdot 10^{12}$

Este tipo de películas se ajustan al primer caso (fig. IV.6a) según el modelo de Orton y Powell (1980).

En este caso es donde realmente controla la frontera de grano. La movilidad está térmicamente activada.

Influencia de L_D y l en la conductividad eléctrica.

Teniendo en cuenta el mecanismo de detección de los sensores de gases, se sabe que las especies O^- sobre la superficie de las partículas del material juega un papel importante en la conducción electrónica de las películas. La formación de iones de oxígeno adsorbidos sobre la superficie introduce centros de scattering cargados negativamente. La región donde el movimiento de portadores (electrones) se perturba por estos centros, viene dada por la longitud de Debye. Si se define L_c (Ogawa, 1982) como la anchura del canal donde los electrones se mueven sin ser perturbados por las cargas superficiales, su valor es : $L_c = l - 2L_D$

Cuando el CO se adsorbe en la película reacciona con los iones de oxígeno adsorbidos y por lo tanto habrá sitios en la película donde $L_c \approx l$. Cuando la concentración de CO aumenta, habrá más sitios en los que esto tiene lugar, y también aumenta la movilidad de portadores (electrones), fig. IV.7.

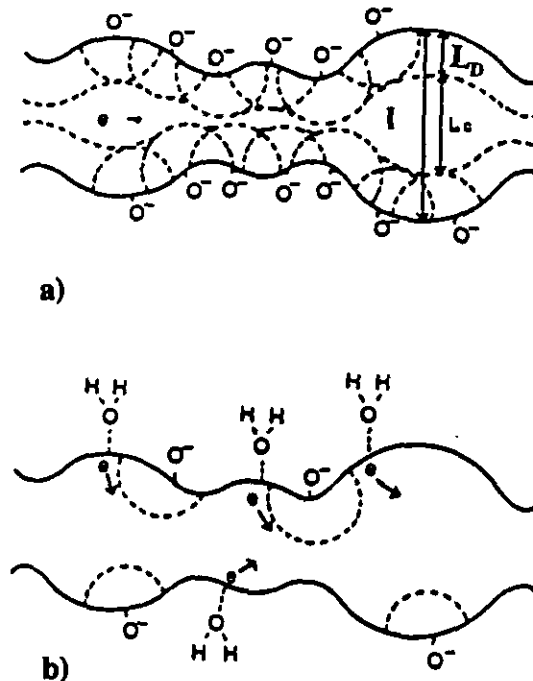


Fig. IV.7 Esquemático modelo de la modulación de la anchura del canal por la adsorción. a) Antes de la adsorción. b) Después de la adsorción.

Se han llegado a verificar los resultados obtenidos por la teoría de Orton y Powell (1980) a partir del análisis de la microestructura del material.

Influencia de la microestructura del material en la sensibilidad del gas.

Es muy interesante analizar las funciones del gas sobre el sensor semiconductor tal como se muestra en la fig. IV.8

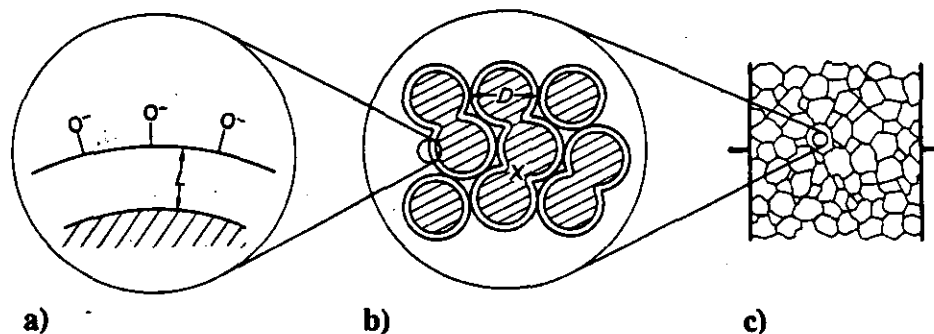


Fig. IV.8 Funciones receptora y transductora de los sensores semiconductores de gases. a) Superficie (función receptora). b) Microestructura (función transductora). c) Elemento (cambio de resistencia a la salida).

El reconocimiento del gas (función receptora) se lleva a cabo a través de los procesos químicos de superficie (Yamazoe y col. 1979, 1980, 1989, Moseley y col. 1987), o más específicamente las posiciones de adsorción o de reacción juegan el papel de receptores para los gases. Por otra parte la conversión de esta interacción al cambio de resistencia eléctrica (función transductora) se lleva a cabo a través de los procesos físicos relacionados con el transporte de electrones. Esto se determina no sólo por las propiedades del semiconductor sino también por la microestructura de los elementos tales como el tamaño de grano de las partículas del semiconductor y la geometría de la conexión entre las partículas.

Modelo basado en el análisis de los cuellos entre granos y las fronteras de grano de una película semiconductor que actúa como sensor (efectos del tamaño de grano).

La sensibilidad del gas está fuertemente influenciada por el tamaño de grano (l) del SnO_2 cuando l es suficientemente pequeño como para poderse comparar con el espesor de la capa espacial (L). Hay que analizar la microestructura de los elementos policristalinos, especialmente la geometría de los contactos entre las partículas del material, por estar directamente relacionada con el transporte electrónico.

En el caso de contactos de frontera de grano, los electrones de conducción se mueven a través de una barrera de potencial en cada frontera de grano (fig. IV.9a).

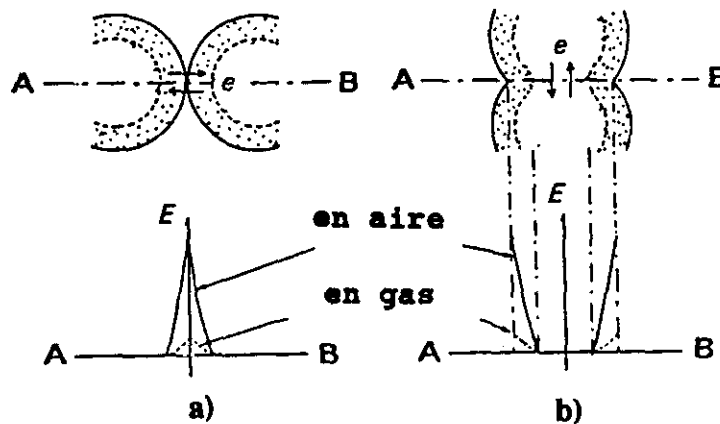


Fig. IV.9 Influencia de la capa de carga espacial en el transporte electrónico entre granos en aire y en gas. a) frontera de grano. b) cuello.

Ihokura (1983) propuso que la barrera era alta en aire a causa de la adsorción de oxígeno, mientras que disminuía al ser expuesta a gases inflamables.

En el caso de que existan cuellos entre los granos del material, los electrones de conducción se mueven a través de un canal (fig. IV.9b). La apertura del canal está modulada por la capa de carga espacial superficial (Mitsudo, 1980). Es estrecho en aire

a causa de la adsorción de oxígeno, pero se hace más ancho cuando un gas consume el oxígeno adsorbido.

Como un modelo tridimensional es demasiado complicado, se simplifica considerando una cadena unidimensional de partículas de SnO_2 (Fig. IV.10).

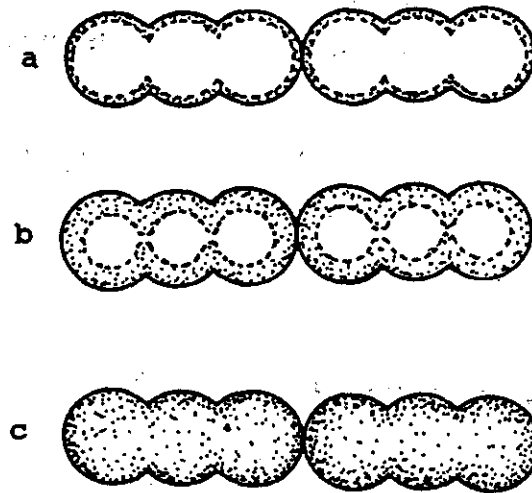


Fig. IV.10 Modelo que tiene en cuenta los efectos del tamaño de grano.

a) $l \gg 2L$ b) $l = 2L$ c) $l < 2L$

Los tres siguientes casos se distinguen según las magnitudes relativas de l y $2L$.

a- $l \gg 2L$ (controla la frontera de grano). Los canales a través de los cuales circulan los electrones son demasiado anchos como para que controlen la resistencia eléctrica de cada cadena. La resistencia en los contactos de las fronteras de grano determina la resistencia total, siendo la sensibilidad al gas independiente de l .

b- $l = 2L$ (controla el cuello). Cada canal es lo suficientemente estrecho como para ser resistivo a la conducción de electrones. Aquí los cuellos son los que controlan la resistencia total del sensor, siendo la sensibilidad dependiente del tamaño de grano.

c- $l < 2L$ (controla el grano). Cada partícula de SnO_2 se encuentra incluida totalmente en la región de carga espacial. En estas condiciones, el transporte electrónico en cualquier lugar dentro de la partícula es sensible a los efectos superficiales. Además la resistividad específica dentro de la partícula es más pequeña que en cada cuello, la contribución de resistencia por cada partícula puede aumentar y eventualmente exceder a la de cada cuello cuando l llega a ser suficientemente pequeño, entonces la resistencia eléctrica total y la sensibilidad al gas está controlada por los mismos granos. La parte más externa de cada grano es más sensible a los gases que la interna. Esto explica probablemente el aumento de la sensibilidad al gas con la disminución del tamaño de grano, además también influyen los tratamientos a los que hayan sido sometidos.

Según los resultados obtenidos por Efecto Hall, se calcula la longitud de la capa de carga (L) espacial a partir de la relación que existe entre dicha longitud y la longitud de Debye (L_D), (ec. 12).

$$L = L_D \sqrt{\frac{2eV_s}{kT}} \quad (12)$$

Los resultados obtenidos, para cada técnica de preparación, son los siguientes:

1- Para películas preparadas por pulverización catódica reactiva.

$$L_D \approx 30 \text{ \AA} \quad L \approx 40 \text{ \AA} \quad \text{y} \quad l \approx 60 \text{ \AA}$$

2- Para películas preparadas por cañón de electrones.

$$L_D \approx 150 - 200 \text{ \AA} \quad L \approx 300 \text{ \AA} \quad \text{y} \quad l \approx 500 \text{ \AA}$$

3- Para películas preparadas por serigrafía.

$$L_D \approx 70 \text{ \AA} \quad L \approx 120 \text{ \AA} \quad \text{y} \quad l \approx 1000 \text{ \AA}$$

Analizando estos resultados se puede decir que las películas preparadas por pulverización catódica reactiva responden al caso c, es decir, el control de la conducción electrónica se lleva a cabo en el grano. En este caso es cuando la sensibilidad depende del tamaño de grano.

Para las películas preparadas por cañón de electrones no está muy claro si su comportamiento es el caso a o el caso b, por lo que se puede considerar que están regidas por ambos, es decir el control de la conducción es por los cuellos y los límites de grano (películas de transición).

Las películas preparadas por serigrafía responden claramente al caso a, el control de la conducción es por los límites de grano, y la sensibilidad es independiente del tamaño de grano.

Este análisis de resultados se ajusta perfectamente al realizado anteriormente a partir de la teoría de Orton y Powell (1980).

Mecanismos de conducción eléctrica.

Una vez analizados los resultados obtenidos por las medidas de Efecto Hall es interesante hacer un estudio básico de los mecanismos de conducción eléctrica, ya que los mecanismos de transporte de los portadores mayoritarios en semiconductores policristalinos constituyen la base para comprender la función sensitiva de los sensores de gases semiconductores.

Debido a las discontinuidades abruptas de la estructura de la red en la superficie, se generan un gran número de estados de energía localizados. Estos actúan como centros de recombinación-generación y mejoran la velocidad de recombinación en la región superficial. El conocimiento de los procesos de recombinación superficial es importante ya que tiene un gran efecto en las características de los sensores de gases.

En los sensores de gases, las impurezas que actúan como estados localizados en los procesos de generación-recombinación son principalmente las que actúan como catalizadores para un determinado gas. Esto significa que la generación de portadores debido a la detección del gas tiene lugar cuando se produce la interacción. Por ello, las impurezas deben ser seleccionadas para que introduzcan un estado localizado de energía en la banda prohibida.

Para los sensores de gases es conveniente preparar un material con alta velocidad de recombinación superficial, para así obtener una gran interacción de portadores libres. Cualquier método para preparar películas delgadas o gruesas, pastillas o materiales sinterizados puede producir superficies rugosas (Moseley, 1987).

En los materiales policristalinos se encuentra la máxima influencia de la superficie en los mecanismos de conducción. Estos materiales se consideran formados por una serie de dominios resistivos, conectados de tal forma que la resistividad total será la resultante de la de los granos, ρ_1 , y de las fronteras de grano, ρ_2 . El valor de la resistividad se calcula por la corriente establecida (de forma directa e inversa) a través de la barrera de potencial de la frontera de grano, esto se expresa :

$$\sigma_1 = en_1 \frac{evd}{K_B T} \exp\left(-\frac{\Phi_{1B}}{K_B T}\right) = en_1 \mu_0 \exp\left(-\frac{\Phi_{1B}}{K_B T}\right) = en\mu \quad (13)$$

$$\sigma_2 = \frac{n_1 e^2 d}{(2\pi m^* K_B T)^{1/2}} \exp\left(\frac{\Phi_{2B}}{K_B T}\right) \quad (14)$$

Siendo d la distancia entre granos.

La expresión (ec. 13) se puede interpretar de dos formas:

- 1- Todos los portadores contribuyen a la corriente a través de la barrera, y hay una movilidad térmicamente activada, $\mu = \mu_0 \exp(-\Phi_B/K_B T)$.
- 2- Hay sólo un número reducido de portadores, $n = n_1 \exp(-\Phi/K_B T)$, con una movilidad μ_0 constante.

En el primer caso, si $\sigma_1 \ll \sigma_2$, el número de portadores de los granos son los que contribuyen, fundamentalmente, a la conducción en el material. En el segundo caso n está térmicamente activado.

De forma bastante similar se considera como portadores térmicamente activados o movilidad térmicamente activada al caso de los estados superficiales que actúan como centros de trampas. Por ello los estados superficiales n_i crean una barrera de potencial, que hacen doblar las bandas de energía en la proximidad a la superficie. Los diferentes casos establecidos de comparar la densidad de estados superficiales y el producto del tamaño de grano por el número de portadores ya se han comentado en el estudio de la teoría de Orton y Powell. Para los sensores de gases es conveniente conseguir que los portadores estén térmicamente activados. De esta forma los estados superficiales dominan los procesos de conducción mejorando el mecanismo de detección al gas. (Agapito, 1992).

IV.1.2- MEDIDAS DE CONDUCTIVIDAD ELECTRICA.

Tras haber realizado el tratamiento térmico (comentado en la pag. 143) se empieza a tomar medidas de conductividad para observar la detección del sensor, para ello se va subiendo la temperatura (ya que estos sensores no detectan a temperatura ambiente) de 50 en 50 °C y cuando se tiene estabilizada la resistencia en aire sintético se introduce el monóxido de carbono en un rango de concentraciones que varía entre 50-5000 p.p.m. en aire (dependiendo de la muestra). Se van tomando medidas de resistencia en función de la temperatura y del ambiente gaseoso, registrándose las medidas de la resistencia en función de la temperatura o del tiempo (por programas propios). De esta forma se obtienen las *gráficas de respuesta al gas de cada sensor*. A partir de estos valores se calculan los parámetros característicos del sensor, como son : sensibilidad, tiempo de respuesta, tiempos de estabilidad, tiempos de recuperación, y energías de activación. A partir de estos datos se han graficado:

- 1- La sensibilidad en función de las concentraciones de CO/aire, obteniéndose las diferentes curvas de calibrado. La sensibilidad representada es la que se calcula cuando se llega al equilibrio (saturación).
- 2- La sensibilidad en función del tiempo (velocidad de respuesta) hasta llegar igualmente al tiempo en que satura.

De las series de muestras medidas, preparadas por las diferentes técnicas, se escogen las más representativas, aunque hay que resaltar, en general, que las series muestran valores reproducibles.

PELICULAS PREPARADAS POR PULVERIZACION CATODICA.

1- Películas preparadas por pulverización catódica reactiva de Sn (15 % de O₂).

De todas las películas preparadas, con diferentes espesores, sólo las de espesores de 1000 Å de espesor detectan monóxido de carbono.

2- Películas preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO₂ (5 % de O₂) sin dopar y dopadas con Pt y Pd.

Las dopadas en superficie no detectan.

3- Películas preparadas por pulverización catódica.

No detectan, para ninguno de los dos espesores preparados (ver apartado de elipsometría), monóxido de carbono.

1- Películas preparadas por pulverización catódica reactiva de Sn.

Las muestras de 1000 Å de espesor tienen las mejores sensibilidades a 250°C (Figs. IV.11a y b) (Horrillo G.,1991). Los tiempos de respuesta hasta llegar al equilibrio son cortos (máximo 15 minutos), figuras IV.12a y IV.12b, no cambiando de forma con la temperatura. Pero tienen el gran inconveniente que tardan mucho tiempo en desorber el gas por lo que los tiempos de recuperación en aire son muy largos (3-4 horas). Los valores de resistencia, a cada temperatura, no son tan estables como las películas que seguidamente se comentarán. Una respuesta de estos sensores viene reflejada en la figura IV.13. La modificación de la resistencia en aire con la temperatura es dada en la figura IV.14, se observa un mínimo a los 100°C. Las películas preparadas con espesores inferiores no detectan (800 Å), y las preparadas igual pero de espesores mayores, 3000 y 5000 Å, han dado malas detecciones (no detectan por debajo de 1000 p.p.m.) (Fig. IV.15). La respuesta de sensibilidad con la concentración es bastante lineal y más aún cuando aumenta la temperatura. Para altas concentraciones la sensibilidad se modifica poco.

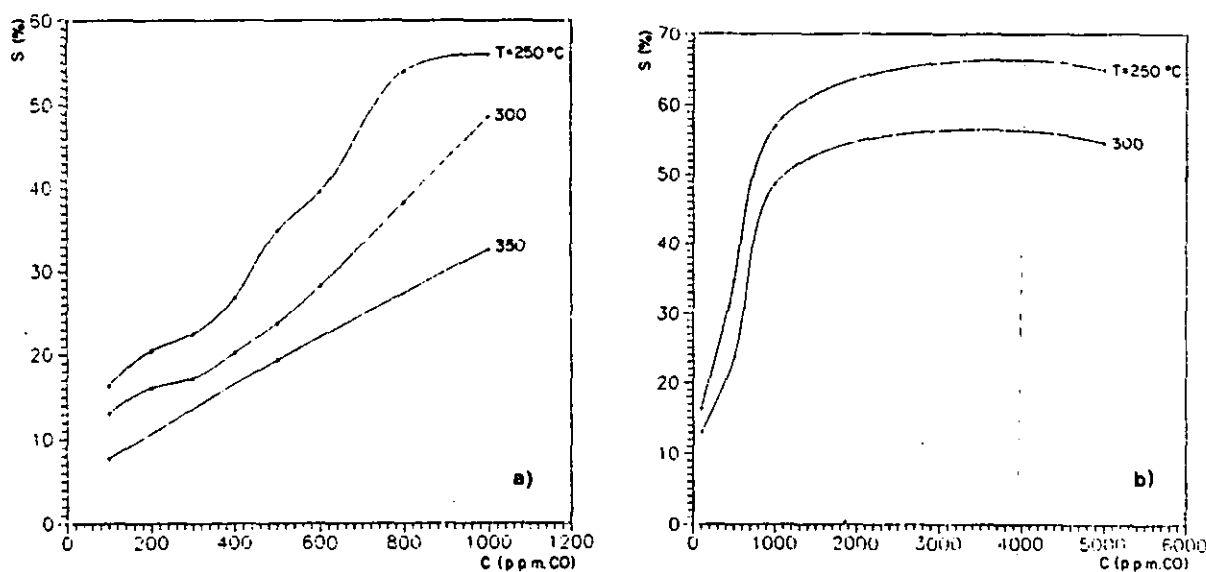


Fig. IV.11 Curvas de calibrado para películas de SnO₂, preparadas por pulverización catódica reactiva de Sn, de 1000 Å. a) Detección hasta 1000 p.p.m. b) Detección hasta 5000 p.p.m.

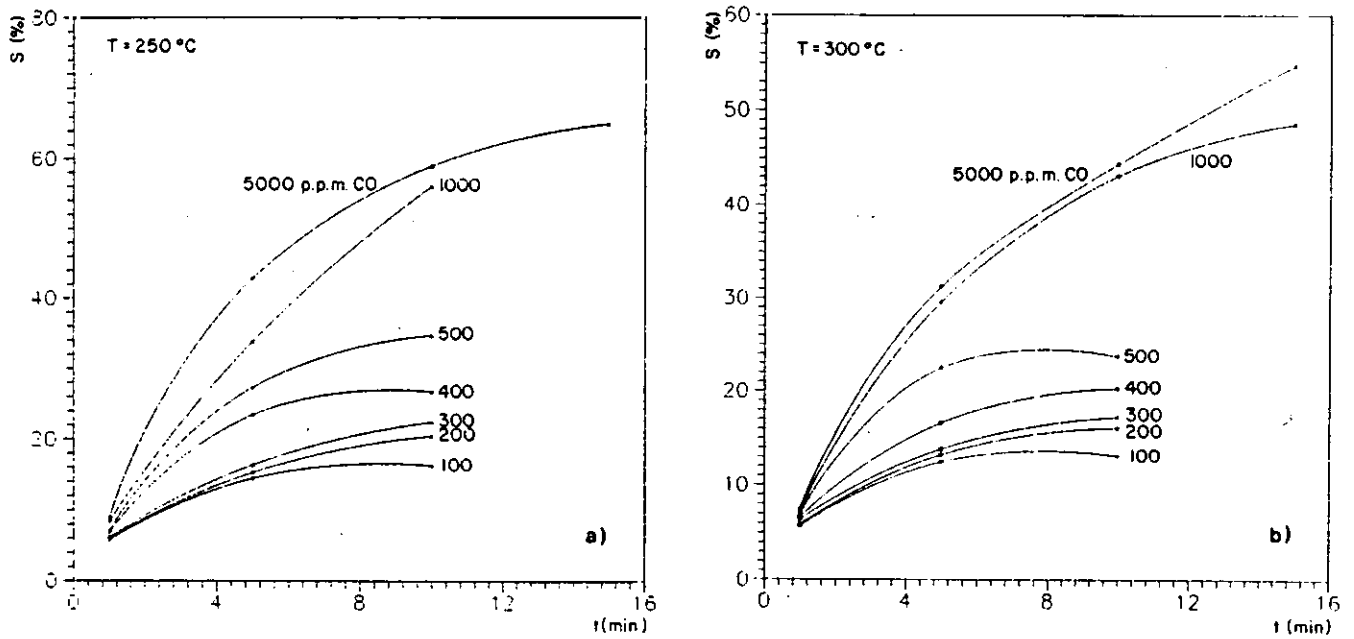


Fig. IV.12 Representación de los tiempos de respuesta para películas de SnO₂ preparadas por pulverización catódica reactiva de Sn de 1000 Å . a) A 250°C b) A 300°C.

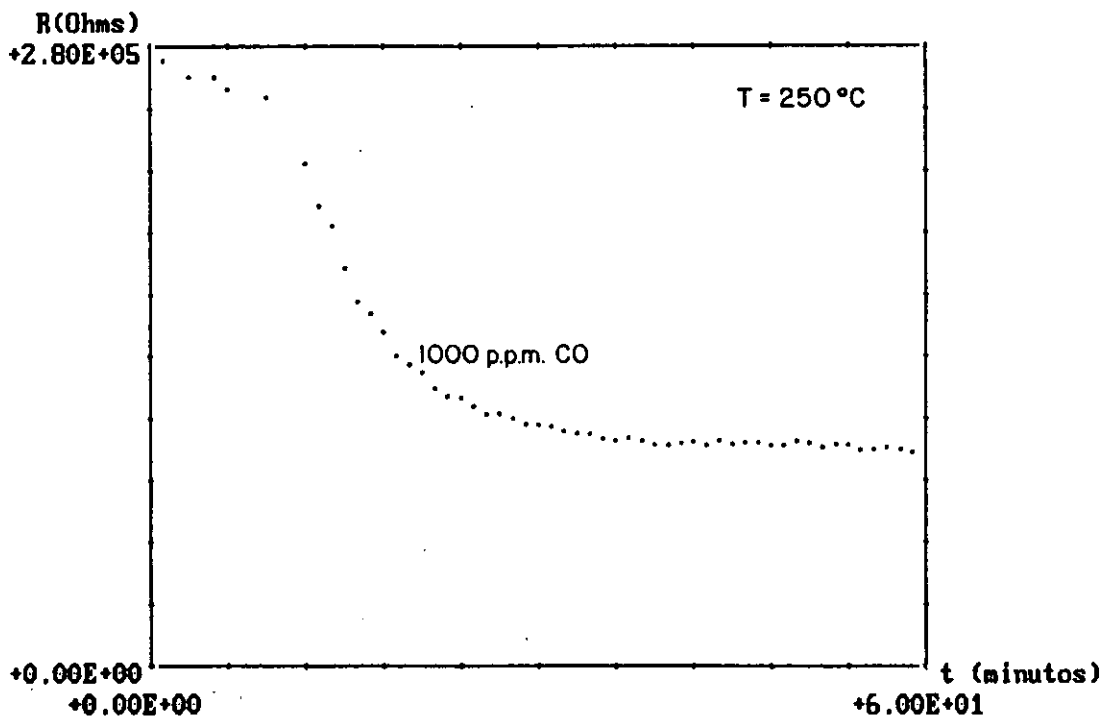


Fig. IV.13 Respuesta a 1000 p.p.m de CO de sensores preparados por pulverización catódica reactiva de Sn de 1000 Å.

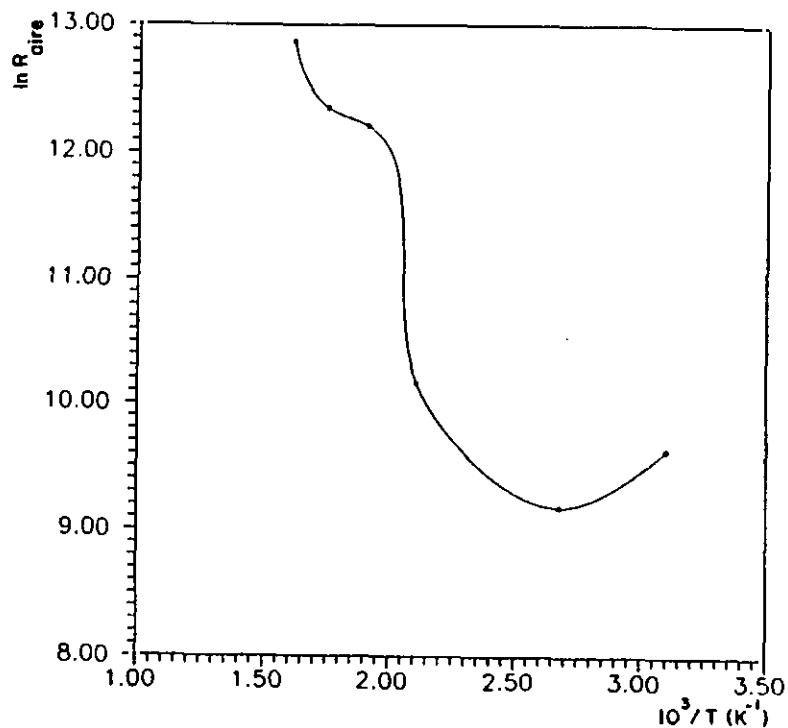


Fig. IV.14 Modificación de la resistencia en aire con la temperatura para muestras sensoras preparadas por pulverización catódica de Sn de 1000 Å.

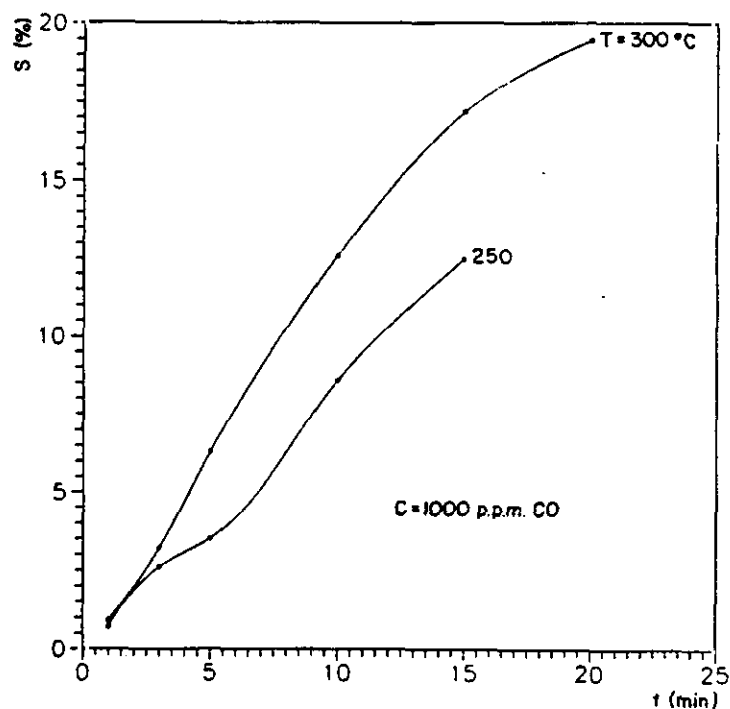


Fig. IV.15 Sensibilidades y tiempos de respuesta para películas de SnO_2 preparadas por pulverización catódica reactiva de Sn de 5000 Å de espesor.

2- Películas preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO₂ (5 % de O₂).

Las películas preparadas con un espesor de 1500 Å empiezan a detectar a la temperatura de 250°C, obteniéndose los valores de sensibilidad mejores a 300°C, siendo semejantes a los de las preparadas por pulverización catódica reactiva de Sn a la temperatura de 250°C. Pero éstas tienen la ventaja de que recuperan el valor inicial que tienen en aire, antes de la detección, en un tiempo mucho menor. Como se observa en la fig. IV.16 las representaciones de las calibraciones son bastante lineales, y la forma de responder es muy parecida a cada temperatura. En la figura IV.17 se observa la modificación de la resistencia, en aire sintético con la temperatura, con y sin tratamiento térmico; viéndose que cuando las películas son sometidas a tratamiento térmico los valores de resistencia en aire aumentan considerablemente; las muestras sometidas a tratamiento térmico presentan un mínimo a la temperatura de 150°C; Los tiempos en que éstas películas detectan hasta llegar al equilibrio son, aproximadamente, de 15 minutos, siendo algo más largos (25 min.) para bajas concentraciones (100 p.p.m.), la forma de respuesta no es igual a 250°C que a 300°C (Fig. IV.18). Los tiempos de recuperación son cortos (~ 15 min.) (Fig. IV.19a y IV.19b). Los valores de resistencia son estables a cada temperatura.

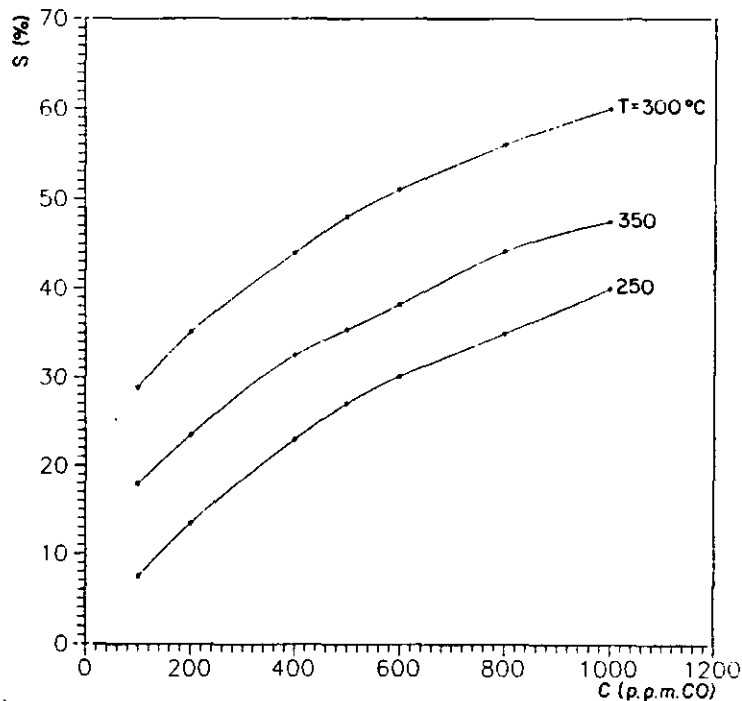


Fig. IV.16 Curvas de calibrado para películas preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO₂ de 1500 Å de espesor.

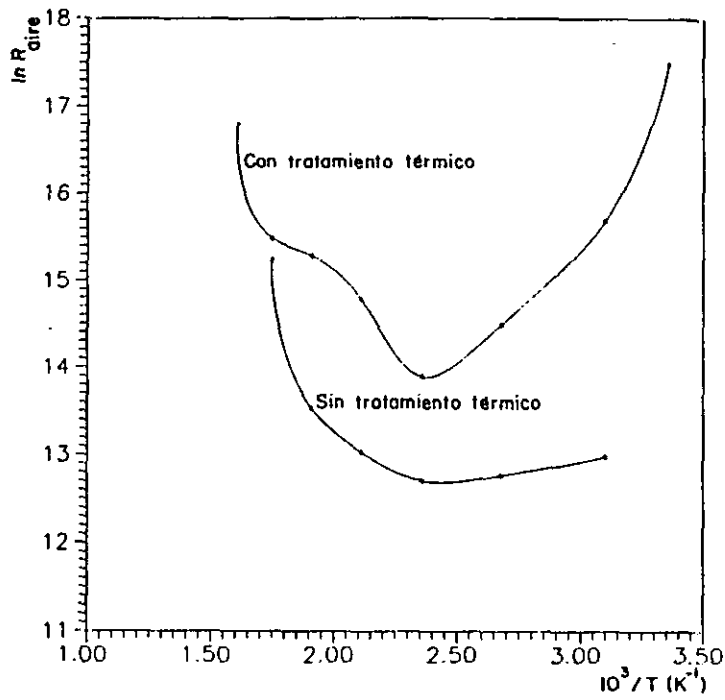


Fig. IV.17 Modificación de la resistencia en aire con la temperatura para películas delgadas preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO_2 , de 1500 \AA de espesor.

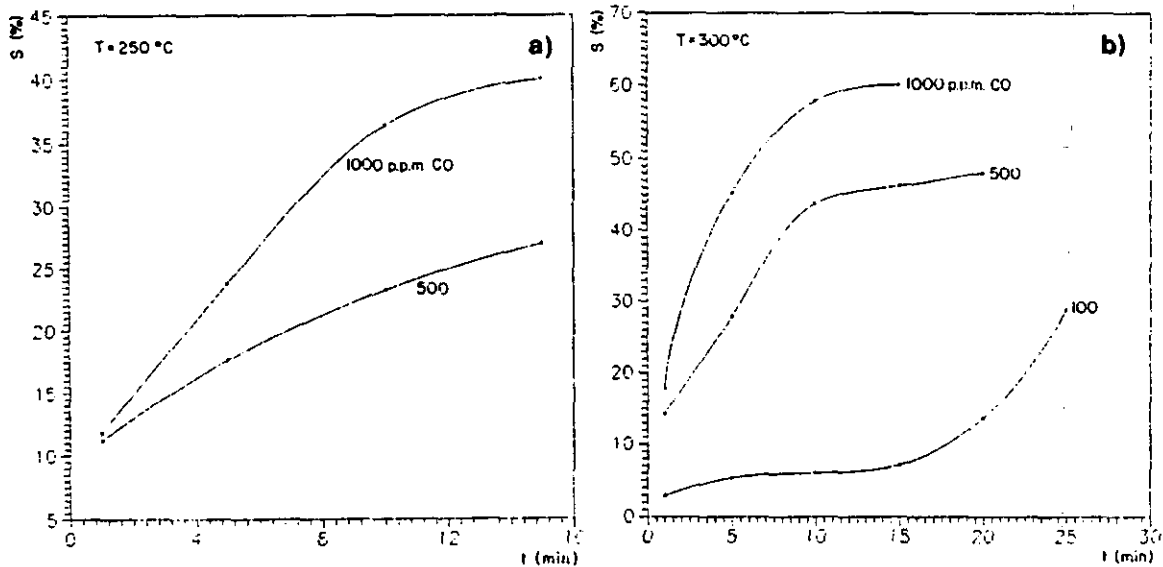


Fig. IV.18 Tiempos de respuesta para películas preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO_2 , de 1500 \AA de espesor. a) $T = 250^\circ\text{C}$. b) $T = 300^\circ\text{C}$.

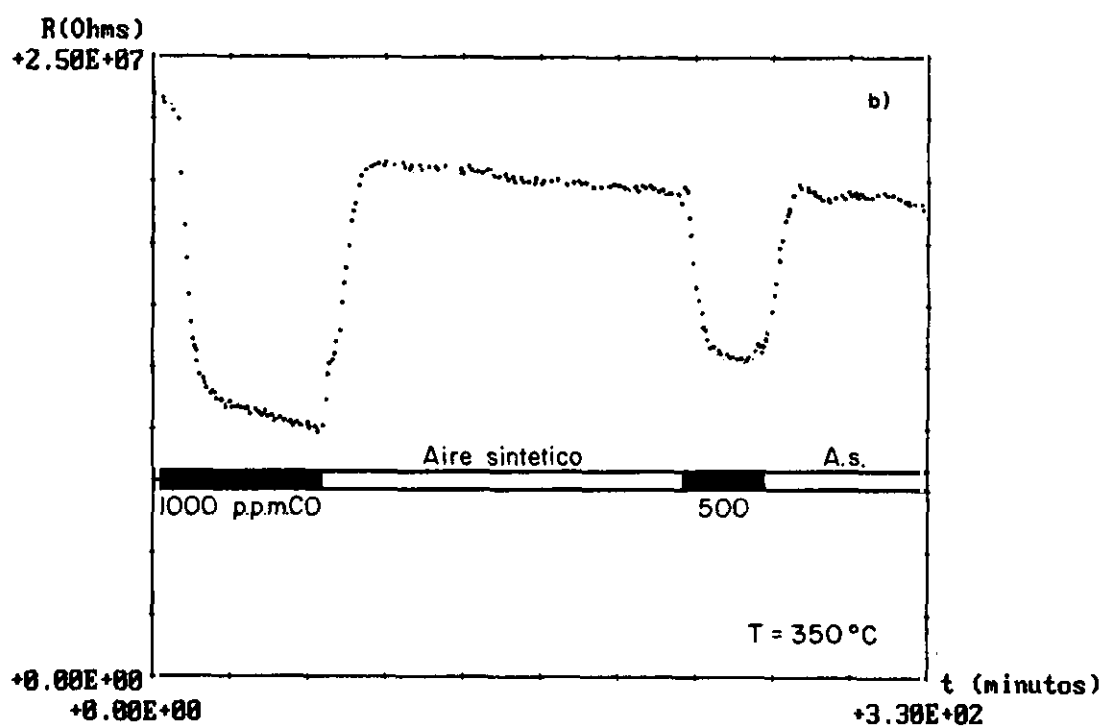
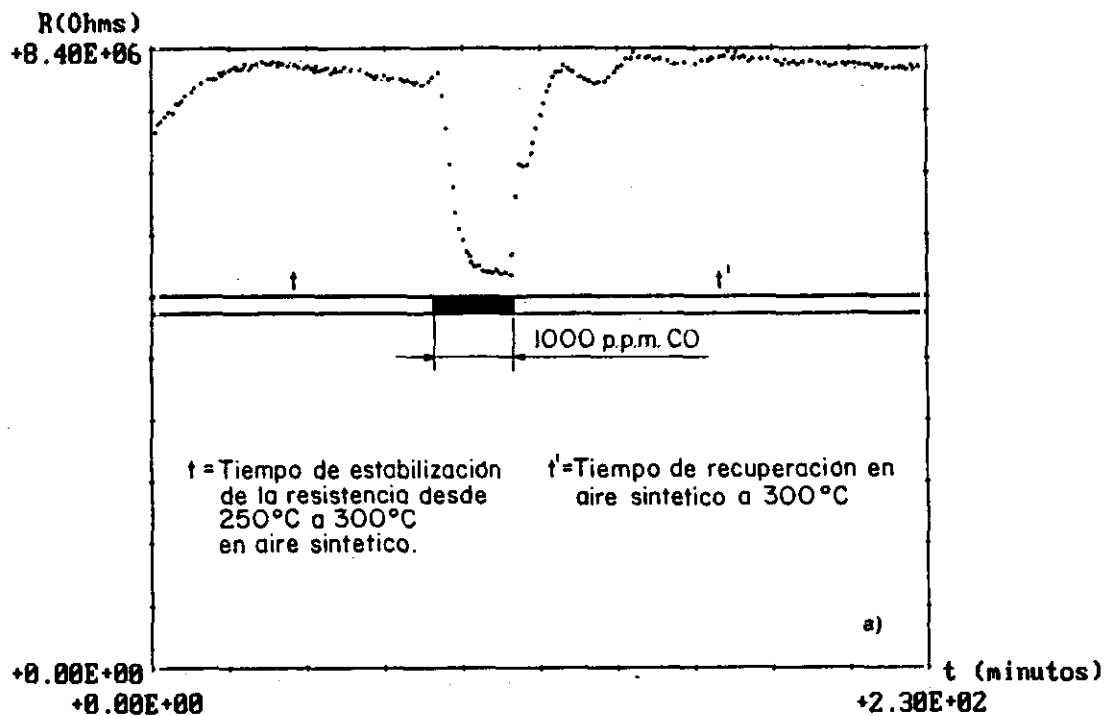


Fig. IV.19 Gráficas de respuesta a CO de películas delgadas preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO₂. a) Tiempo de estabilización de resistencia por cambio de temperatura, detección y tiempo de recuperación en aire. b) Respuesta a 350°C.

Las películas preparadas en las mismas condiciones que las anteriores pero con mayor espesor (3000 Å) detectan a temperaturas más altas (mejor sensibilidad a 350°C) y además tienen valores de sensibilidad más bajos (Fig. IV.20). La modificación de la resistencia en aire después de haber sido sometidas a tratamiento térmico pasa por un mínimo a la temperatura de 200°C (Fig. IV.21). Los tiempos de recuperación son cortos 10-15 minutos (Fig. IV.22). Los tiempos en que están respondiendo al monóxido de carbono son más cortos (Fig. IV.23a y IV.23b); a 300°C las respuestas en el tiempo son lineales. Los valores de resistencia son muy estables al igual que en todas las películas preparadas por pulverización catódica reactiva de Sn (5 % de O₂).

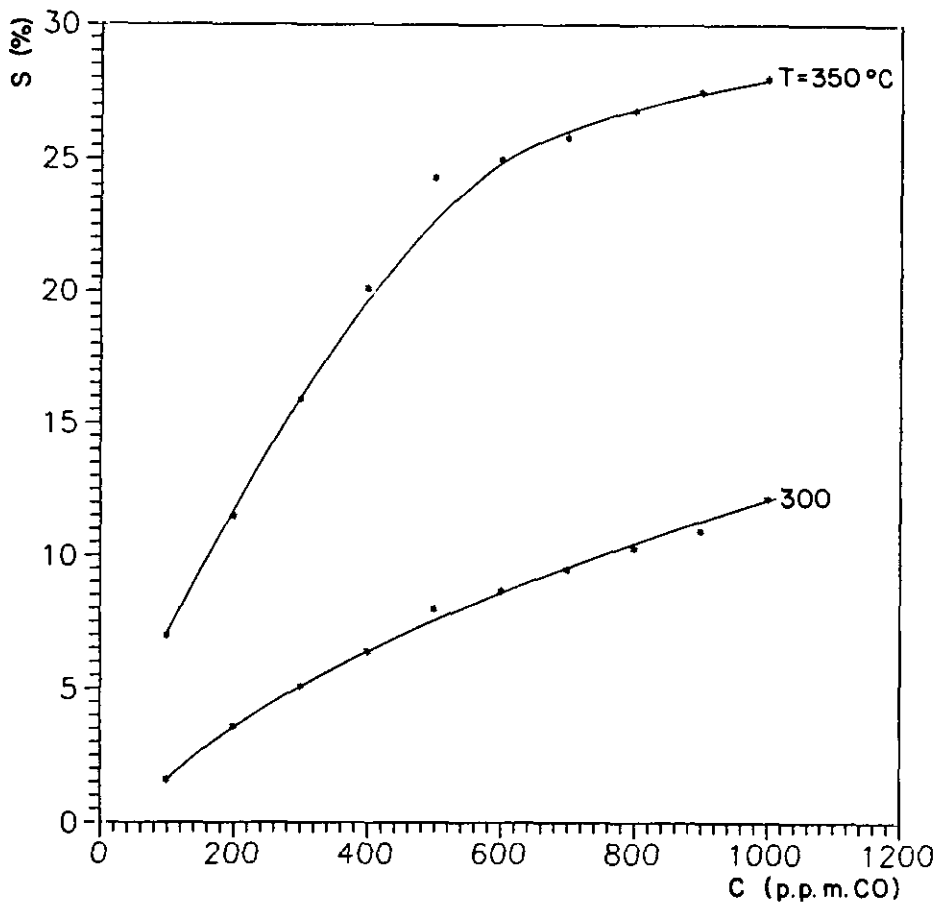


Fig. IV.20 Curvas de calibrado para películas delgadas preparadas por pulveriz. catódica reactiva de SnO₂ de 3000 Å de espesor.

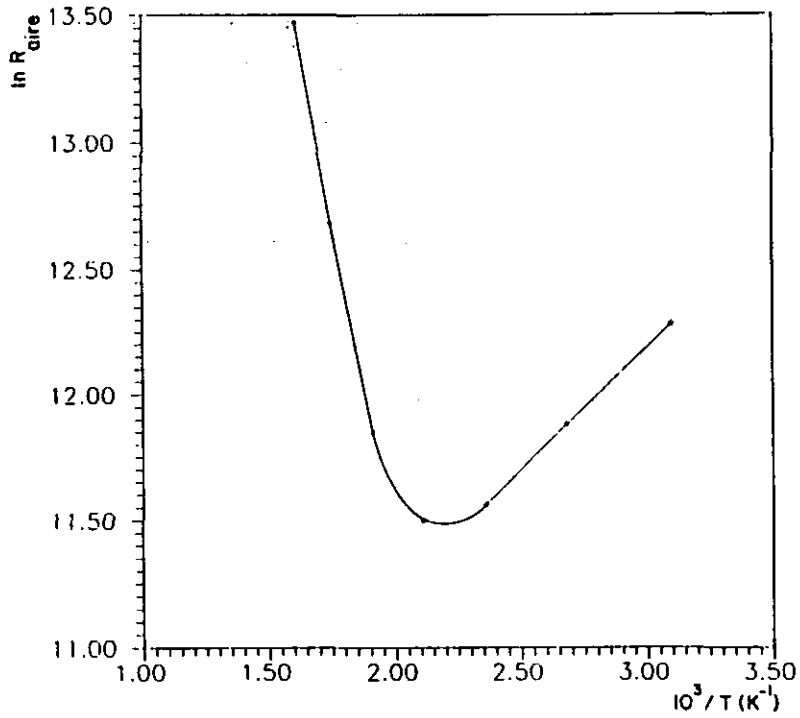


Fig. IV.21 Modificación de la resistencia con la temperatura para películas delgadas de 3000 Å preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO_2 .

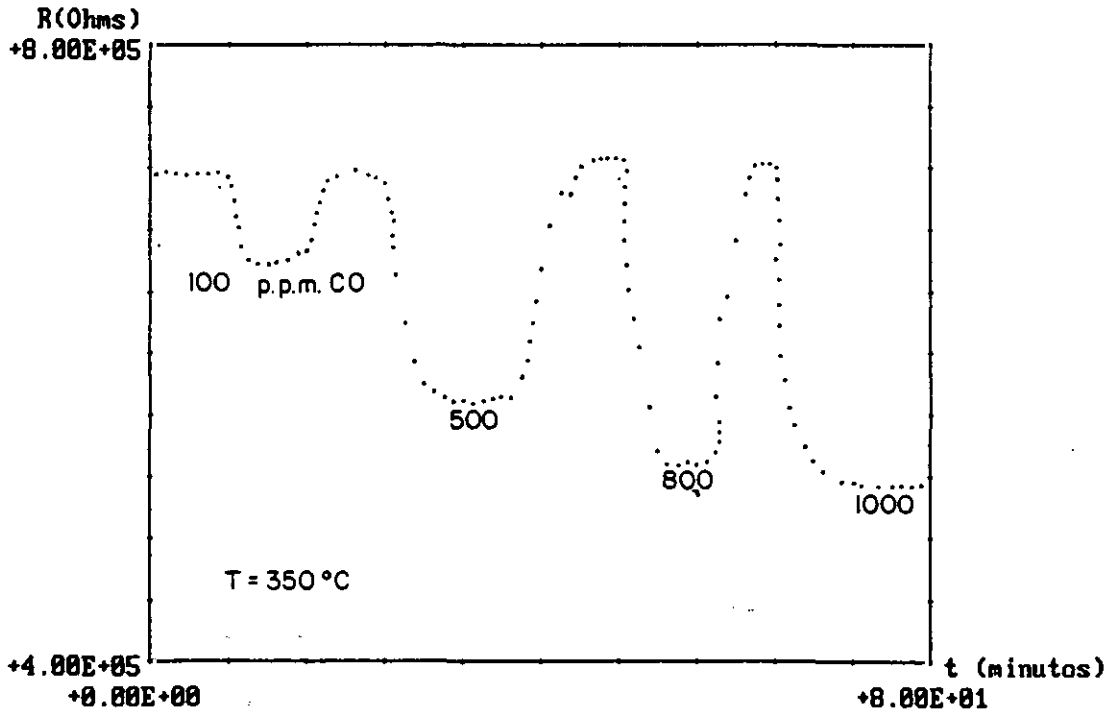


Fig. IV.22 Impulsos de respuesta a diferentes concentraciones de CO por muestras sensoras de 3000 Å de espesor preparadas por la técnica de pulverización catódica reactiva de SnO_2

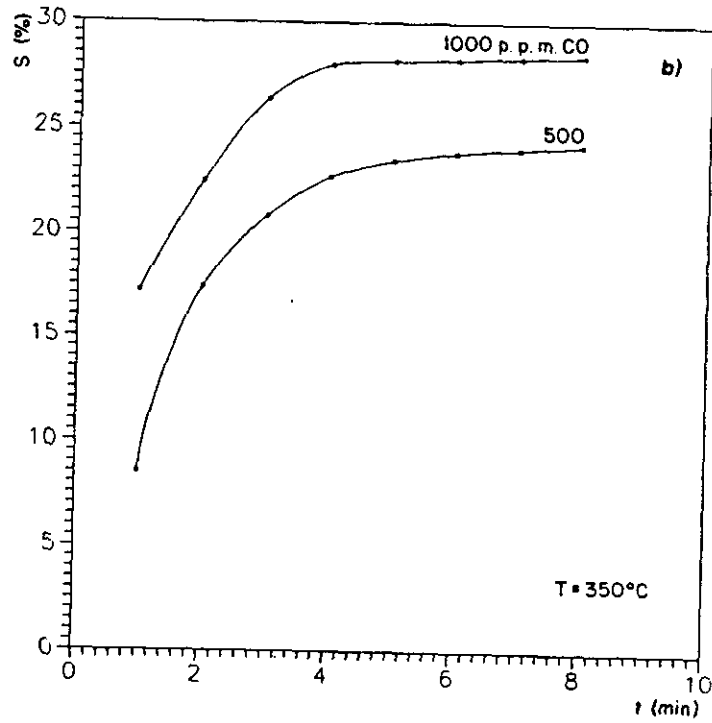
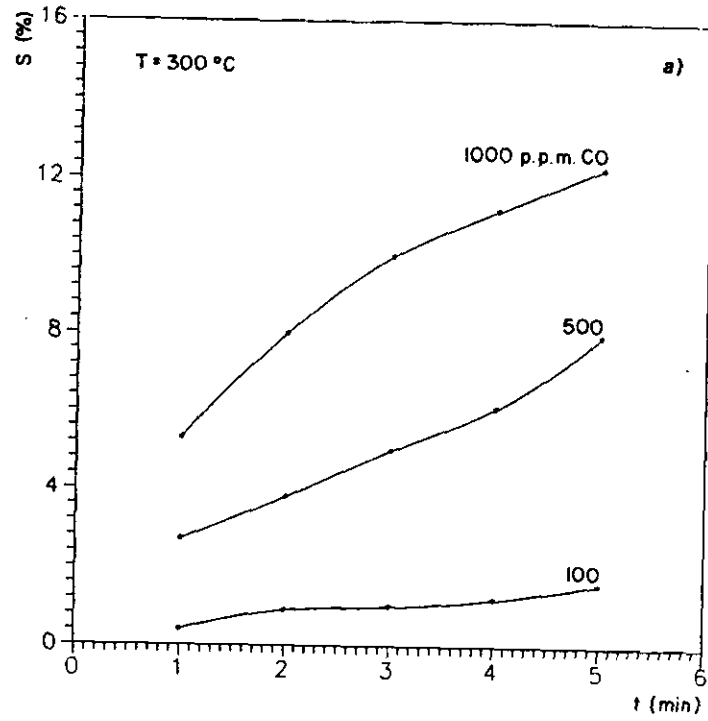


Fig. IV.23 Tiempos de respuesta hasta el equilibrio para películas delgadas de SnO_2 preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO_2 . a) $T = 300^\circ\text{C}$ (respuesta lineal). b) $T = 350^\circ\text{C}$.

Películas preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO₂ con Pt en capa intermedia.

Antes de exponer los resultados obtenidos por este tipo de películas, es importante señalar que se han seleccionado las películas delgadas de SnO₂ preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO₂ (5 % de O₂), como las únicas en que se introduce el catalizador, porque muestran los mejores resultados de los parámetros característicos típicos en la caracterización eléctrica de un sensor. Se introduce el catalizador metálico entre dos capas (cada capa del mismo espesor) de SnO₂ porque pulverizado en superficie no funciona. Las películas de 1500 Å de espesor detectan mal, mucho peor que las películas de SnO₂ sin catalizador. Las sensibilidades con las diferentes concentraciones muestran respuestas lineales (Fig. IV.24), aumentando algo con la temperatura. Aún así las estabilidades son buenas y los tiempos de recuperación cortos (Fig. IV.25). Los tiempos en que están detectando son cortos para cualquier temperatura (ej. Fig. IV.26). Las modificaciones de la conductancia con la temperatura si la película ha sido sometida o no a tratamiento térmico son diferentes (Fig. IV.27a y Fig. IV.27b).

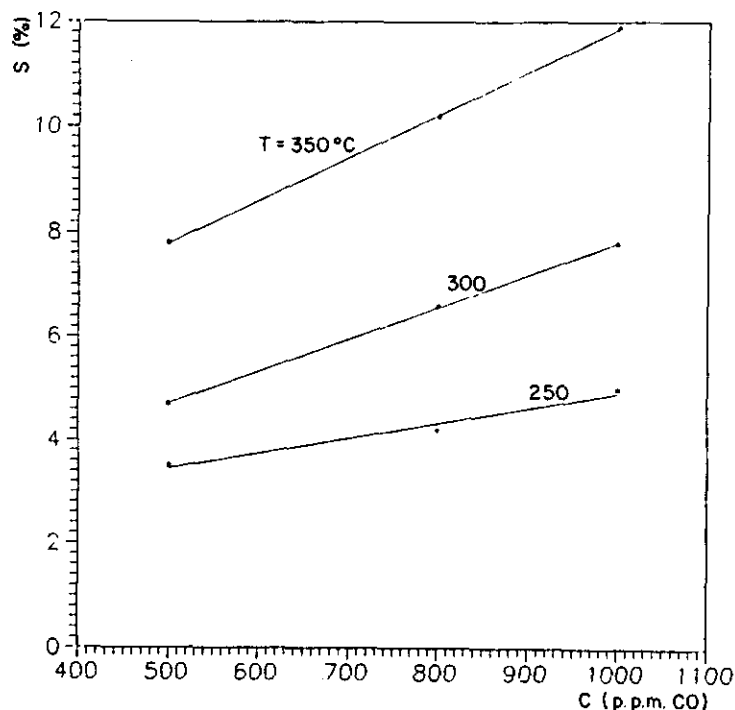


Fig. IV.24 Rectas de calibrado para películas de SnO₂-Pt-SnO₂ de 1500 Å de espesor preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO₂.

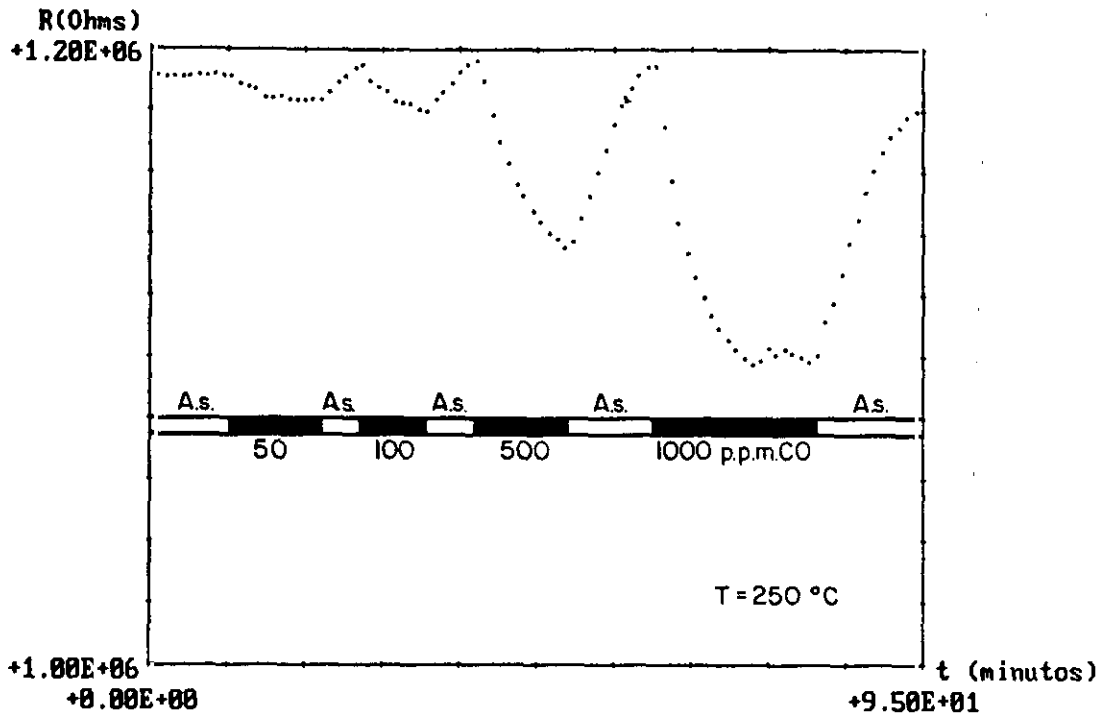


Fig. IV.25 Respuesta de películas de $\text{SnO}_2\text{-Pt-SnO}_2$, de 1500 Å de espesor, preparadas por pulverización catódica.

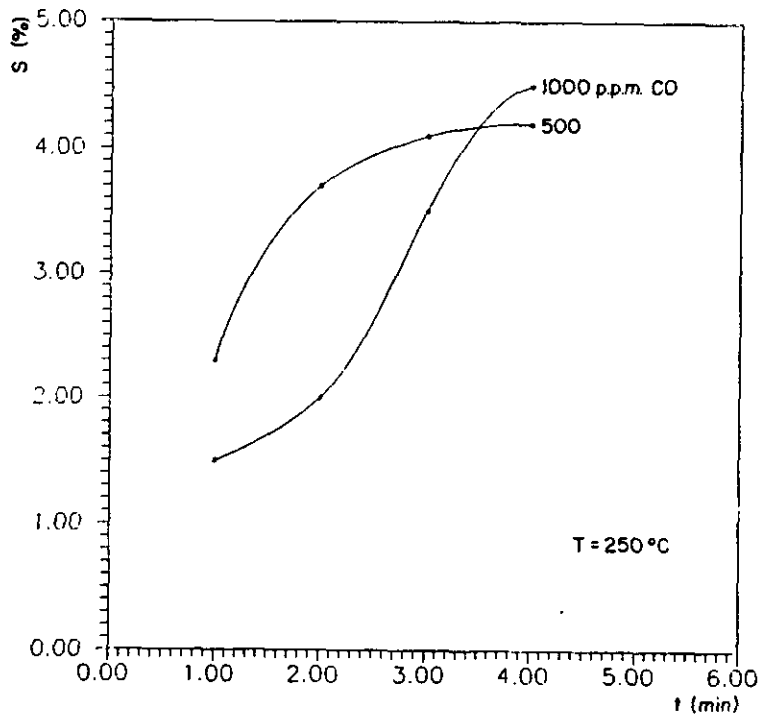


Fig. IV.26 Tiempos de respuesta hasta el equilibrio de películas de $\text{SnO}_2\text{-Pt-SnO}_2$, de 1500 Å preparadas por pulverización catódica.

Es de destacar que estas películas además de dedectar mal sólo lo hacen si no han sido sometidas a tratamiento térmico, justamente en este caso es cuando la curva de modificación de resistencia con la temperatura se parece a la de las demás películas cuando se han sometido a tratamiento térmico, y pasan igualmente por un mínimo a la temperatura de 200°C.

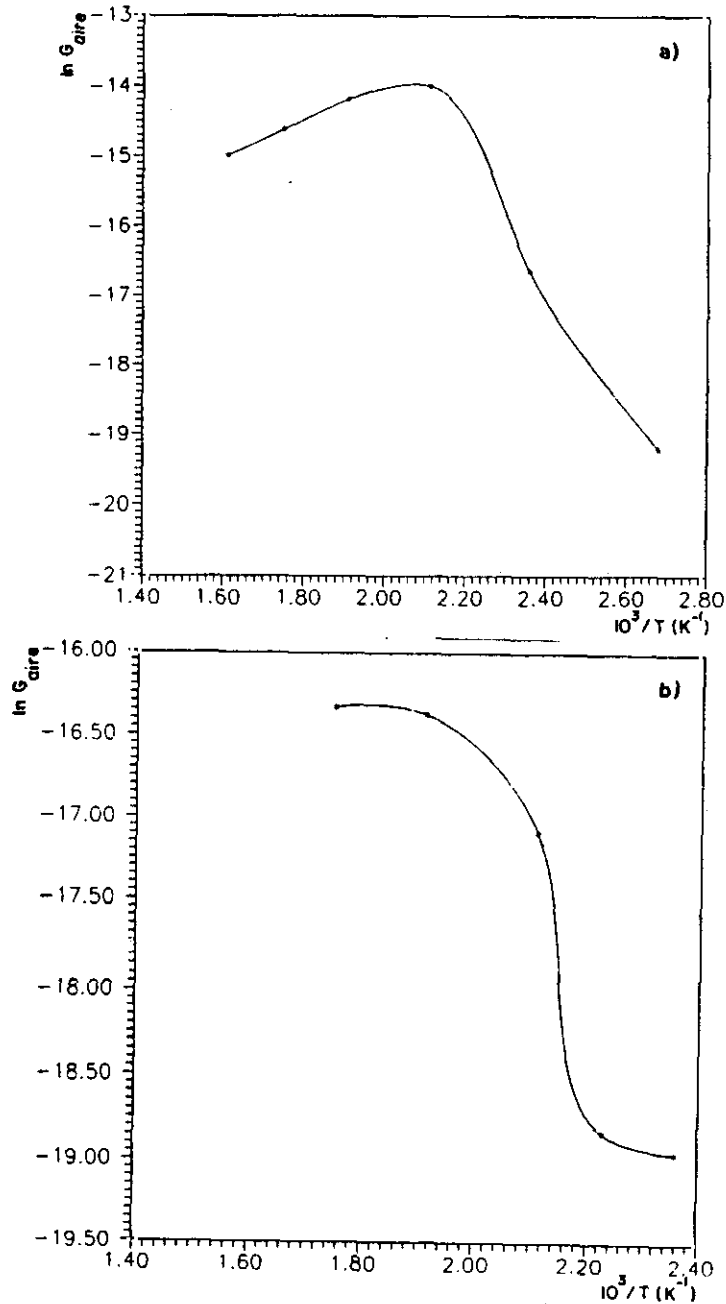


Fig. IV.27 Modificación de la conductancia con la temperatura de películas de $\text{SnO}_2\text{-Pt-SnO}_2$ de 1500 Å preparadas por pulverización catódica. a) Sin tratamiento térmico. b) Con tratamiento térmico.

Las películas preparadas con la misma cantidad de Pt, como capa intermedia, pero de un espesor de 3000 Å son las que mejor detectan (Fig. IV.28), llegándose a obtener sensibilidades del orden del 80 %. Para concentraciones altas (a partir de 500 p.p.m.) los tiempos de respuesta hasta llegar al equilibrio son de 10 minutos, en cambio para concentraciones bajas en 2 minutos se satura (Fig. IV.29), (Horrillo G.,1991). Los valores de resistencia en aire son muy estables, y los tiempos de recuperación aproximadamente de 15 minutos para 1000 p.p.m de CO (Fig. IV.30), siendo menores al disminuir la concentración de CO (Fig. IV.31). Para la temperatura de 350°C las sensibilidades son muy bajas. Las variaciones de la resistencia con la temperatura después de ser sometidas a tratamiento térmico se reflejan en la fig. IV.32, pasando de igual forma por un mínimo a la temperatura de 150°C.

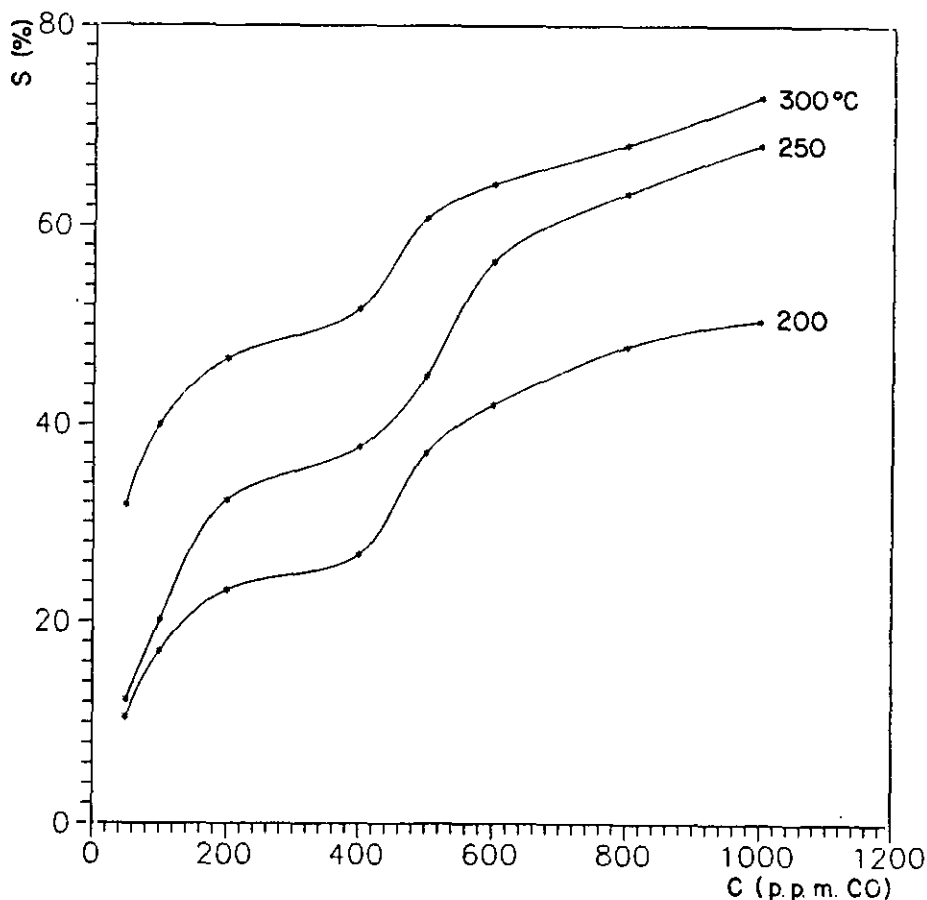


Fig. IV.28 Curvas de calibrado para películas de SnO₂-Pt-SnO₂ de 3000 Å preparadas por pulverización catódica.

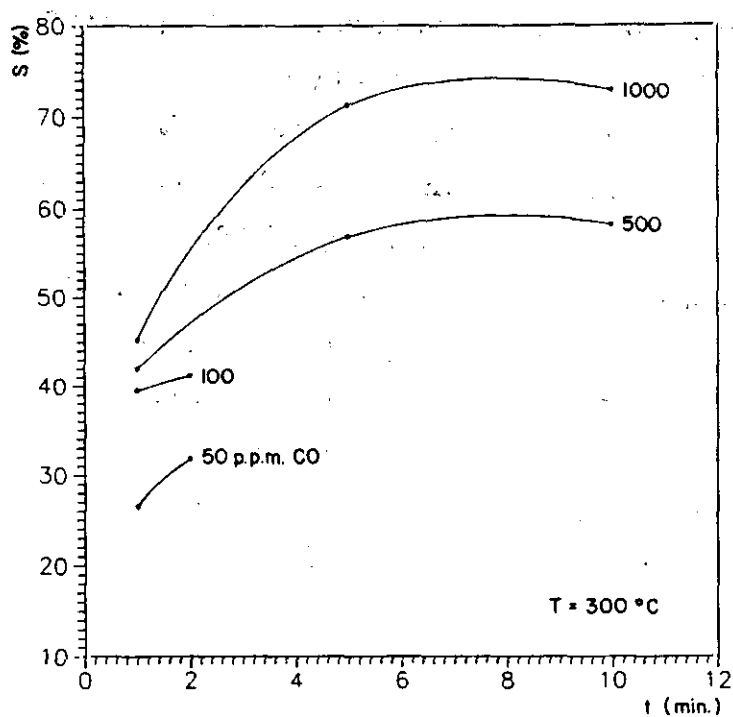


Fig. IV.29 Tiempos de respuesta a la temperatura de máxima detección para películas delgadas de $\text{SnO}_2\text{-Pt-SnO}_2$ de 3000 Å preparadas por pulverización catódica.

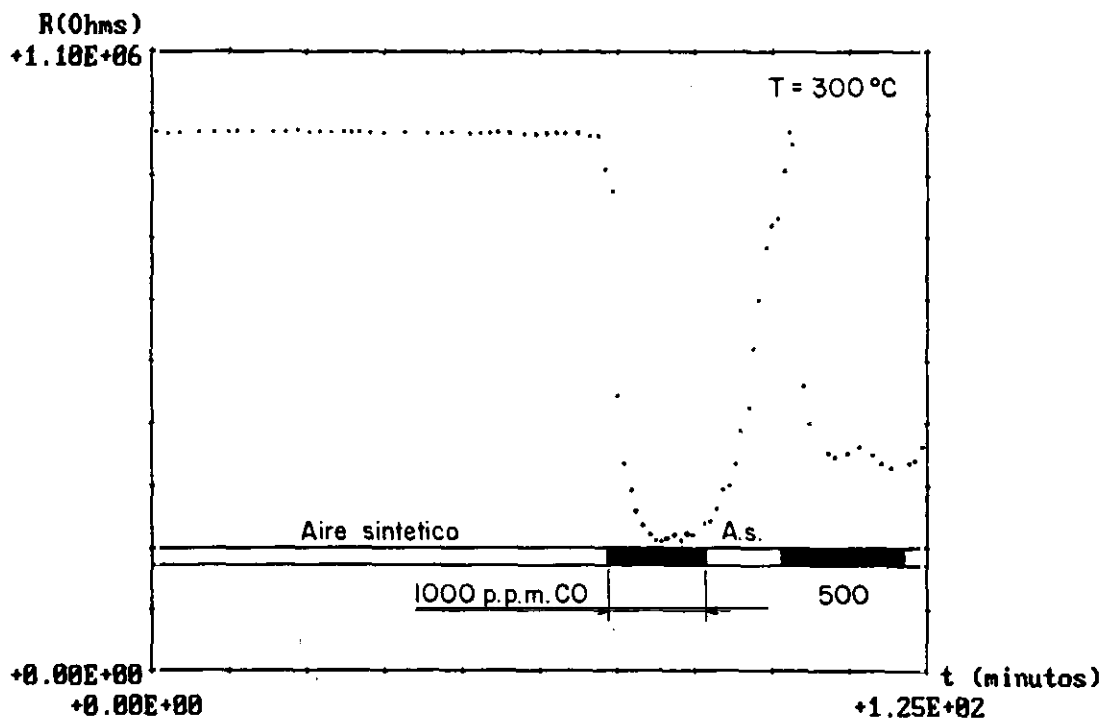


Fig. IV.30 Respuesta, a diferentes concentraciones de CO, de películas de $\text{SnO}_2\text{-Pt-SnO}_2$ de 3000 Å de espesor preparadas por pulverización catódica.

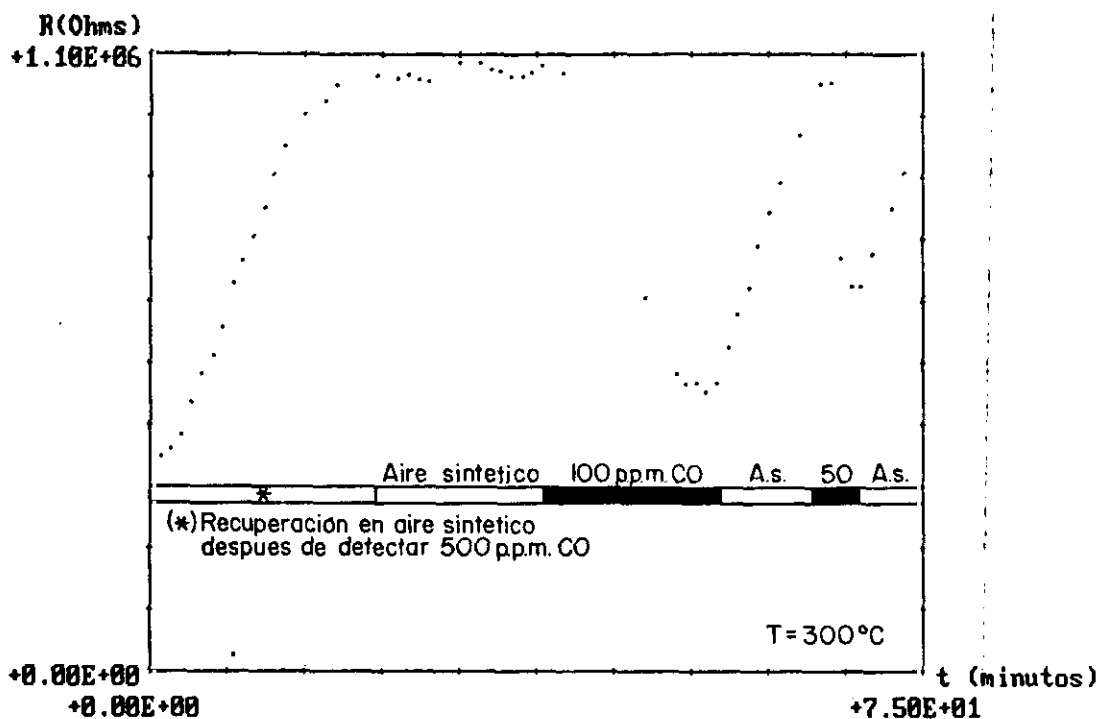


Fig. IV.31 Tiempos de recuperación y de respuesta, para concentraciones bajas de CO, de películas delgadas de $\text{SnO}_2\text{-Pt-SnO}_2$ de 3000 Å preparadas por pulverización catódica.

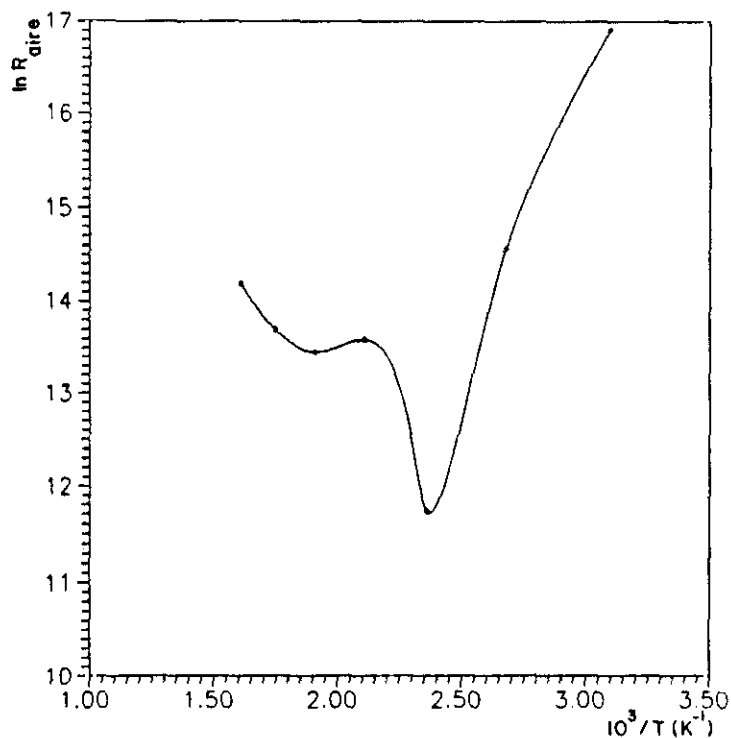


Fig. IV.32 Modificación de la resistencia con la temperatura para películas de $\text{SnO}_2\text{-Pt-SnO}_2$ de 3000 Å preparadas por pulverización catódica.

Para las películas de $\text{SnO}_2\text{-Pt-SnO}_2$ de 6000 \AA de espesor se muestran los resultados para cuando la capa de Pt es continua y para cuando es discontinua (por puntos) para hacer una comparación. Fundamentalmente hay que destacar que para la misma temperatura la de capa continua de Pt detecta mejor que la de por puntos (Fig. IV.33), siendo de 300°C la temperatura óptima para las películas que llevan catalizador en capa continua y de 350°C para las que lo llevan en forma discontinua, aunque la forma de responder es muy semejante para ambos tipos, como se observa en las figuras IV.34 y IV.35. Los tiempos en los que están respondiendo hasta llegar a la saturación son muy similares (Fig. IV.36), aproximadamente de 30 minutos para concentraciones de 1000 p.p.m. y de 15 para 100 p.p.m. Los tiempos de recuperación del valor de la resistencia en aire son muy largos para ambas (2 horas) (Figs. IV.37 y IV.38). Los valores de estabilidad son buenos para las dos. La variación de la resistencia con la temperatura muestra forma semejante pasando ambas por el un mínimo a la temperatura de 150°C , siendo los valores de resistencia menores para las películas de capa discontinua (Fig. IV.39).

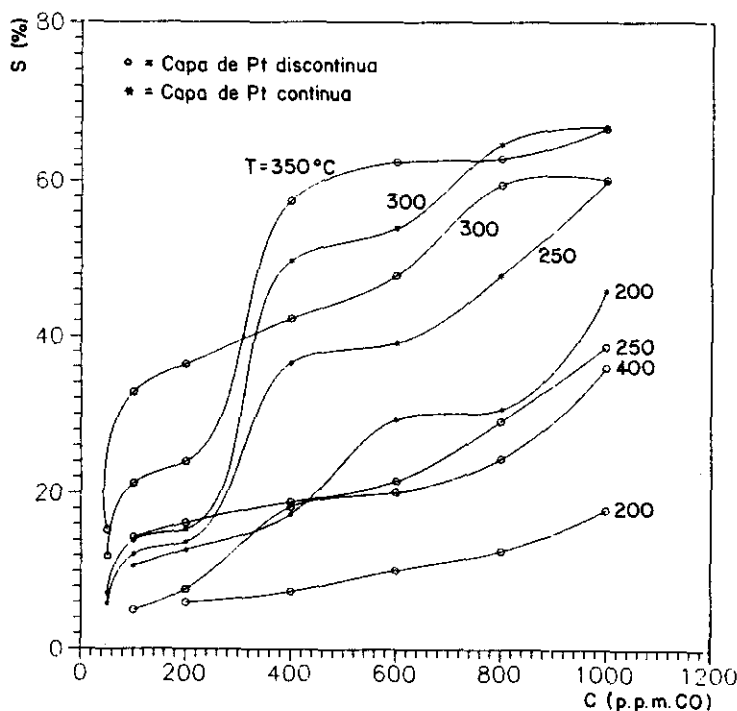


Fig. IV.33 Curvas de calibrado para películas de $\text{SnO}_2\text{-Pt-SnO}_2$ de 6000 \AA de espesor preparadas por pulverización catódica.

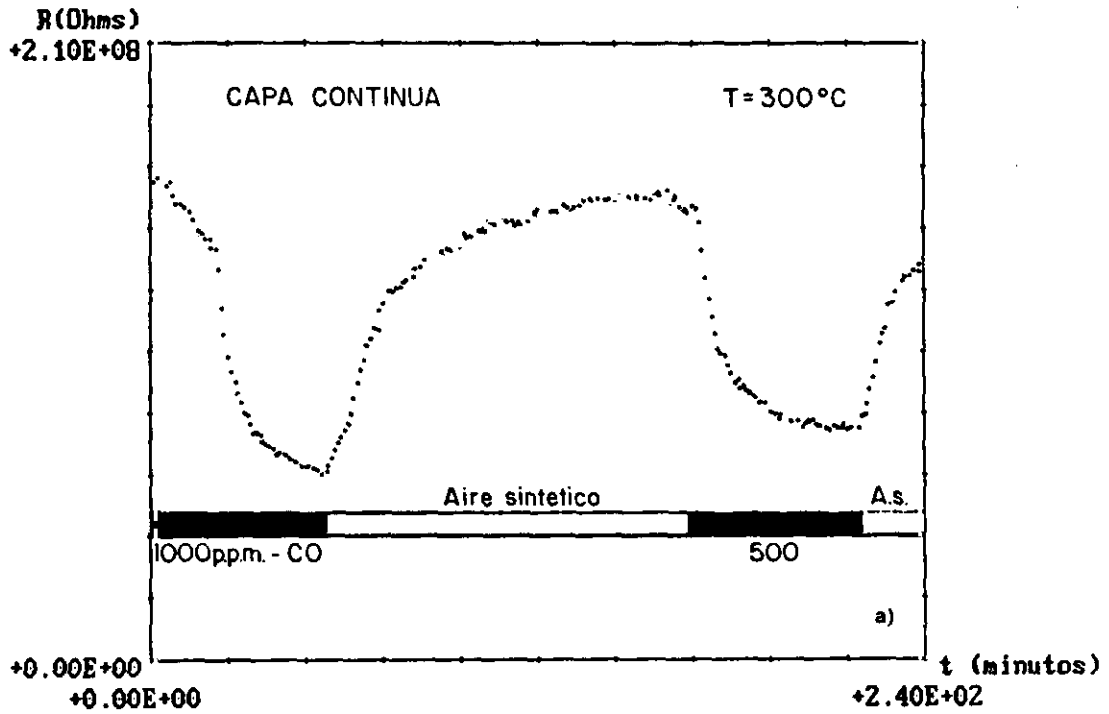


Fig. IV.34 Respuesta, a diferentes concentraciones de CO, de películas de SnO₂-Pt (capa continua)-SnO₂ de 6000 Å preparadas por pulverización catódica.

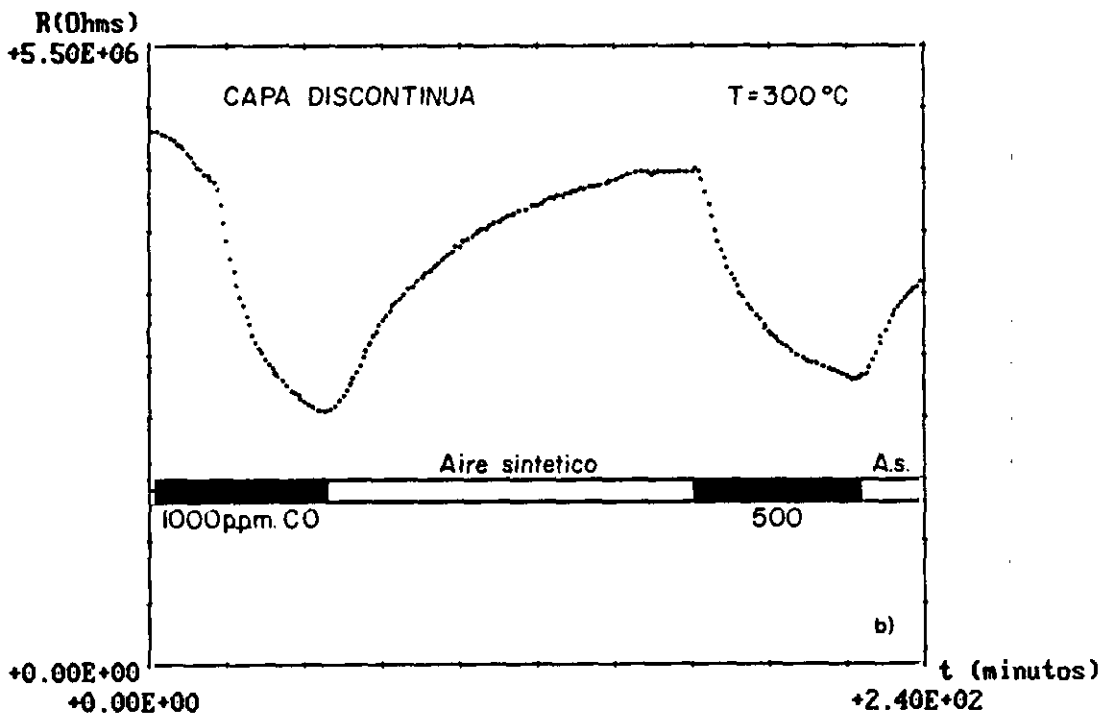


Fig. IV.35 Respuesta, a diferentes concentraciones de CO, de películas de SnO₂-Pt (capa discontinua)-SnO₂ preparadas por pulverización catódica.

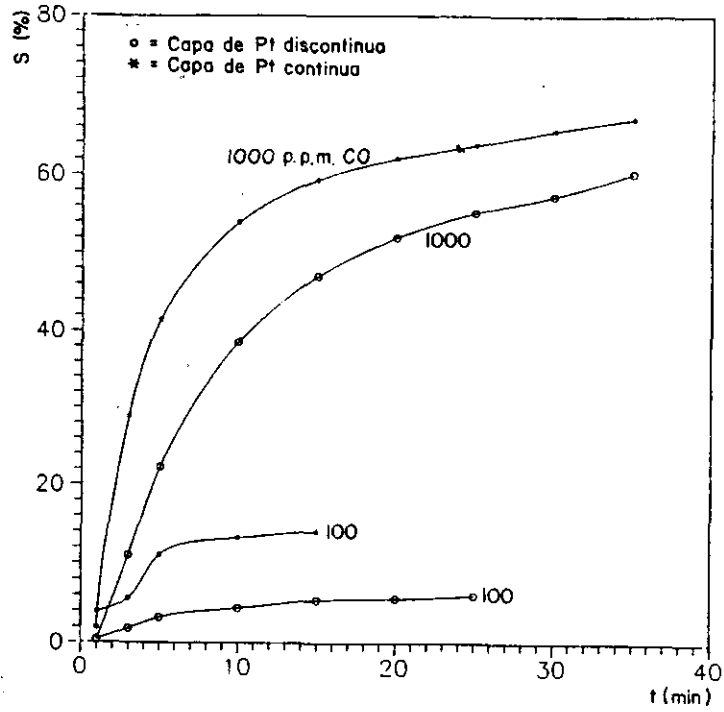


Fig. IV.36 Tiempos de respuesta para películas de $\text{SnO}_2\text{-Pt-SnO}_2$ de 6000 Å de espesor preparadas por pulverización catódica.

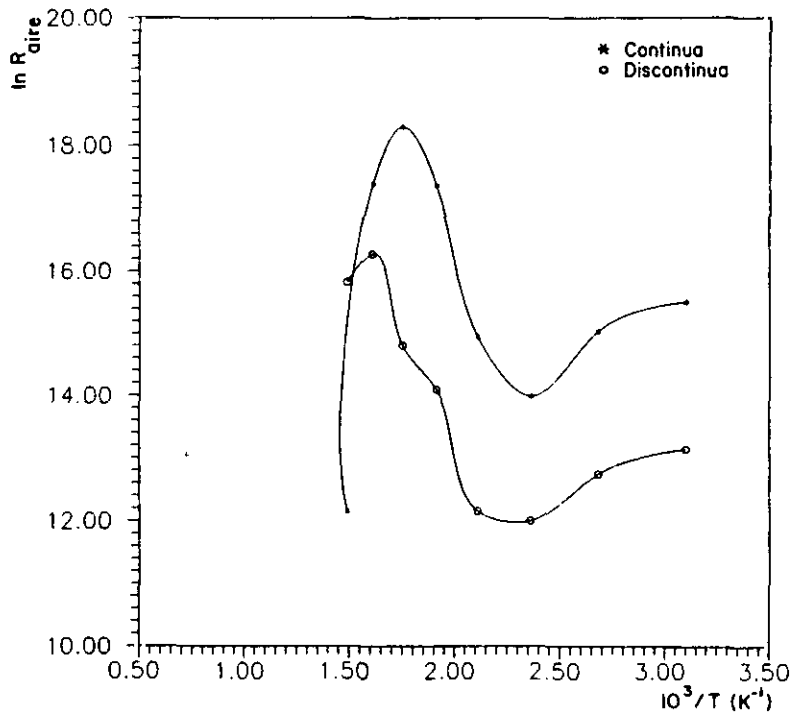


Fig. IV.37 Variación de la resistencia en aire con la temperatura para películas de $\text{SnO}_2\text{-Pt-SnO}_2$ de 6000 Å.

Películas preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO₂ con Pd en capa intermedia.

Las películas de 1500 Å de espesor al igual que las que llevan Pt detectan mal, si se las somete a tratamiento térmico, sucede lo mismo que con las de Pt de 1500 Å de espesor, no detectan nada. Estas detectan algo mejor que las de Pt, aunque con el aumento de temperatura la detección de monóxido de carbono es peor; las sensibilidades en función de la concentración varían de forma lineal (Fig. IV.38). Los tiempos de respuesta son cortos (Fig. IV.39) al igual que los de recuperación. En las gráficas IV.40a y IV.40b se observa la modificación de la resistencia en aire cuando la muestra se somete a tratamiento térmico o cuando no se somete a dicho tratamiento. Se observa que cuando las películas se someten a tratamiento térmico la resistencia varía disminuyendo linealmente con la temperatura. En cambio cuando no se someten a dicho tratamiento la resistencia pasa por un mínimo a la temperatura de 250°C.

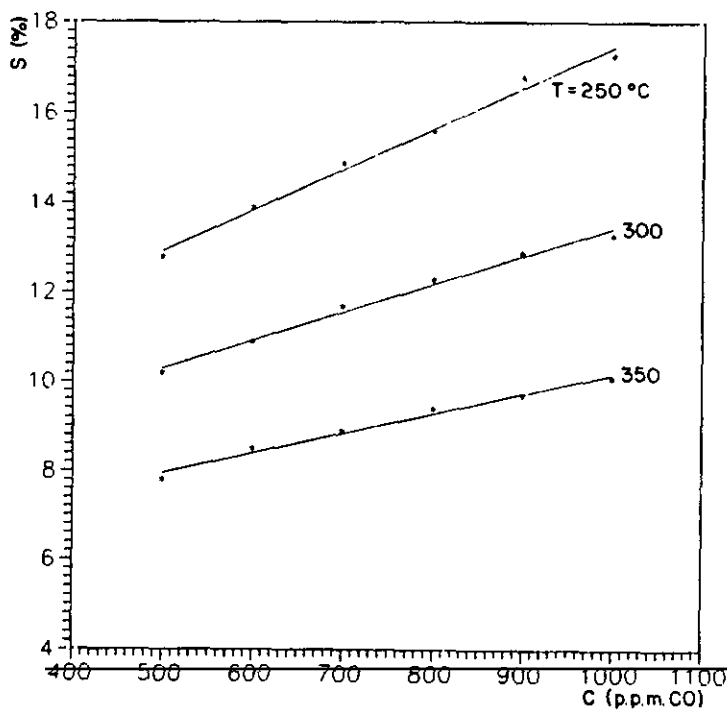


Fig. IV.38 Rectas de calibrado para películas delgadas de SnO₂-Pd-SnO₂ de 1500 Å preparadas por pulverización catódica.

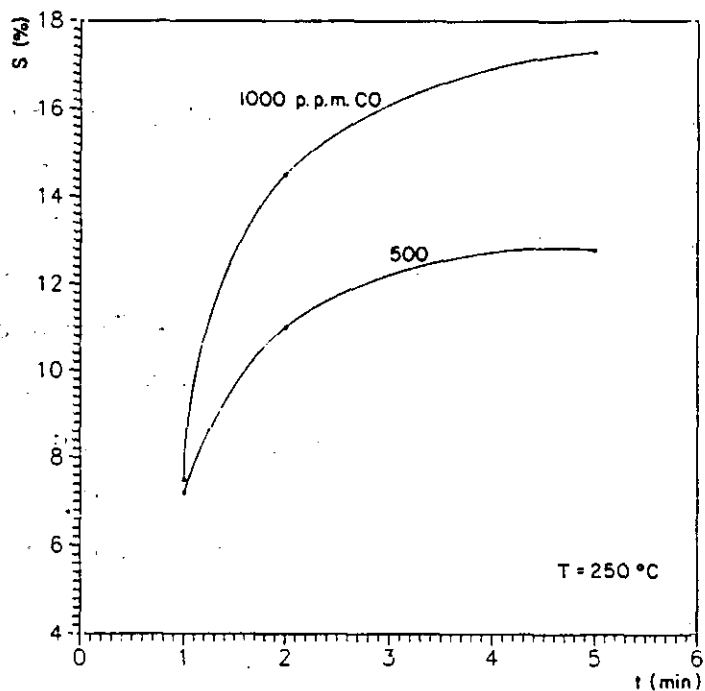


Fig. IV.39 Tiempos de respuesta para películas de $\text{SnO}_2\text{-Pd-SnO}_2$ de 1500 Å.

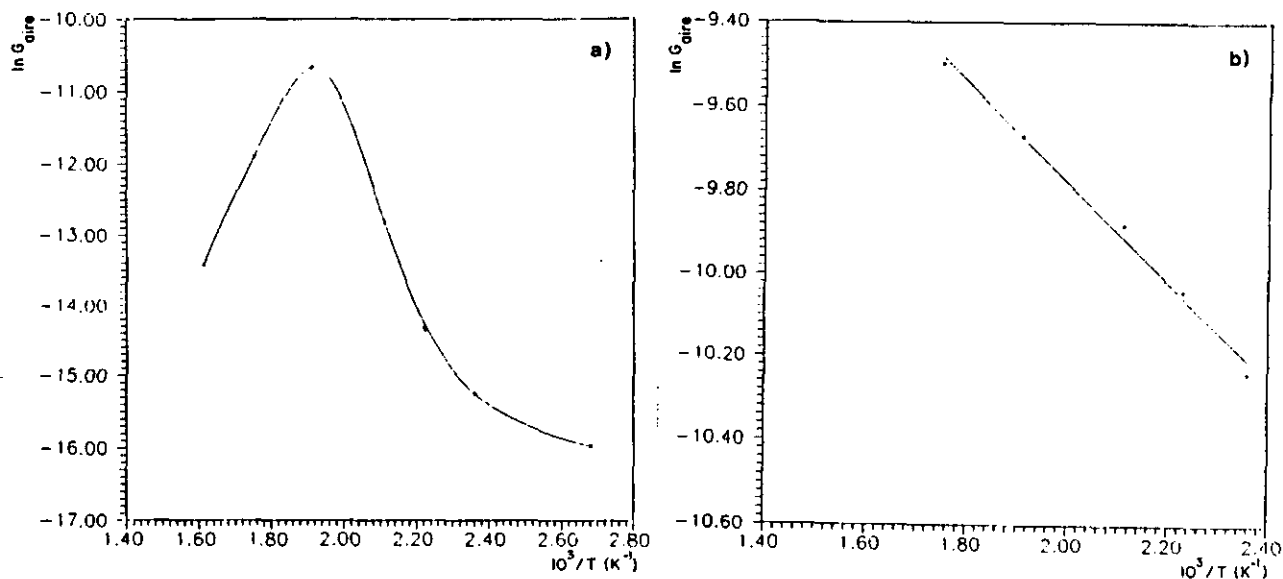


Fig. IV.40 Modificación de la resistencia con la temperatura para películas de 1500 Å. a) Sin tratamiento térmico. b) Con tratamiento térmico.

Con las películas preparadas de la misma forma que las anteriores pero de 3000 Å de espesor la detección es bastante buena a la temperatura de 100°C, aumentando la sensibilidad hasta llegar a 200°C; a 250°C las sensibilidades al monóxido de carbono empiezan a disminuir (Fig. IV.41). Los tiempos de respuesta a 100°C son largos, de 60 minutos para bajas concentraciones, y de cerca de 30 minutos para 1000 p.p.m. (Fig. IV.42). Lo mismo sucede con los tiempos de recuperación que son de aproximadamente de 2 horas para 1000 p.p.m. y de 1 hora para 100 p.p.m. (Fig. IV.43), a 200°C siguen siendo altos. Estas películas sometidas a tratamiento térmico no funcionan. Las modificaciones de la resistencia con la temperatura de estas películas, en función de si se han sometido a tratamiento térmico o no, vienen reflejadas en la fig. IV.44. En este caso cuando es sometida a tratamiento térmico pasa por un mínimo a la temperatura de 150°C.

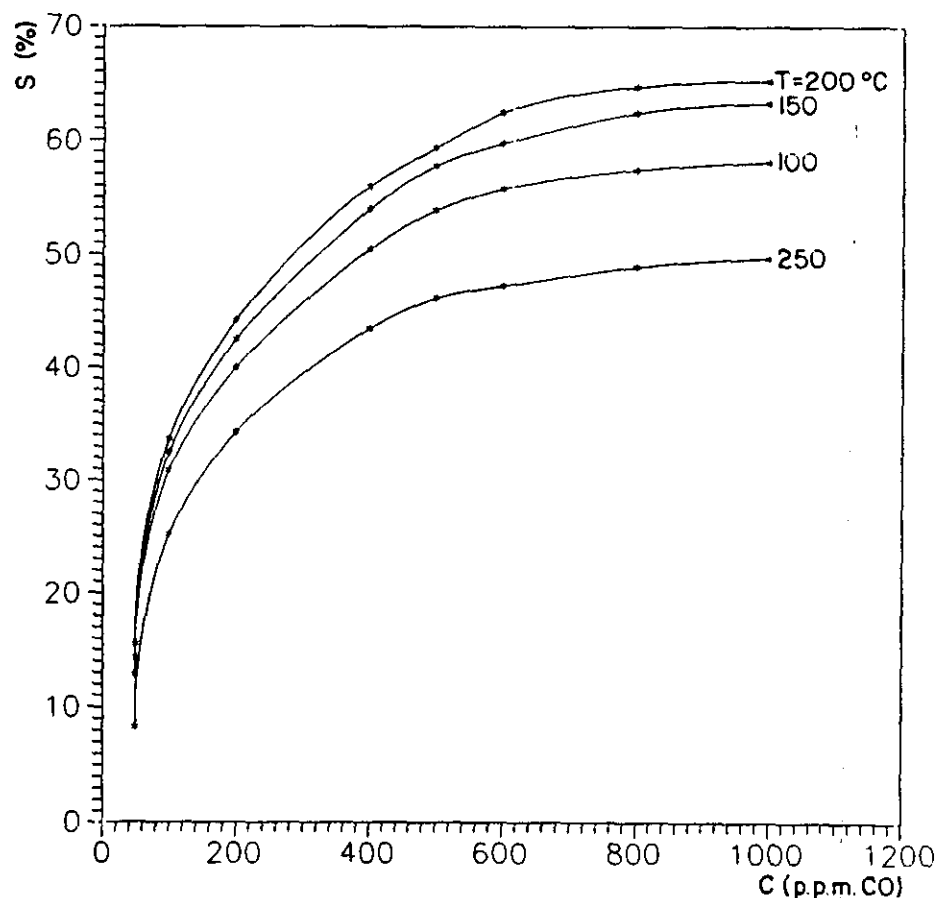


Fig. IV.41 Curvas de calibrado de películas delgadas de $\text{SnO}_2\text{-Pd-SnO}_2$ de 3000 Å preparadas por pulverización catódica.

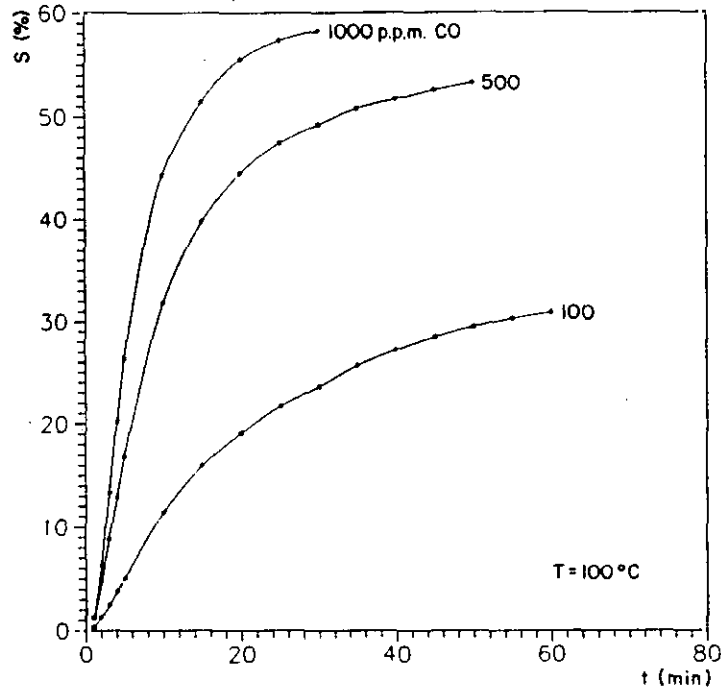


Fig. IV.42 Tiempos de respuesta, a diferentes concentraciones de CO, de películas de SnO₂-Pd-SnO₂ de 3000 Å preparadas por pulverización catódica.

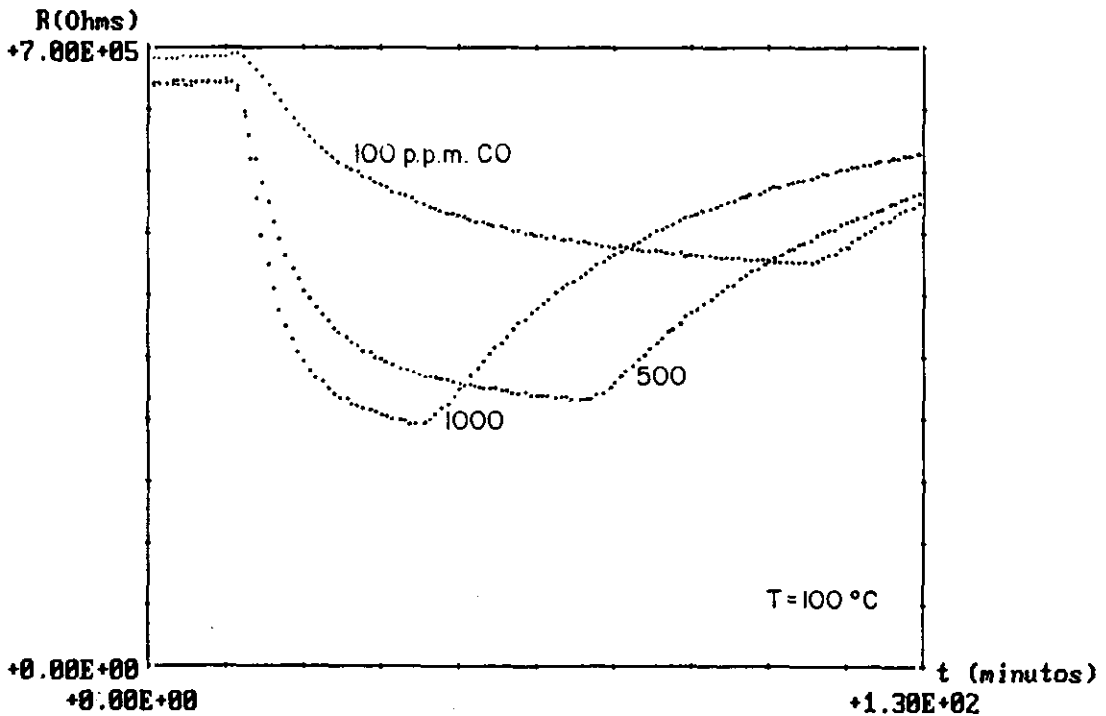


Fig. IV.43 Respuesta de sensores de SnO₂-Pd-SnO₂, a diferentes concentraciones de CO, preparados por pulverización catódica y de 3000 Å de espesor.

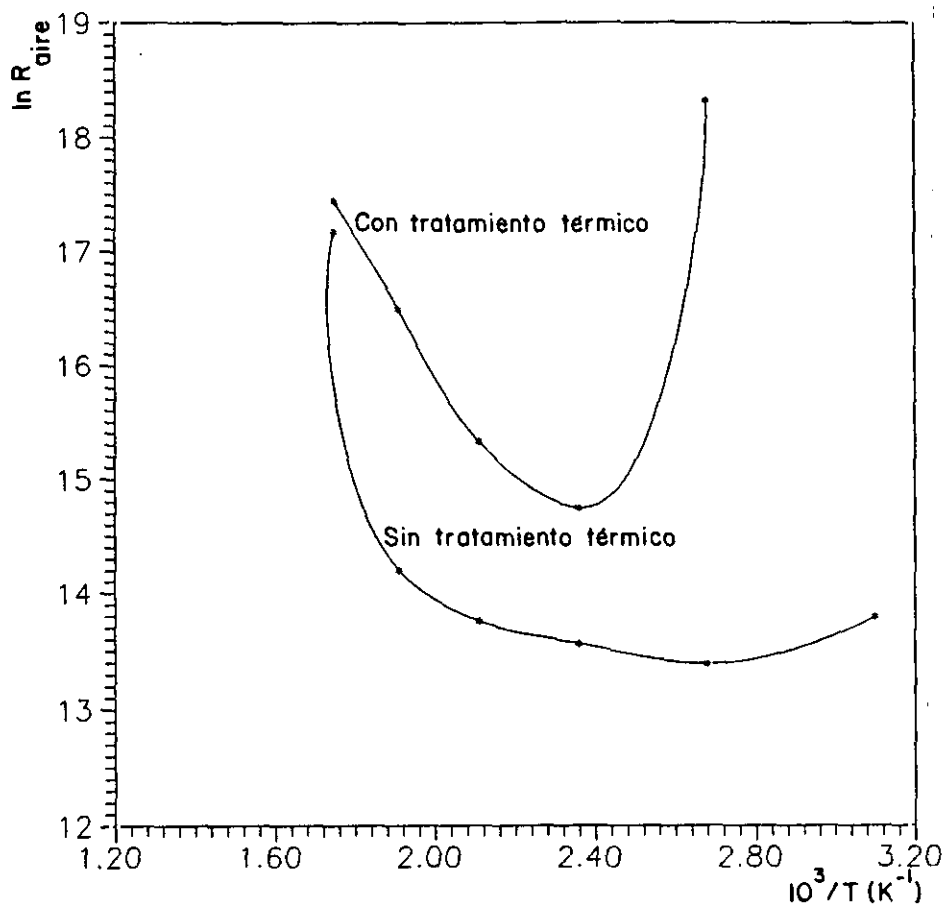


Fig. IV.44 Modificaciones de la resistencia en aire, de las películas de SnO₂-Pd-SnO₂ de 3000 Å preparadas por pulverización catódica, con la temperatura.

En este caso, de películas delgadas, no calculamos como disminuye la altura de barrera con la presencia de diferentes concentraciones de CO en el intervalo de temperatura de detección, ya que todos los autores que calculan de esta forma las alturas de barrera lo hacen para películas gruesas, y además porque aquí lo que predomina, a la hora de la detección, es el grano y no la frontera de grano (ver apartado de Efecto Hall). Para dar una idea aproximada de las energías de activación del proceso, en aire y luego en monóxido de carbono, éstas se calculan a la temperatura de máxima sensibilidad para cada una de las películas preparadas por pulverización catódica que tienen una sensibilidad buena a 1000 p.p.m de CO (Tabla IV.11). No se calculan para las películas de 1500 Å con catalizador por mostrar comportamientos extraños y malos resultados en la detección.

Tabla IV.11 Energías de activación para películas delgadas preparadas por pulverización catódica reactiva.

Tipo de película	Espesor (Å)	T ^a de máxima sensibilidad (°C)	Ea _{aire} (eV)	Ea _{1000 ppm CO} (eV)
Sputtering reactivo de Sn	1000	250	0.20	-0.14
Sputtering reactivo de SnO ₂	1500	300	0.23	-0.14
Sputtering reactivo de SnO ₂	3000	350	0.12	-0.02
Sputtering reactivo de SnO ₂ con Pt	3000	300	0.21	-0.18
Sputtering reactivo de SnO ₂ con Pd	3000	200	0.08	-0.17
Sputtering react. de SnO ₂ con Pt (capa continua)	6000	300	0.50	-0.14
Sputtering react. de SnO ₂ con Pt (capa a puntos)	6000	350	0.90	-0.16

PELICULAS PREPARADAS POR CAÑÓN DE ELECTRONES.

Por esta técnica se han preparado películas de SnO_2 de espesores:

- 1- 5000 Å
- 2- 10.000 Å

Se detectan concentraciones que varían entre 1000-5000 p.p.m, ya que para concentraciones inferiores las sensibilidades son muy bajas.

Las películas de espesor 5000 Å tienen su máxima sensibilidad a la temperatura de 350°C (Fig. IV.45), y de 1000-4000 p.p.m. son lineales a altas temperaturas. La sensibilidad con respecto a la temperatura varía de forma parabólica (Fig. IV.46). Los tiempos de respuesta son cortos (5 minutos), y son siempre los mismos independientemente de la concentración (Fig. IV.47). Los tiempos de recuperación son de 20 minutos aproximadamente como se aprecia en la fig. IV.47.

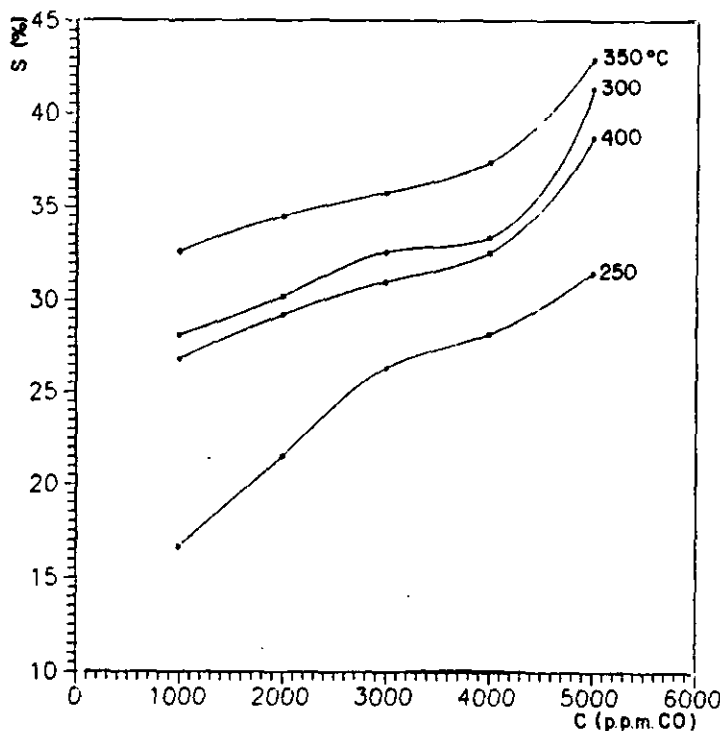


Fig. IV.45 Curvas de calibrado para películas de SnO_2 de 5000 Å preparadas por cañón de electrones.

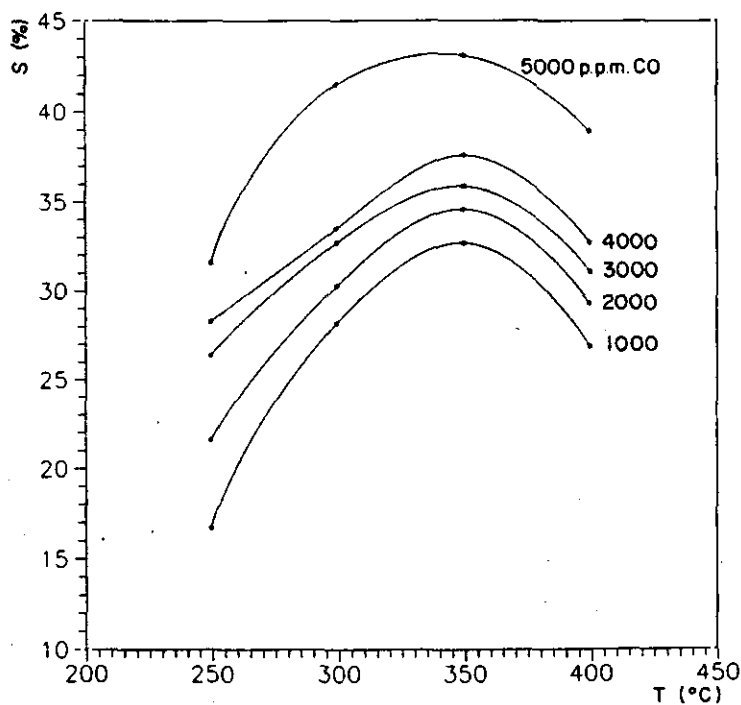


Fig. IV.46 Variaciones parabólicas de la sensibilidad con la temperatura para películas de SnO_2 , de 5000 Å de espesor, preparadas por cañón de electrones.

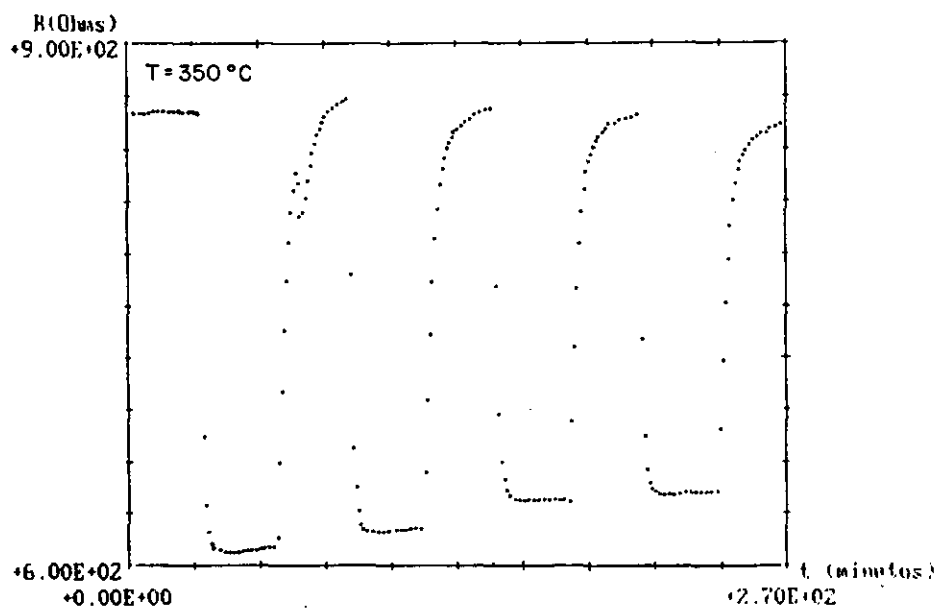


Fig. IV.47 Impulsos de respuesta, a diferentes concentraciones de CO (4000-1000 p.p.m.), de películas de SnO_2 , de 5000 Å, preparadas por cañón de electrones.

Las películas de 10.000 \AA preparadas de la misma forma que las anteriores detectan mejor y a temperaturas más bajas, ya que comienzan a detectar a 150°C también para altas concentraciones; la temperatura óptima de detección es de 250°C , siendo las respuestas con la concentración bastante lineales (Fig. IV.48). Los tiempos de respuesta a la temperatura óptima de detección son bastante largos (60 min.), aunque como se observa en la fig. IV.49 a los 30 minutos se puede decir que prácticamente se alcanza el equilibrio; lo mismo sucede con los tiempos de recuperación en aire que suelen tener una duración de 1-2 horas. En cambio a 350°C los tiempos de respuesta se reducen a 10 minutos (Fig. IV.50) y los de recuperación a 15 minutos aproximadamente, pero la sensibilidad disminuye considerablemente. La variación de la sensibilidad con la temperatura, al igual que en las películas comentadas anteriormente, es de forma parabólica. Las modificaciones de la resistencia, en aire, se muestran en la fig. IV.51, en donde se observa que hay dos tramos de diferente pendiente a las temperaturas en que detectan estos sensores, y al igual que las preparadas por pulverización catódica presentan un mínimo pero a más baja temperatura (100°C) (Fig. IV.51). Lo mismo sucede al representar los plots de Arrhenius para las diferentes concentraciones de CO (dos rectas de distinta pendiente), (Fig. IV.52). La altura de la barrera en aire es de 0.15 eV , con la presencia de monóxido de carbono no se modifica mucho con respecto el aire ni tampoco con el aumento de concentración, el valor es de $0.12\text{-}0.14 \text{ eV}$.

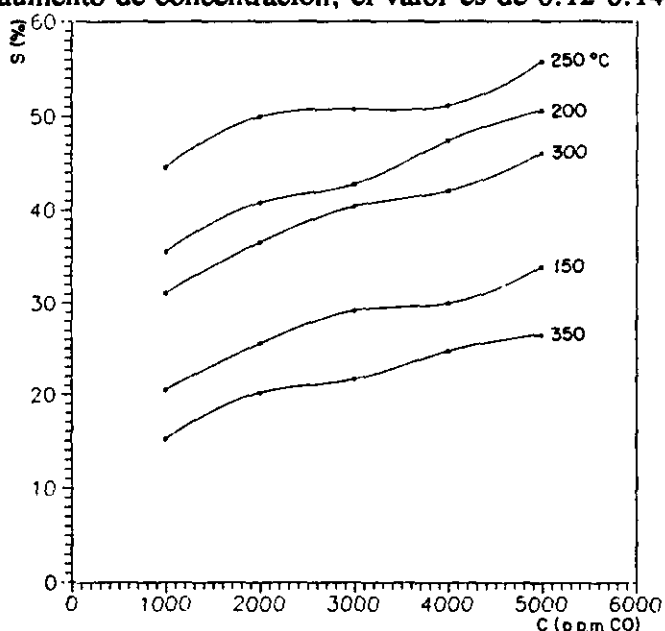


Fig. IV.48 Rectas de calibrado para películas de SnO_2 , de 10000 \AA preparadas por cañón de electrones.

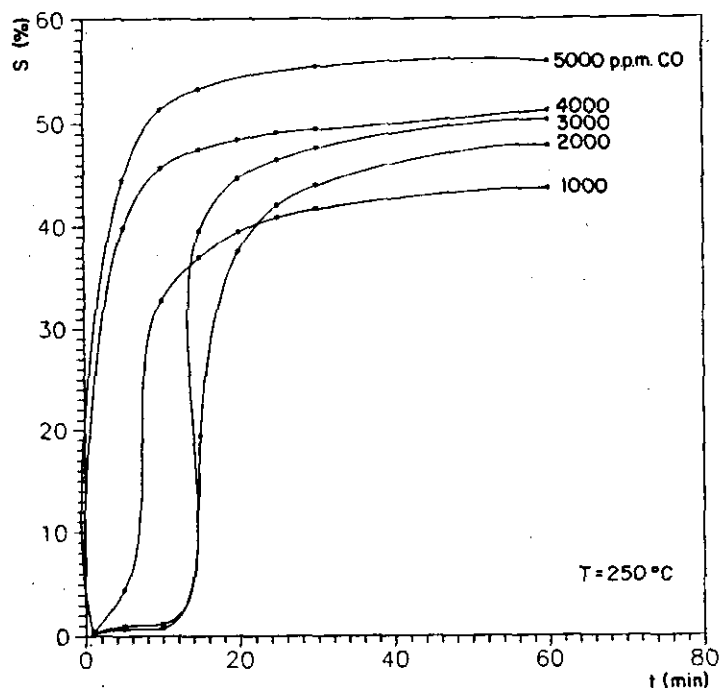


Fig. IV.49 Tiempos de respuesta a la temperatura óptima de detección para películas de SnO₂, de 10000 Å, preparadas por haz de electrones.

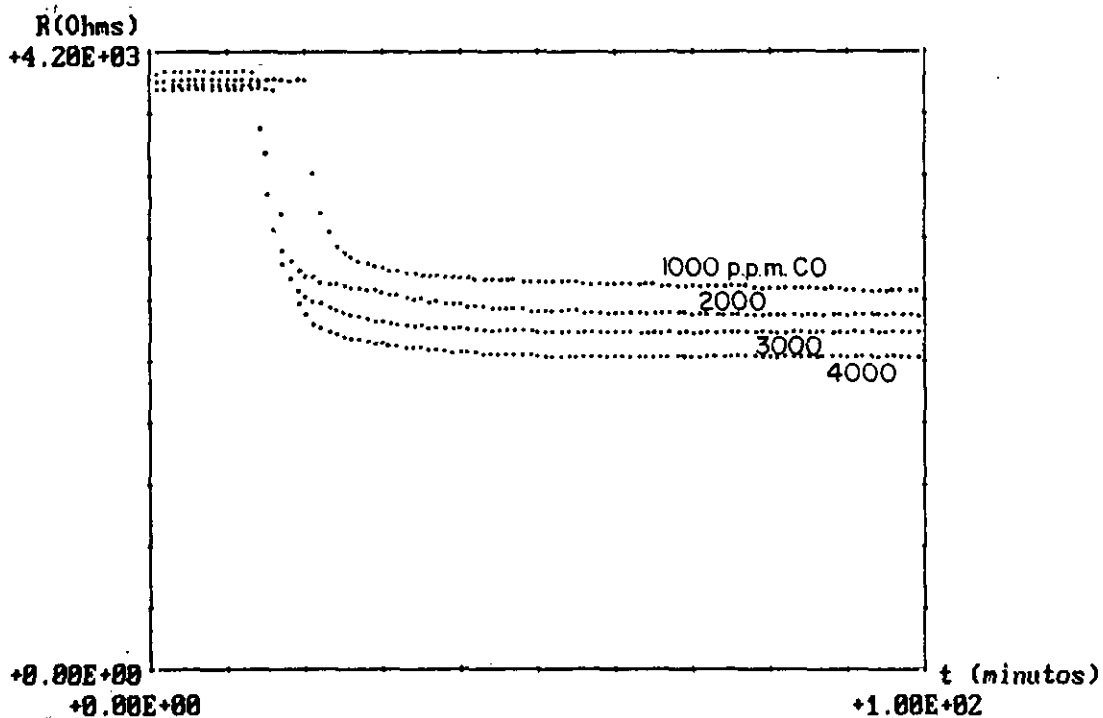


Fig. IV.50 Respuesta y saturación a 350°C de películas de SnO₂ preparadas por cañon de electrones de 10000 Å.

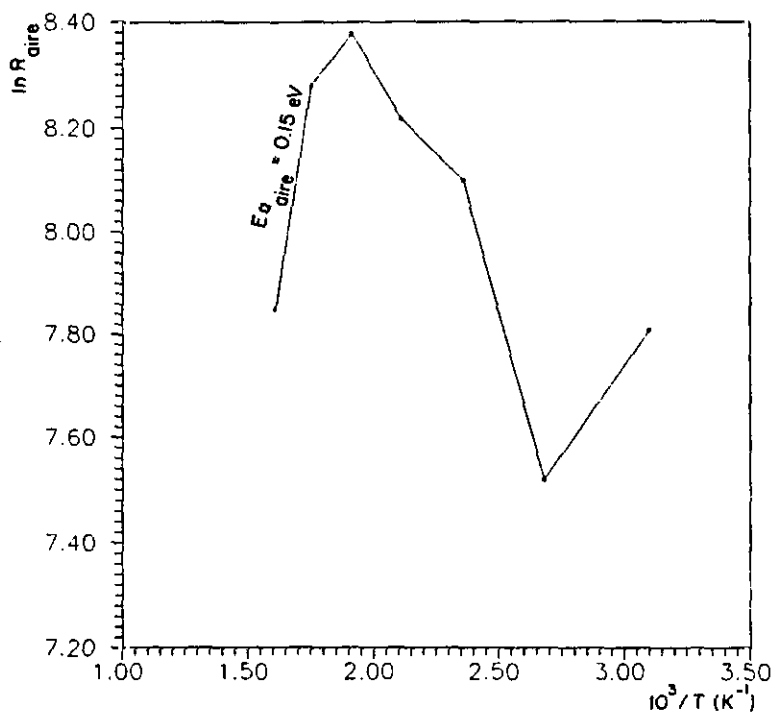


Fig. IV.51 Modificación de la resistencia con la temperatura de películas de SnO_2 , preparadas por cañón de electrones de 10.000 \AA .

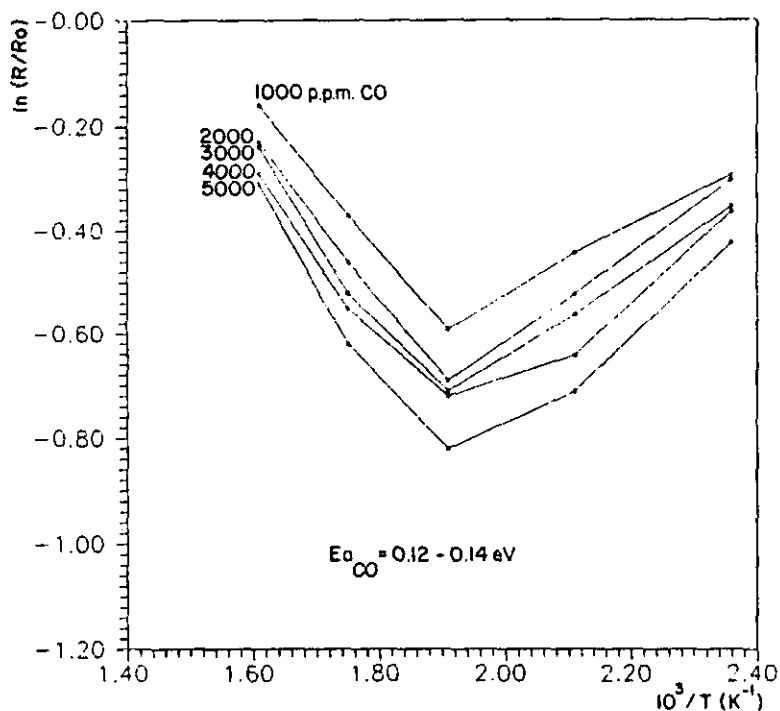


Fig. IV.52 Representaciones de Arrhenius para la obtención de las energías de activación según la concentración de CO, para películas de SnO_2 , de 10.000 \AA preparadas por cañón de electrones.

PELICULAS PREPARADAS POR SERIGRAFIA.

Las películas gruesas de SnO_2 preparadas por serigrafía comienzan a detectar a los 300°C , pero sólo cuando se llega a la temperatura de 350°C se tienen sensibilidades moderadas y además para altas concentraciones, siendo las respuestas lineales (Fig. IV.53). La resistencia en el aire sufre grandes modificaciones con la temperatura (Fig. IV.54). La altura de la barrera o energía de activación en el aire para este tipo de películas tiene un valor de 0.48 eV en el intervalo de temperaturas donde detectan. Se puede observar que la altura de la barrera disminuye sustancialmente cuando detectan el monóxido de carbono ($0.083\text{-}0.071$) (Fig. IV.55). Los tiempos de respuesta son cortos (Fig. IV.56) al igual que los de recuperación del valor de la resistencia en aire, aunque no son muy estables los valores de resistencia (Fig. IV.57).

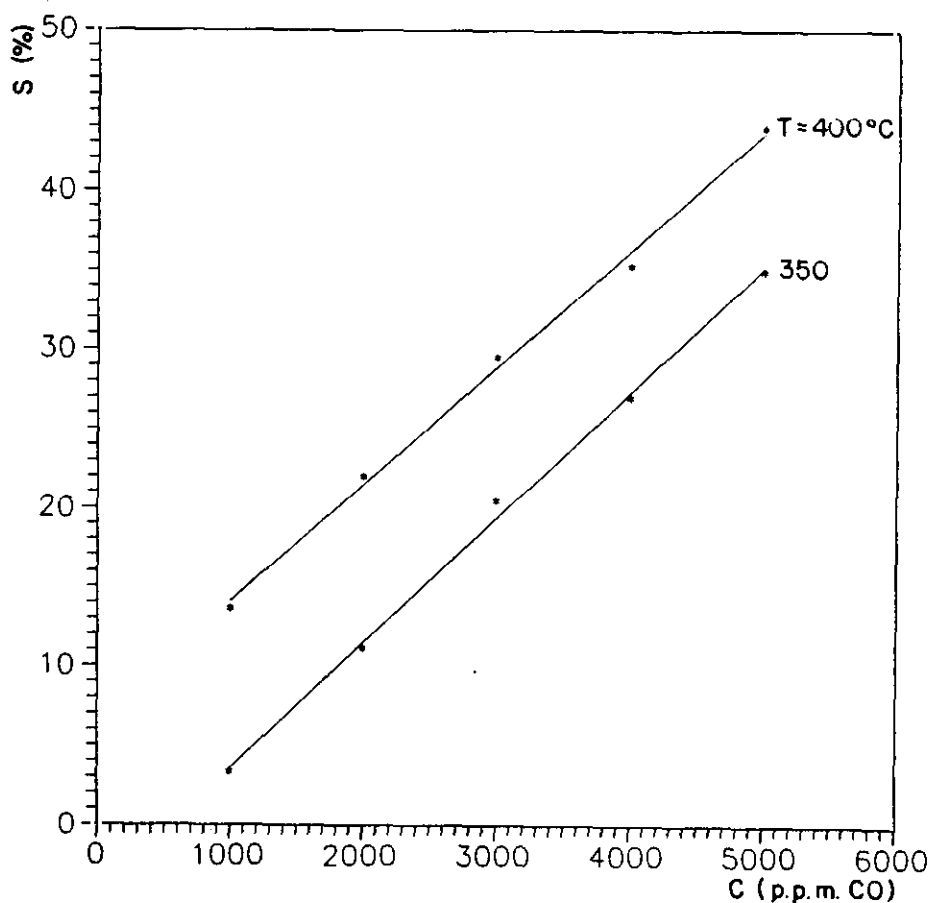


Fig. IV.53 Curvas de calibrado para películas de SnO_2 preparadas por serigrafía.

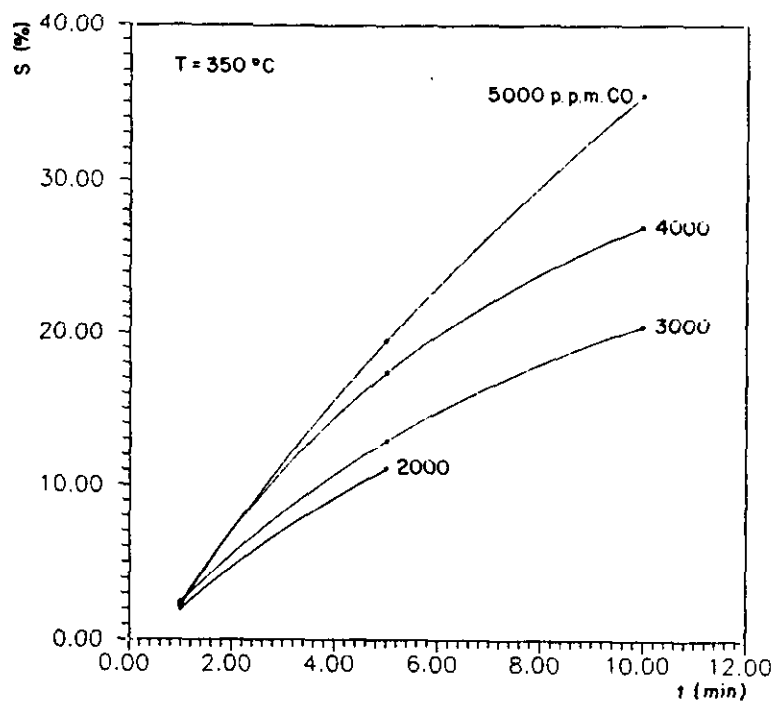


Fig. IV.54 Representación de los tiempos de respuesta, según concentración y temperatura, para películas de SnO₂ preparadas por serigrafía.

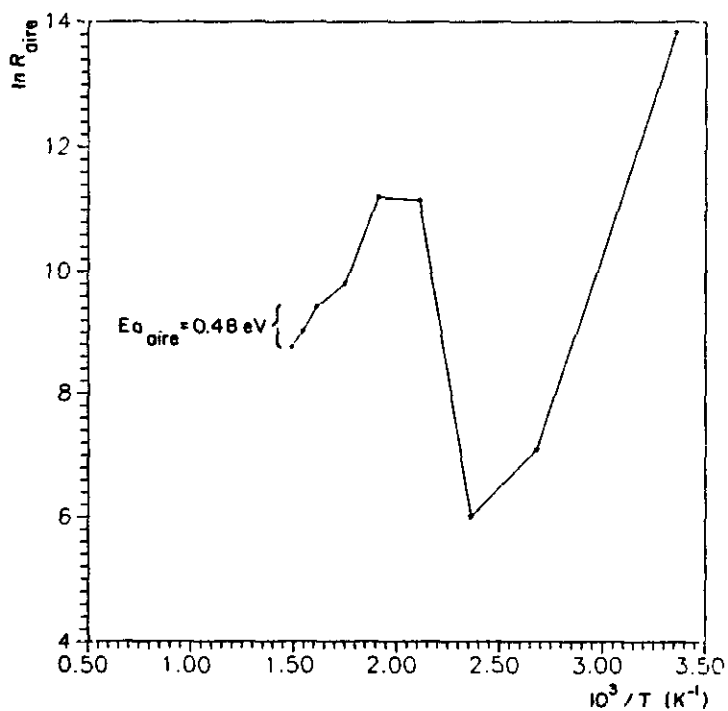


Fig. IV.55 Representación de la variación de la resistencia en aire en función de la temperatura para películas de SnO₂ preparadas por serigrafía.

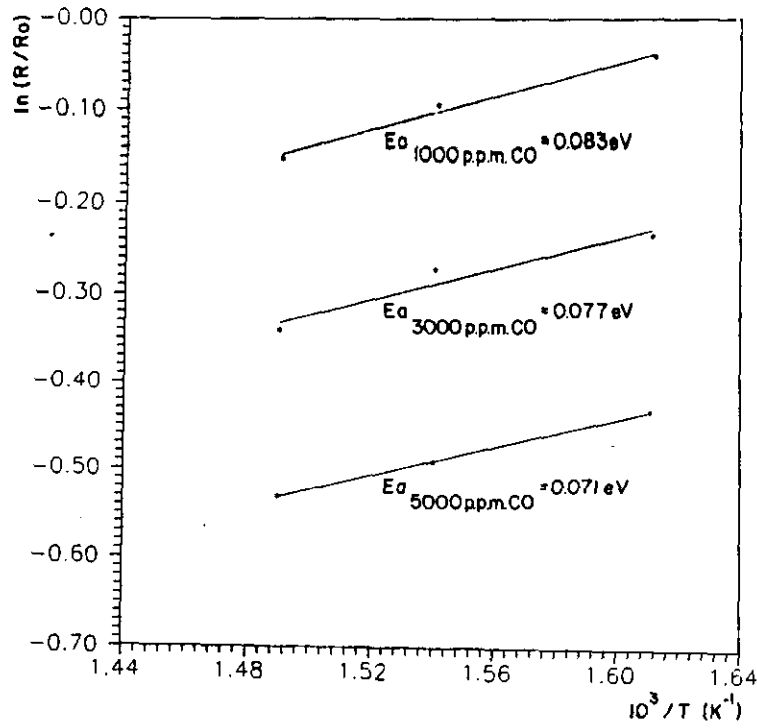


Fig. IV.56 Representación de Arrhenius para la obtención de las alturas de barrera según la concentración de CO.

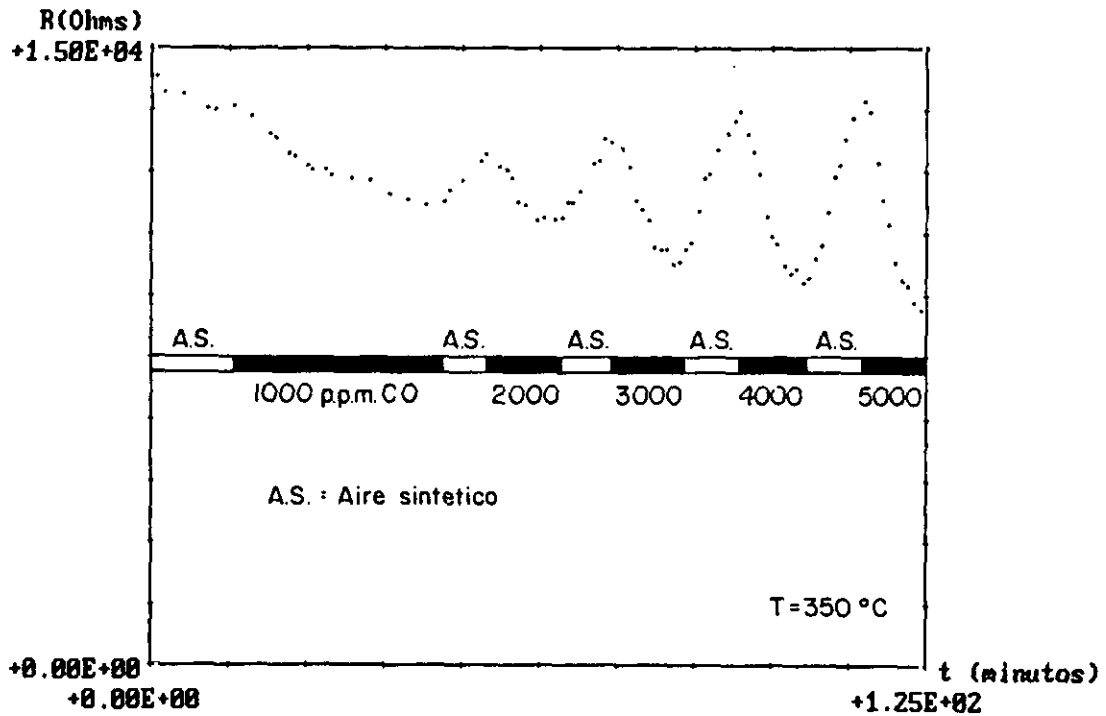


Fig. IV.57 Impulsos de respuesta para diferentes concentraciones de CO de películas de SnO_2 preparadas por serigrafía.

Las películas gruesas de $\text{SnO}_2\text{-Pt}$ preparadas por serigrafía muestran una temperatura óptima de detección a 200°C (Fig. IV.58). Las sensibilidades a concentraciones bajas de CO son buenas para las temperaturas de $200\text{-}300^\circ\text{C}$, aunque descienden al aumentar la temperatura (Fig. IV.59); es de resaltar que al aumentar la temperatura las respuestas son más lineales tanto para la concentración como para los tiempos de respuesta (Fig. IV.60a y IV.60b). El tiempo en el que están detectando es más corto al igual que los tiempos de recuperación y estabilización en comparación con las películas no dopadas (Figs. IV.61 y IV.62). La altura de la barrera de 0.05 eV en el aire es bastante más baja que la de las películas no dopadas (Fig. IV.63). Los valores de la disminución de la altura de la barrera con las diferentes concentraciones del gas viene reflejada en la fig. IV.64. La estabilidad y reproducibilidad de estas películas es mucho mejor que las que no llevan catalizador.

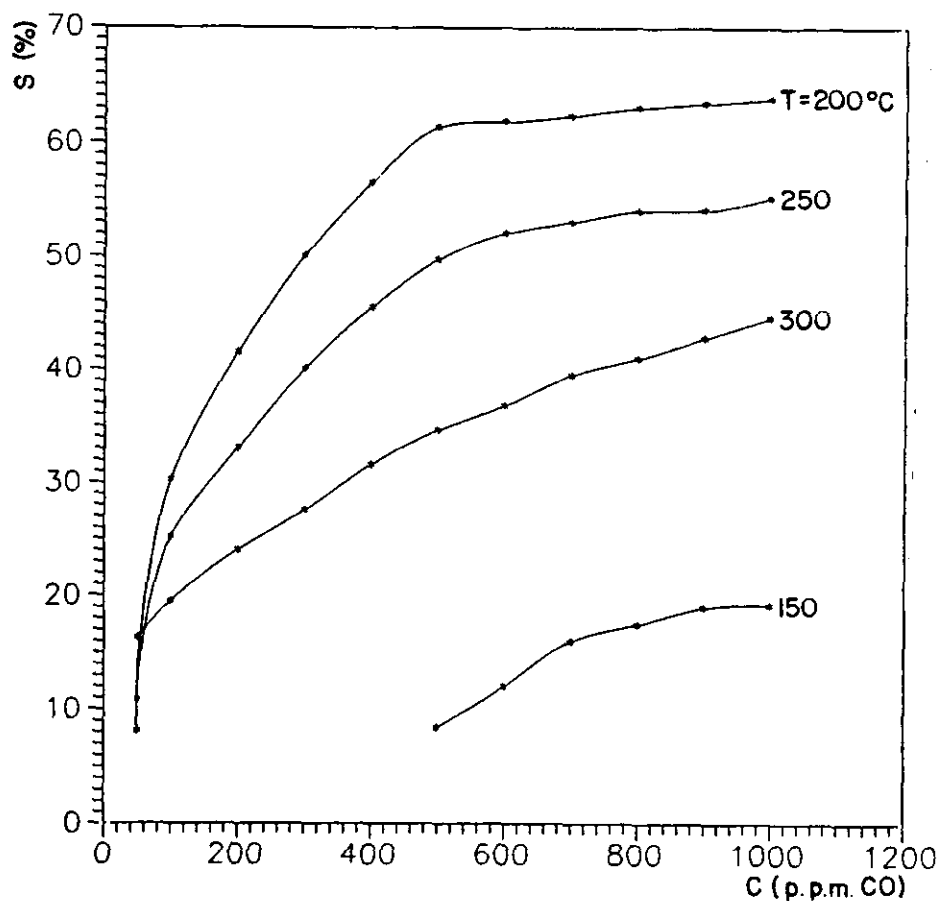


Fig. IV.58 Curvas de calibrado para películas de $\text{SnO}_2\text{-Pt}$ preparadas por serigrafía.

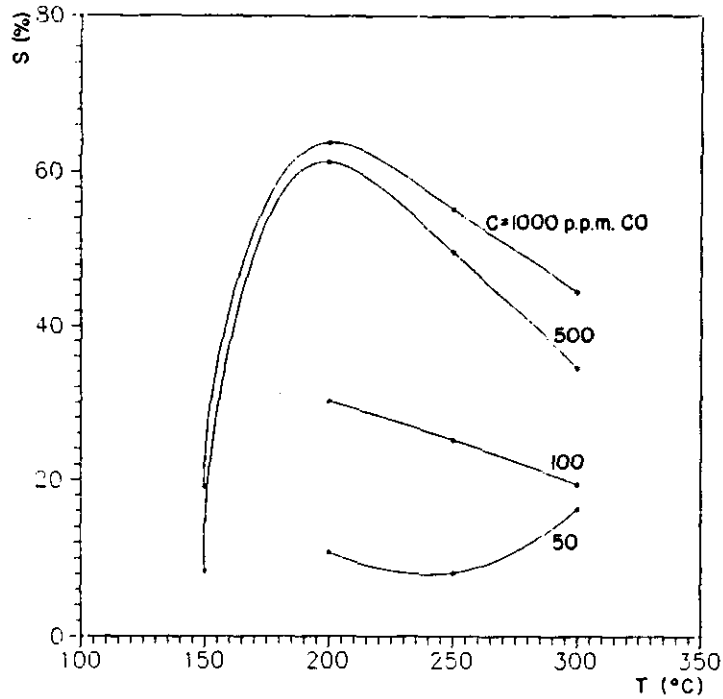


Fig. IV.59 Variación de la sensibilidad con la temperatura para diferentes concentraciones en películas de $\text{SnO}_2\text{-Pt}$ preparadas por serigrafía.

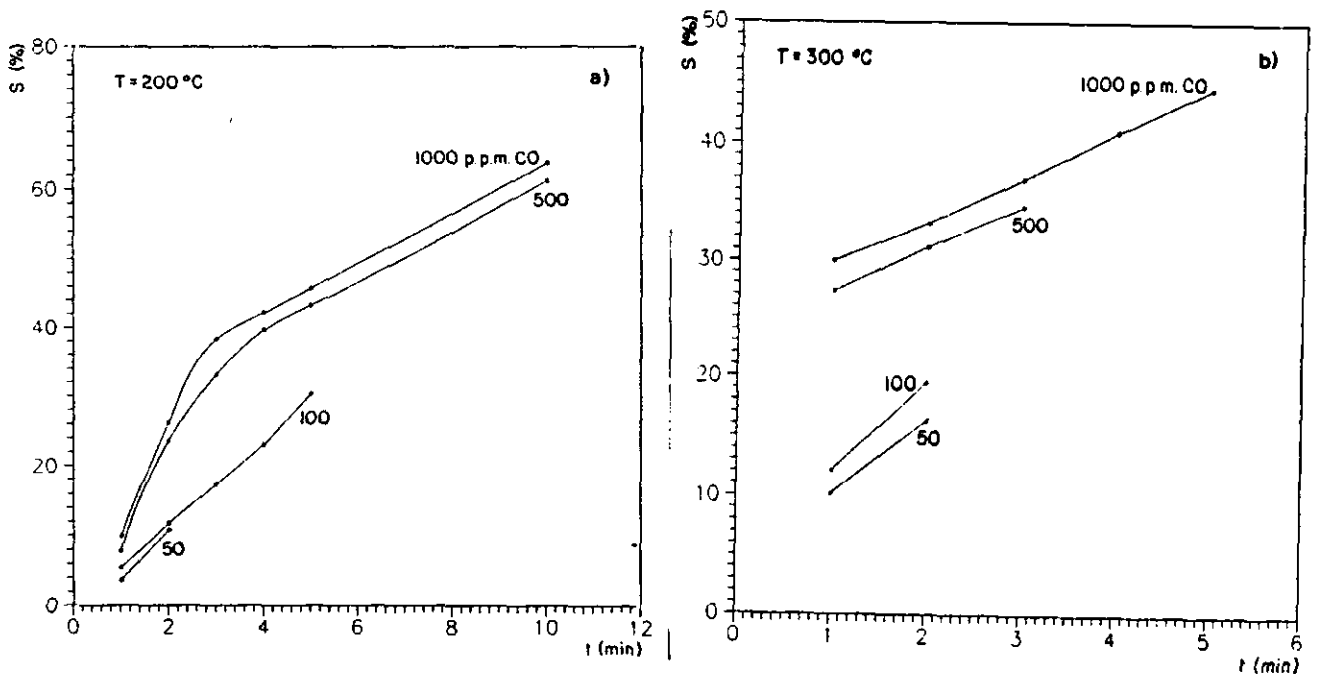


Fig. IV.60 Modificación de los tiempos de respuesta en la detección de CO para películas de $\text{SnO}_2\text{-Pt}$ preparadas por serigrafía. a) $T = 200^\circ\text{C}$. b) $T = 300^\circ\text{C}$.

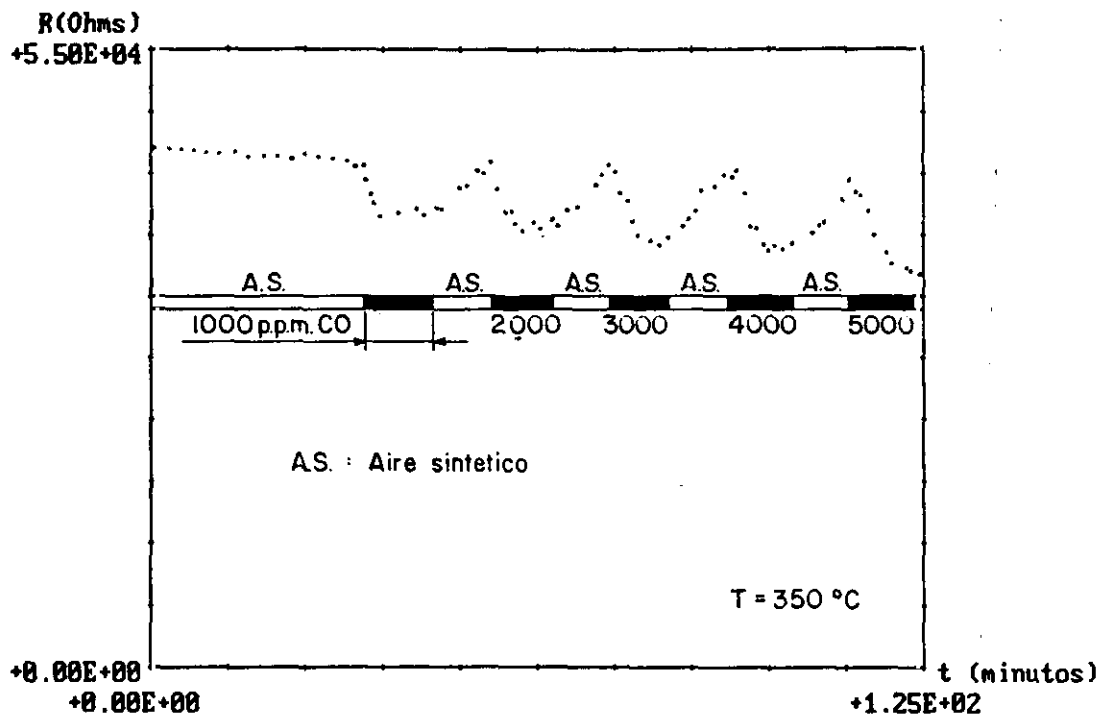


Fig. IV.61 Impulsos de respuesta a diferentes concentraciones de CO de películas de SnO₂-Pt preparadas por serigrafía.

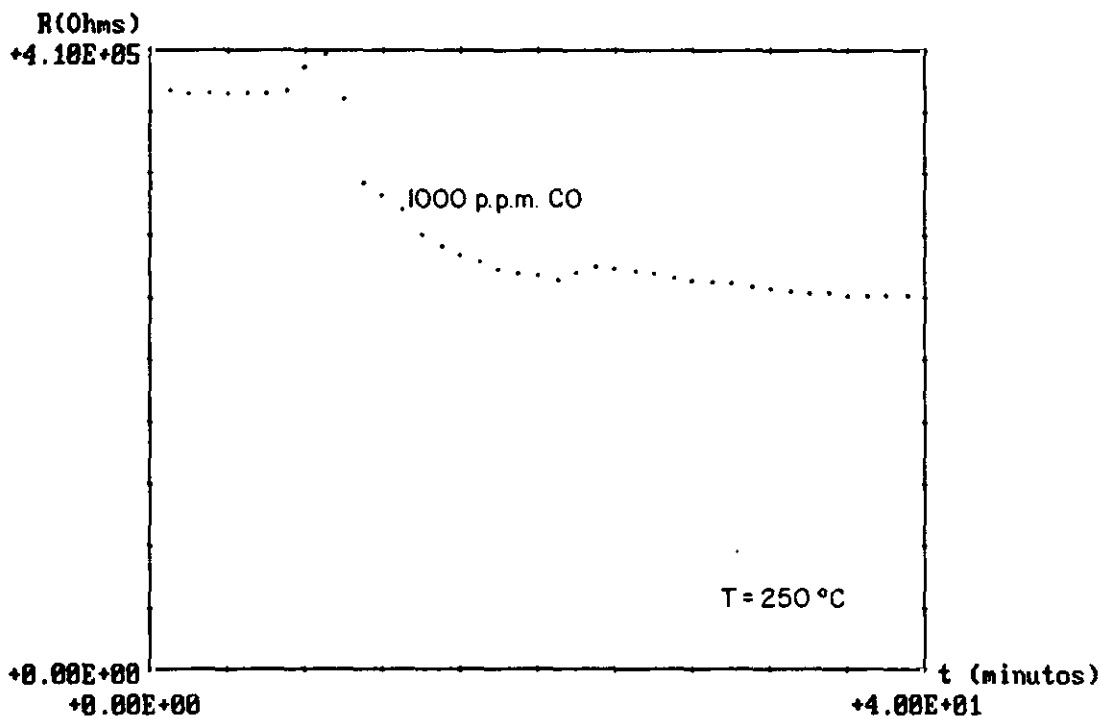


Fig. IV.62 Típica respuesta de un sensor de SnO₂-Pt preparado por serigrafía.

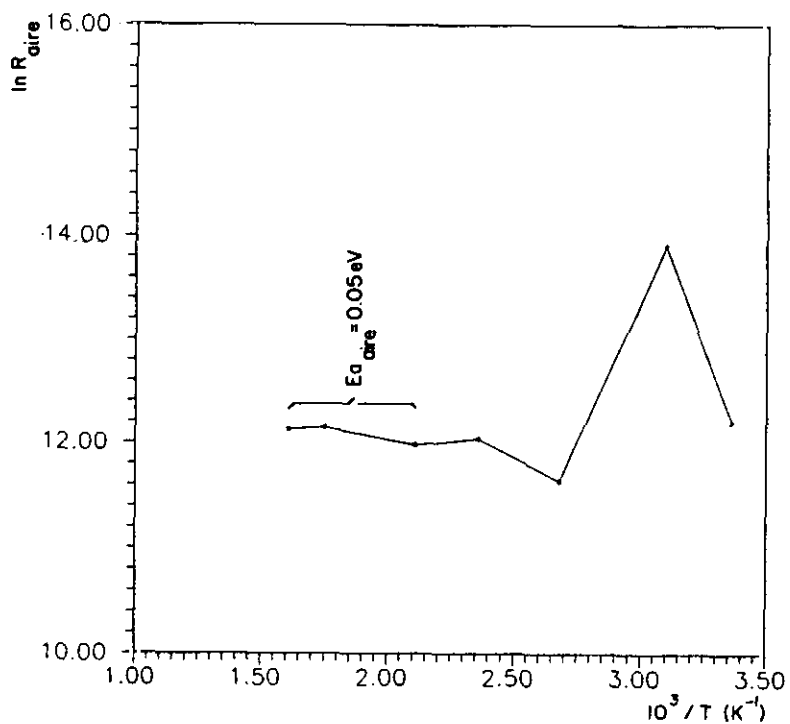


Fig. IV.63 Representación de la variación de la resistencia en aire en función de la temperatura para películas de $\text{SnO}_2\text{-Pt}$ preparadas por serigrafía.

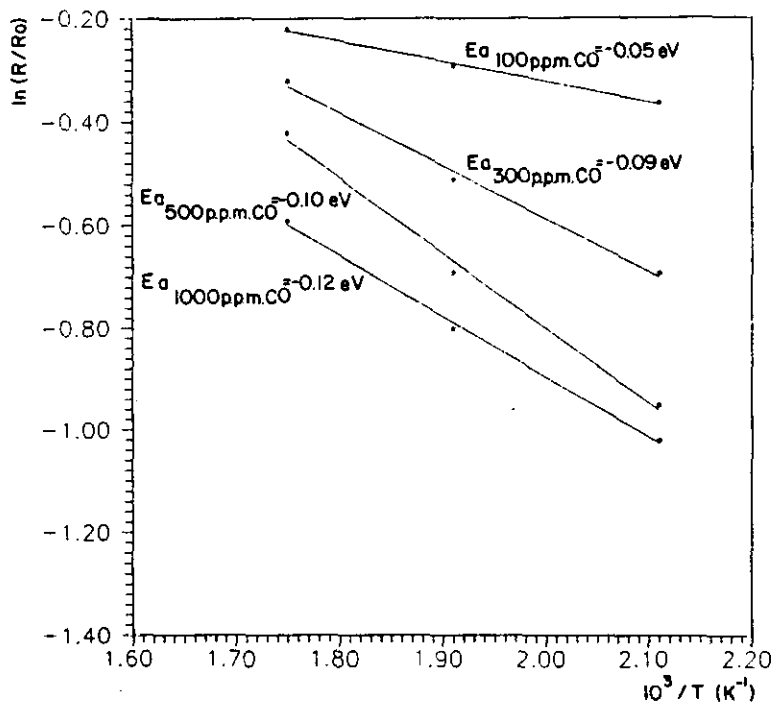


Fig. IV.64 Representación de Arrhenius para la obtención de las alturas de barrera (E_a) según la concentración de monóxido de carbono para películas de $\text{SnO}_2\text{-Pt}$ preparadas por serigrafía.

Para las películas gruesas de $\text{SnO}_2\text{-Pd}$, se ha probado la detección de CO con CH_4 como interferencia, ya que las películas gruesas de SnO_2 dopadas con Pd son altamente específicas a metano (Logothetis, 1986). Por otros trabajos realizados se ha visto que la adición de Pt a películas gruesas de SnO_2 no mejora la sensibilidad para el metano (Horrillo, Menil, 1992). El Pd es un buen catalizador para la oxidación de hidrocarburos, si se utiliza para el metano, debido a la gran estabilidad de la molécula, se necesitan altas temperaturas para romperla, por lo que la detección con el aumento de temperatura se incrementa notablemente (Fig. IV.74). Para la misma temperatura de 350°C se observa una diferencia de sensibilidad de un 60 % para concentraciones de 1000 p.p.m. de CO y 1000 p.p.m. de CO + 1000 p.p.m. de CH_4 (comparar figs. IV.70 y IV.74). La selectividad por lo tanto se basa en la temperatura de operación, de $100\text{-}200^\circ\text{C}$ se detecta la máxima sensibilidad para CO (Fig. IV.65), esta va disminuyendo exponencialmente con la temperatura (Fig. IV.66). En estas películas dopadas con Pd al igual que las dopadas con Pt los tiempos de respuesta son cortos y disminuyen todavía más cuando aumenta la temperatura (aunque para el caso de CO disminuye la sensibilidad) (Fig. IV.67 y IV.68). Los tiempos de estabilización y recuperación en aire asimismo son cortos (Fig. IV.69 y IV.70). Los valores de energías de activación en aire en los intervalos de temperatura de detección son más altos que en el caso de las dopadas con Pt (0.4 eV para el intervalo de temperatura de máxima sensibilidad al gas) (Fig. IV.71). Pero los valores de estas alturas de barrera para CO son prácticamente iguales para ambos catalizadores (Fig. IV.72); los diagramas de Arrhenius para $\text{CO}+\text{CH}_4$ vienen dados en la figura IV.73 (se aprecian valores más altos, comprendidos entre 0.11-0.18 eV, que cuando se tiene exclusivamente CO). Observando la figura IV.74 y la IV.65 se llega a la conclusión de que el metano no se llega a detectar hasta que no se alcanzan los 250°C , ya que a 200°C los valores de sensibilidad corresponden a los obtenidos cuando se detecta exclusivamente CO.

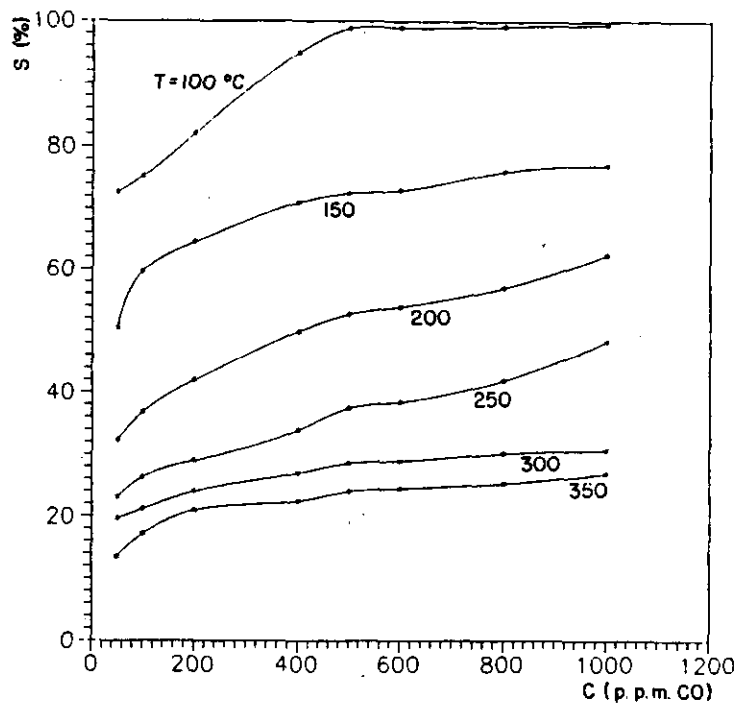


Fig. IV.65 Curvas de calibrado para CO de películas de $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ preparadas por serigrafía.

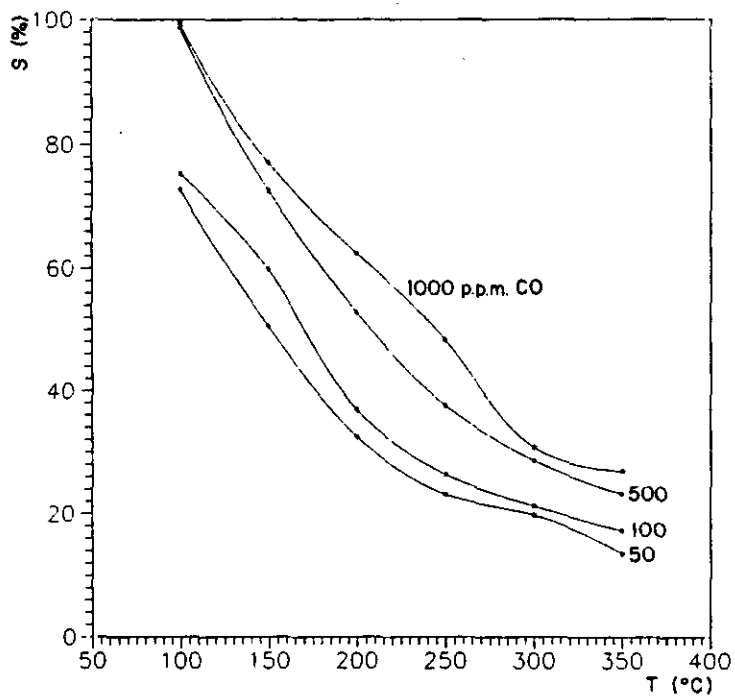


Fig. IV.66 Variación exponencial de la sensibilidad en función de la temperatura para películas de $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ preparadas por serigrafía.

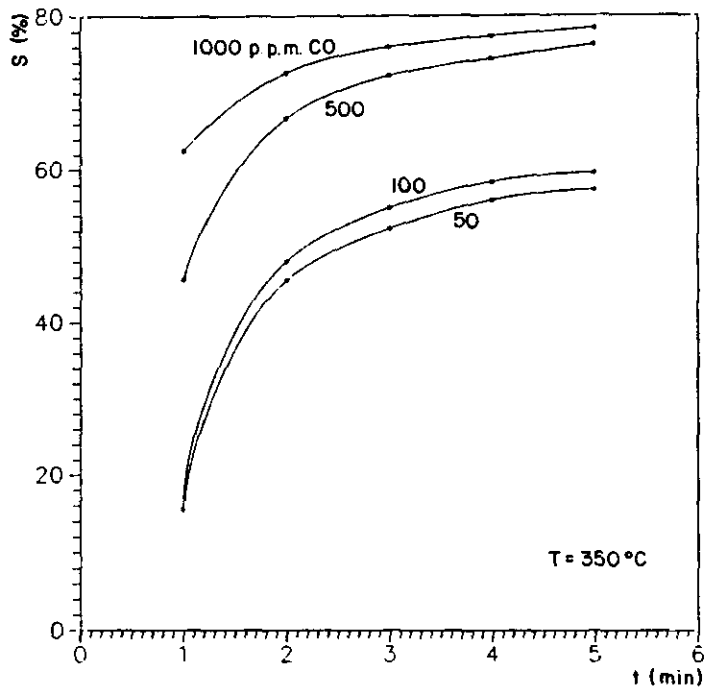


Fig. IV.67 Representación de los tiempos de respuesta a CO, para diferentes concentraciones a la T óptima de detección, para películas de SnO₂-Pd preparadas por serigrafía.

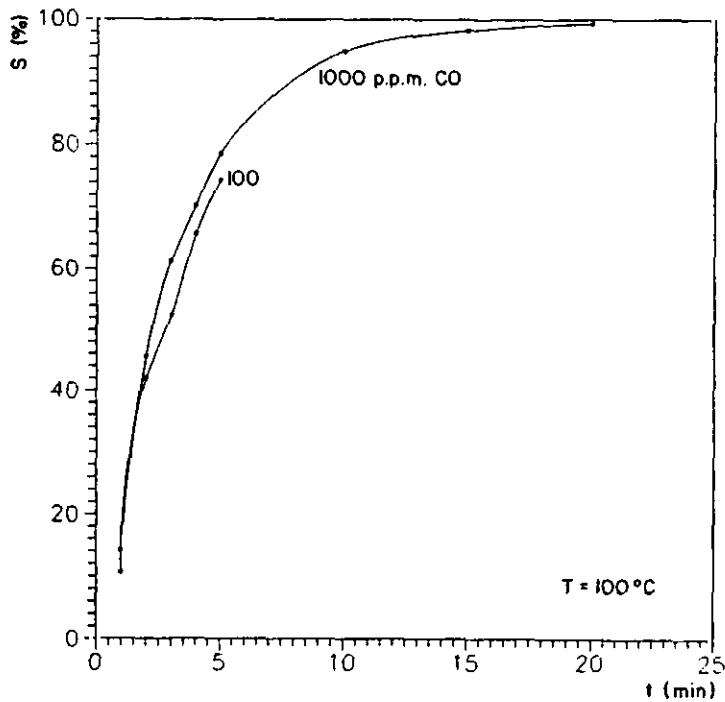


Fig. IV.68 Representación de los tiempos de respuesta a CO+CH₄, para diferentes concentraciones y a la T óptima de detección para películas de SnO₂-Pd preparadas por serigrafía.

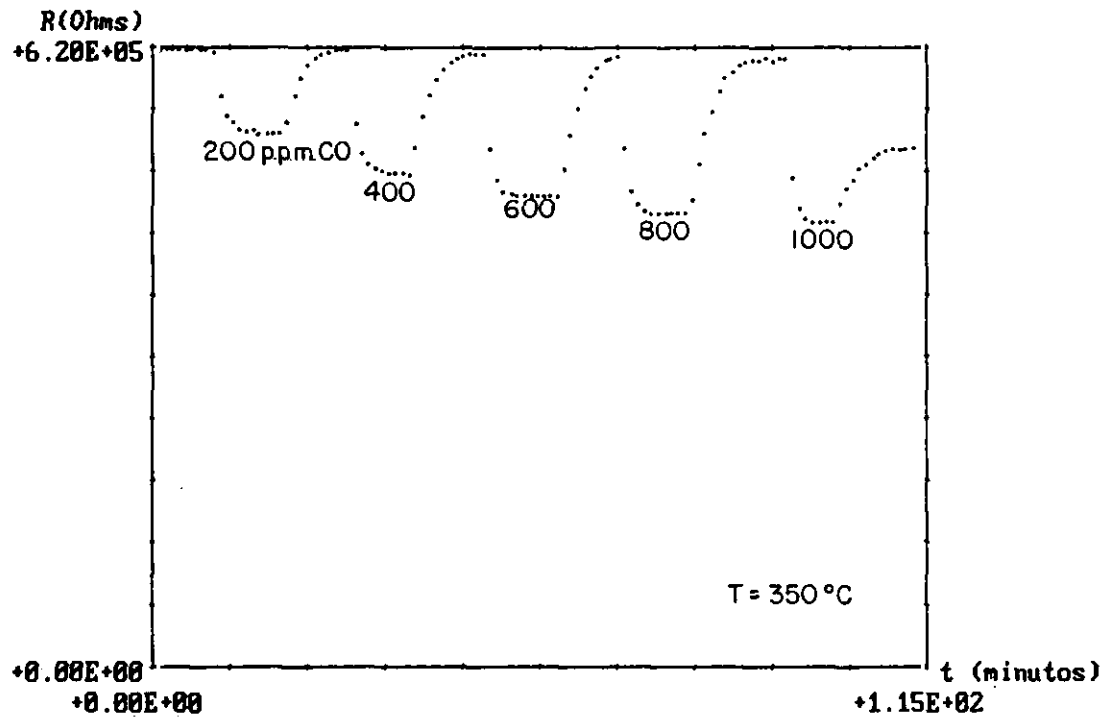


Fig. IV.69 Respuesta típica a CO de películas de SnO₂-Pd preparadas por serigrafía.

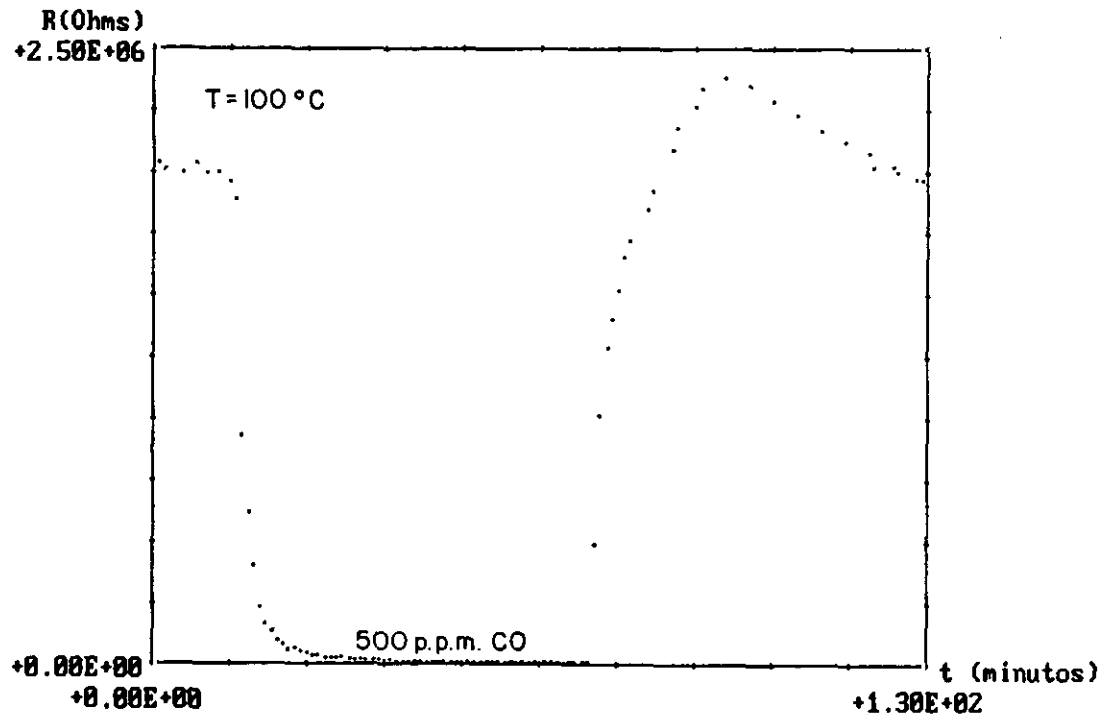


Fig. IV.70 Impulsos de respuesta para diferentes concentraciones de CO de películas de SnO₂-Pd preparadas por serigrafía.

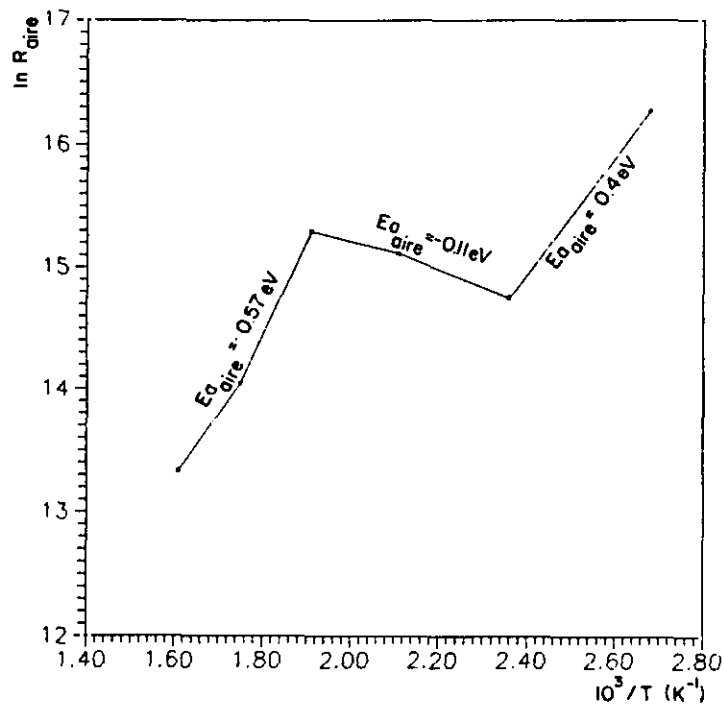


Fig. IV.71 Variación de la resistencia en aire con la temperatura para películas de $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ preparadas por serigrafía.

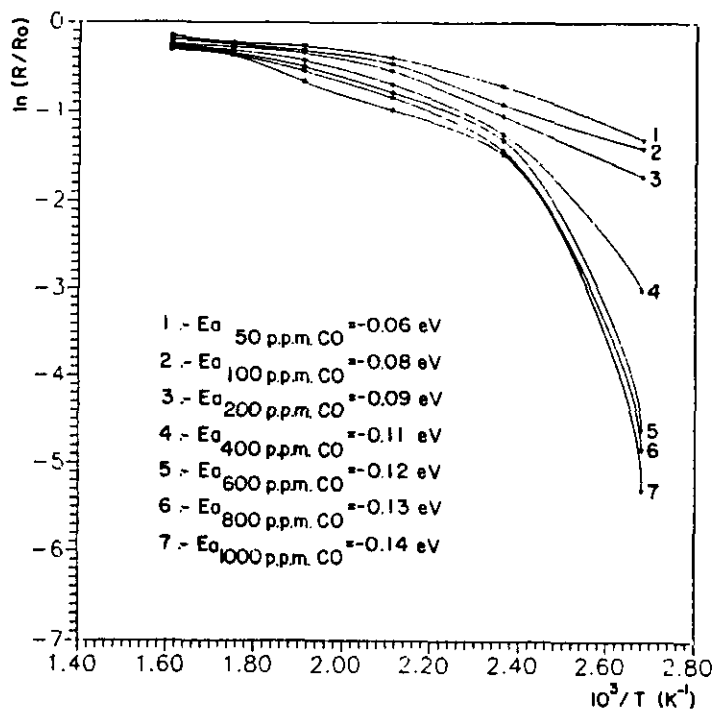


Fig. IV.72 Representación de Arrhenius para diferentes concentraciones de CO para películas de $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ preparadas por serigrafía.

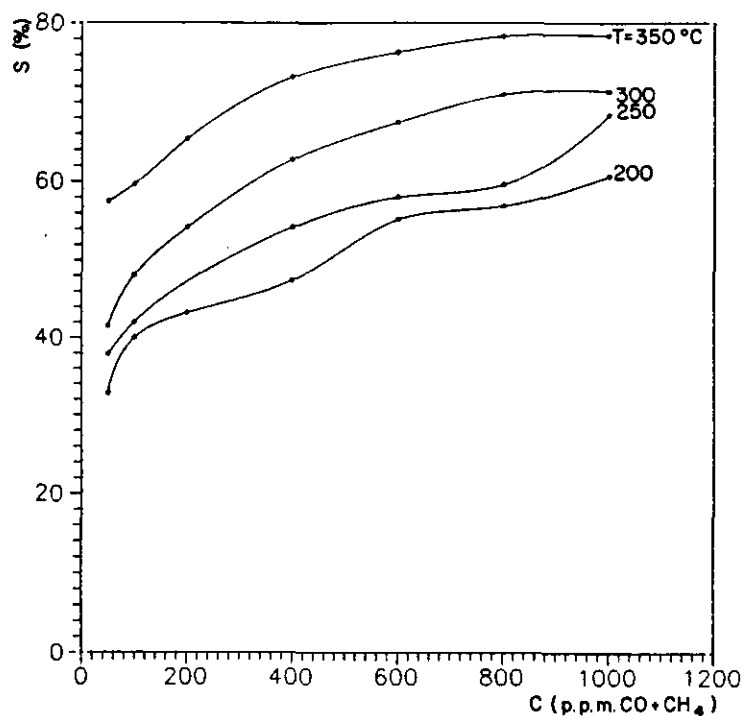


Fig. IV.73 Representación de Arrhenius para diferentes concentraciones de $\text{CO} + \text{CH}_4$.

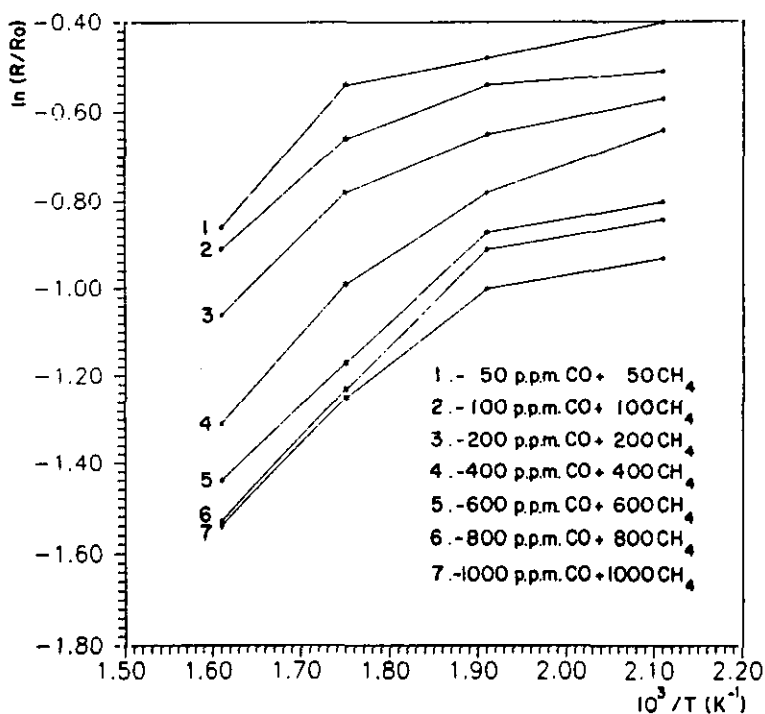


Fig. IV.74 Curvas de calibrado para $\text{CO} + \text{CH}_4$ (ambos con la misma concentración) de películas de SnO_2 -Pd preparadas por serigrafía.

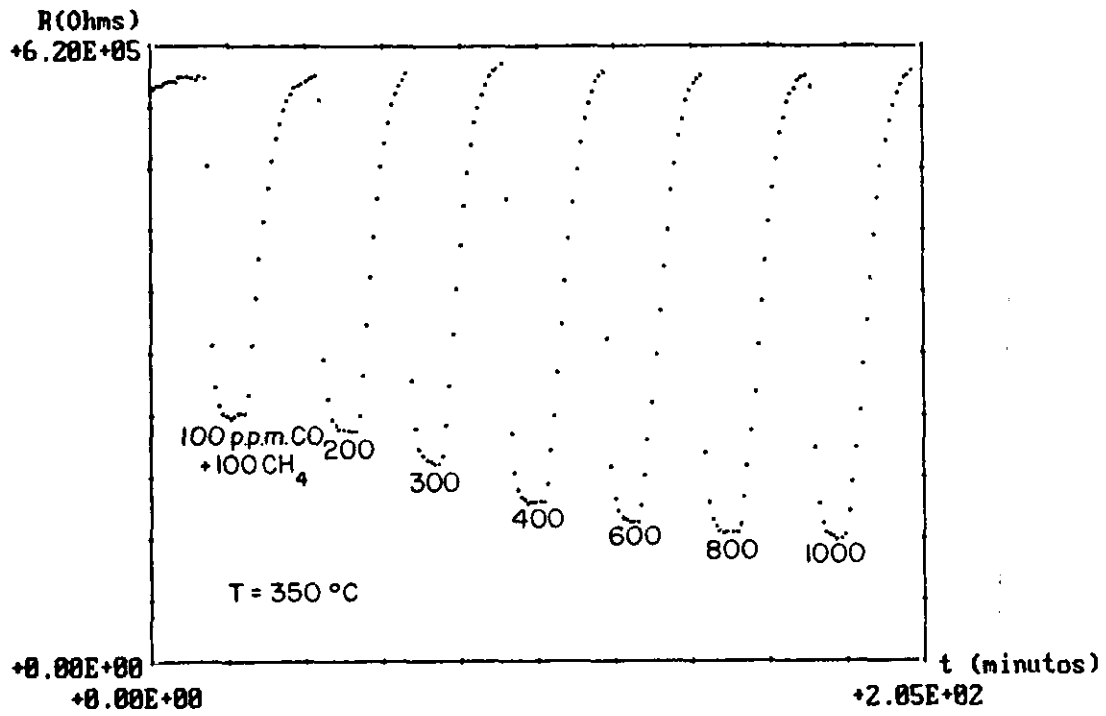


Fig. IV.75 Impulsos de respuesta para diferentes concentraciones de CO+CH₄ de películas de SnO₂-Pd preparadas por serigrafía.

ANALISIS DE RESULTADOS.

Películas preparadas por pulverización catódica.

Películas de SnO₂.

De las películas preparadas por pulverización catódica reactiva de Sn podemos decir a partir de los experimentos que el espesor óptimo para la detección de monóxido de carbono es de 1000 Å, espesor que se adecua perfectamente a la teoría de Windischmann. Aunque detectan a temperatura más baja (250°C) que las preparadas por pulverización catódica reactiva a partir de blanco de SnO₂ (300°C), presentan el grave inconveniente de que los tiempos de desorción del gas son muy largos.

Las películas preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO₂ muestran sensibilidades mayores cuando el espesor es de 1500 Å, por lo que se puede decir que la sensibilidad disminuye al aumentar el espesor. Además la temperatura óptima de detección es más alta cuando el espesor es mayor. Los parámetros característicos de caracterización eléctrica son buenos para los espesores probados.

Las películas preparadas por pulverización catódica de SnO₂ no funcionan en la detección.

Películas de SnO₂ con catalizador.

Las películas de SnO₂ dopadas en superficie no funcionan, ya que se producen cortocircuitos (debido a que el catalizador no difunde bien dentro del semiconductor).

Las películas de SnO₂ con catalizador en capa intermedia (estructura sandwich) de 1500 Å de espesor, detectan mucho peor que las películas que no llevan catalizador. Las películas preparadas con la misma cantidad de catalizador pero con un espesor de 3000 Å detectan bien, pero muestran comportamientos diferentes dependiendo de que el catalizador sea Pt o Pd. Si el catalizador es Pt la temperatura a la que comienzan a

detectar (200°C) es más baja. Con estas películas se alcanzan las sensibilidades mayores para CO y los tiempos más cortos de respuesta. Si el catalizador es Pd, la temperatura a la que comienzan a detectar es más baja todavía (100°C) pero los tiempos de respuesta y de recuperación son muy largos. A 200°C se obtienen las mejores sensibilidades, no habiendo mucha diferencia con los valores de sensibilidad obtenidos a 100°C. A 250°C la sensibilidad disminuye, y a partir de esta temperatura no detectan. Es de destacar que estas películas sometidas a tratamiento térmico no detectan. Esto es debido a los cambios del estado de oxidación del Pd.

Para esta técnica de preparación los mejores resultados se obtienen de las películas catalizadas con Pt, por ello se experimenta con películas de 6000 Å de espesor con la misma cantidad de catalizador que las anteriores, obteniéndose valores de temperatura iguales a las películas comentadas anteriormente y valores de sensibilidad parecidos (algo menores), pero los tiempos de respuesta y de recuperación son muy largos. Cuando se introduce el catalizador en forma discontinua (por puntos), los valores de sensibilidad disminuyen para cada temperatura en relación con los de la capa continua, pero siguen detectando a temperaturas más altas; los demás parámetros se mantienen iguales.

Películas preparadas por cañón de electrones.

En general estas películas sólo detectan, con valores de sensibilidad aceptables, a partir de 1000 p.p.m. de concentración. Las de 10.000 Å de espesor comienzan a detectar a temperaturas más bajas (150°C) y tienen valores de sensibilidad mayores que las de 5000 Å. Pero sólo a altas temperaturas (350°C) presentan cortos tiempos de recuperación y de respuesta. Por todo esto no se ha experimentado con catalizadores con esta técnica de preparación.

Películas preparadas por serigrafía.

Películas de SnO₂.

Estas películas comienzan a detectar a temperaturas más altas que cualquiera de las preparadas por las técnicas anteriores, y sólo con sensibilidad aceptable para concentraciones iguales o superiores a 1000 p.p.m. de CO. Con el aumento de la temperatura la sensibilidad se incrementa (la temperatura máxima a la que se ha experimentado es de 400°C). Los tiempos de respuesta y de recuperación son cortos, pero los valores de resistencia no son muy estables.

Películas de SnO₂ con catalizador.

Las películas de SnO₂ con Pt comienzan a detectar a 150°C, y es a 200°C cuando muestran los mejores valores de sensibilidad, a partir de esta temperatura la sensibilidad comienza a disminuir con el aumento de temperatura. Los tiempos de respuesta y recuperación son cortos, y los valores de resistencia estables.

Las películas de SnO₂ con Pd comienzan a detectar a 100°C, y a esta temperatura se obtienen los mejores valores de sensibilidad para CO (aproximadamente del 100 %). Los tiempos de respuesta y de recuperación son cortos, más aún, como es lógico, al aumentar la temperatura.

Todas las películas preparadas, por las diferentes técnicas, presentan un mínimo de resistencia en aire en el intervalo de temperaturas de 100-200°C, que según la teoría de Chang (pág.61) es cuando comienza la disociación de la especie O₂⁻ a O⁻.

En todas las películas se observa la disminución de la altura de barrera o energía de activación al cambiar de atmósfera, de aire s. a aire s./CO, acusándose más al aumentar la concentración del gas reductor.

IV.1.3- MEDIDAS DE IMPEDANCIA COMPLEJA.

La técnica de impedancia compleja es un moderno y poderoso método para caracterizar muchas de las propiedades eléctricas de los materiales y de sus interfases con otros materiales electrónicamente conductores. Esta técnica puede utilizarse para investigar las dinámicas del enlace, o las cargas móviles del bulk o de las regiones de interfase de cualquier clase de material sólido o líquido: iónico, semiconductor, mezcla electrónico-iónico e incluso aislantes (dieléctricos). Utiliza tres tipos diferentes de estímulo eléctrico (Macdonald, 1987):

1- Una función del voltaje se aplica al sistema y la corriente resultante varía con el tiempo $i(t)$. La relación resultante $V_j/i(t)$ denominada resistencia variable con el tiempo mide la impedancia resultante de la función voltaje en la interfase. Tales resultados que varían con el tiempo son transformadas de Fourier dentro del dominio de frecuencia, produciendo impedancias dependientes de la frecuencia. La transformada es sólo válida cuando $|V_o|$ es suficientemente pequeño como para que la respuesta del sistema sea lineal.

2- Se aplica una señal $v(t)$ compuesta de ruido blanco a la interfase y se mide la corriente resultante. De nuevo los resultados son transformadas de Fourier.

3- Se miden directamente impedancias en el dominio de frecuencia, aplicando un voltaje a una única frecuencia a la interfase. Se pueden medir el cambio de fase y la amplitud, o las partes real e imaginaria, de la corriente resultante a esa frecuencia. Es la más común, y la utilizada en este trabajo.

Las ventajas de esta técnica, son:

- Disponibilidad de instrumentos comerciales (están disponibles para medir la impedancia en función de la frecuencia, automatizada en el rango de frecuencia $1\mu\text{Hz}$ - 32MHz).
- Fácil manejo.
- Control del rango de frecuencias en el dominio que interesa investigar.
- Se pueden realizar medidas "in situ" y en continuo. \Rightarrow importante ventaja para los sensores de gases.

El **inconveniente** fundamental de esta técnica, es la ambigüedad que existe para la interpretación de los diagramas. Puesto que varios circuitos equivalentes se pueden establecer para el mismo valor de impedancia $Z(\omega)$.

En cuanto a sus **aplicaciones**, se pueden resaltar:

- Cálculos de velocidades de reacción.
- Determinación de defectos.
- Microestructura.
- Influencia de la composición en la conductividad de los sólidos.

A partir de ellas, se pueden predecir aspectos para mejorar la realización de los sensores químicos. Además de su utilidad para procedimientos de control e interpretación de procesos electrónicos y electroquímicos.

De un diagrama de impedancia compleja se obtienen los **parámetros** siguientes:

- a) Los relacionados con el propio material: la conductividad, la constante dieléctrica, la movilidad de las cargas, las concentraciones de equilibrio de las especies cargadas, las velocidades de generación-recombinación en el "bulk".
- b) Los relacionados con la interfase material-electrodo, o material-metal: las constantes de la velocidad de reacción de adsorción, la capacidad de la reacción de interfase, los coeficientes de difusión de las especies neutras en el electrodo.

Por todo esto se están produciendo grandes avances en la mejora de esta técnica, sobretodo en la automatización de la medida, debido a sus aplicaciones industriales como son: las emulsiones, la tecnología de película delgada, la fabricación de materiales, la corrosión.

Aunque esta técnica se empezó a estudiar en electrolitos líquidos y es por tanto en el campo de la electroquímica donde se encuentra más desarrollada, hay que tener en cuenta los grandes avances realizados en los últimos años en el campo del estado sólido.

Dentro de este campo es muy útil para determinar los parámetros importantes de los dispositivos de estado sólido, como son:

- Los sensores químicos de electrolito sólido.
- Las baterías.
- Los dispositivos fotoelectroquímicos.
- Los sensores electrolito-aislante-semiconductor.

Más recientemente (West, 1989, 1990) la impedancia compleja se está utilizando en electrocerámicas y materiales de alta tecnología; dentro de éstos se encuentran los sensores de gases de estado sólido (objeto de esta memoria). Se ha de recalcar como se ha dicho anteriormente, que esta técnica se ha aplicado a sensores químicos de electrolito sólido y más específicamente a sensores de oxígeno, pero apenas existen en la bibliografía trabajos de aplicación de esta técnica a materiales semiconductores que actúan como sensores de gases. De aquí el interés de esta investigación ya que ha servido como puente entre la caracterización eléctrica y la físico-química realizadas por técnicas clásicas. Ha tenido gran importancia su aplicación en la caracterización química debido a que ha sido la única técnica con la que se ha podido ver "in situ" como afecta la morfología y el espesor de la muestra semiconductor en la detección del gas.

Fundamento

Con esta técnica lo que se halla es un circuito equivalente (resistencias, capacidades, etc.) que responde bien al valor de impedancia obtenido del análisis de datos, y se aproxima lo más posible al sistema real, ya que existe una directa relación entre el comportamiento de un sistema real y el de un modelo de circuito idealizado (equivalente) formado por un número discreto de componentes eléctricos.

La impedancia en corriente alterna : a frecuencia variable, se expresa como:

$$Z(\omega) = v(t)/i(t) \quad (15)$$

La impedancia es una magnitud compleja, que en coordenadas polares viene representada por su módulo y su fase. Su módulo es $|Z(\omega)| = V_m/I_m(\omega)$ y su ángulo de fase es $\theta(\omega)$. Siendo V_m e I_m la diferencia de potencial y la corriente que atraviesa la célula respectivamente, y θ la diferencia de fase entre ambas. En coordenadas cartesianas viene representada por la parte real y la parte imaginaria

$$Z(\omega) = \text{Re}(Z) + j\text{Im}(Z) \quad (16)$$

Por lo tanto las relaciones siguientes deben cumplirse:

$$\text{Re}(Z) = Z' = |Z| \cos\theta \quad (17)$$

$$\text{Im}(Z) = Z'' = |Z| \text{sen}\theta \quad (18)$$

$$\theta = \tan^{-1} (Z''/Z') \quad (19)$$

$$|Z| = [(Z')^2 + (Z'')^2]^{1/2} \quad (20)$$

$$Z(\omega) = |Z| \exp(j\theta) \quad (21)$$

Las diferentes regiones de una muestra sensora, se caracterizan por una resistencia y una capacidad, normalmente colocadas en paralelo.

Para calcular la impedancia compleja de un circuito con una resistencia y una capacidad en paralelo, se define la admitancia compleja, A , (que es la impedancia compleja recíproca), y se expresa como:

$$A = \frac{1}{Z} = \frac{1}{R} + j\omega C \quad (22)$$

La admitancia compleja, en coordenadas cartesianas, se expresa : $A = A' + jA''$

Donde $A' = 1/R$ y $A'' = \omega C$

De lo que se deduce:

$$Z = \frac{1}{A} = \left(\frac{1}{R} + j\omega C \right)^{-1} \quad (23)$$

Desarrollando se obtiene:

$$Z' = \frac{R}{1 + (\omega RC)^2} \quad (24) \quad \text{y} \quad Z'' = \frac{\omega R^2 C}{1 + (\omega RC)^2} \quad (25)$$

En un diagrama de impedancia compleja para un material semiconductor que actúa como sensor, se pueden diferenciar tres regiones atribuibles a :

- 1- Región de los granos.
- 2- Región de las fronteras entre granos o límites de granos.
- 3- Región del "bulk".

Se obtienen los valores de R y C de cada elemento y se asignan a cada región de la muestra. La asignación se basa en los valores de la capacidad, como se observa, para materiales cerámicos en la tabla IV.11 (West,1990).

Tabla IV.11 Capacidades de la muestra en función de la estructura morfológica.

Capacidad	Fenómeno responsable
10^{-13} - 10^{-12}	bulk
10^{-11}	segunda fase minoritaria
10^{-11} - 10^{-8}	fronteras de grano
10^{-9} - 10^{-7}	capa superficial

Para analizar e interpretar los datos experimentales, es esencial establecer un modelo de circuito equivalente que suministre una representación real de las propiedades eléctricas del material. La elección de este circuito equivalente se basa en, (West, 1989):

- 1- El conocimiento de que tipos de impedancias van a estar presentes en la muestra, y si van a estar conectadas en serie o en paralelo.
- 2- El examen de los datos experimentales para ver si la respuesta se adecua al circuito propuesto.
- 3- La inspección de los valores de resistencia y capacidad obtenidos para comprobar que son reales.

En la práctica es posible, normalmente, encontrar más de un circuito equivalente que se ajuste, numéricamente, a la serie de datos obtenidos, pero sólo uno de estos suministra una información real de las propiedades de la muestra.

Uso de la técnica de impedancia compleja para la caracterización química y eléctrica de los sensores químicos de estado sólido para detección de gases.

El método de medida de impedancia compleja, constituye un método eficaz para la caracterización de semiconductores policristalinos que actúan como sensores en la detección de gases, que permite observar:

- Por una parte la acción del gas sobre el material sensor (interacción gas-superficie)
- Por otra parte la morfología del material sensor: bulk, fronteras de grano, fenómenos superficiales.

En la presente memoria se presenta la aplicación de esta técnica al semiconductor policristalino: SnO_2 , preparado por:

- Pulverización catódica
- Evaporación por haz de electrones
- Serigrafía

Se observan grandes diferencias en el diagrama de impedancias según ha sido la técnica de preparación del sensor. El estudio de las modificaciones de los arcos de impedancia resultantes, lleva a comprender el interesante papel que juegan las fronteras de grano (Greuter,1990, Werner,1985) en los mecanismos de detección de los sensores semiconductores policristalinos.

Método de medida.

Una señal de bajo voltaje a frecuencia variable (1Hz-30MHz) se aplica a las muestras para realizar el diagrama de impedancia compleja. Según se aprecia en el esquema (Fig. III.4), el analizador de impedancia utilizado se encuentra directamente conectado a dos terminales del reactor de medida, los cuales se encuentran unidos a los electrodos de oro depositados sobre la alúmina del sensor. Los valores de la impedancia en el intervalo de frecuencias de 1Hz-30MHz son recogidos por el ordenador, el cual está unido al analizador a través de la interfase IEEE. En el Laboratorio de Sensores del C.S.I.C, se ha desarrollado un programa por el que se obtienen todos los parámetros (R , C , Z' , Z'' , $|Z|$) para cada frecuencia, además de las representaciones gráficas de cada uno de estos parámetros respecto la frecuencia y los diagramas de Nyquist (Z'' frente a Z') y de Bode ($\log |Z|$ frente $\log f$).

El análisis de los polos y ceros de la función de transferencia suministra la información necesaria para identificar los valores de los componentes del circuito equivalente. (Horrillo G.,1991**, Agapito,1992). Se ha utilizado un programa matemático "matlab" para el análisis de la función de transferencia (por simulación), llegándose a obtener la función de transferencia que mejor responde a los datos obtenidos.

Modelo propuesto

El modelo de circuito equivalente que se propone a partir de la respuesta en frecuencia de las diferentes muestras sensoras analizadas por sistemas lineales, viene representado en la fig. IV.76 (Horrillo G.,1992*).

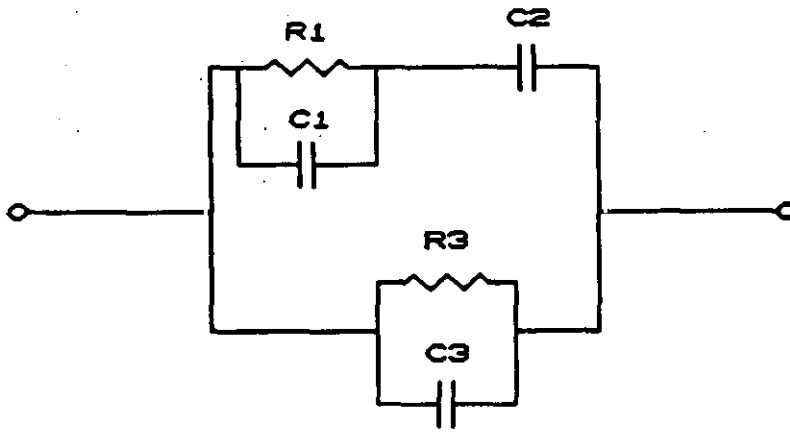


Fig. IV.76 Modelo propuesto de circuito equivalente

En donde R_1 y C_1 constituyen un elemento que asume la acción de los granos (cristales) en el mecanismo de conducción. R_3 y C_3 representan un elemento que refleja el comportamiento del bulk (volumen), y C_2 tiene en cuenta la actividad de la barrera debida a las fronteras de grano (grano a grano y grano a bulk). En el esquema se observa que la barrera se encuentra en serie con los granos (aquí R_1 y C_1 están en paralelo), y tanto la barrera como los granos están en paralelo con el bulk (representado por el circuito R_3 y C_3 en paralelo).

La función de transferencia de la impedancia para el circuito de la fig. IV.76, es:

$$Z(s) = R_3 \frac{1 + As}{1 + bs + as^2} \quad (26)$$

Siendo $A = R_1 (C_1 + C_2)$

$b = R_1 (C_1 + C_2) + R_3 (C_3 + C_2)$

$a = R_1 R_3 (C_1 C_2 + C_2 C_3 + C_1 C_3)$

- Es necesario que $a \leq (b/2)^2$ para que las soluciones sean reales.
- Si $a \ll (b/2)^2$ solamente hay un polo en el espectro de medida, lo cual significa que en una representación de la parte imaginaria de la impedancia frente al $\log(\omega)$ habrá un único pico.

- Si $a \approx (b/2)^2$ hay dos polos con valor central de la frecuencia en $(b/2)^{-1}$
- Si $A \approx (b/2)$ hay un cero entre los dos polos.

$$w_0 = 1/A, w_1 = w_0 - \epsilon \text{ y } w_2 = w_0 + \epsilon$$

donde w_0 , w_1 y w_2 son las frecuencias del cero y los dos polos de la función de transferencia, y ϵ es la mitad de la distancia entre los polos. Su valor es :

$$\epsilon = \left(\frac{b^2}{4a^2} - \frac{1}{a} \right)^{1/2} \quad (27)$$

Para $w = 0$, $R(0) = R_3$ y $C(0) = (C_2 + C_3)$

Todas estas características relacionadas con las diferentes respuestas de las películas investigadas permiten interpretar su estructura morfológica y su comportamiento a los estímulos gaseosos.

RESULTADOS

A continuación vienen reflejados los resultados obtenidos por esta técnica, en las figuras IV. 77 a IV.105. Es de señalar que se muestran resultados de películas semiconductoras que no han sido buenas en la detección de CO. Con las películas con catalizador preparadas por pulverización catódica sólo se obtienen resultados con las películas de $\text{SnO}_2\text{-Pt-SnO}_2$ de 3000 Å de espesor.

Para cada una de las series de películas preparadas (capítulo de preparación de películas) que han respondido a esta técnica se muestran los diagramas más representativos: Diagrama de Nyquist, variación de la parte imaginaria de la impedancia con la frecuencia, y variación de la capacidad con la frecuencia.

Muestras preparadas por pulverización catódica (Sputtering).

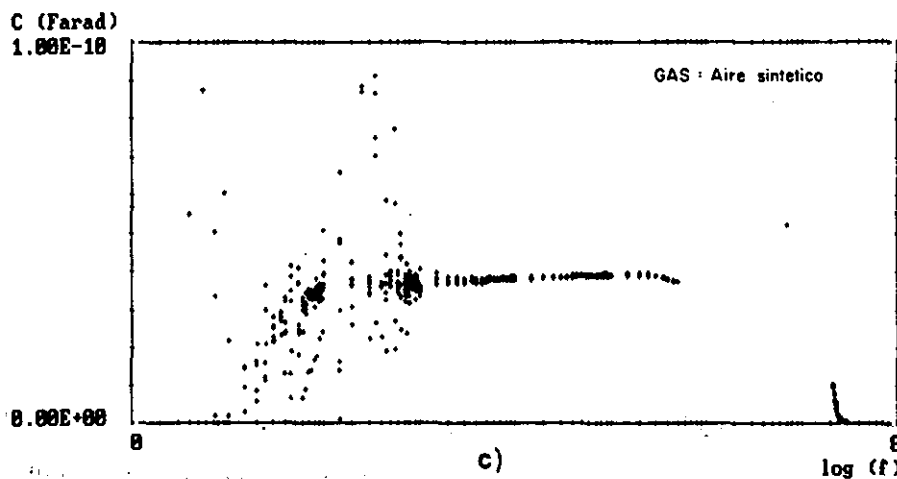
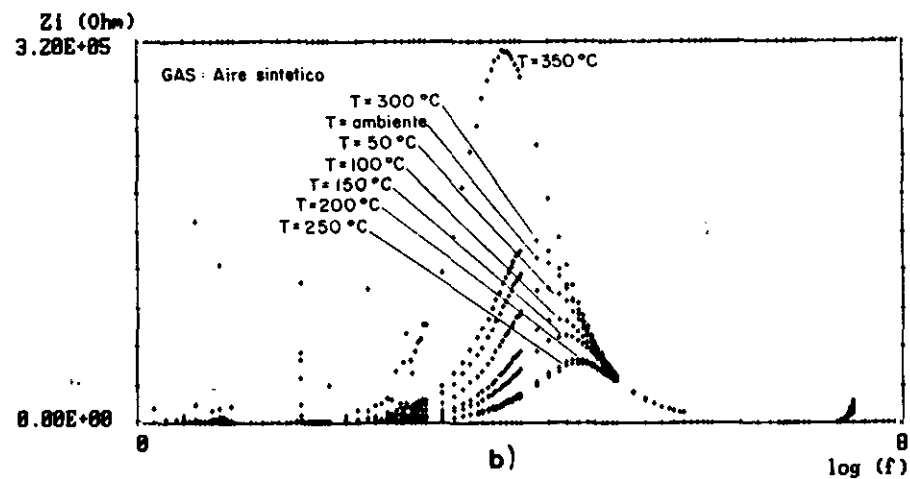
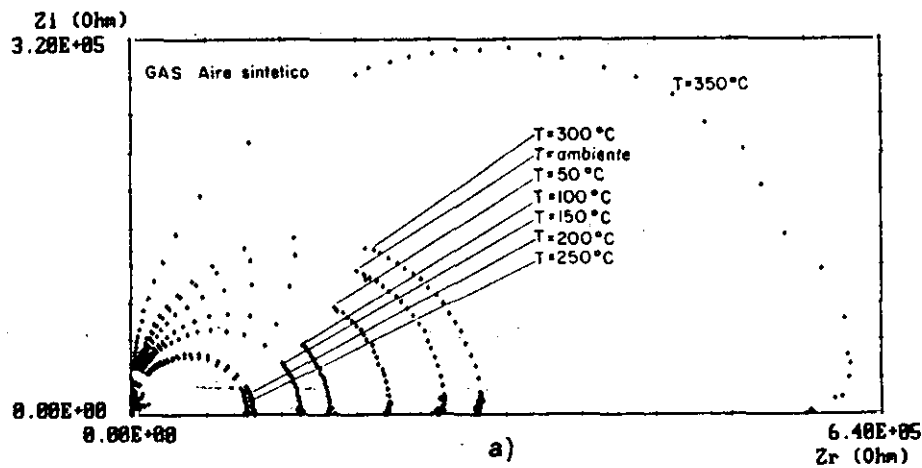
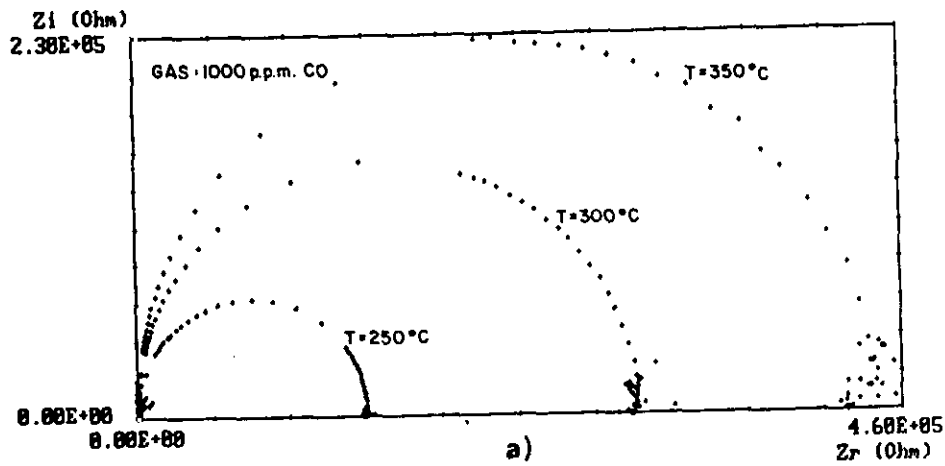
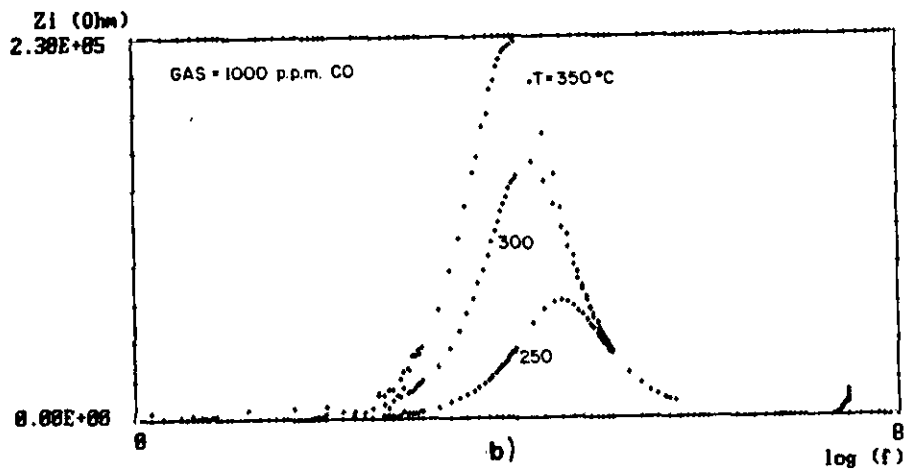


Fig. IV.77 Muestra de SnO₂ preparada por pulverización catódica reactiva de SnO₂ (5 % de O₂) de espesor 3000 Å. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{mx} = 227758.2$	$Fr(Y_{mx}) = 9588$	$Y_{mn} = 7.164743$	$Fr(Y_{mn}) = 7000000$
$X_{mx} = 7.477121$	$Fr(X_{mx}) = 3E+07$	$X_{mn} = 0$	$Fr(X_{mn}) = 1$



$Y_{mx} = 8.895199E-11$	$Fr(Y_{mx}) = 358$	$Y_{mn} = 2.897467E-13$	$Fr(Y_{mn}) = 3E+07$
$X_{mx} = 7.477121$	$Fr(X_{mx}) = 3E+07$	$X_{mn} = 1$	$Fr(X_{mn}) = 18$

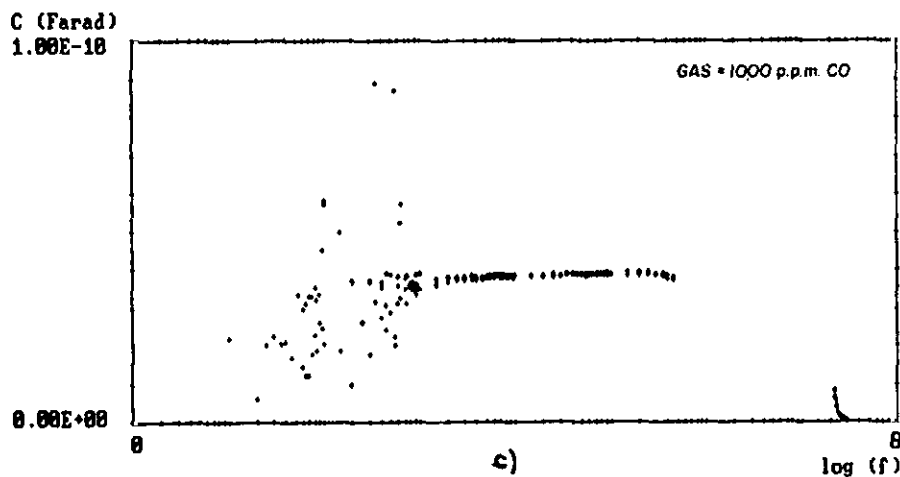
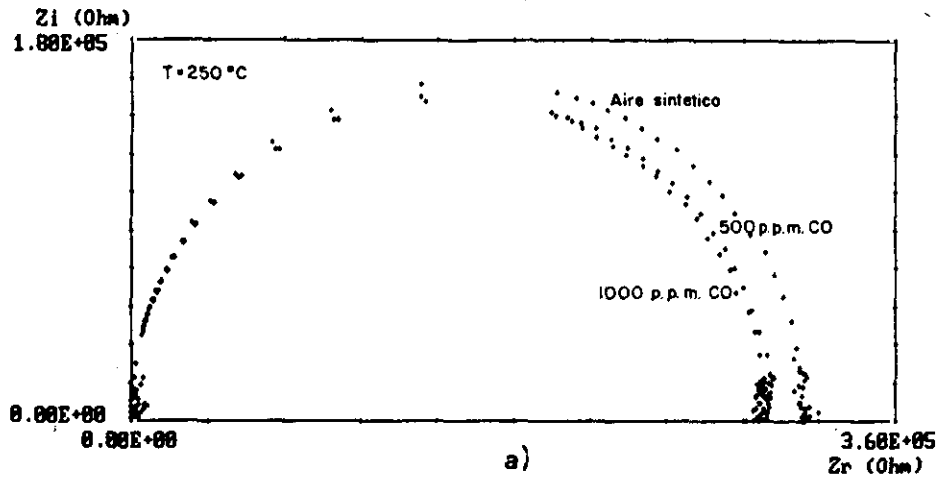
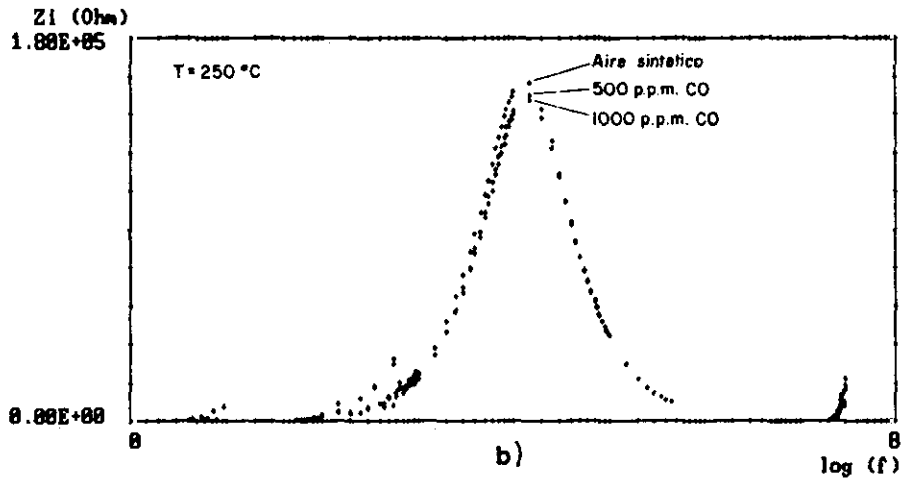


Fig. IV.78 Muestra de SnO_2 , preparada por pulverización catódica reactiva de SnO_2 (5 % de O_2) de espesor 3000 Å. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{mx} = 158786.7$ $Fr(Y_{mx}) = 15000$ $Y_{mn} = 5.824569$ $Fr(Y_{mn}) = 6588000$
 $X_{mx} = 7.477121$ $Fr(X_{mx}) = 3E+07$ $X_{mn} = 0$ $Fr(X_{mn}) = 1$



$Y_{mx} = 8.895199E-11$ $Fr(Y_{mx}) = 350$ $Y_{mn} = 1.6619E-13$ $Fr(Y_{mn}) = 3E+07$
 $X_{mx} = 7.477121$ $Fr(X_{mx}) = 3E+07$ $X_{mn} = 0$ $Fr(X_{mn}) = 1$

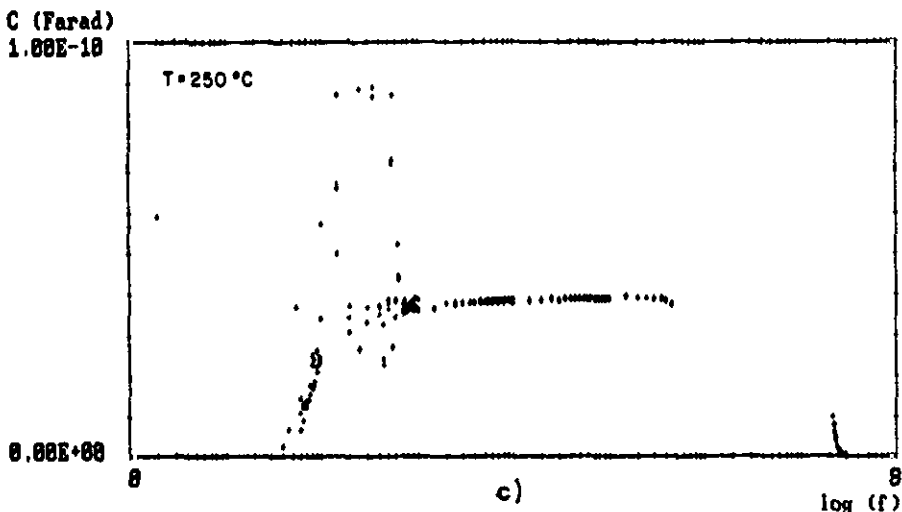
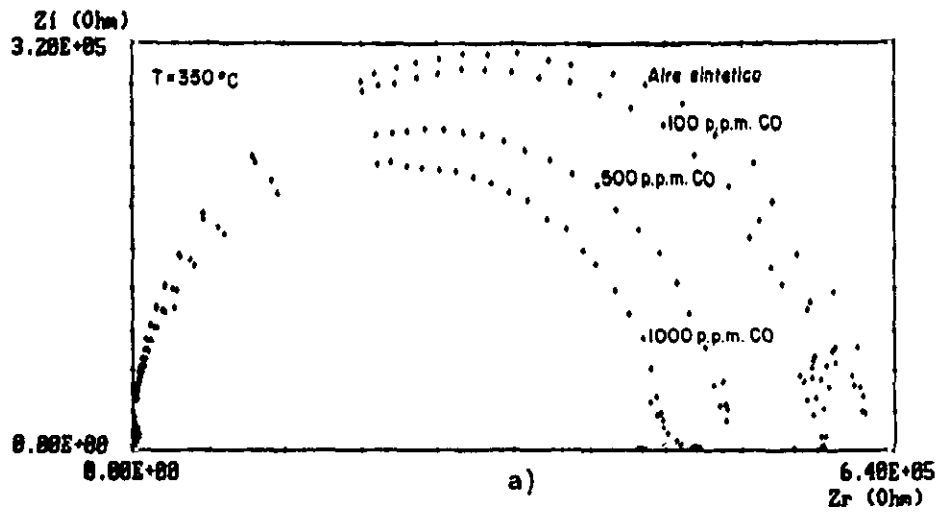
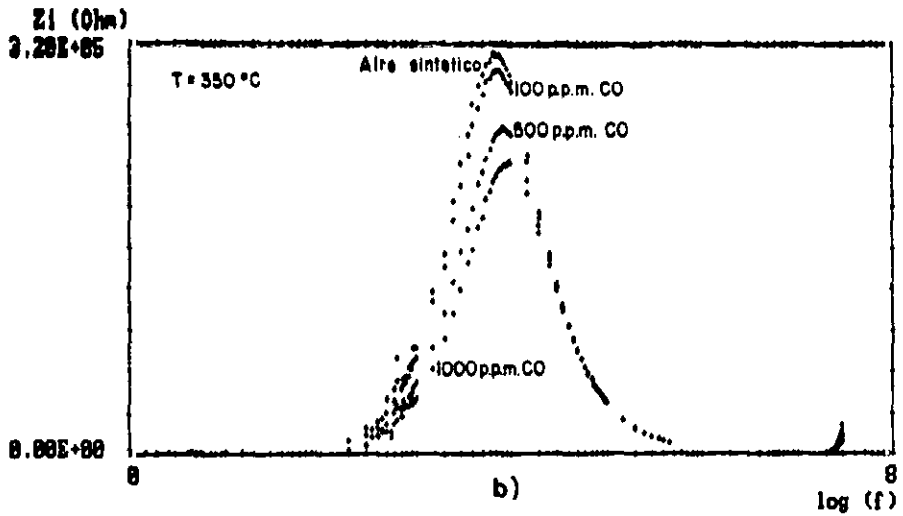


Fig. IV.79 Muestra de SnO_2 , preparada por pulverización catódica reactiva de SnO_2 (5 % de O_2) de espesor 3000 Å. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{mx} = 313224.8$ $Fr(Y_{mx}) = 6588$ $Y_{mn} = 28.5424$ $Fr(Y_{mn}) = 6588888$
 $X_{mx} = 7.477121$ $Fr(X_{mx}) = 3E+07$ $X_{mn} = 0$ $Fr(X_{mn}) = 1$



$Y_{mx} = 9.734E-11$ $Fr(Y_{mx}) = 188$ $Y_{mn} = 2.4148E-13$ $Fr(Y_{mn}) = 3E+07$
 $X_{mx} = 7.477121$ $Fr(X_{mx}) = 3E+07$ $X_{mn} = 1$ $Fr(X_{mn}) = 18$

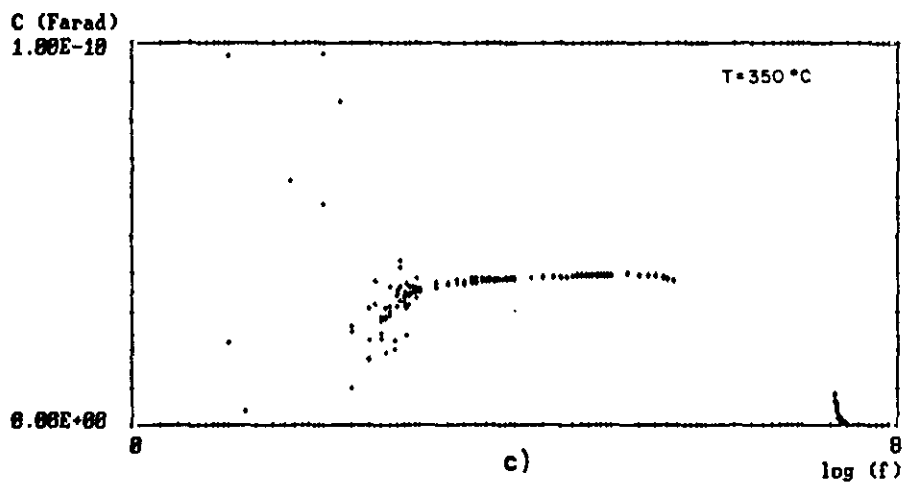
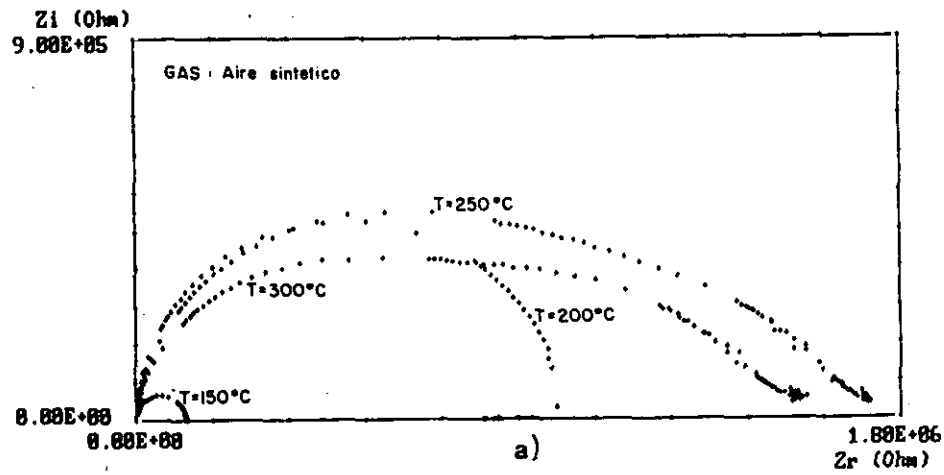
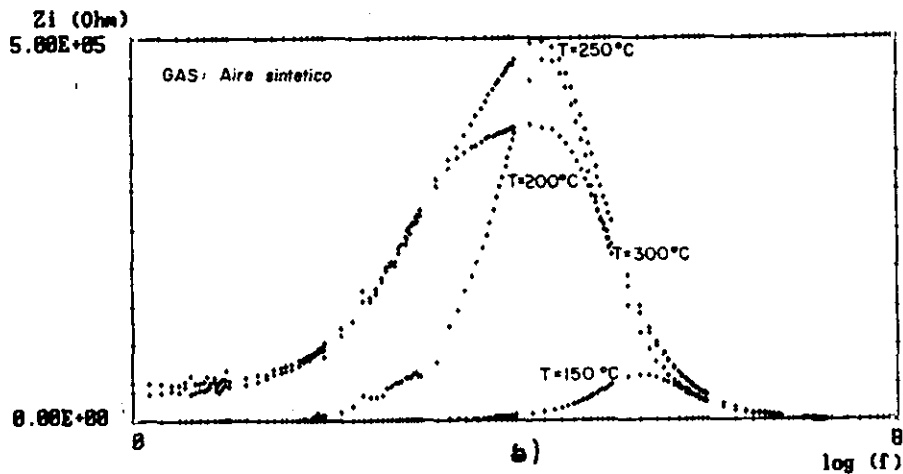


Fig. IV.80 Muestra de SnO₂ preparada por pulverización catódica reactiva de SnO₂ (5 % de O₂) de espesor 3000 Å. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{max} = 495878.3$ $Fr(Y_{max}) = 28888$ $Y_{min} = 5.932356$ $Fr(Y_{min}) = 28$
 $X_{max} = 7.255273$ $Fr(X_{max}) = 1.8E+07$ $X_{min} = 0$ $Fr(X_{min}) = 1$



$Y_{max} = 9.659466E-18$ $Fr(Y_{max}) = 4$ $Y_{min} = 2.788367E-12$ $Fr(Y_{min}) = 38$
 $X_{max} = 7.255273$ $Fr(X_{max}) = 1.8E+07$ $X_{min} = 0$ $Fr(X_{min}) = 1$

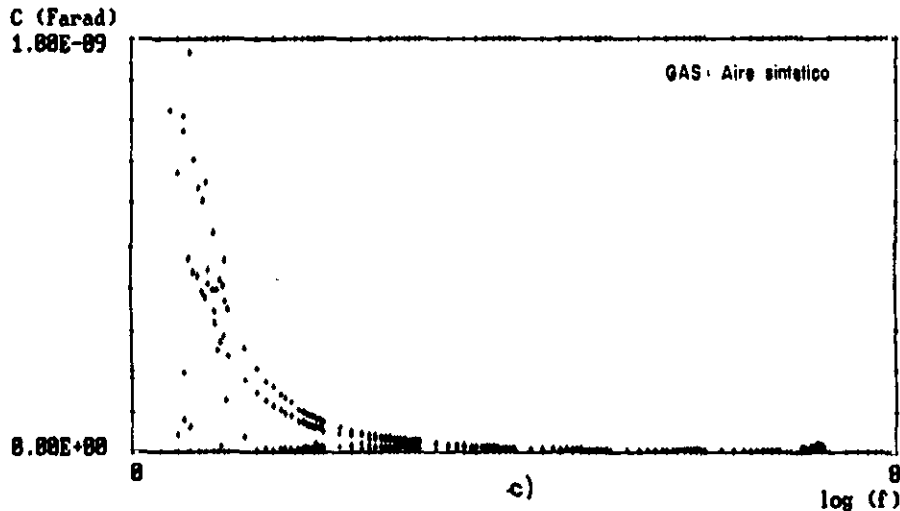
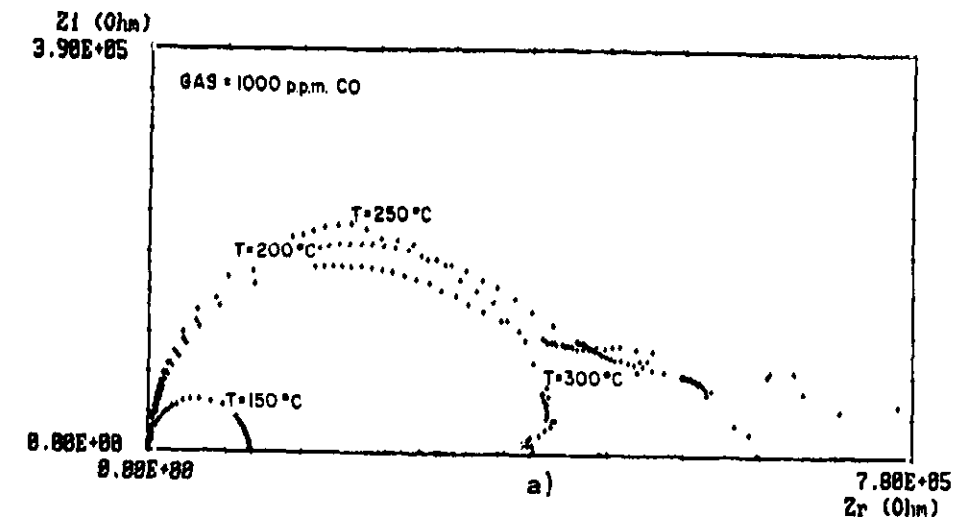
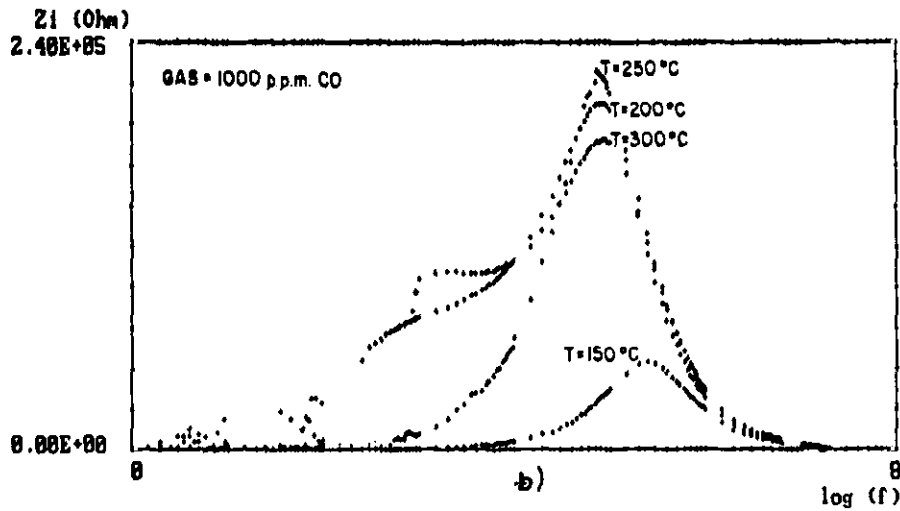


Fig. IV.81 Muestra de $\text{SnO}_2\text{-Pt-SnO}_2$ preparada por pulverización catódica reactiva de SnO_2 (5 % de O_2) de espesor 3000 Å. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{mx} = 223129.0$	$Fr(Y_{mx}) = 75000$	$Y_{mn} = 1.770980$	$Fr(Y_{mn}) = 1.85E+07$
$X_{mx} = 7.267172$	$Fr(X_{mx}) = 1.85E+07$	$X_{mn} = 0$	$Fr(X_{mn}) = 1$



$Y_{mx} = 9.796133E-11$	$Fr(Y_{mx}) = 300$	$Y_{mn} = 8.6356E-14$	$Fr(Y_{mn}) = 1.85E+07$
$X_{mx} = 7.267172$	$Fr(X_{mx}) = 1.85E+07$	$X_{mn} = .7483627$	$Fr(X_{mn}) = 5.5$

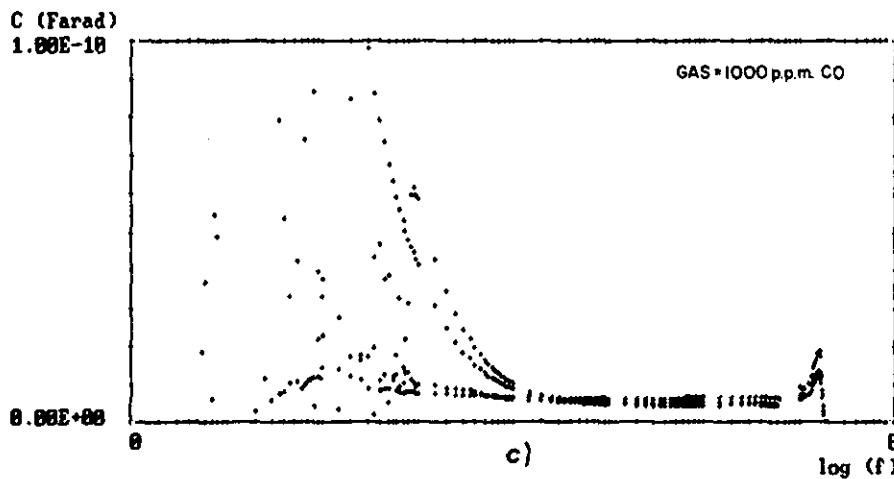
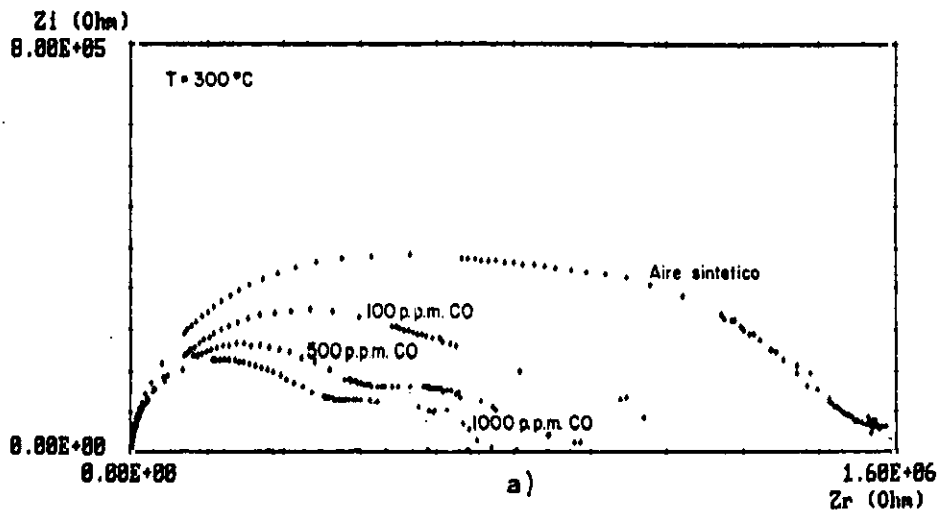
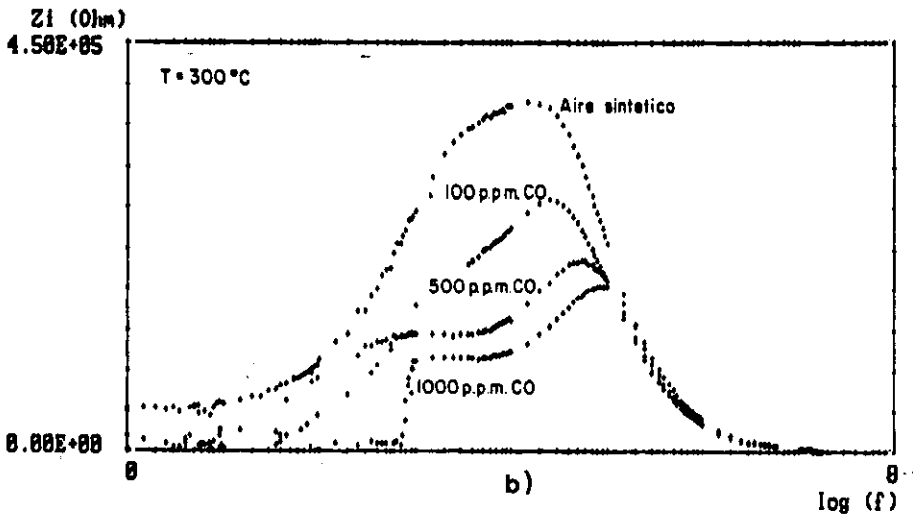


Fig. IV.82 Muestra de SnO_2 -Pt- SnO_2 , preparada por pulverización catódica reactiva de SnO_2 (5 % de O_2) de espesor 3000 Å. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{mx} = 385914.6$	$Fr(Y_{mx}) = 15000$	$Y_{mn} = 36.88975$	$Fr(Y_{mn}) = 550$
$X_{mx} = 7.255273$	$Fr(X_{mx}) = 1.8E+07$	$X_{mn} = 0$	$Fr(X_{mn}) = 1$



$Y_{mx} = 9.9222E-11$	$Fr(Y_{mx}) = 60$	$Y_{mn} = 1.196332E-13$	$Fr(Y_{mn}) = 550$
$X_{mx} = 7.255273$	$Fr(X_{mx}) = 1.8E+07$	$X_{mn} = .7781512$	$Fr(X_{mn}) = 6$

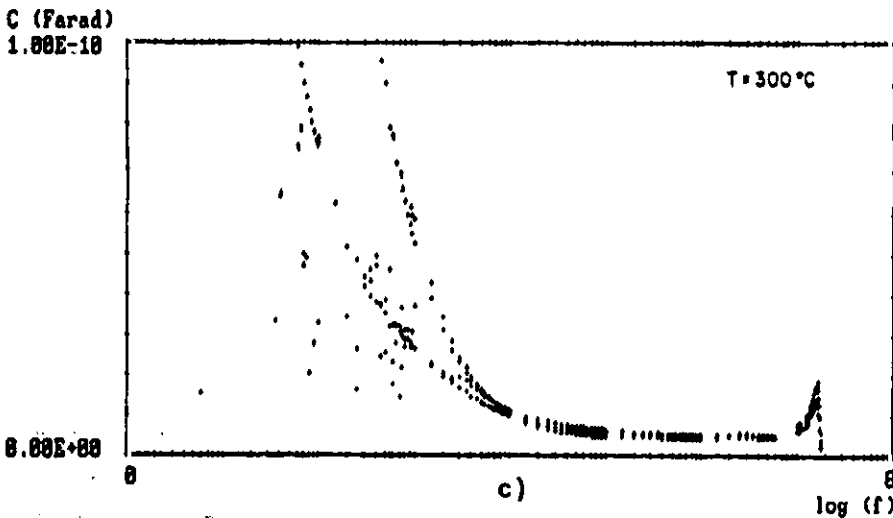
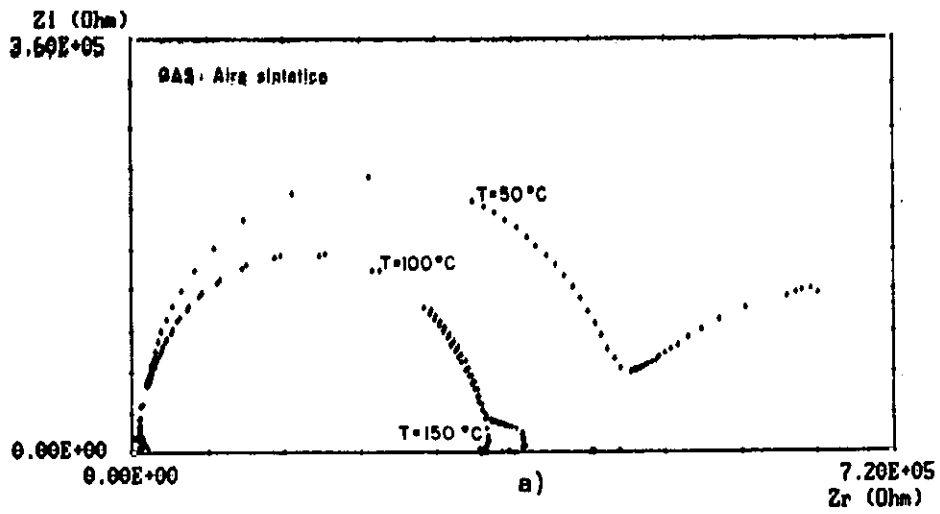
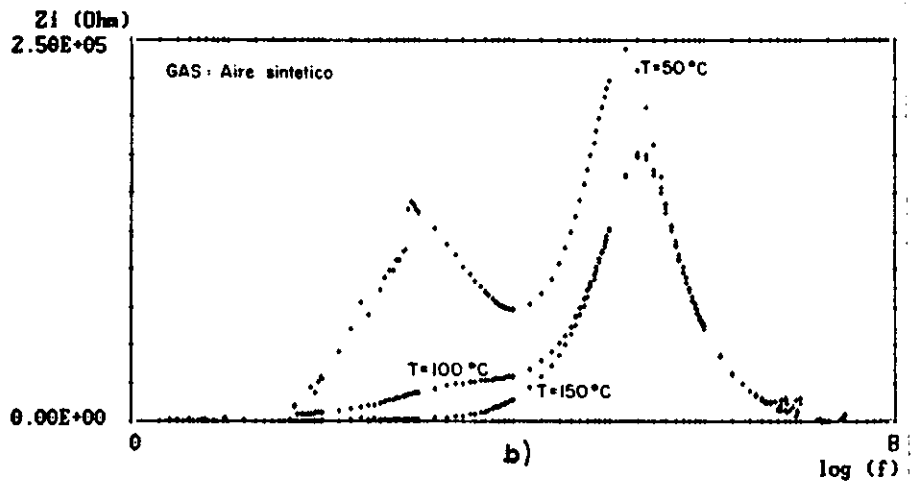


Fig. IV.83 Muestra de $\text{SnO}_2\text{-Pt-SnO}_2$ preparada por pulverización catódica reactiva de SnO_2 (5 % de O_2) de espesor 3000 Å. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



Y_{max} = 243801.9 Fr(Y_{max}) = 150000 Y_{min} = 12.5642 Fr(Y_{min}) = 5.5
 X_{max} = 7.477121 Fr(X_{max}) = 3E+07 X_{min} = 0 Fr(X_{min}) = 1



Y_{max} = 9.699066E-11 Fr(Y_{max}) = 250 Y_{min} = 1.1706E-13 Fr(Y_{min}) = 2.7E+07
 X_{max} = 7.477121 Fr(X_{max}) = 3E+07 X_{min} = 0 Fr(X_{min}) = 1

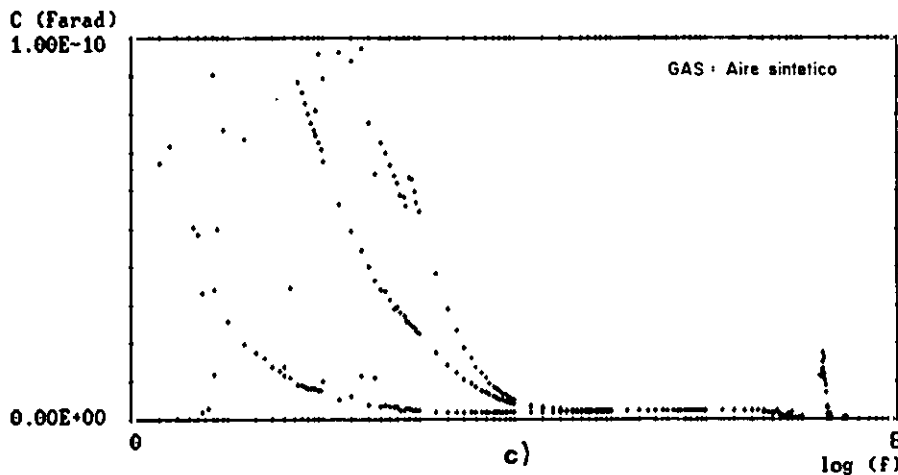
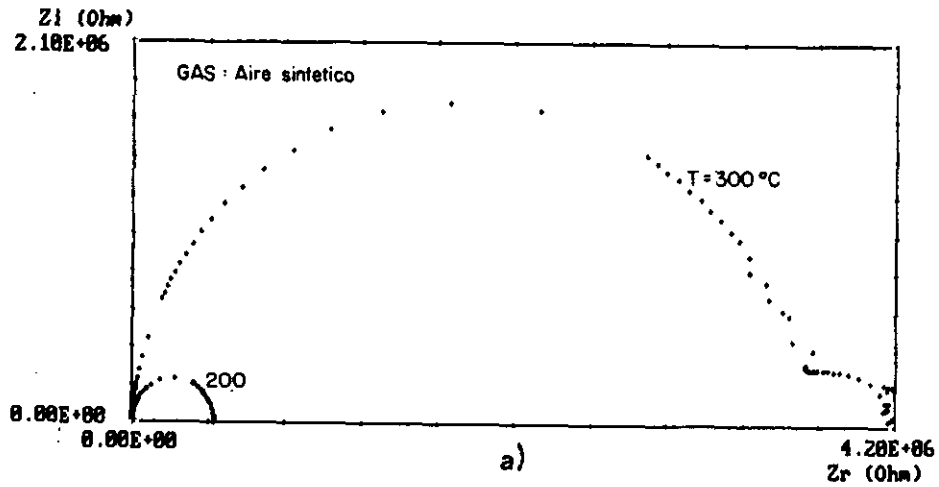
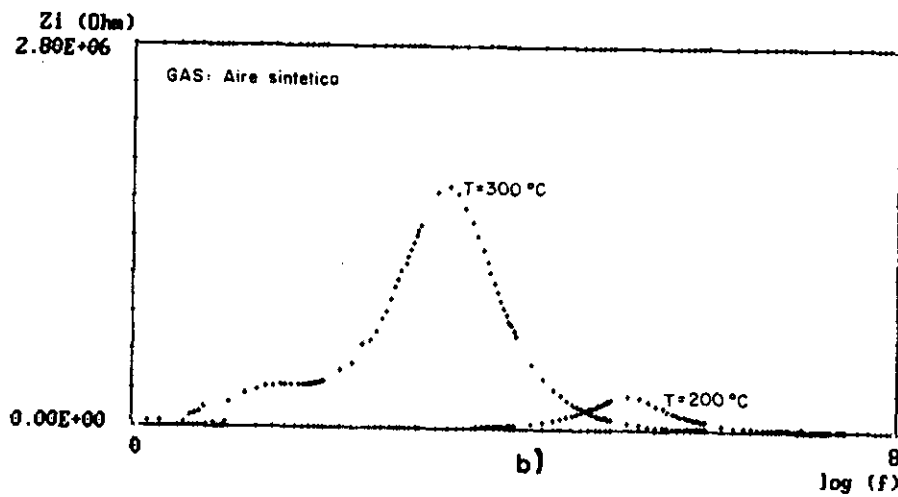


Fig. IV.84 Muestra de SnO₂ preparada por pulverización catódica reactiva de SnO₂ (5 % de O₂) de espesor 1500 Å. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{mx} = 2754008$	$Fr(Y_{mx}) = 200000$	$Y_{mn} = 3.716826$	$Fr(Y_{mn}) = 2.75E+07$
$X_{mx} = 7.477121$	$Fr(X_{mx}) = 3E+07$	$X_{mn} = 0$	$Fr(X_{mn}) = 1$



$Y_{mx} = 6.861667E-10$	$Fr(Y_{mx}) = 3$	$Y_{mn} = 1.091067E-11$	$Fr(Y_{mn}) = 3000000$
$X_{mx} = 7.243038$	$Fr(X_{mx}) = 1.75E+07$	$X_{mn} = 0$	$Fr(X_{mn}) = 1$

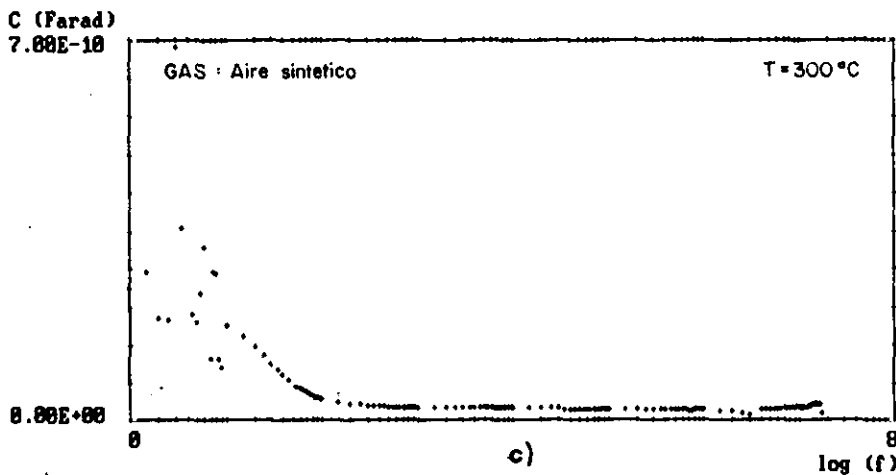
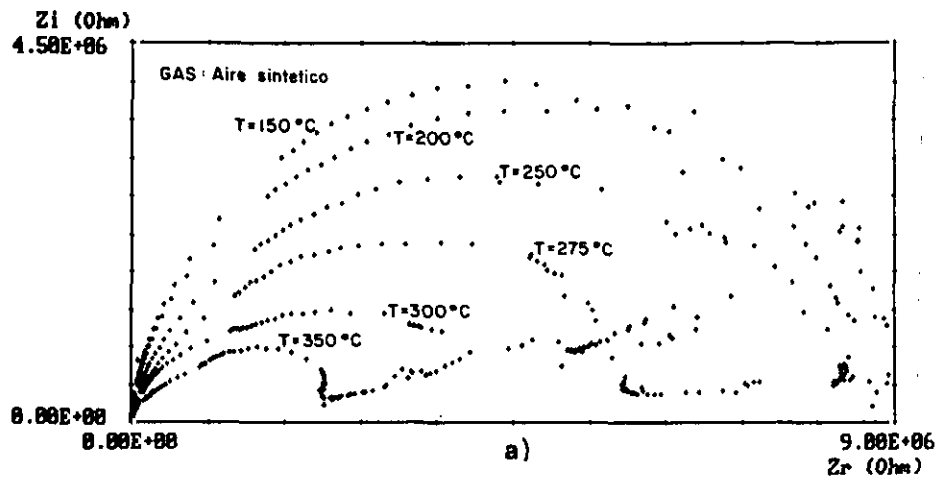
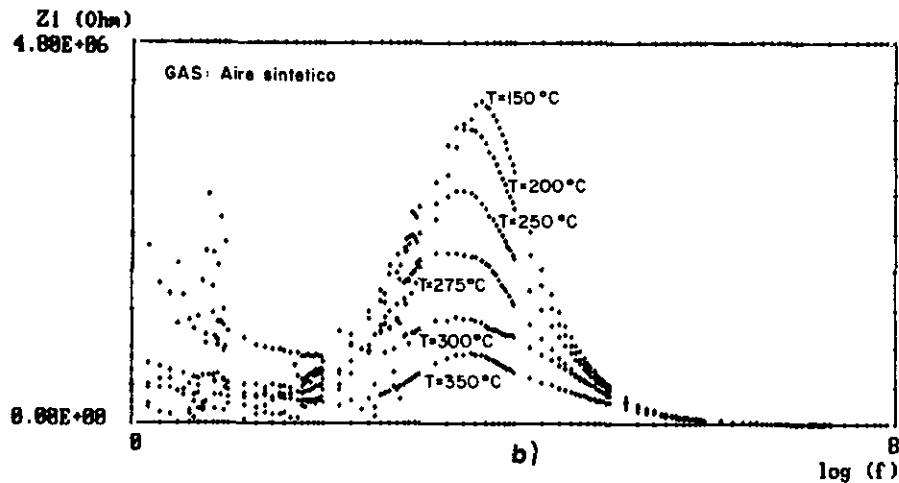


Fig. IV.85 Muestra de SnO_2 preparada por pulverización catódica reactiva de SnO_2 (5 % de O_2) de espesor 1500 Å. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{max} = 4856746$ $Fr(Y_{max}) = 4500$ $Y_{mn} = 8.114815$ $Fr(Y_{mn}) = 2.05E+07$
 $X_{max} = 7.332439$ $Fr(X_{max}) = 2.15E+07$ $X_{mn} = 0$ $Fr(X_{mn}) = 1$



$Y_{max} = 9.613899E-10$ $Fr(Y_{max}) = 1.5$ $Y_{mn} = 4.511367E-14$ $Fr(Y_{mn}) = 2.05E+07$
 $X_{max} = 7.332439$ $Fr(X_{max}) = 2.15E+07$ $X_{mn} = 0$ $Fr(X_{mn}) = 1$

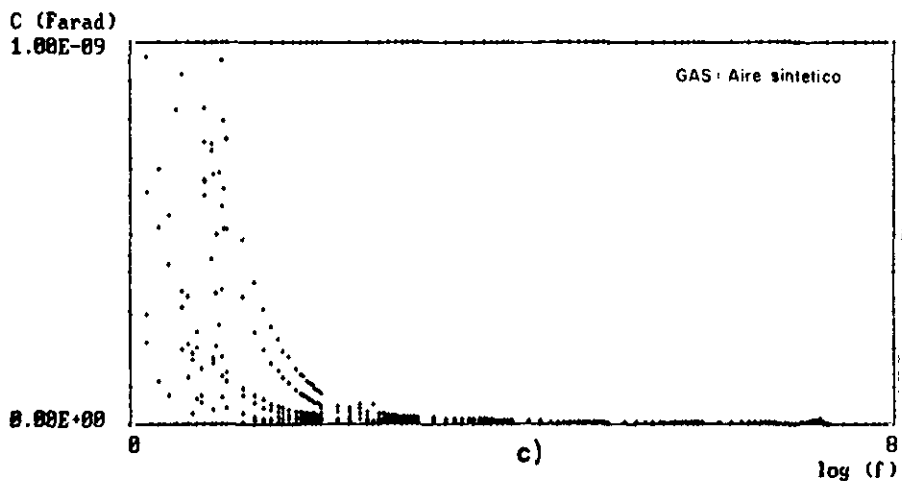
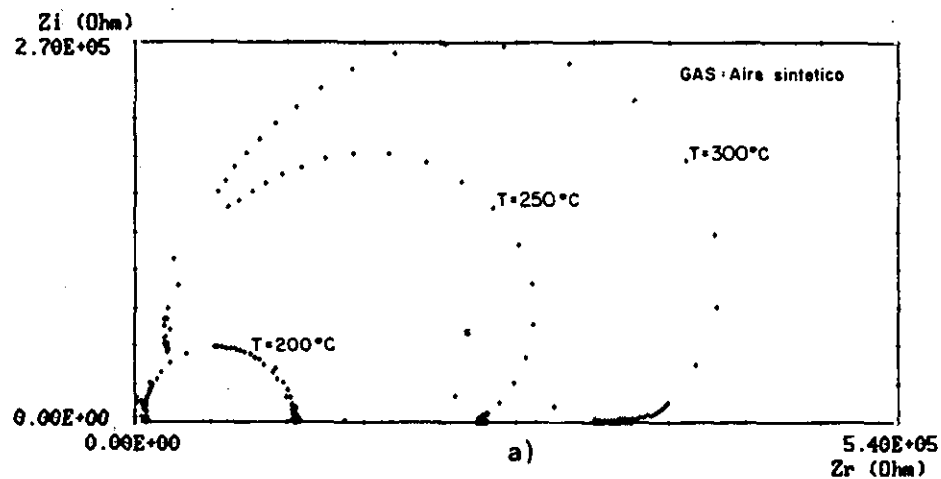
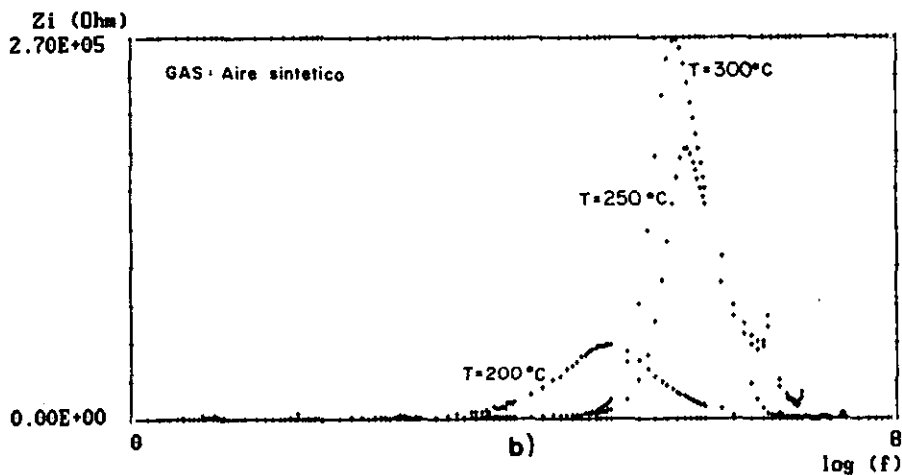


Fig. IV.86 Muestra de SnO_2 preparada por pulverización catódica reactiva de SnO_2 (15 % de O_2) de espesor 800 Å. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{mx} = 268309.2$ $Fr(Y_{mx}) = 500000$ $Y_{mn} = 21.86397$ $Fr(Y_{mn}) = 2.1E+07$
 $X_{mx} = 7.462398$ $Fr(X_{mx}) = 2.9E+07$ $X_{mn} = 0$ $Fr(X_{mn}) = 1$



$Y_{mx} = 9.7029E-11$ $Fr(Y_{mx}) = 20$ $Y_{mn} = 4.443867E-14$ $Fr(Y_{mn}) = 2.6E+07$
 $X_{mx} = 7.462398$ $Fr(X_{mx}) = 2.9E+07$ $X_{mn} = .69897$ $Fr(X_{mn}) = 5$

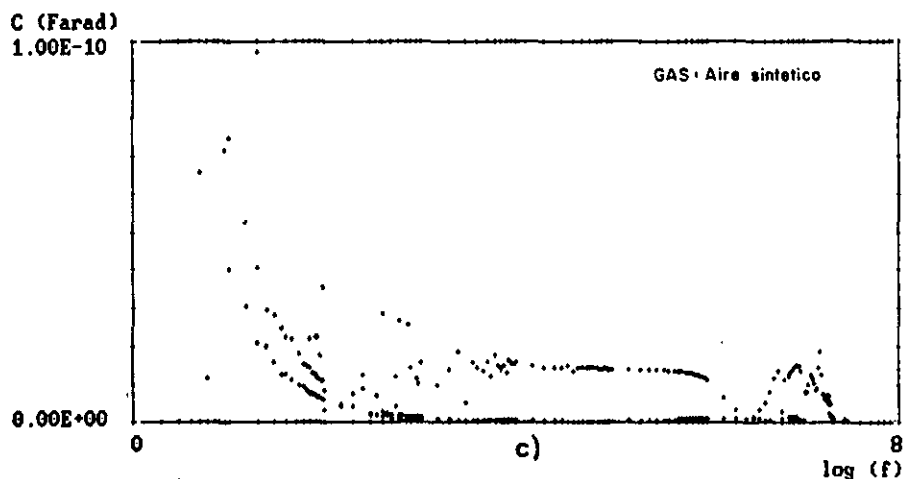
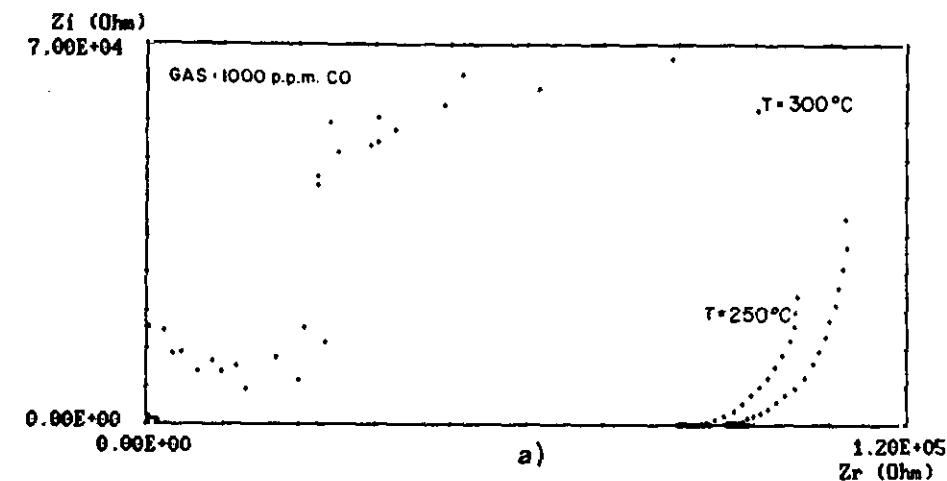
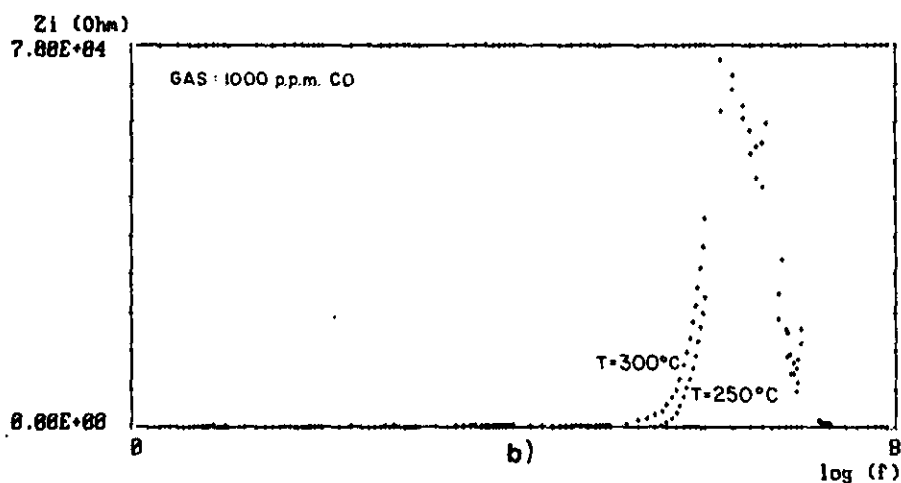


Fig. IV.87 Muestra de SnO_2 preparada por pulverización catódica reactiva de SnO_2 (15 % de O_2) de espesor 1000 Å. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{mx} = 67481.28$ $Fr(Y_{mx}) = 1500000$ $Y_{mn} = 1.943984$ $Fr(Y_{mn}) = 40000$
 $X_{mx} = 7.32222$ $Fr(X_{mx}) = 2.1E+07$ $X_{mn} = 0$ $Fr(X_{mn}) = 1$



$Y_{mx} = 9.017034E-11$ $Fr(Y_{mx}) = 20$ $Y_{mn} = 1.928733E-16$ $Fr(Y_{mn}) = 300000$
 $X_{mx} = 7.32222$ $Fr(X_{mx}) = 2.1E+07$ $X_{mn} = .8450981$ $Fr(X_{mn}) = 7$

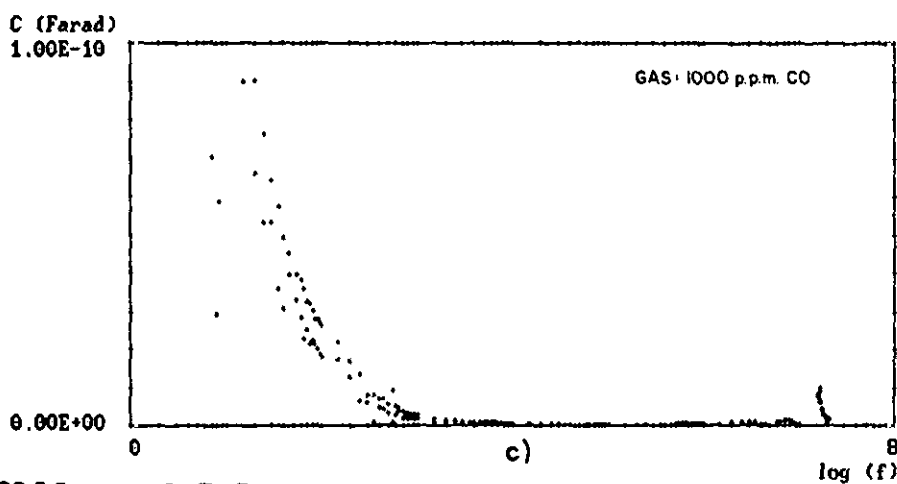
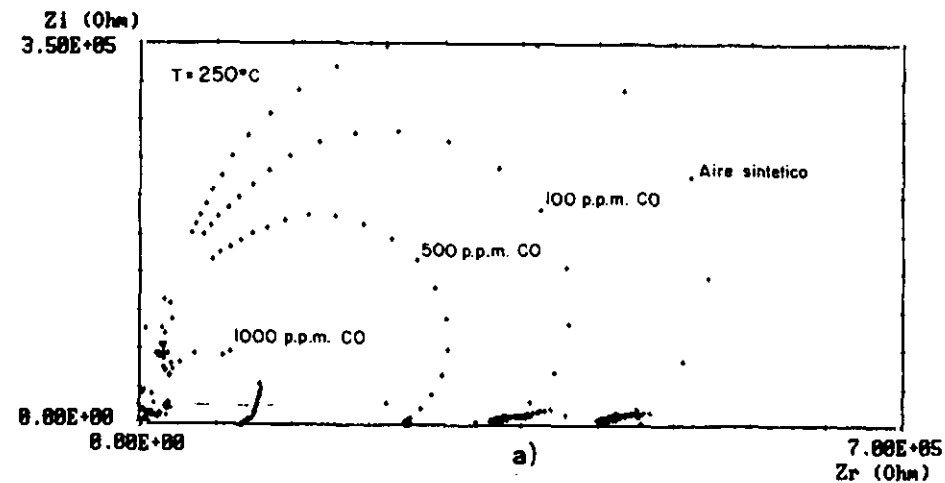
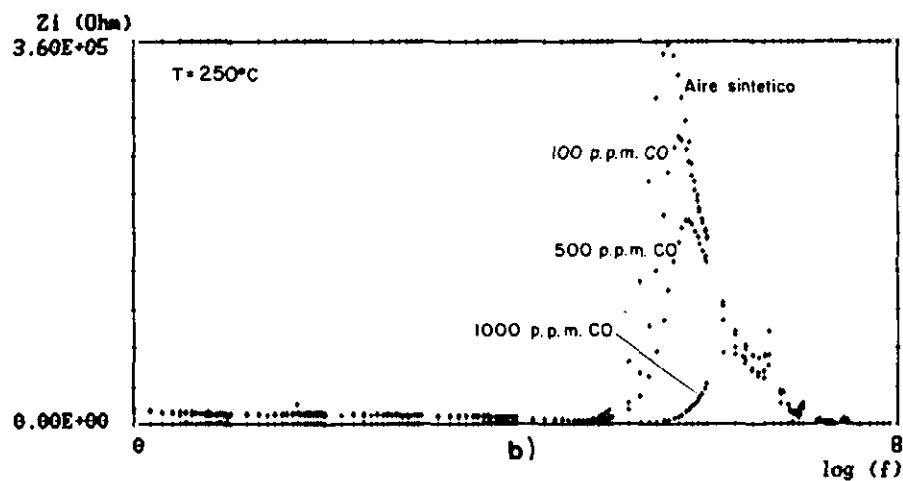


Fig. IV.88 Muestra de SnO_2 preparada por pulverización catódica reactiva de SnO_2 (15 % de O_2) de espesor 1000 Å. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{max} = 356814.5$ $Fr(Y_{max}) = 400000$ $Y_{min} = 21.86397$ $Fr(Y_{min}) = 2.1E+07$
 $X_{max} = 7.477121$ $Fr(X_{max}) = 3E+07$ $X_{min} = 0$ $Fr(X_{min}) = 1$



$Y_{max} = 9.964768E-11$ $Fr(Y_{max}) = 75$ $Y_{min} = 5.105134E-14$ $Fr(Y_{min}) = 55000$
 $X_{max} = 7.477121$ $Fr(X_{max}) = 3E+07$ $X_{min} = .8450981$ $Fr(X_{min}) = 7$

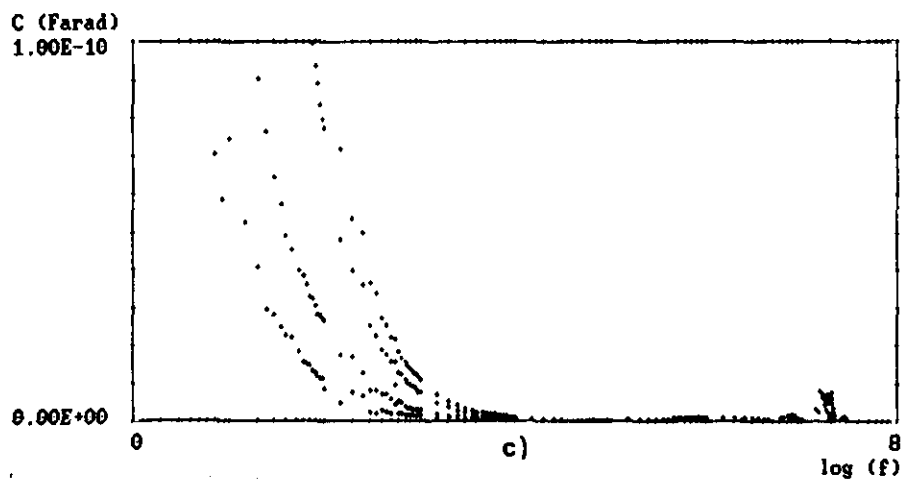
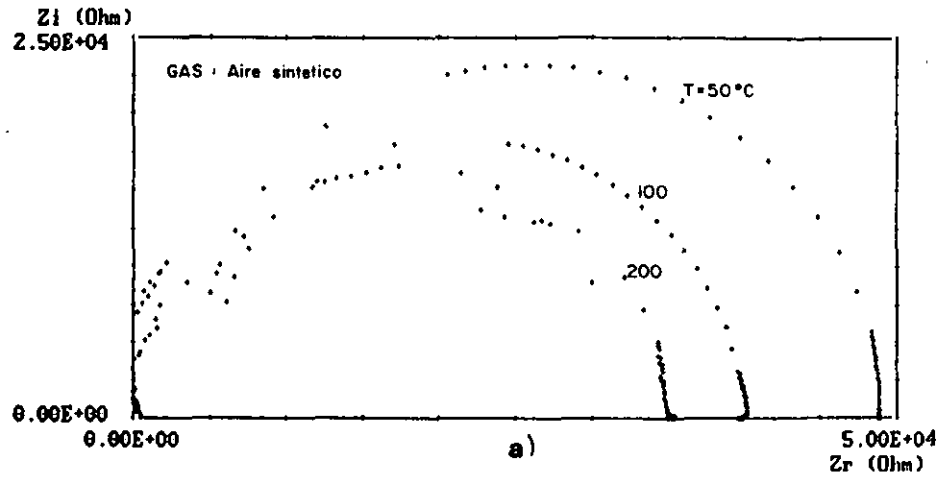
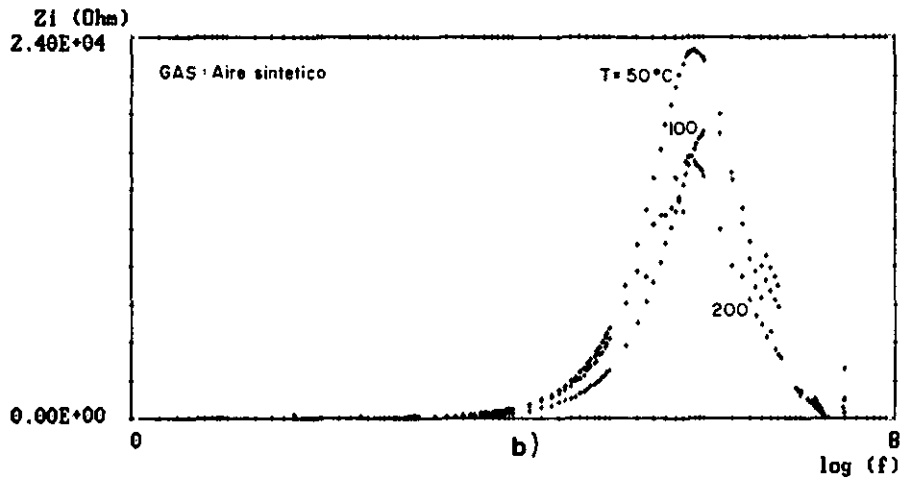


Fig. IV.89 Muestra de SnO_2 preparada por pulverización catódica reactiva de SnO_2 (15 % de O_2) de espesor 1000 Å. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



Ymx= 23173.73 Fr(Ymx)= 800000 Ymn= 3.181892E-04 Fr(Ymn)= 65
Xmx= 7.477121 Fr(Xmx)= 3E+07 Xmn= .8450981 Fr(Xmn)= 7



Ymx= 9.617266E-12 Fr(Ymx)= 75 Ymn= 3.266587E-16 Fr(Ymn)= 65
Xmx= 7.477121 Fr(Xmx)= 3E+07 Xmn= .9294189 Fr(Xmn)= 8.5

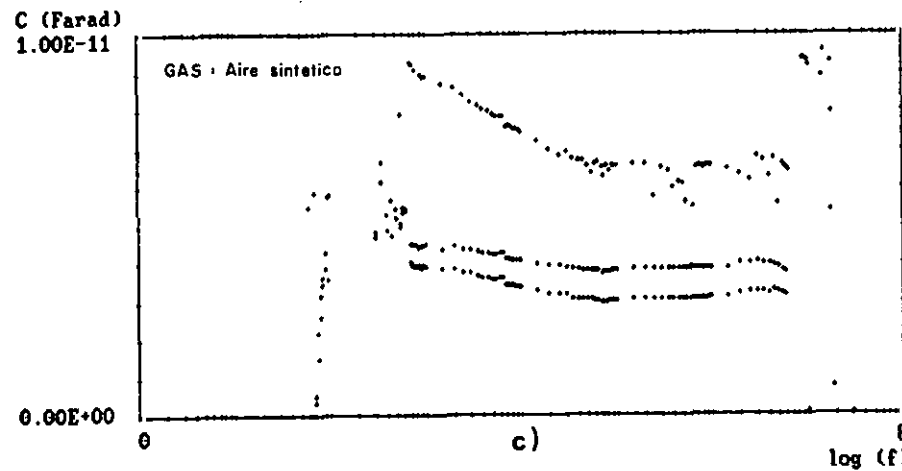
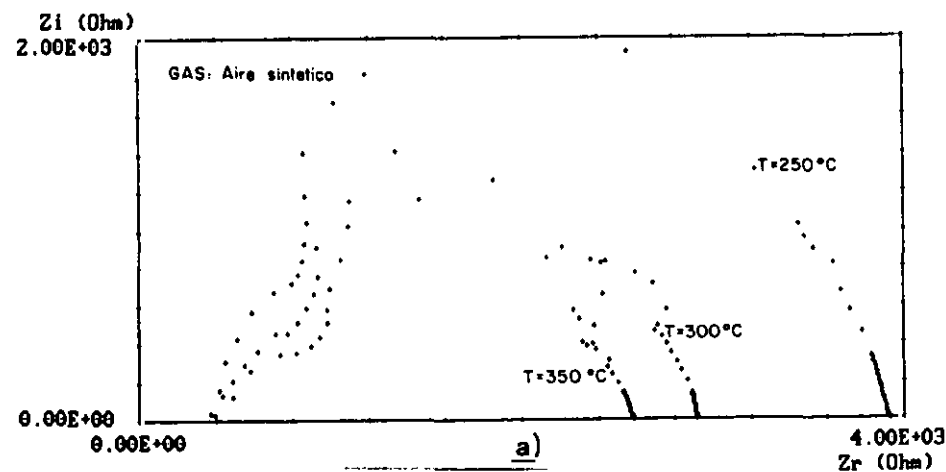
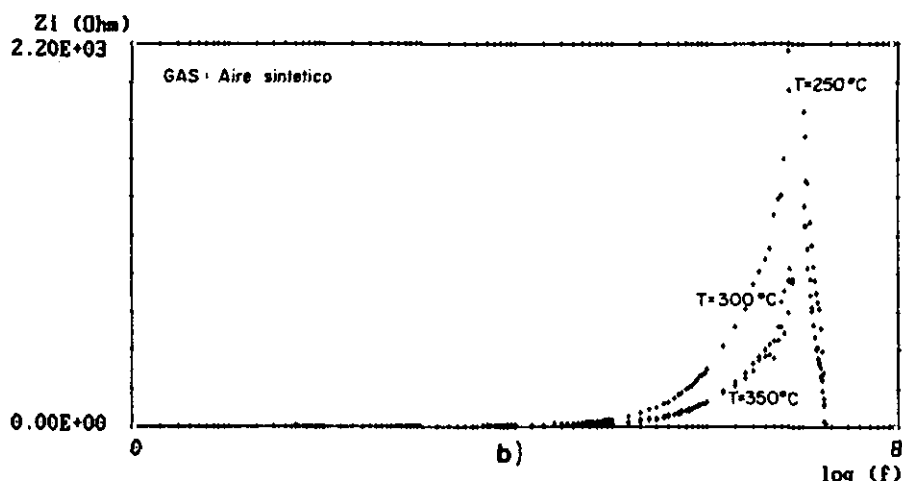


Fig. IV.90 Muestra de SnO₂ preparada por pulverización catódica de SnO₂ de espesor 1500 Å. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.

Muestras preparadas por cañón de electrones.



$Y_{mx} = 2161.648$ $Fr(Y_{mx}) = 7000000$ $Y_{mn} = 1.277101E-03$ $Fr(Y_{mn}) = 60$
 $X_{mx} = 7.243038$ $Fr(X_{mx}) = 1.75E+07$ $X_{mn} = .30103$ $Fr(X_{mn}) = 2$



$Y_{mx} = 9.89726E-12$ $Fr(Y_{mx}) = 9500$ $Y_{mn} = 3.980012E-13$ $Fr(Y_{mn}) = 60$
 $X_{mx} = 7.243038$ $Fr(X_{mx}) = 1.75E+07$ $X_{mn} = 1.776151$ $Fr(X_{mn}) = 60$

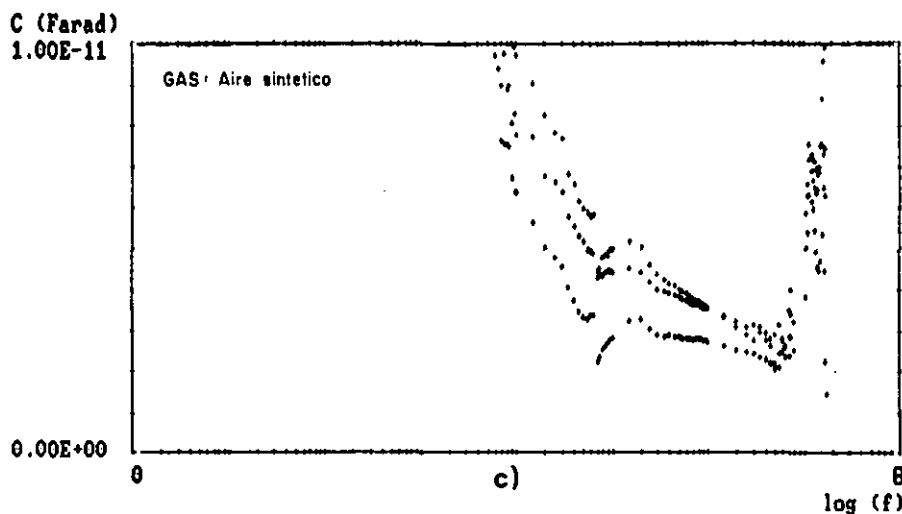
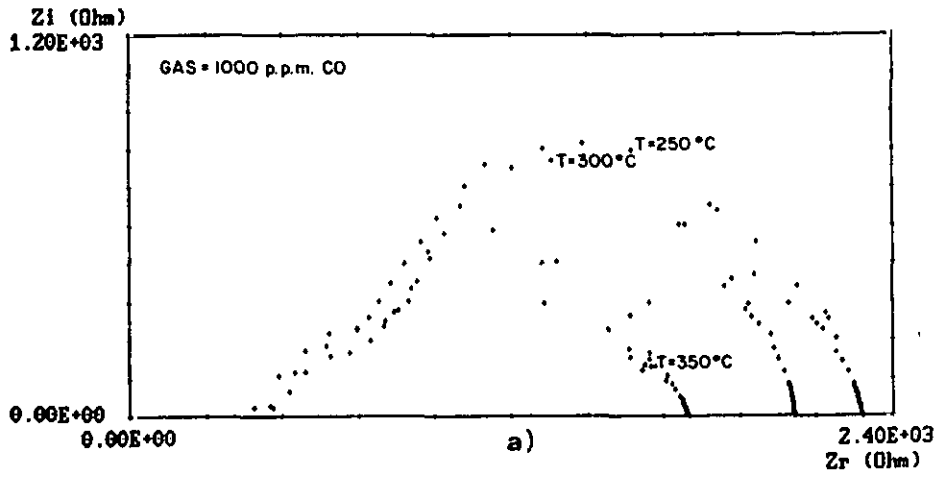
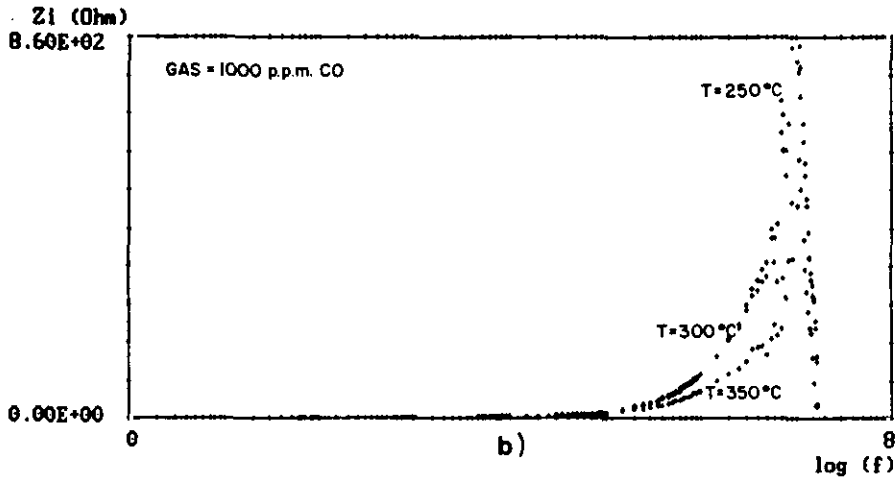


Fig. IV.91 Muestra de SnO₂ preparada por evaporación por haz de electrones de 10.000 Å de espesor. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{mx} = 841.0399$ $Fr(Y_{mx}) = 1.1E+07$ $Y_{mn} = 4.739197E-03$ $Fr(Y_{mn}) = 85$
 $X_{mx} = 7.230449$ $Fr(X_{mx}) = 1.7E+07$ $X_{mn} = .8450981$ $Fr(X_{mn}) = 7$



$Y_{mx} = 9.92548E-12$ $Fr(Y_{mx}) = 15000$ $Y_{mn} = 1.31602E-12$ $Fr(Y_{mn}) = 1.6E+07$
 $X_{mx} = 7.230449$ $Fr(X_{mx}) = 1.7E+07$ $X_{mn} = 1.845098$ $Fr(X_{mn}) = 70$

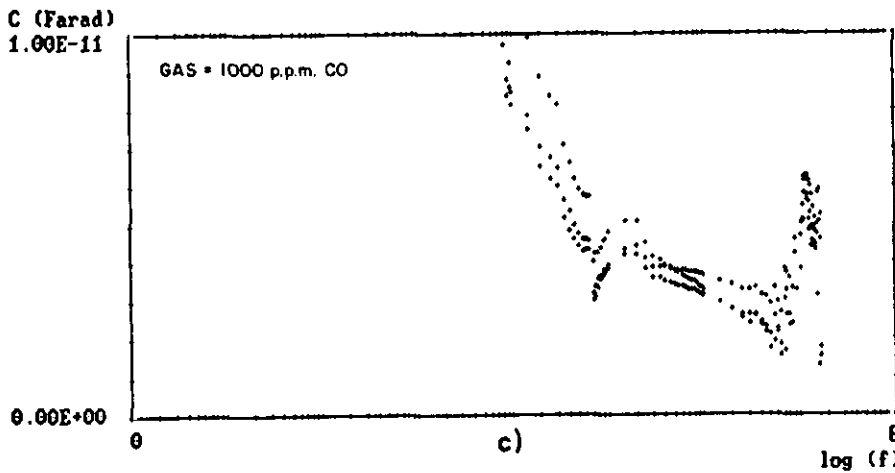
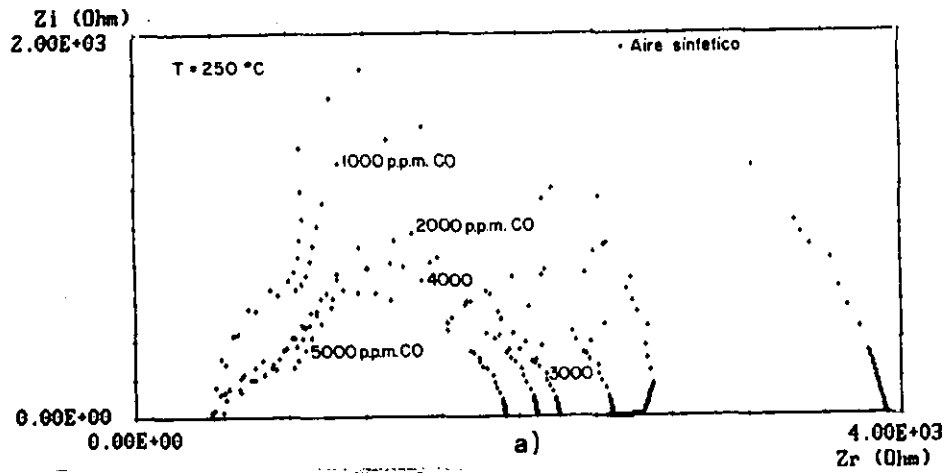
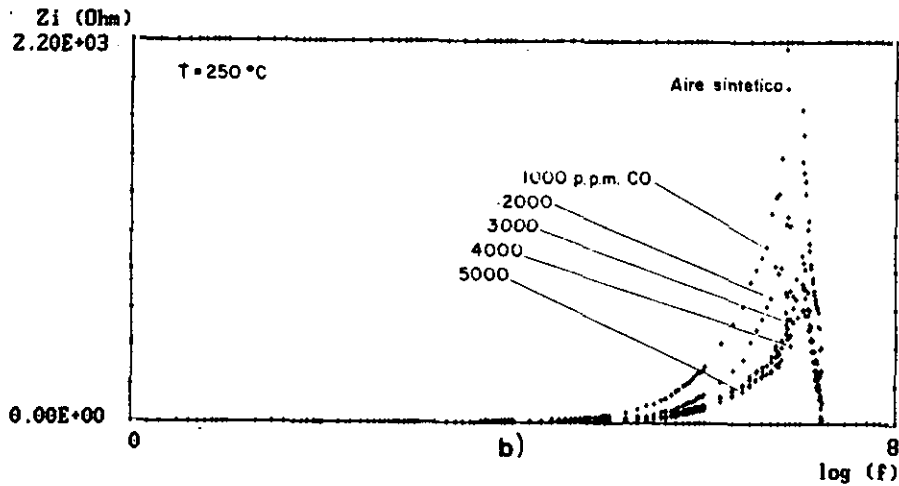


Fig. IV.92 Muestra de SnO_2 preparada por evaporación por haz de electrones de 10.000 \AA de espesor. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{mx} = 2161.648$ $Fr(Y_{mx}) = 7000000$ $Y_{mn} = 5.804414E-05$ $Fr(Y_{mn}) = 95$
 $X_{mx} = 7.243038$ $Fr(X_{mx}) = 1.75E+07$ $X_{mn} = .1760913$ $Fr(X_{mn}) = 1.5$



$Y_{mx} = 9.9387E-12$ $Fr(Y_{mx}) = 8000$ $Y_{mn} = 1.559991E-14$ $Fr(Y_{mn}) = 95$
 $X_{mx} = 7.243038$ $Fr(X_{mx}) = 1.75E+07$ $X_{mn} = 1.845098$ $Fr(X_{mn}) = 70$

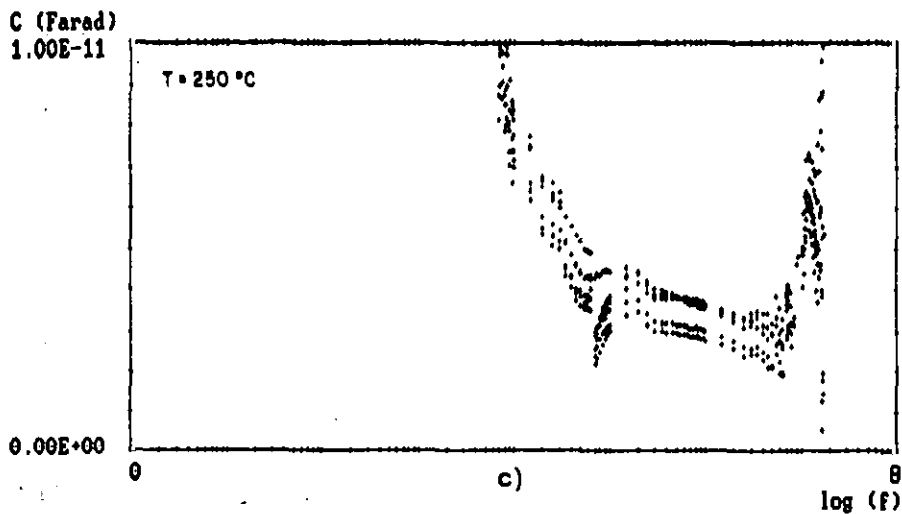
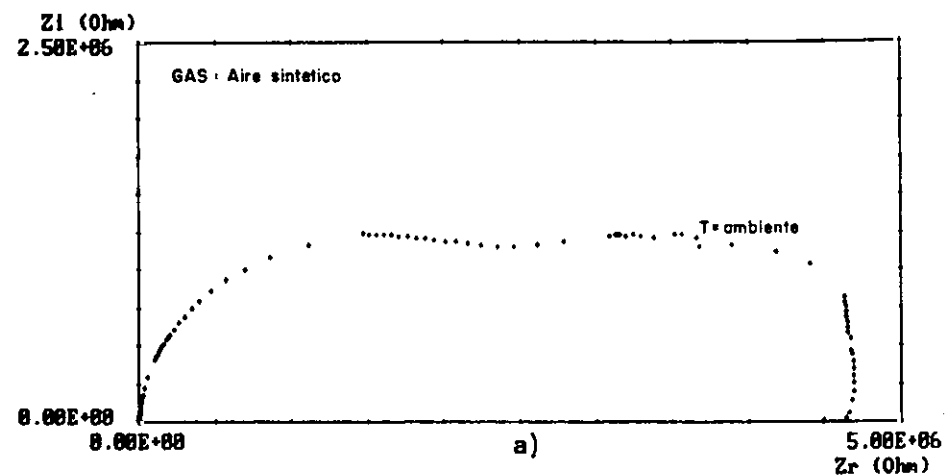
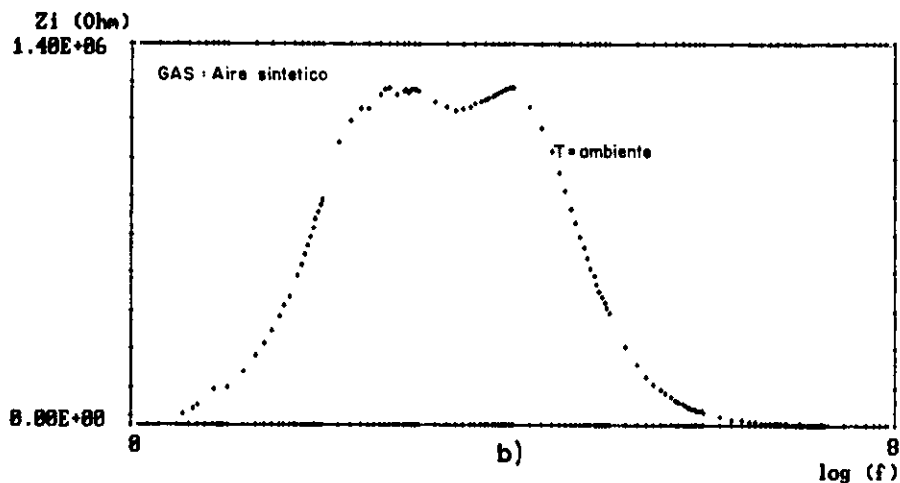


Fig. IV.93 Muestra de SnO₂ preparada por evaporación por haz de electrones de 10.000 Å de espesor. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.

Muestras preparadas por serigrafía.



$Y_{mx} = 1248824$	$Fr(Y_{mx}) = 18888$	$Y_{mn} = .019454$	$Fr(Y_{mn}) = 8.5$
$X_{mx} = 7.267172$	$Fr(X_{mx}) = 1.85E+07$	$X_{mn} = 0$	$Fr(X_{mn}) = 1$



$Y_{mx} = 9.8456E-11$	$Fr(Y_{mx}) = 10$	$Y_{mn} = 1.538967E-13$	$Fr(Y_{mn}) = 9888888$
$X_{mx} = 7.267172$	$Fr(X_{mx}) = 1.85E+07$	$X_{mn} = .1768913$	$Fr(X_{mn}) = 1.5$

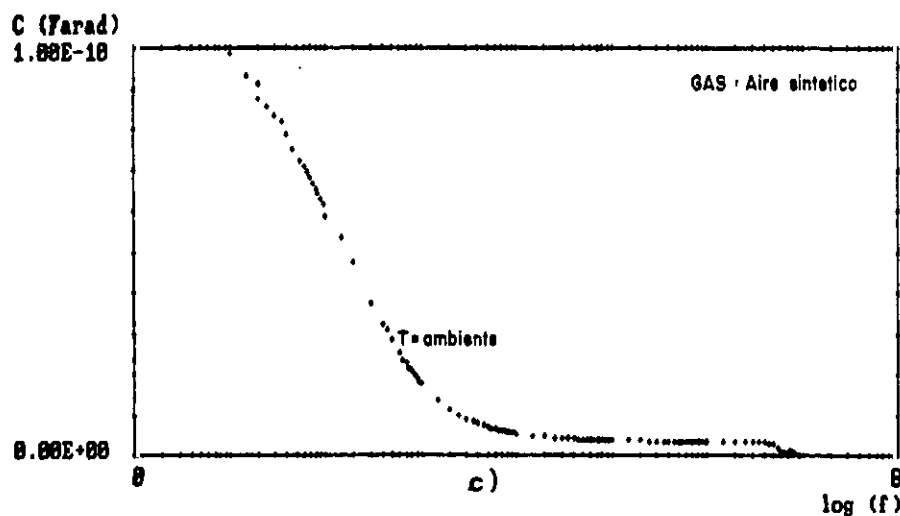
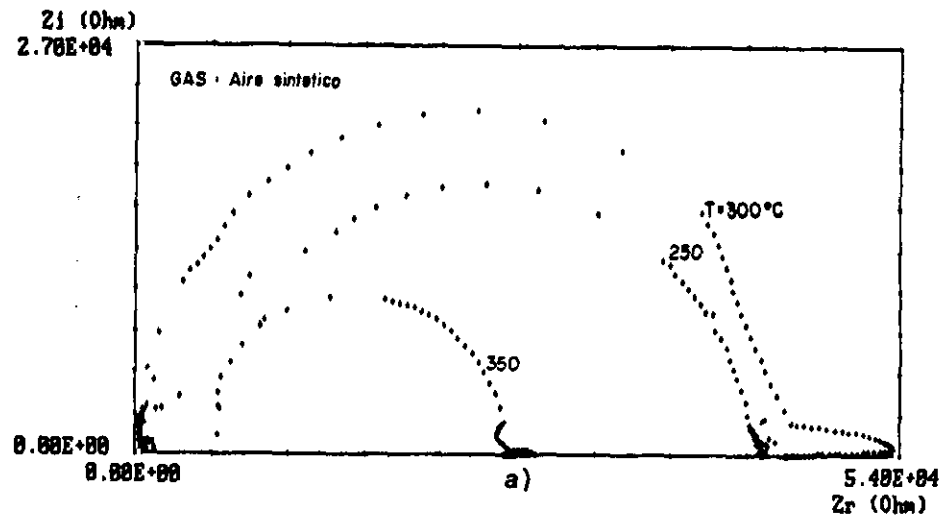
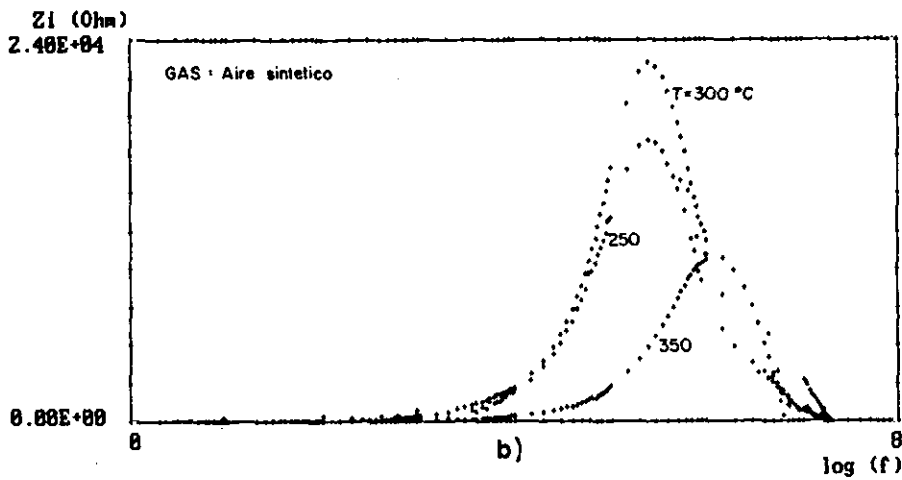


Fig. IV.94 Muestra de SnO₂ preparada por serigrafía. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{max} = 22587.33$	$Fr(Y_{max}) = 250000$	$Y_{mn} = .2631396$	$Fr(Y_{mn}) = 55$
$X_{max} = 7.278754$	$Fr(X_{max}) = 1.9E+07$	$X_{mn} = .4771213$	$Fr(X_{mn}) = 3$



$Y_{max} = 9.994699E-12$	$Fr(Y_{max}) = 1.55E+07$	$Y_{mn} = 1.888433E-13$	$Fr(Y_{mn}) = 6580000$
$X_{max} = 7.278754$	$Fr(X_{max}) = 1.9E+07$	$X_{mn} = 1.477121$	$Fr(X_{mn}) = 30$

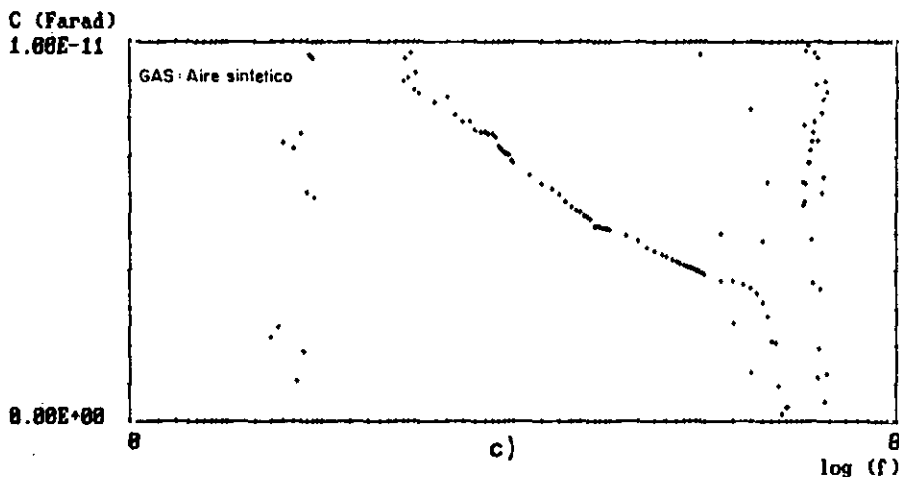
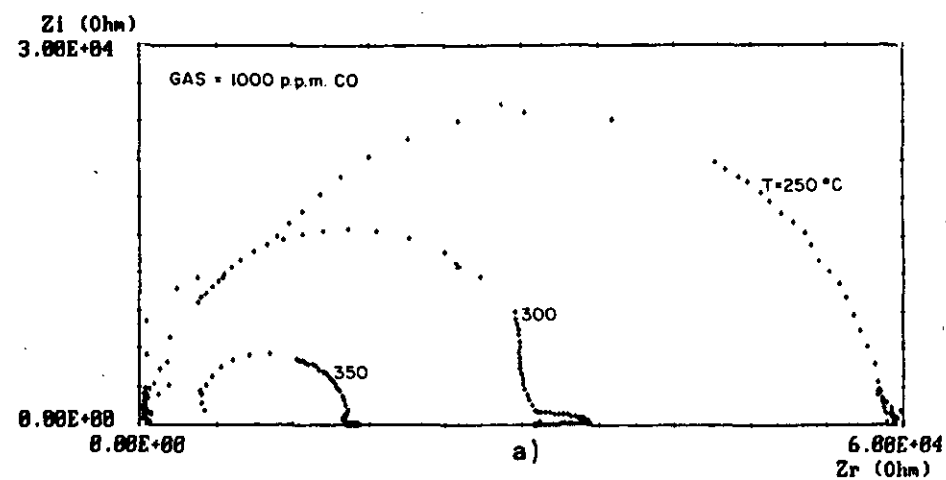
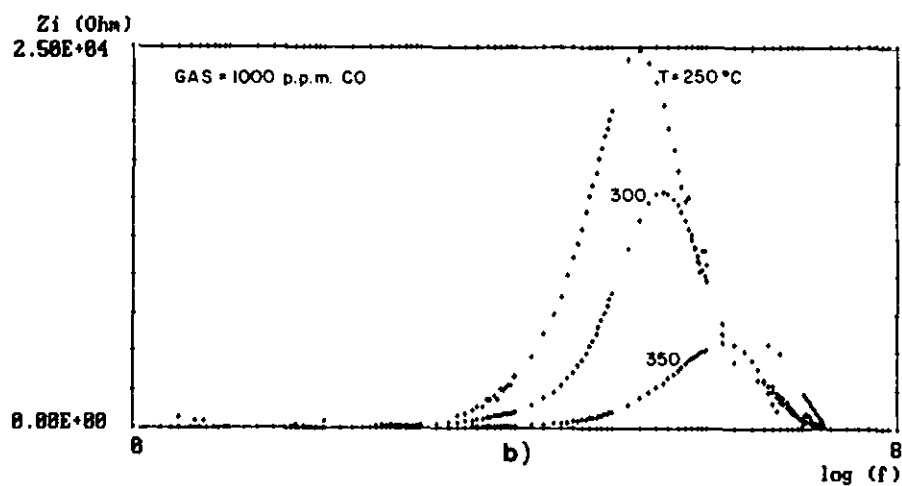


Fig. IV.95 Muestra de SnO_2 , preparada por serigrafía. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{mx} = 24745.27$ $Fr(Y_{mx}) = 200000$ $Y_{mn} = .1105073$ $Fr(Y_{mn}) = 70$
 $X_{mx} = 7.243038$ $Fr(X_{mx}) = 1.75E+07$ $X_{mn} = .39794$ $Fr(X_{mn}) = 2.5$



$Y_{mx} = 2.418733E-11$ $Fr(Y_{mx}) = 550$ $Y_{mn} = 4.762434E-14$ $Fr(Y_{mn}) = 1E+07$
 $X_{mx} = 7.243038$ $Fr(X_{mx}) = 1.75E+07$ $X_{mn} = 1.477121$ $Fr(X_{mn}) = 30$

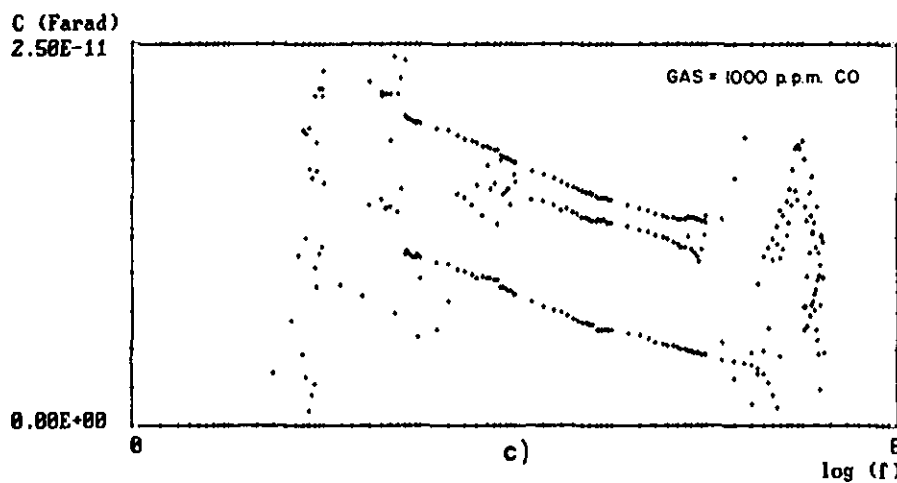
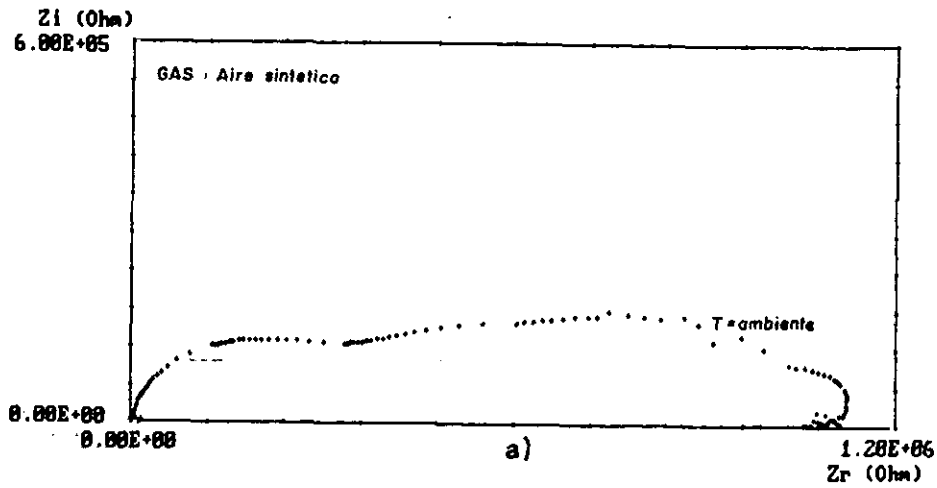
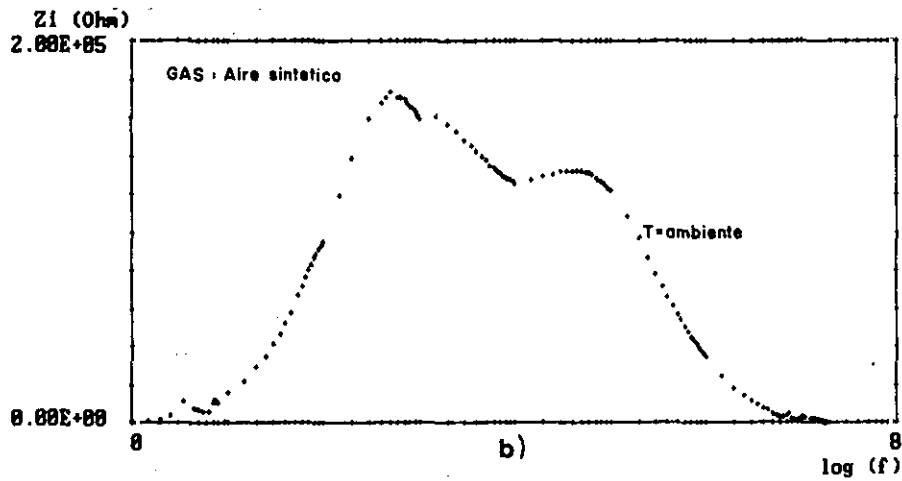


Fig. IV.96 Muestra de SnO₂, preparada por serigrafía. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{max} = 177445.1$ $Fr(Y_{max}) = 558$ $Y_{min} = 15.89183$ $Fr(Y_{min}) = 1.85E+07$
 $X_{max} = 7.267172$ $Fr(X_{max}) = 1.85E+07$ $X_{min} = 0$ $Fr(X_{min}) = 1$



$Y_{max} = 9.985934E-11$ $Fr(Y_{max}) = 358$ $Y_{min} = 9.244867E-14$ $Fr(Y_{min}) = 9588888$
 $X_{max} = 7.267172$ $Fr(X_{max}) = 1.85E+07$ $X_{min} = .1760913$ $Fr(X_{min}) = 1.5$

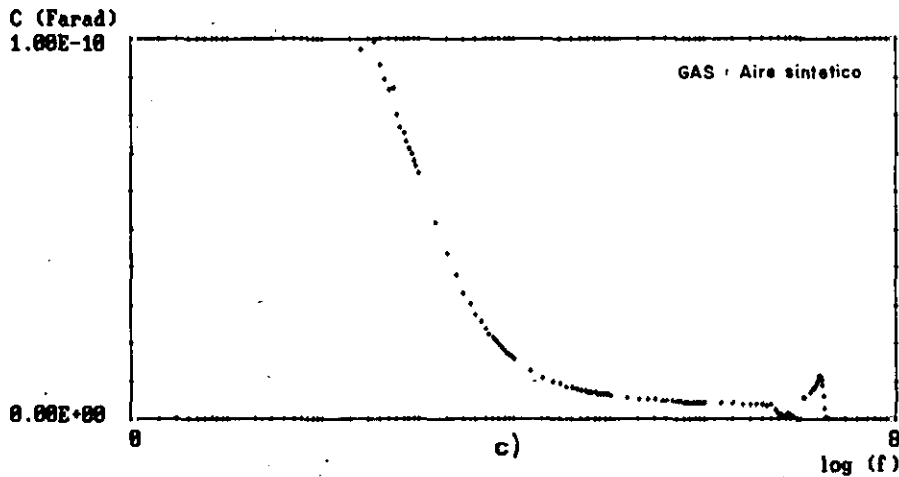
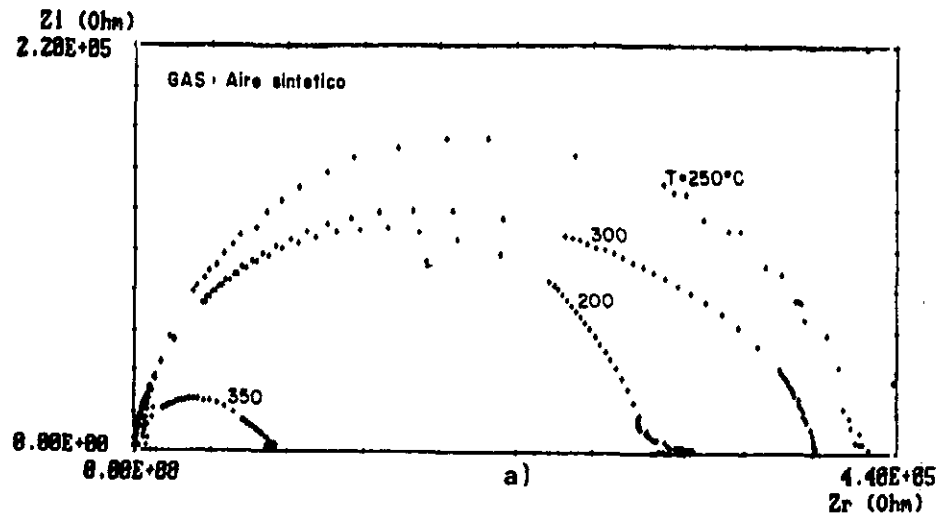
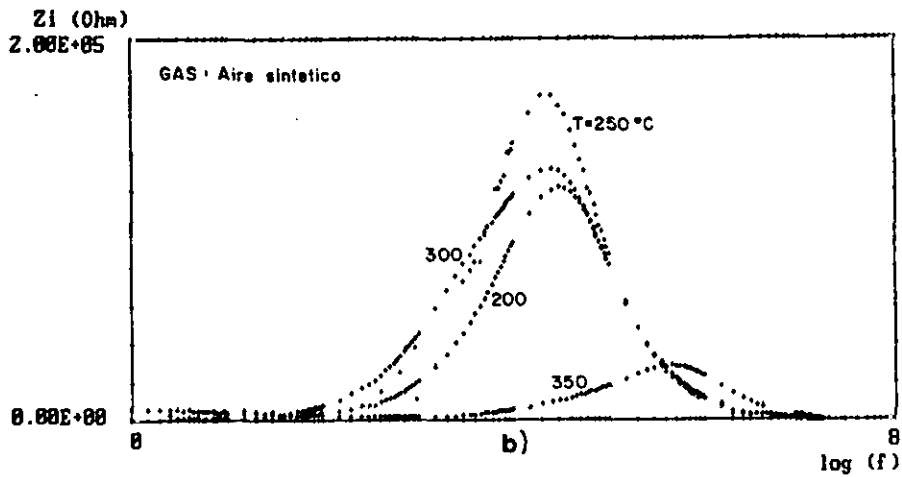


Fig. IV.97 Muestra de SnO_2 -Pt preparada por serigrafía. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{mx} = 169845$ $Fr(Y_{mx}) = 20000$ $Y_{mn} = 9.714682$ $Fr(Y_{mn}) = 1.8E+07$
 $X_{mx} = 7.255273$ $Fr(X_{mx}) = 1.8E+07$ $X_{mn} = 0$ $Fr(X_{mn}) = 1$



$Y_{mx} = 9.288134E-11$ $Fr(Y_{mx}) = 450$ $Y_{mn} = 7.963467E-15$ $Fr(Y_{mn}) = 2500000$
 $X_{mx} = 7.255273$ $Fr(X_{mx}) = 1.8E+07$ $X_{mn} = 0$ $Fr(X_{mn}) = 1$

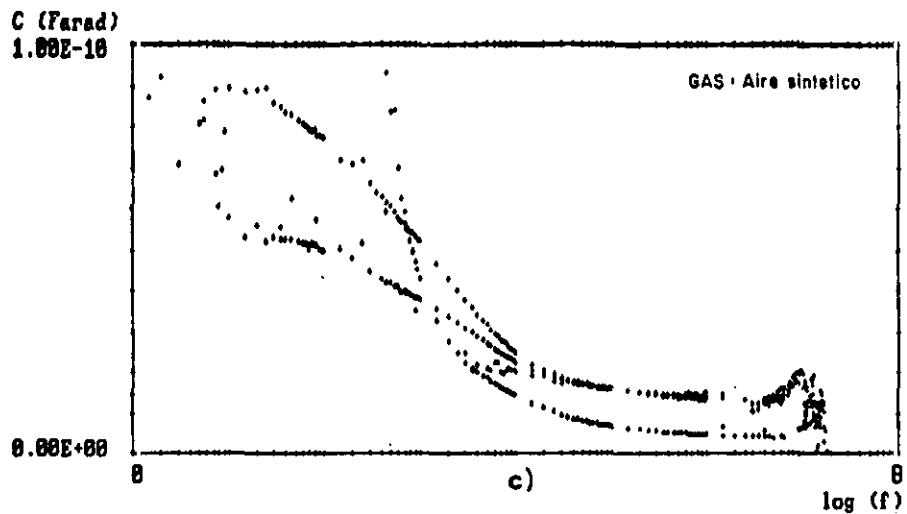
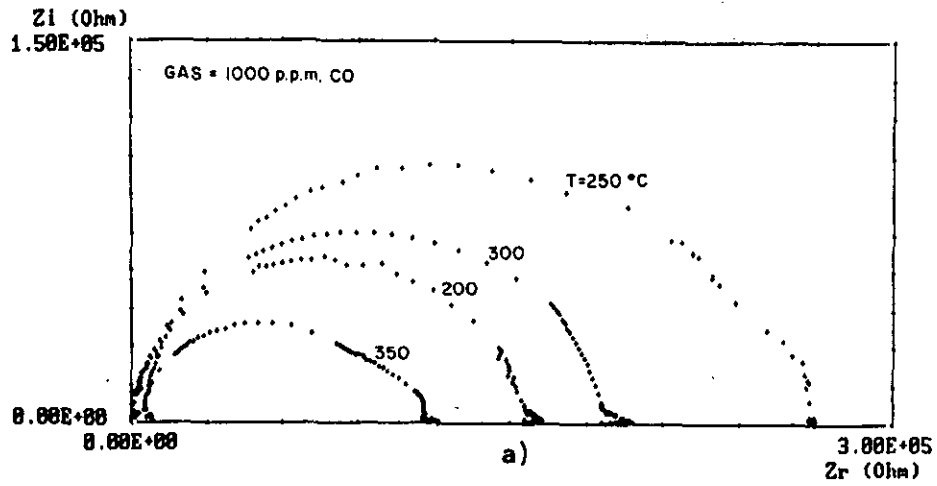
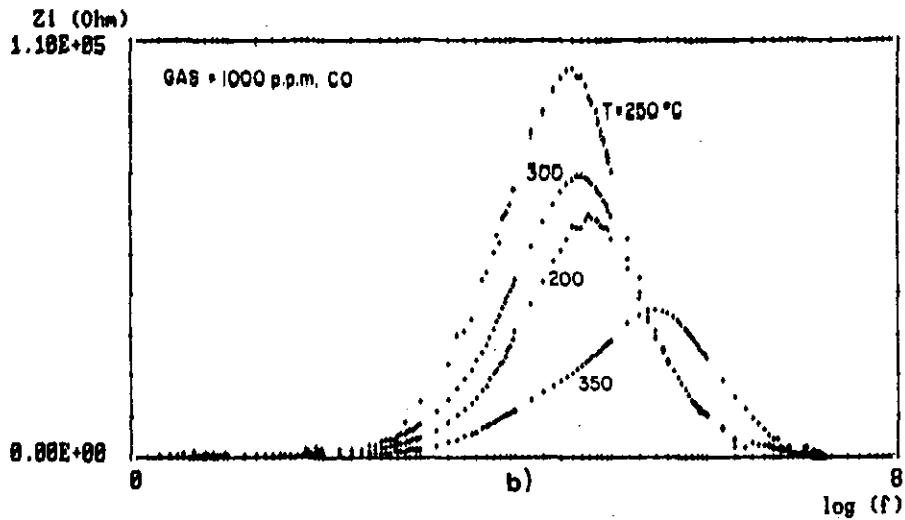


Fig. IV.98 Muestra de $\text{SnO}_2\text{-Pt}$ preparada por serigrafía. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{mx} = 182167.8$	$Fr(Y_{mx}) = 40000$	$Y_{mn} = 7.148488$	$Fr(Y_{mn}) = 4.5$
$X_{mx} = 7.255273$	$Fr(X_{mx}) = 1.8E+07$	$X_{mn} = 0$	$Fr(X_{mn}) = 1$



$Y_{mx} = 9.952267E-11$	$Fr(Y_{mx}) = 48$	$Y_{mn} = 6.5971E-14$	$Fr(Y_{mn}) = 8580000$
$X_{mx} = 7.255273$	$Fr(X_{mx}) = 1.8E+07$	$X_{mn} = .6532125$	$Fr(X_{mn}) = 4.5$

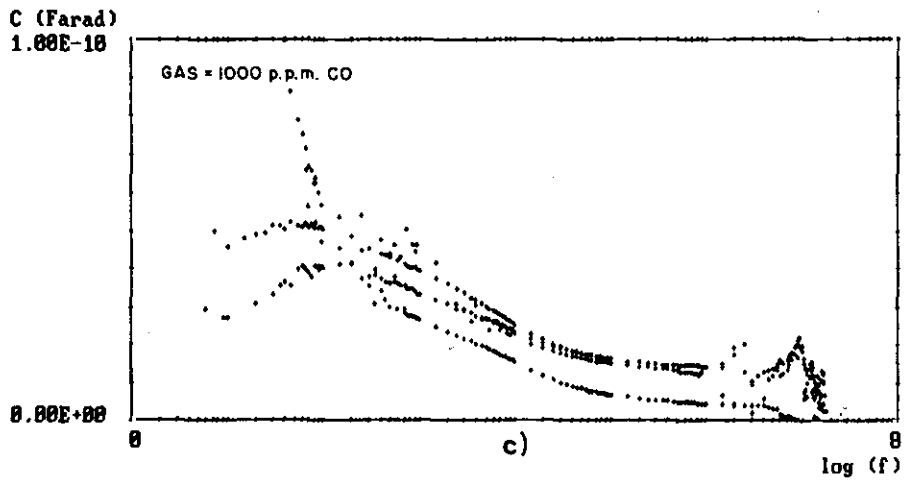
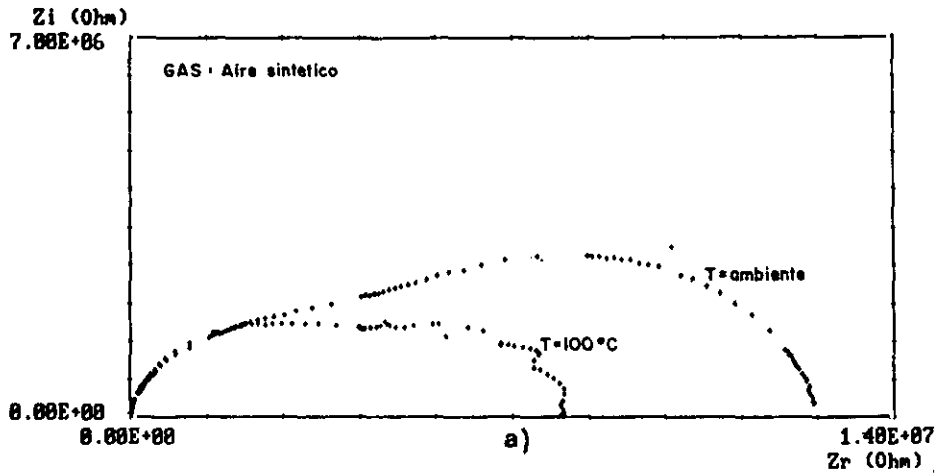
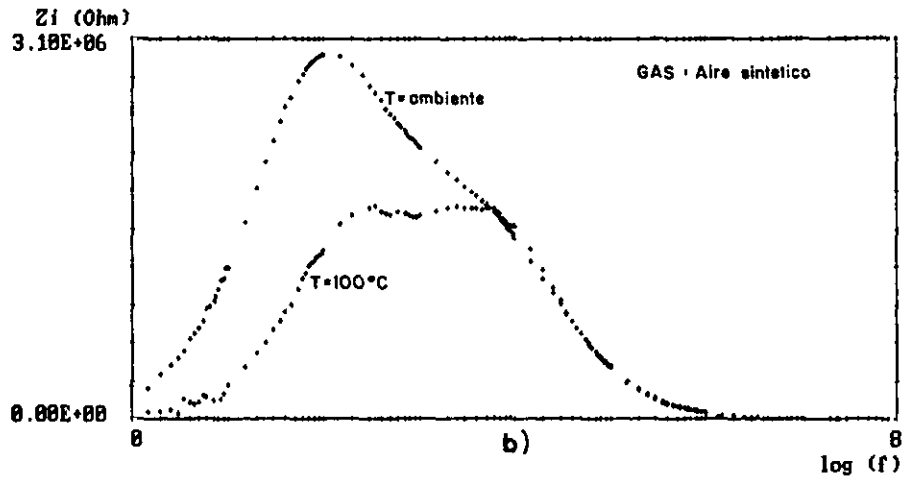


Fig. IV.99 Muestra de SnO₂-Pt preparada por serigrafía. a) Diagrama de Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{mx} = 2974729$ $Fr(Y_{mx}) = 95$ $Y_{mn} = 111.2818$ $Fr(Y_{mn}) = 2.5E+07$
 $X_{mx} = 7.39794$ $Fr(X_{mx}) = 2.5E+07$ $X_{mn} = 0$ $Fr(X_{mn}) = 1$



$Y_{mx} = 9.8842E-11$ $Fr(Y_{mx}) = 38$ $Y_{mn} = 8.404066E-14$ $Fr(Y_{mn}) = 5000000$
 $X_{mx} = 7.39794$ $Fr(X_{mx}) = 2.5E+07$ $X_{mn} = 0$ $Fr(X_{mn}) = 1$

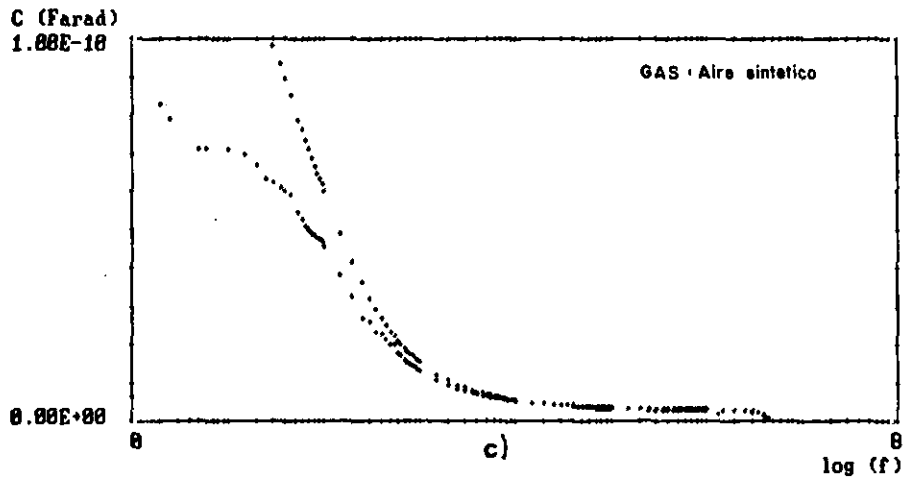
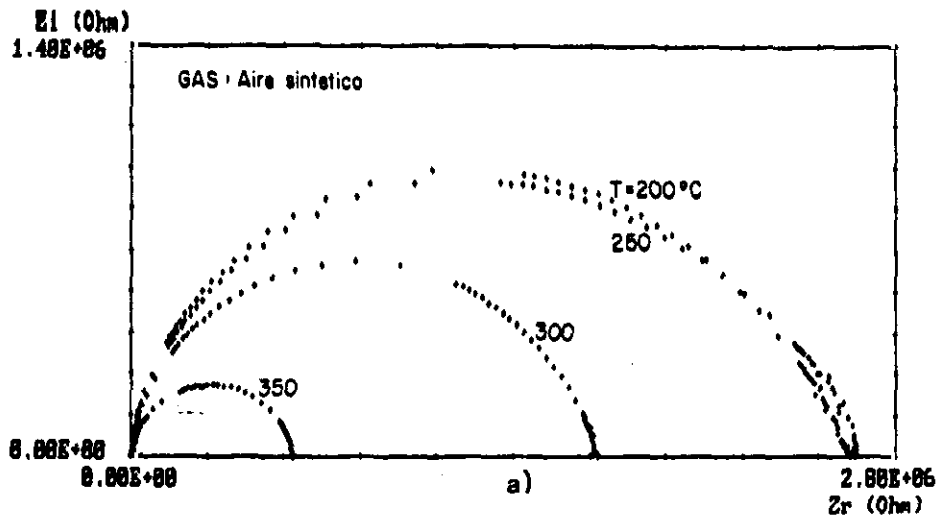
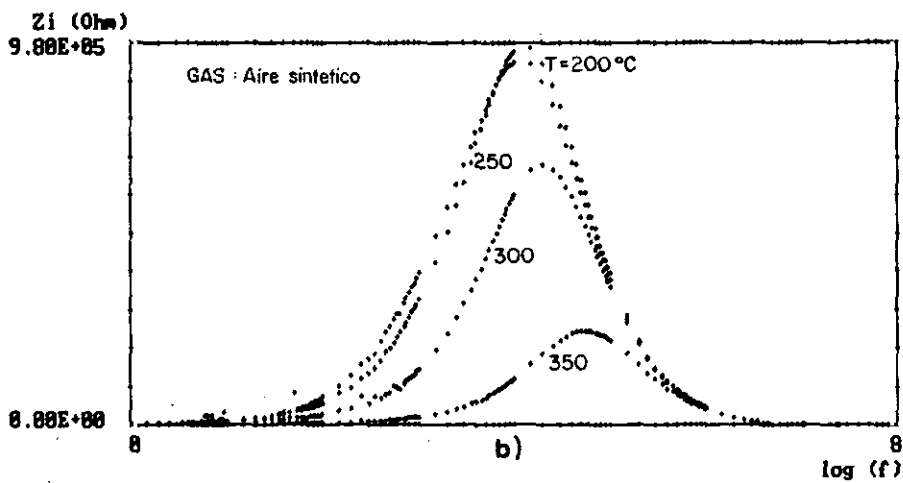


Fig. IV.100 Muestra de SnO₂-Pd preparada por serigrafía. a) Diagrama Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{mx} = 967247.6$ $Fr(Y_{mx}) = 15000$ $Y_{mn} = 51.62863$ $Fr(Y_{mn}) = 2.5E+07$
 $X_{mx} = 7.39794$ $Fr(X_{mx}) = 2.5E+07$ $X_{mn} = 0$ $Fr(X_{mn}) = 1$



$Y_{mx} = 9.985332E-11$ $Fr(Y_{mx}) = 5.5$ $Y_{mn} = 1.281867E-13$ $Fr(Y_{mn}) = 5000000$
 $X_{mx} = 7.39794$ $Fr(X_{mx}) = 2.5E+07$ $X_{mn} = .38183$ $Fr(X_{mn}) = 2$

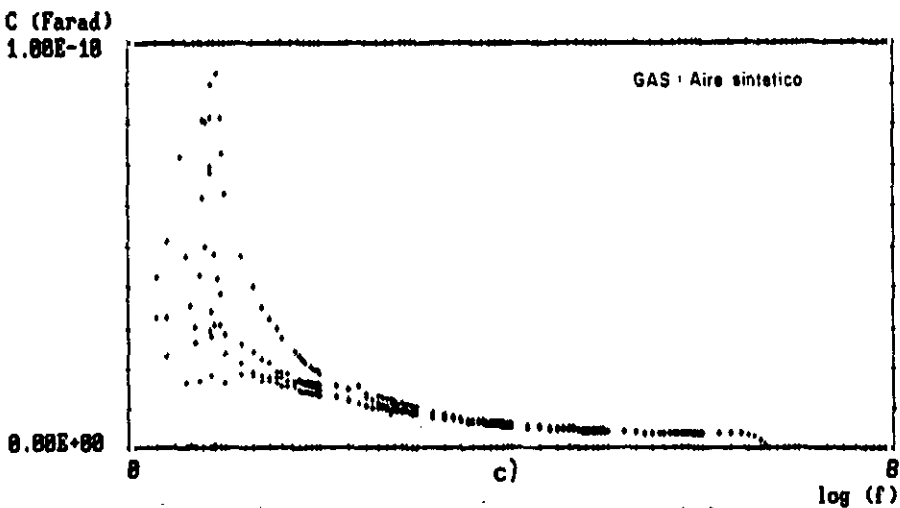
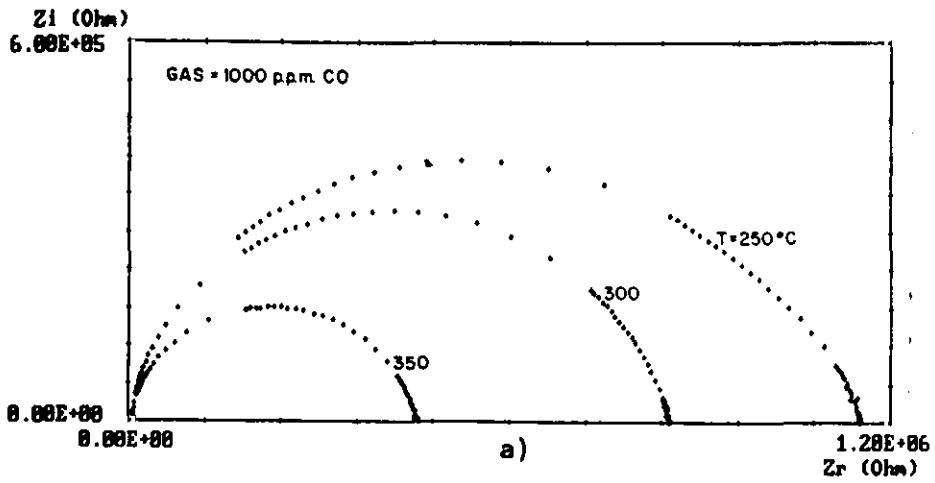
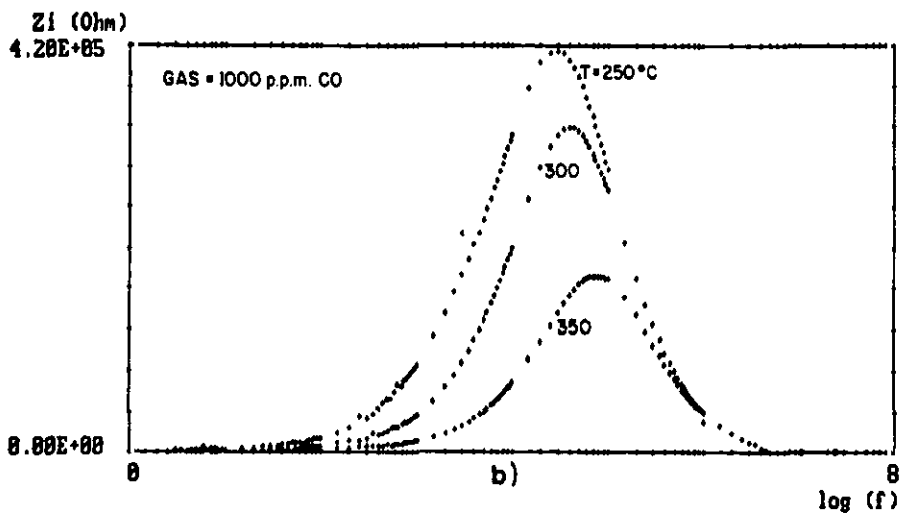


Fig. IV.101 Muestra de SnO_2 -Pd preparada por serigrafía. a) Diagrama Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.



$Y_{max} = 415073.2$ $Fr(Y_{max}) = 30000$ $Y_{min} = 82.27561$ $Fr(Y_{min}) = 2$
 $X_{max} = 7.39794$ $Fr(X_{max}) = 2.5E+07$ $X_{min} = 0$ $Fr(X_{min}) = 1$



$Y_{max} = 9.834533E-11$ $Fr(Y_{max}) = 3$ $Y_{min} = 1.336667E-13$ $Fr(Y_{min}) = 5000000$
 $X_{max} = 7.39794$ $Fr(X_{max}) = 2.5E+07$ $X_{min} = .1760913$ $Fr(X_{min}) = 1.5$

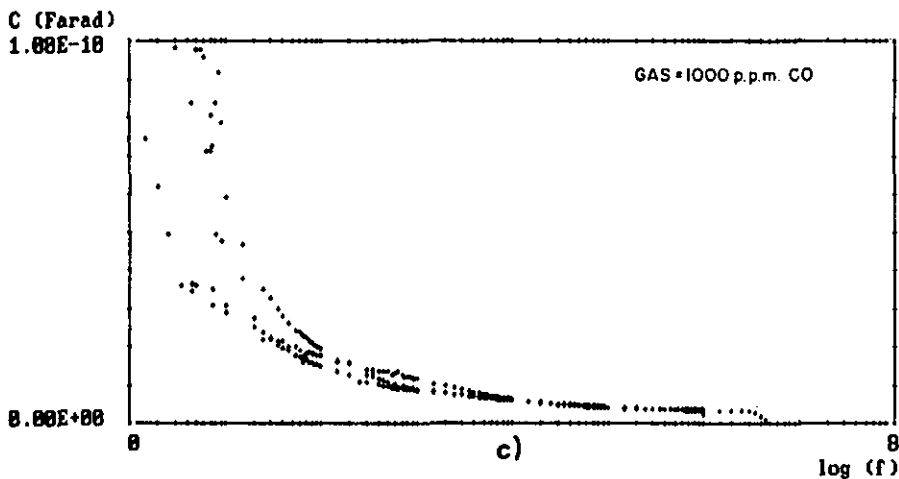
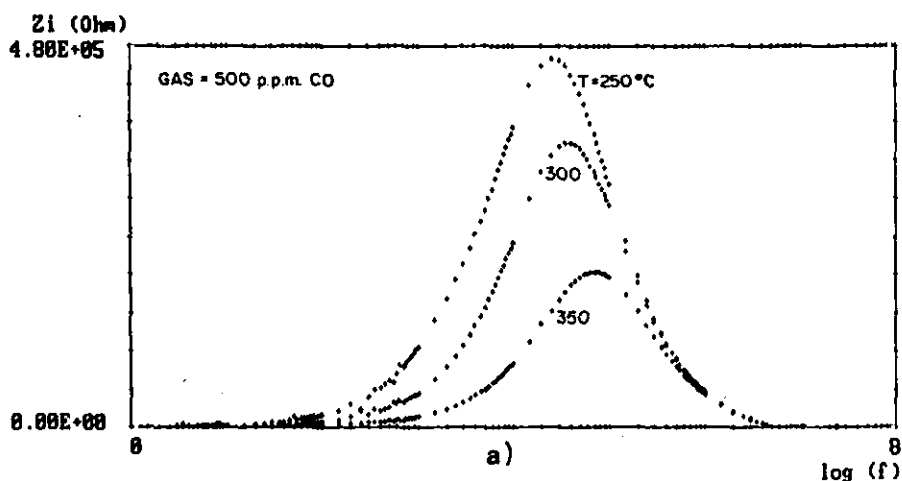


Fig. IV.102 Muestra de SnO_2 -Pd preparada por serigrafía. a) Diagrama Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.

$Y_{\max} = 463593.7$ $Fr(Y_{\max}) = 25800$ $Y_{\min} = 77.41919$ $Fr(Y_{\min}) = 2.5E+07$
 $X_{\max} = 7.39794$ $Fr(X_{\max}) = 2.5E+07$ $X_{\min} = 8$ $Fr(X_{\min}) = 1$



$Y_{\max} = 9.250197E-11$ $Fr(Y_{\max}) = 7$ $Y_{\min} = 1.1168E-13$ $Fr(Y_{\min}) = 5000000$
 $X_{\max} = 7.39794$ $Fr(X_{\max}) = 2.5E+07$ $X_{\min} = .30103$ $Fr(X_{\min}) = 2$

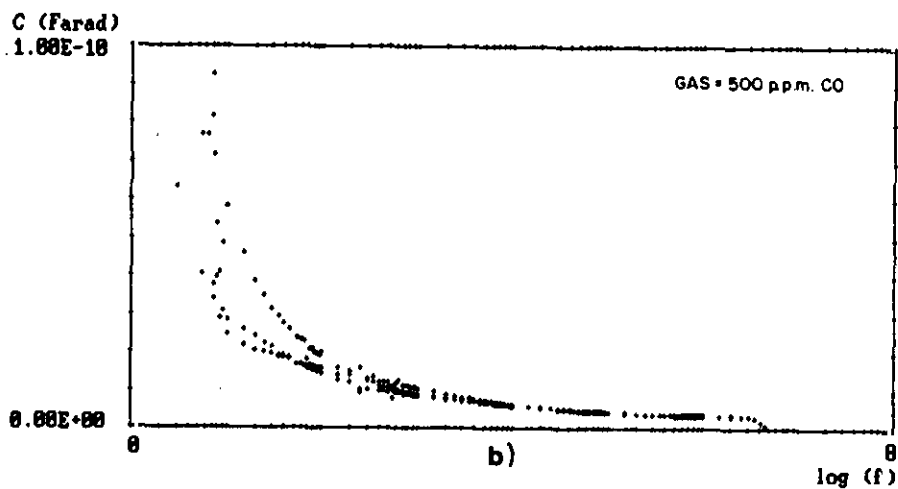
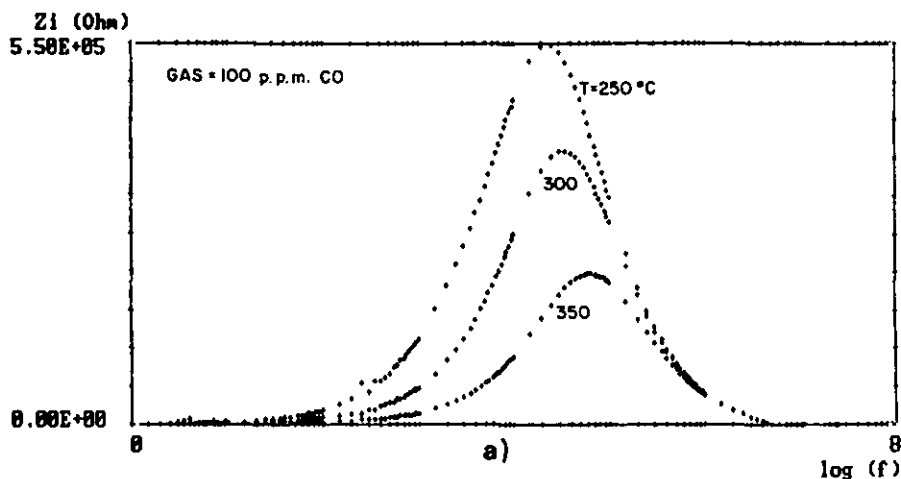


Fig. IV.103 Muestra de $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ preparada por serigrafía. a) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. b) Capacidad vs. log frec.

$Y_{max} = 546511.7$ $Fr(Y_{max}) = 25000$ $Y_{min} = 2.968912$ $Fr(Y_{min}) = 1$
 $X_{max} = 7.39794$ $Fr(X_{max}) = 2.5E+07$ $X_{min} = 0$ $Fr(X_{min}) = 1$



$Y_{max} = 9.847866E-11$ $Fr(Y_{max}) = 7.5$ $Y_{min} = 1.681534E-13$ $Fr(Y_{min}) = 5000000$
 $X_{max} = 7.39794$ $Fr(X_{max}) = 2.5E+07$ $X_{min} = 0$ $Fr(X_{min}) = 1$

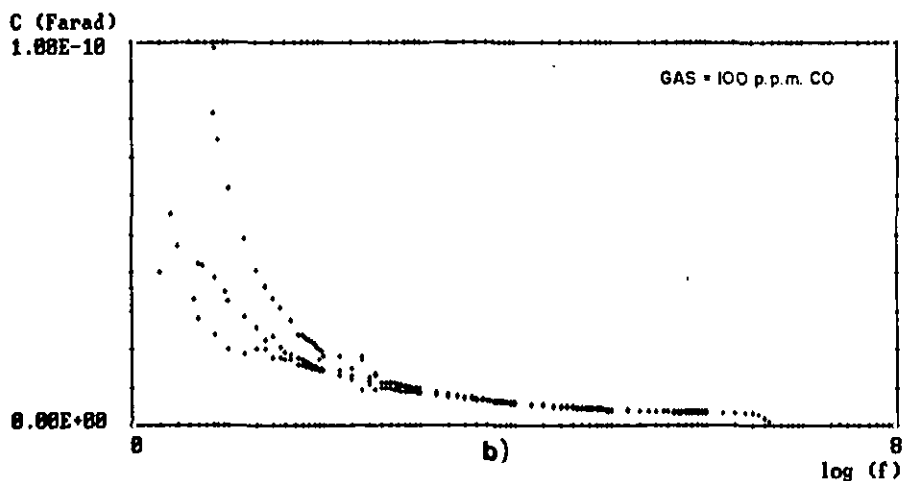
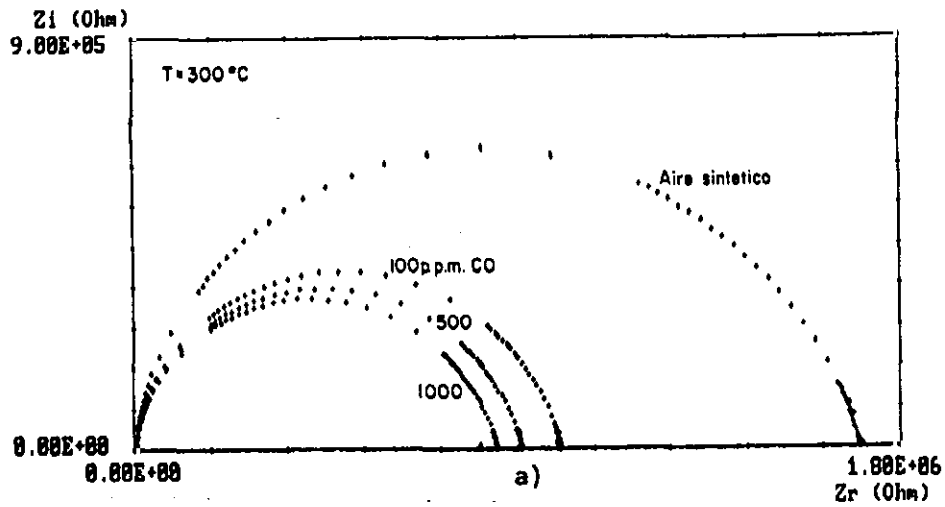
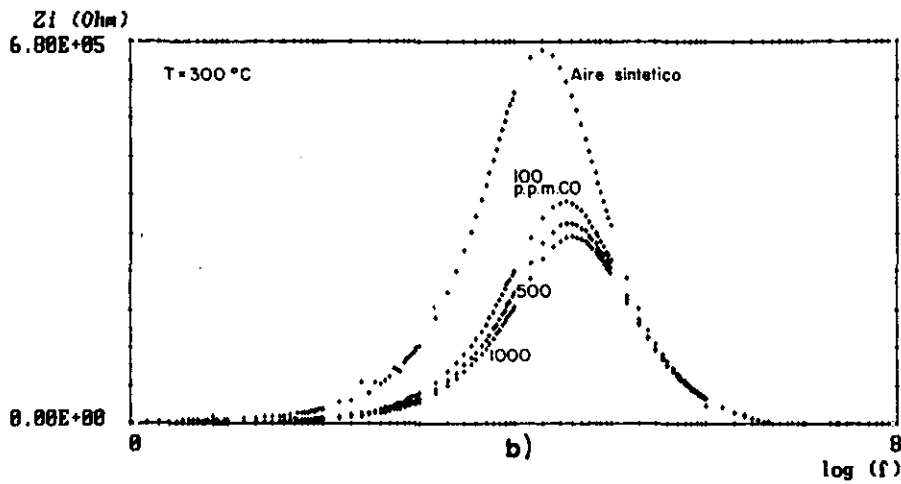


Fig. IV.104 Muestra de $\text{SnO}_2\text{-Pd}$ preparada por serigrafía. a) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. b) Capacidad vs. log frec.

En las gráficas de capacidad frente a la frecuencia, los valores (puntos dispersos) que se obtienen a bajas y a altas frecuencias no se han considerado, ya que los primeros se deben a fenómenos de electrodo y los segundos son difíciles de interpretar por darse a tan altas frecuencias (posiblemente son debidos a errores de medida).



$Y_{mx} = 664056.6$ $Fr(Y_{mx}) = 28000$ $Y_{mn} = 77.41919$ $Fr(Y_{mn}) = 2.5E+07$
 $X_{mx} = 7.39794$ $Fr(X_{mx}) = 2.5E+07$ $X_{mn} = 0$ $Fr(X_{mn}) = 1$



$Y_{mx} = 9.834533E-11$ $Fr(Y_{mx}) = 3$ $Y_{mn} = 1.558367E-13$ $Fr(Y_{mn}) = 5000000$
 $X_{mx} = 7.39794$ $Fr(X_{mx}) = 2.5E+07$ $X_{mn} = 0$ $Fr(X_{mn}) = 1$

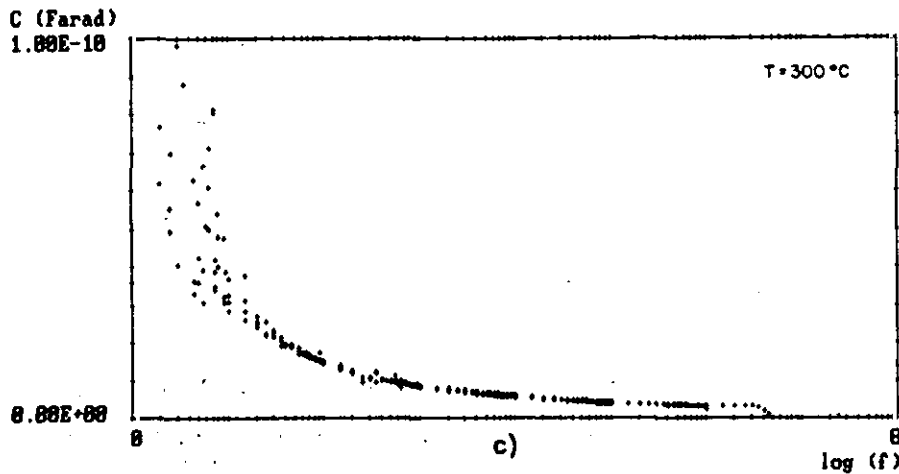


Fig. IV.105 Muestra de SnO_2 -Pd preparada por serigrafía. a) Diagrama Nyquist. b) Parte imaginaria de la impedancia vs. log frec. c) Capacidad vs. log frec.

ANÁLISIS DE RESULTADOS.

Analizando los resultados obtenidos por esta técnica, se puede decir que verifican los obtenidos por las medidas de conductividad (debido a que al detectar el gas disminuyen los valores de la parte real e imaginaria de la impedancia), y además sirve para poder diferenciar qué tipo de película, gruesa o delgada, está actuando como sensor, ya que como se ha visto también por la interpretación de las medidas de Efecto Hall éstas muestran diferente estructura morfológica; siendo predominante el efecto de volumen (bulk) y de fronteras de grano en las películas gruesas y el efecto de los granos, en la superficie, en las películas delgadas. Normalmente, al detectar el gas (CO), los arcos del diagrama de Nyquist se desplazan algo hacia la derecha (a frecuencias más altas), siendo el desplazamiento mayor cuando la concentración de CO en aire aumenta, o si no se quedan en la misma posición que en presencia de aire sintético (depende de la técnica de preparación).

En general todas las películas preparadas se ajustan al modelo propuesto (Fig. IV.76), siendo dominante la célula o componente eléctrico R_3 , C_3 (efecto bulk) y C_2 (efecto fronteras de grano) en las películas gruesas, y R_1 , C_1 (acción de los granos) en las películas delgadas.

Las películas de SnO₂, preparadas por serigrafía, a T ambiente, muestran dos arcos (picos), asociándose el primero al efecto del "bulk" (menor resistencia) y el segundo al de las fronteras de grano, a las frecuencias de $5 \cdot 10^2$ y 10^4 Hz respectivamente. Al aumentar la temperatura, en los diagramas sólo aparece un arco, por lo que queda como fenómeno predominante el del bulk (posibles fusiones de grano), desplazándose los picos a la derecha del diagrama, siendo el desplazamiento mayor al incrementar la temperatura (10^6 Hz). En las películas de SnO₂, con catalizador aparecen también los dos picos asociados al bulk y a las fronteras de grano y a parecidas frecuencias que las películas de SnO₂, pero en este caso, al aumentar la temperatura, las frecuencias a las que aparecen los picos son más bajas ($2 \cdot 10^4$ Hz); si el catalizador es Pd son todavía algo menores. Para diferentes temperaturas, las frecuencias en aire o en aire/CO son

las mismas. Para una misma temperatura se aprecia bien la disminución que sufre la Z_m con el aumento de concentración del gas.

Con las películas de SnO₂, preparadas por cañón de electrones no se obtienen buenos resultados, debido a que los picos aparecen a muy altas frecuencias (10⁷ Hz), por lo que es difícil hacer alguna interpretación. En el diagrama de Nyquist se observa siempre una resistencia residual y unos arcos muy distorsionados, esto posiblemente es debido a que este tipo de películas presentan una microestructura complicada y zonas de cristalinidad deficiente. Aún así se el efecto del gas es notorio.

Para las películas de SnO₂, preparadas por pulverización catódica, en general, aparece un sólo arco, siendo el efecto predominante el de los granos (fenómeno superficial), y además no son tan acusadas las caídas de Z_m como en las películas gruesas, ya que en este caso es mucho menor el efecto de las fronteras de grano.

Las películas de SnO₂ (5 % de O₂) de 3000 Å, a partir de los 250°C desplazan los picos a la izquierda (6.5.10³ Hz), por lo que el proceso que tiene lugar es contrario al de las películas gruesas (sucede lo mismo con las de 1500 Å). Los valores de capacidad apenas se modifican con la temperatura en todo el intervalo de frecuencia. Estas mismas películas **con catalizador (Pt)** hacen que la capacidad global disminuya. Las frecuencias se desplazan a la derecha (2.10⁴-1.10⁵ Hz), desplazándose casi un orden de magnitud a la derecha al detectar al gas. A altas temperaturas aparecen dos picos, que ponen de manifiesto el contacto metal-semiconductor durante la detección, pudiéndose considerar para los efectos, como una frontera de grano. Para las películas de SnO₂ preparadas por **sputtering no reactivo** sólo aparecen arcos a bajas temperaturas y a frecuencias bastante altas, siendo las capacidades excesivamente bajas. Para las películas de Sn (15 % de O₂) de 1000 Å los arcos están distorsionados, y los picos al aumentar la temperatura se desplazan hacia la derecha. Para películas de espesor 800 Å se observa, en los diagramas, que a altas temperaturas se producen colas (fenómenos de migración). En aire s. muestran diferente comportamiento al aumentar la temperatura que las demás películas, esto puede justificar la no detección al gas.

IV.2 TECNICAS EXPERIMENTALES DE ANALISIS DE SUPERFICIE PARA LA CARACTERIZACION DE SENSORES.

La respuesta eléctrica de los sensores de gases, preparados a partir de óxido de estaño, esta notablemente influenciada por la morfología, estructura y estequiometría de la película. Según la técnica de preparación de la película estas características sufren grandes modificaciones, lo que influye en la actuación de la película como sensor. De aquí el interés de llevar a cabo la caracterización del material-sensor por técnicas de análisis de superficie. Estas técnicas están basadas en fenómenos físico-químicos.

Las informaciones que pueden obtenerse del material, a partir de estas técnicas, son:

- Composición química.
- Morfología.
- Estructura cristalográfica del material y defectos.
- Estequiometría.
- Propiedades físicas.

Las técnicas de análisis de superficie que se utilizan para conocer estas características, se clasifican en:

A- Para obtener la estructura cristalográfica y textura del material:

- Difracción electrónica (LEED, HEED).
- Difracción de R-X.

B- La morfología y la estructura de grano:

- Microscopía óptica.
- Microscopías electrónicas: de barrido (SEM), de reflexión (REM), de transmisión (TEM).

C- Identificación de los constituyentes elementales:

- Espectroscopía electrónica Auger (AES).
- Espectroscopía de emisión de R-X (XES) y difracción de R-X a ángulo rasante (XRGA).
- Espectroscopía fotoelectrónica de R-X (XPS/ESCA) y espectroscopía fotoelectrónica de UV (UPS).
- Espectroscopía de barrido iónico (ISS).
- Microanálisis de R-X por energía dispersiva (EDX).
- Análisis de reacción nuclear (NRA).
- Análisis de activación neutrónica (NAA).
- Espectroscopía de masa de ión secundario.
- Espectroscopía Raman.

D- Propiedades ópticas y espesores:

- Elipsometría.
- Reflectancia especular.

Cada una de estas técnicas tiene sus ventajas y limitaciones por lo que es necesario utilizar más de una técnica para obtener la información necesaria acerca del material.

En esta memoria las técnicas que se utilizan, para el análisis de las películas sensoras, son:

- 1- ELIPSOMETRIA.**
- 2- XRGA.**
- 3- XPS/ESCA-AES.**
- 4- MICROANALISIS DE R-X (EDX).**
- 5- SEM.**

IV.2.1- ELIPSOMETRIA.

Mediante esta técnica se pueden medir espesores de películas delgadas (< 1 micra). Está basada en los cambios de polarización que suceden cuando una onda electromagnética se refleja. Si la película que se analiza no es absorbente y las propiedades ópticas del sustrato se conocen entonces pueden determinarse el espesor e índice de refracción de la película. Cuando la luz polarizada incide sobre una superficie, generalmente se refleja elípticamente, esto sucede porque las componentes paralela y perpendicular (relativas a la superficie) de la polarización lineal se reflejan con incidencias diferentes teniendo lugar un cambio de fase. La reflexión para una película homogénea está caracterizada por dos variables básicas que son: $\rho = |R_p/R_s|$ y $\Delta = \arg\{R_p\} - \arg\{R_s\}$. Siendo ρ la razón axial y Δ la fase de la elipse. Donde R_p y R_s son los coeficientes de reflexión del sistema (película + sustrato). Estos coeficientes son funciones oscilantes complejas que dependen del espesor, t , de la película, de la longitud de onda λ , del ángulo de incidencia θ y de las constantes ópticas de la película y del sustrato.

En el caso de esta memoria, la película es óxido de estaño y el sustrato es alúmina, siendo sus constantes ópticas:

$$\begin{array}{ll} n_s = 1.353 & n_f = 2.05 \\ k_s = 0.156 & k_f = 0 \end{array}$$

n_s y n_f son los índices de refracción del sustrato y la película respectivamente.

k_s y k_f son las constantes de absorción del sustrato y la película respectivamente.

La función compleja que es periódica, en este caso, viene reflejada en la fig. IV.106, y es a partir de ésta como se han verificado los espesores de las películas que se han preparado por las diferentes técnicas de preparación.

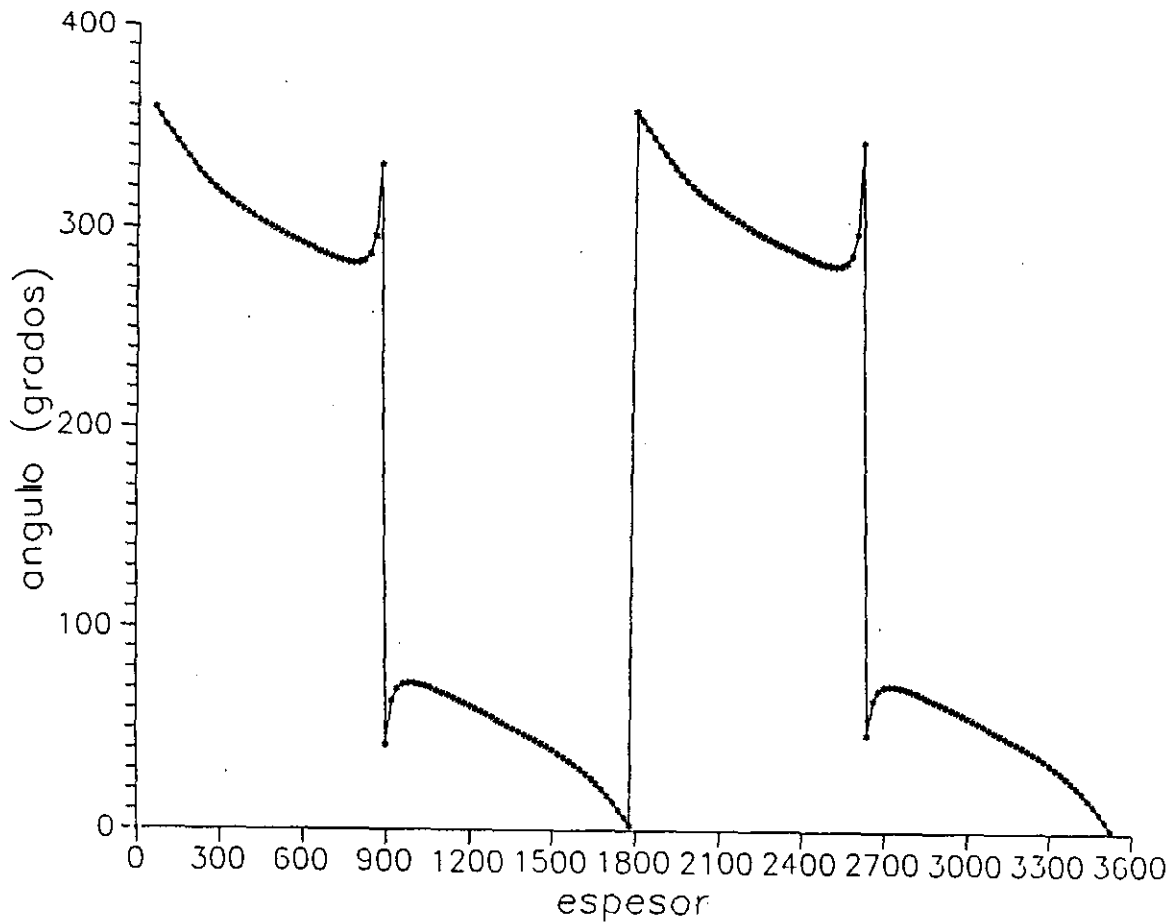


Fig. IV.106 Función periódica del espesor.

Además con esta técnica también se determina si la película es homogénea en toda la superficie, debido a que las medidas de espesor se realizan en diferentes puntos de la superficie de la película.

Un elipsómetro está constituido normalmente por un laser Helio-Neón, un polarizador, un compensador y un detector. El elipsómetro (de la casa comercial GAERTNER) del Instituto de Materiales Avanzados de la C.C.R. (Comisión de las Comunidades Europeas) de Ispra (Italia), utilizado para las medidas de los espesores, consta de una fuente laser con un microspot de 25 μm , mostrando alta sensibilidad para la determinación de los espesores de películas delgadas.

RESULTADOS.

Películas preparadas por evaporación de haz de electrones.

Los espesores se miden por elipsometría para comparar con los medidos por el controlador de espesores de cuarzo durante la fabricación de la película.

Los espesores coinciden bastante bien, con un error medio de $\pm 500 \text{ \AA}$. Los espesores de estas películas son de 5000 y $10.000 \text{ \AA} \pm 500 \text{ \AA}$. Pero no son homogéneas en cada punto de la superficie.

Pastillas preparadas por serigrafía.

Estas películas por ser bastante gruesas: $10-20 \mu\text{m}$ aproximadamente, no se pudieron medir sus espesores por esta técnica, debido a que la elipsometría se utiliza para espesores de películas delgadas ($\leq 10.000 \text{ \AA}$). Por lo tanto se midieron con un Talystep (TAYLOR-HOBSON).

Pastillas preparadas por pulverización catódica.

1- Películas preparadas con blanco de Sn y 15 % de O_2 (Sputtering reactivo).

Los espesores habían sido medidos durante la preparación de las películas con el medidor de espesores (cristal de cuarzo) de la máquina de pulverización catódica. Los resultados que se obtienen por elipsometría quedan reflejados en la tabla IV.12

Tabla IV.12 Espesores de las películas preparadas por pulverización catódica reactiva de Sn (15 % de O₂)

Espesor (Å) (Referencia)	Espesor (Å) (Elipsómetro)
5.000 (Serie 1)	5.200
3.000 (Serie 2)	3.400
500 (Serie 3)	1.000
400 (Serie 4)	800

Se observa que el error incrementa sustancialmente al disminuir el espesor de la película.

2- Películas preparadas con blanco de SnO₂ (Sputtering directo).

Solamente se preparan muestras con dos tipos de espesores diferentes, ya que este tipo de películas no detectan el gas. Los valores son parecidos al caso anterior (Tabla IV.13)

Tabla IV.13 Espesores de las películas preparadas por pulverización catódica de SnO₂.

Espesor (Å) (Referencia)	Espesor (Å) (Elipsómetro)
1500 (Serie 5)	1670
3000 (Serie 6)	3300

3- Películas preparadas con blanco de SnO₂ y 5 % de O₂ (Sputtering reactivo).

Los valores que se obtienen también son semejantes a los casos anteriores (tabla IV.14)

Tabla IV.14 Espesores de las películas preparadas por pulverización catódica de SnO₂ (5 % de O₂).

Espesor (Å) (Referencia)	Espesor (Å) (Elipsómetro)
1500 (Serie 7)	1710
3000 (Serie 8)	3460

4- Películas preparadas con blanco de SnO₂ y 5 % de O₂ (Sputtering reactivo), y capa intermedia de catalizador (estructura sandwich).

Este tipo de películas muestran el inconveniente de no poderse medir el espesor del catalizador, ya que al incidir el rayo sobre la película del metal no se produce la reflexión por ser la película opaca. Por ello, en este caso lo que se hace es medir el espesor de la capa de SnO₂ formada antes de llegar a la del metal, suponiendo que la capa de SnO₂ que está por debajo del metal tiene el mismo espesor que la medida, ya que se ha preparado en las mismas condiciones (tabla IV.15).

Tabla IV.15 Espesores de películas preparadas por pulverización catódica reactiva (5 % de O₂) con capa intermedia de dopante.

Espesor (Å) (Referencia)	Espesor (Å) (Elipsómetro)
700 - Pt - 700 (Serie 9)	800 - Pt - 800
700 - Pd - 700 (Serie 10)	780 - Pd - 780
1500 - Pt - 1500 (Serie 11)	1720 - Pt - 1720
1500 - Pd - 1500 (Serie 12)	1650 - Pd - 1650
3000 - Pt - 3000 (Serie 13)	3260 - Pt - 3260

Las medidas por elipsometría se realizaron en diferentes puntos de las películas, dando espesores iguales (con un error de ± 2), por lo que se pudo comprobar la uniformidad en la preparación.

Debido a que los valores de espesor no se diferencian, significativamente, con los calculados durante la preparación, son estos últimos los que se utilizan en la memoria por ser más fáciles de manejar; exceptuando los de las películas preparadas por pulverización catódica reactiva de Sn de 400 Å y 500 Å por diferenciarse mucho con los valores reales.

IV.2.2- DIFRACCION DE R-X A ANGULO RASANTE (XRGA).

Esta técnica es una variante de la de difracción de R-X, que se utiliza fundamentalmente cuando las muestras a analizar son películas delgadas (rango de espesores entre 100 - 10.000 Å). Por lo tanto esta técnica está basada en los mismos principios que la difracción de R-X, pero con la peculiaridad de que el haz incide en la superficie de la muestra con un ángulo de pocos grados (próximo a cero grados). De esta forma se permite una mayor penetración del haz sobre la película de material que en el caso de incidencia normal, esto nos permite tener un área más grande de análisis del material que se difracta. La muestra se coloca en la pared de un cilindro y un haz monocromático convergente de R-X incide sobre la superficie de la muestra.

Las características del aparato de R-X del Instituto de Materiales Avanzados de Ispra (Italia), utilizado en esta investigación, son las siguientes:

- Geometría de haz paralelo.
- Sensibilidad superficial de $1\mu\text{m}$.
- Resolución angular : 0.3° (en difracción).
- Resolución angular : 0.01° (en reflexión).

Con esta técnica se obtiene información de la composición del material (es decir de la fase en que se encuentra), de la orientación cristalina, y de la morfología de la película (tamaño de grano).

En este trabajo lo que se determina fundamentalmente por esta técnica es el tamaño de grano, ya que es muy importante que la película de semiconductor que va a actuar como sensor de gases sea policristalina, además según sea el tamaño de grano la detección del gas va a ser mejor o peor. También se observa en todas las películas que la orientación cristalina de los granos es aleatoria. Además de forma secundaria se comprueba la composición del material (fase), puesto que para esto se aplica la técnica de ESCA.

Calculo del "tamaño de grano" de las películas de óxido de estaño.

El tamaño de grano de la muestra se calcula del difractograma, obtenido en el análisis, a partir de las anchuras de los picos resultantes. Esta anchura de pico se calcula aproximando el pico a la forma de una Gaussiana (por programas informáticos). Una vez calculada esta anchura, el tamaño de grano se obtiene a partir de la siguiente expresión (que es una modificación de la ley de Bragg) :

$$D = \frac{\lambda}{B \cos(\theta/2)} \quad (28)$$

Siendo : D el tamaño de grano (Å).

B la anchura de pico (rad).

θ el ángulo en el que está situado el pico en el difractograma.

λ la longitud de onda del rayo incidente monocromático (1.5418 Å).

Como en esta memoria las muestras tratadas son básicamente SnO₂, de espesores comprendidos entre 1.000-10.000 Å, el ángulo con el que se incide es de 1°. Para las muestras obtenidas por serigrafía de espesores comprendidos entre 100.000-200.000 Å el ángulo de incidencia se aumenta a 2°, (para estas muestras el tamaño de grano resulta aproximado, ya que como se ha dicho anteriormente esta técnica sólo da buenos resultados para películas de espesores menores de 10.000 Å).

Los espectros de este tipo de R-X (XRG) más significativos, de las películas preparadas, quedan reflejados en las figs. IV.107 a IV.119.

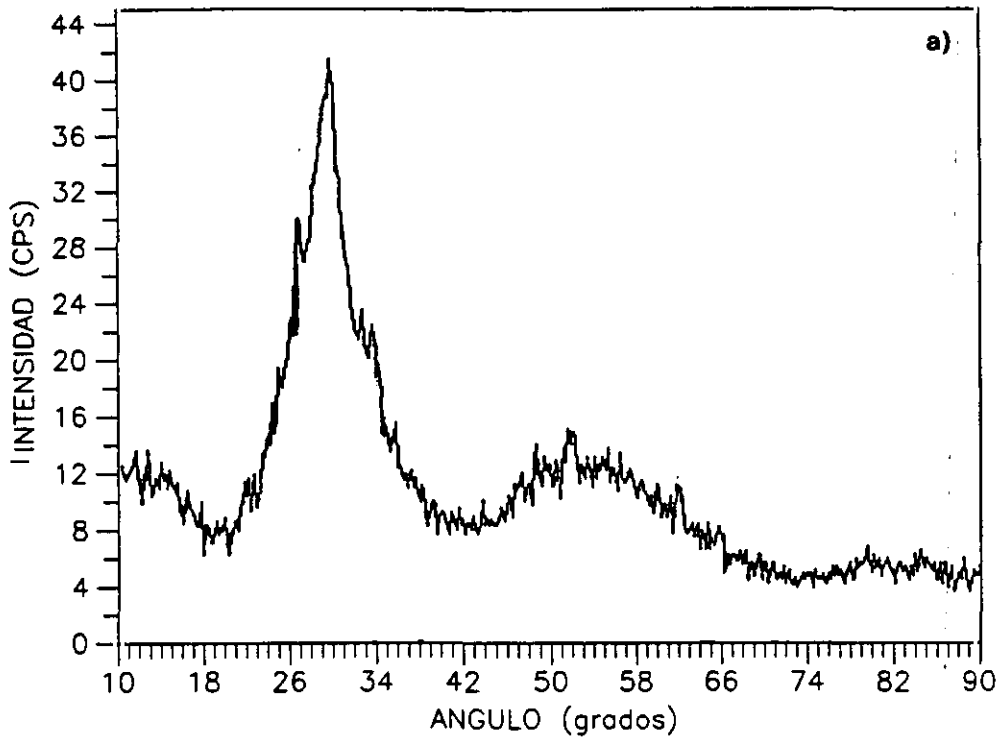


Fig. IV.107 Difractograma de una película de óxido de estaño preparada por cañón de electrones (espesor= 5000 Å).

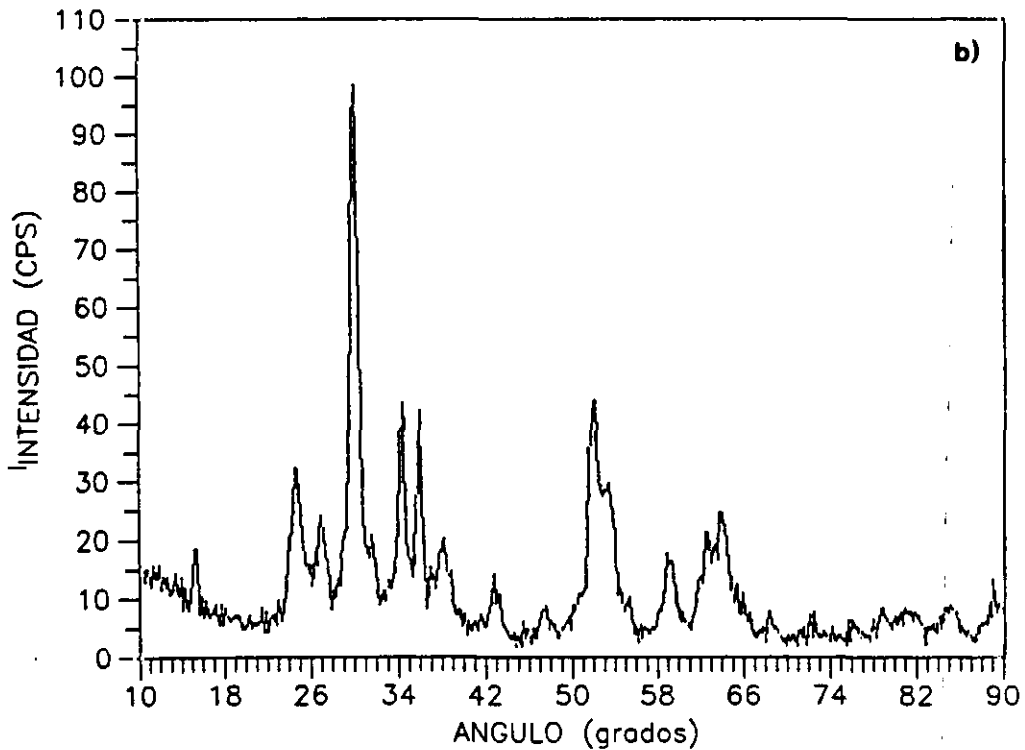


Fig. IV.108 Difractograma de una película de óxido de estaño preparada por cañón de electrones (espesor= 10000 Å).

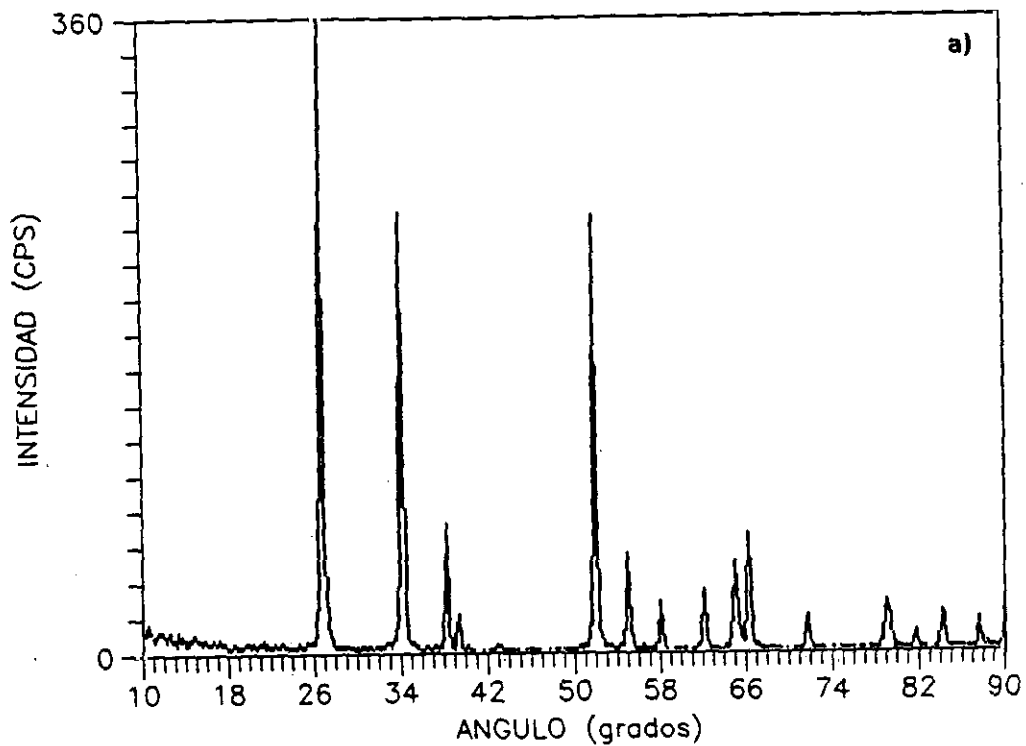


Fig. IV.109 Difractograma de una película de óxido de estaño preparada por serigrafía.

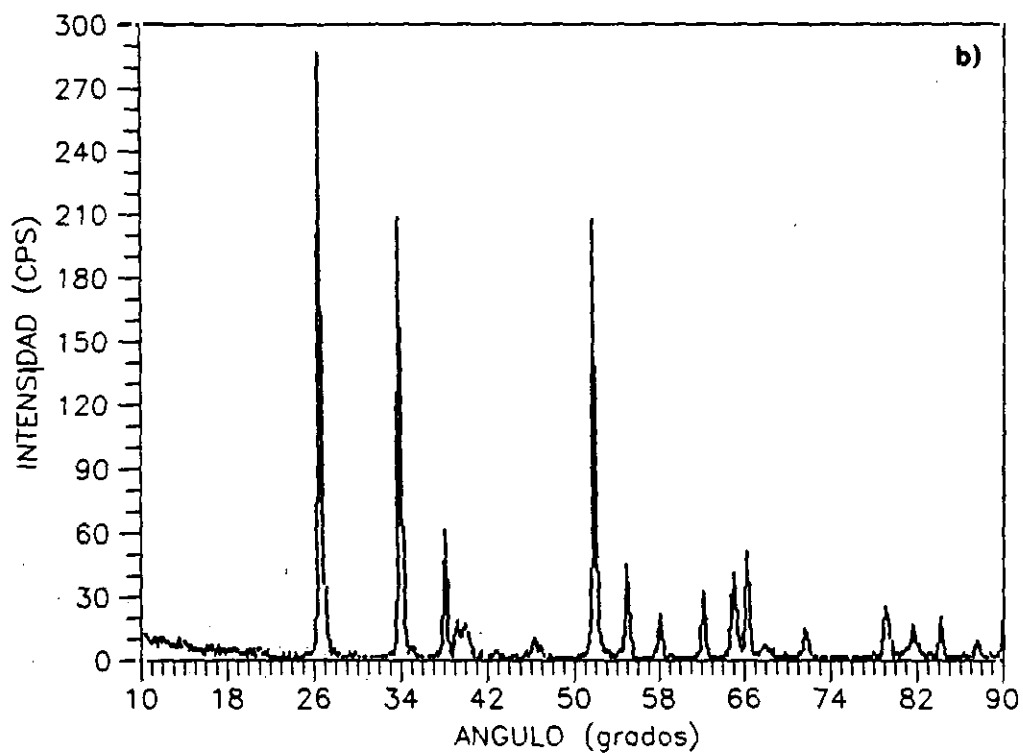


Fig. IV.110 Difractograma de una película de óxido de estaño dopada con Pt preparada por serigrafía.

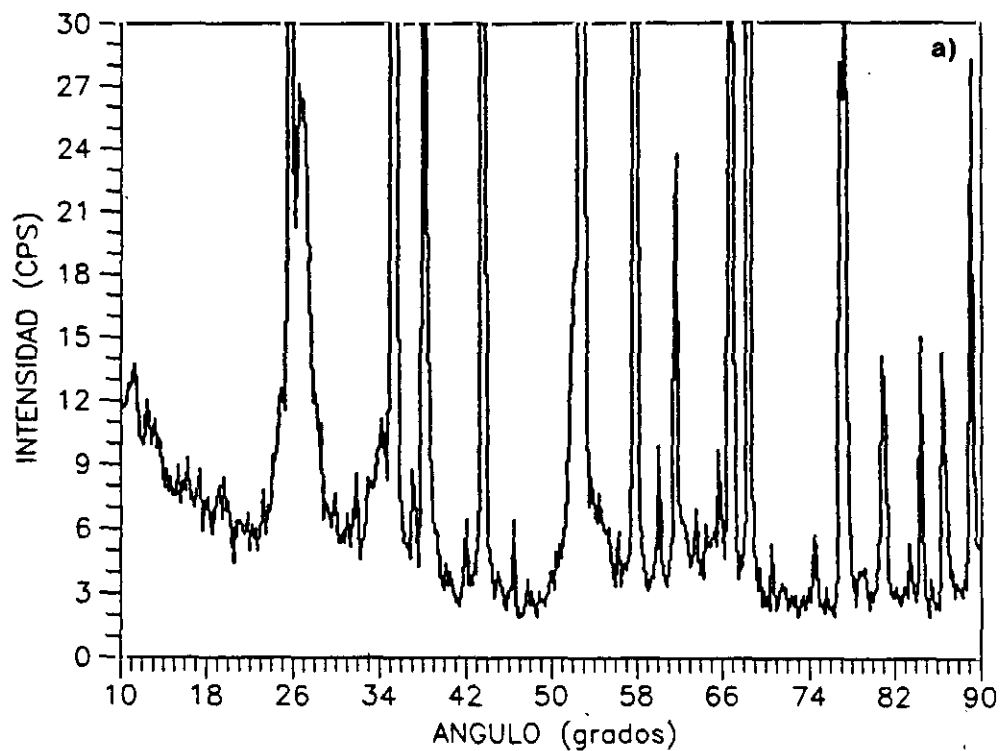


Fig. IV.111 Difractograma de una película de óxido de estaño preparado por pulverización catódica reactiva de Sn (15 % de O₂) de espesor 800 Å.

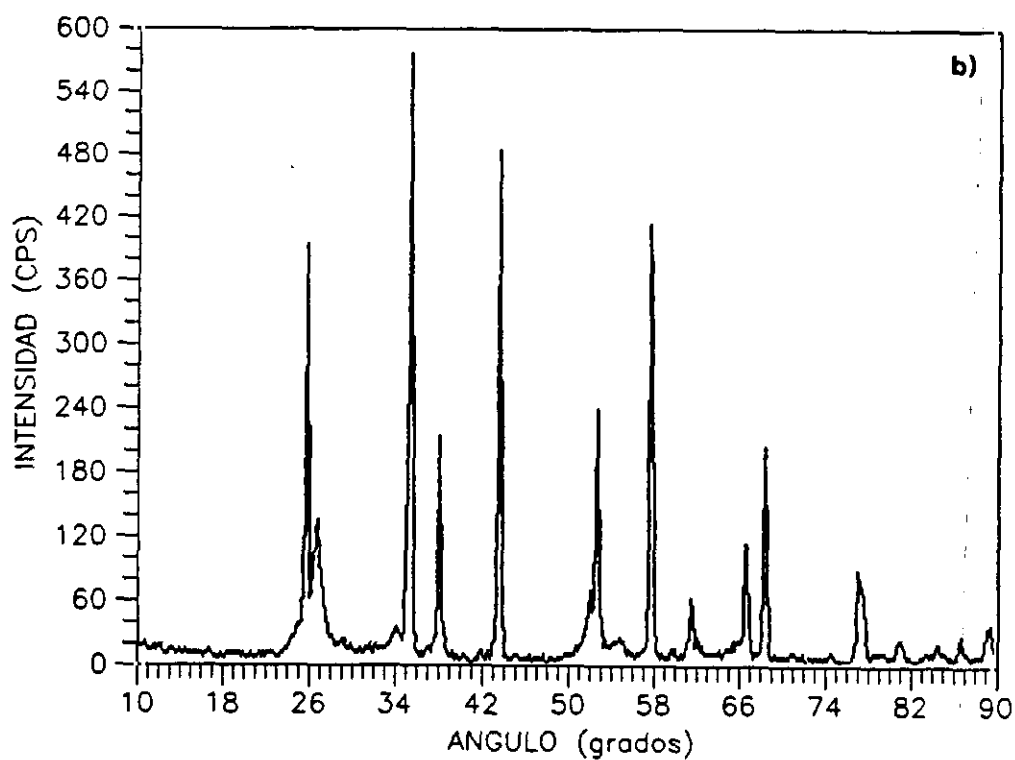


Fig. IV.112 Difractograma de una película de óxido de estaño preparada por pulverización catódica reactiva de Sn (15 % de O₂) de espesor 1000 Å.

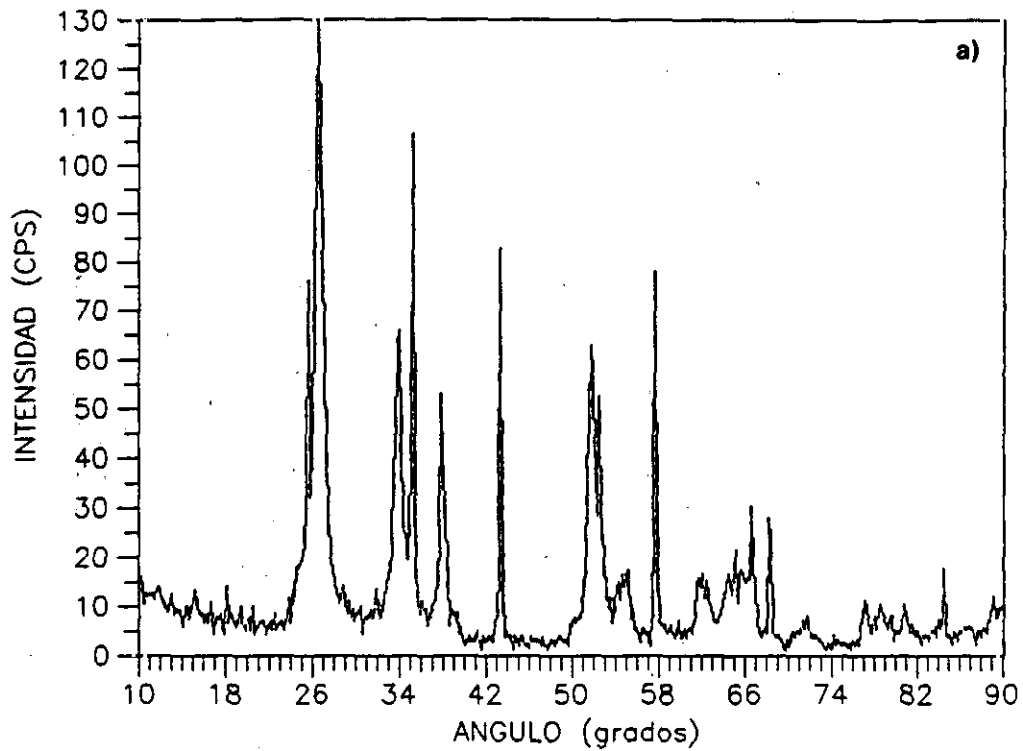


Fig .IV.113 Difractograma de una película de óxido de estaño preparada por pulverización catódica reactiva de Sn (15 % de O₂) de espesor 3000 Å.

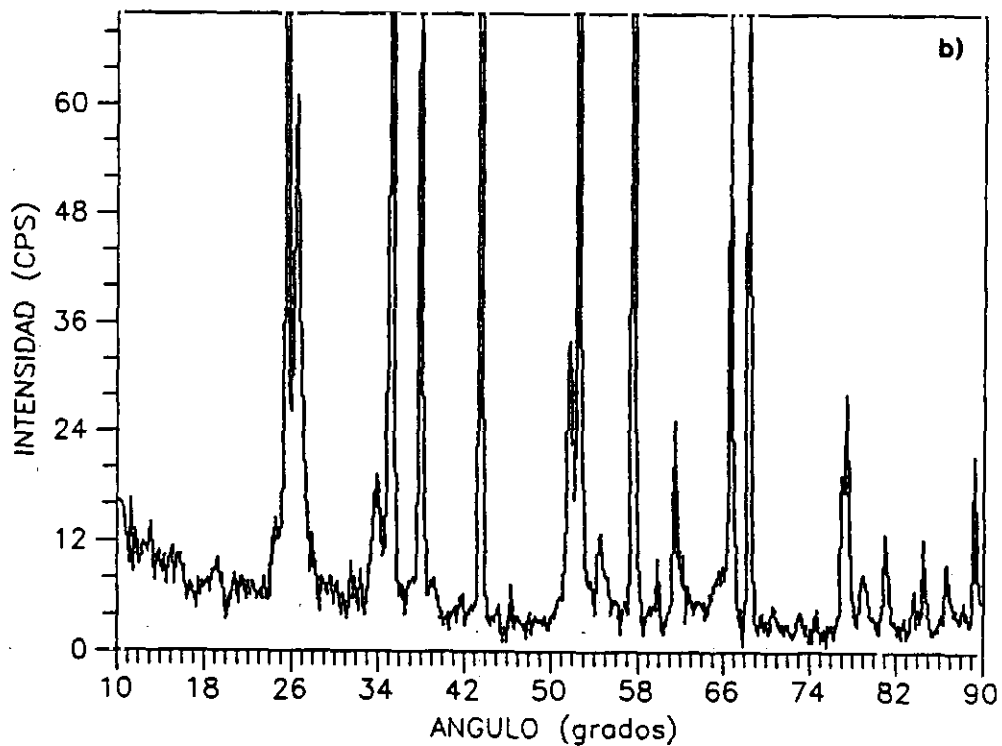


Fig. IV.114 Difractograma de una película de óxido de estaño preparada por pulverización catódica reactiva de SnO₂ (5 % de O₂) de espesor 3000 Å.

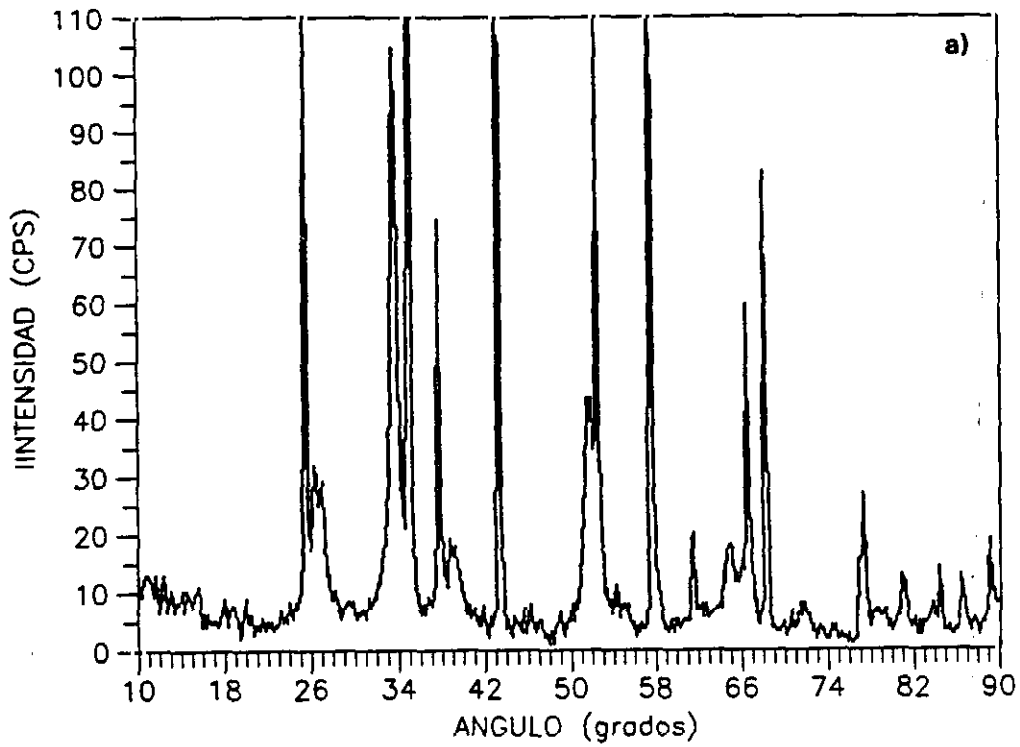


Fig. IV.115 Difractograma de una película de óxido de estaño preparada por pulverización catódica reactiva de SnO_2 (5 % de O_2) con Pt (capa intermedia) de espesor 1500 Å.

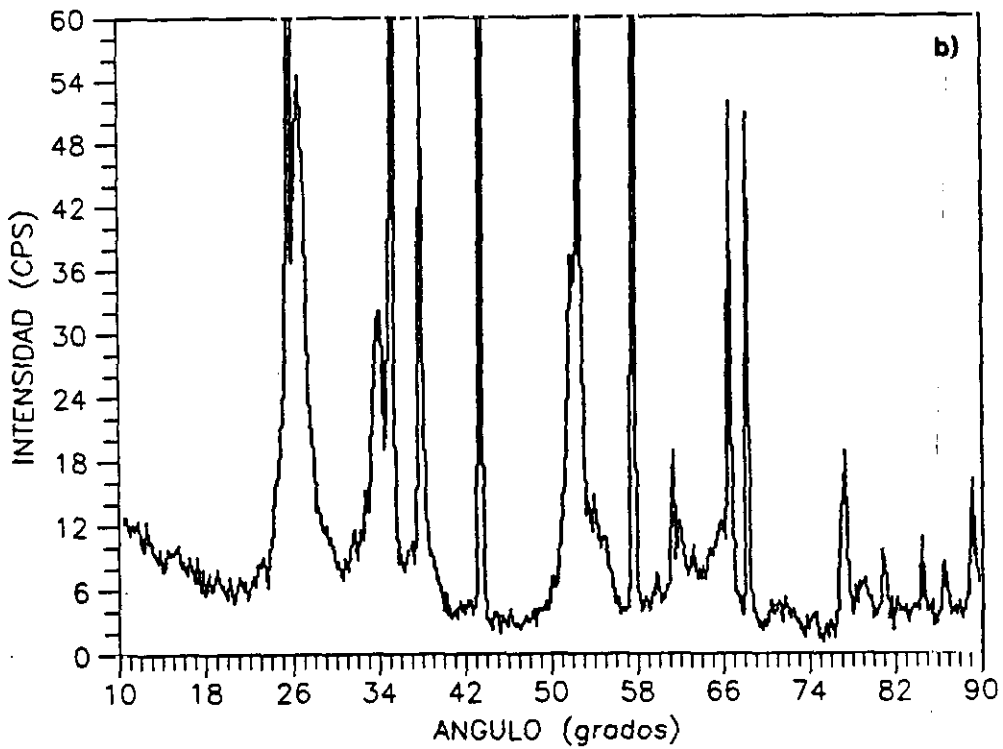


Fig .IV.116 Difractograma de una película de óxido de estaño preparada por pulverización catódica de SnO_2 (5 % de O_2) con Pd (capa intermedia) de espesor 3000 Å.

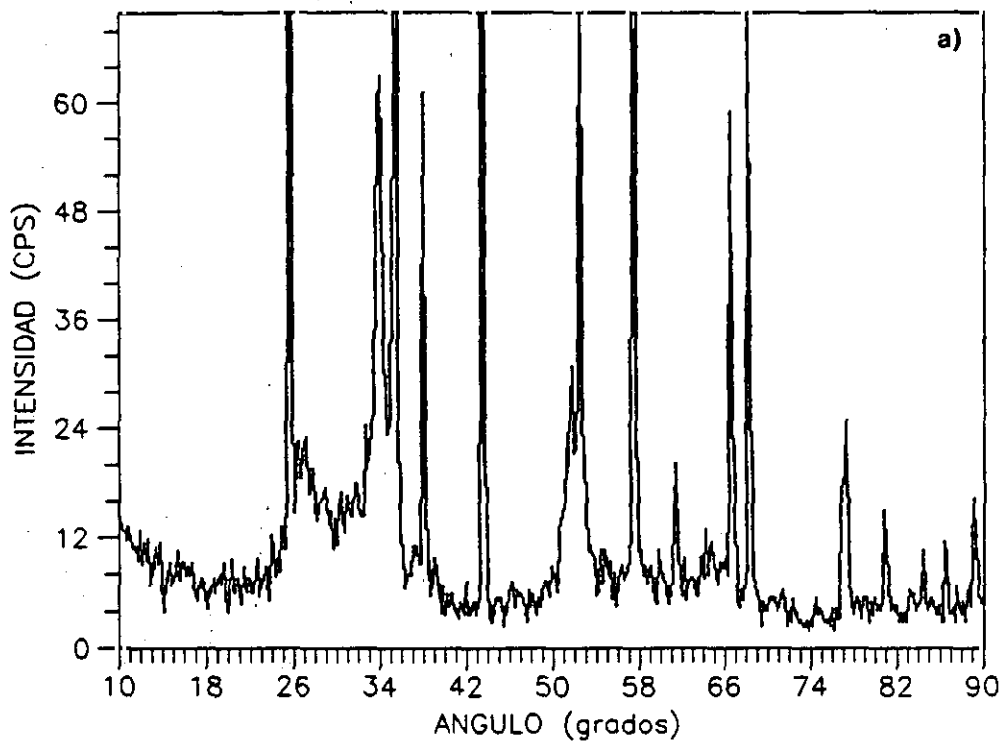


Fig .IV.117 Difractograma de una película de óxido de estaño preparada por pulverización catódica de SnO_2 (5 % de O_2) dopada con Pt (capa intermedia) de espesor 6000 Å.

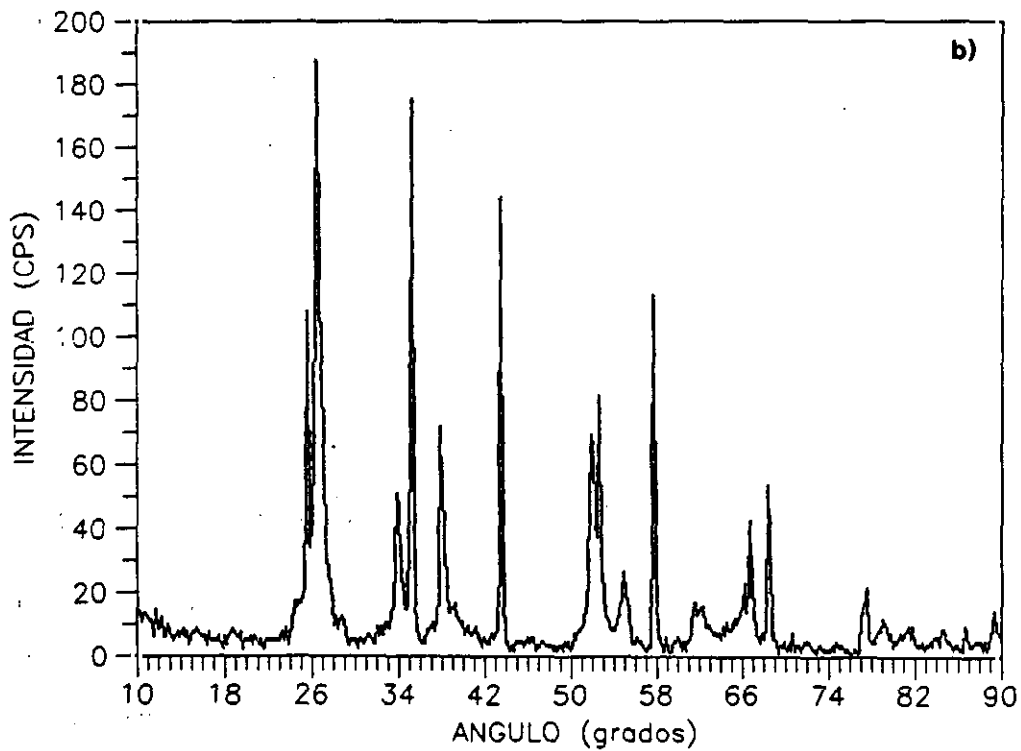


Fig. IV.118 Difractograma de una película de óxido de estaño preparada por pulverización catódica de SnO_2 , sin tratamiento térmico, de espesor 1500 Å.

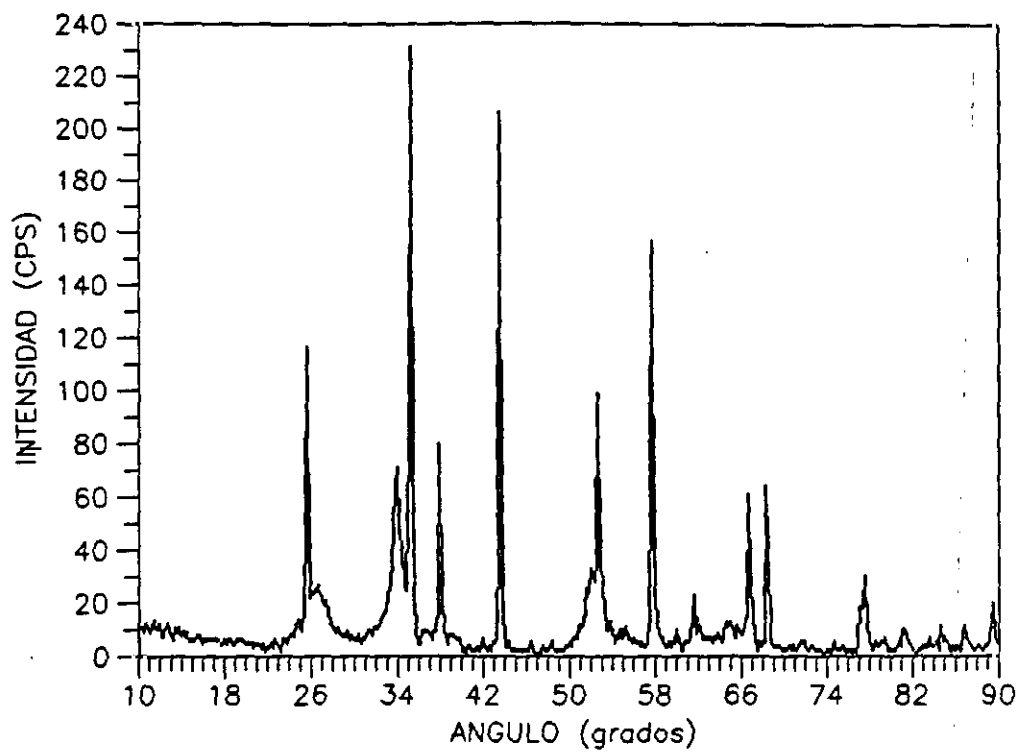


Fig. IV.119 Difractograma de una película de óxido de estaño preparada por pulverización catódica de SnO_2 , con tratamiento térmico, de espesor 1500 Å.

RESULTADOS.

Pastillas fabricadas por haz de electrones.

Estas películas antes de ser sometidas al tratamiento térmico son prácticamente amorfas. Una vez se han sido sometido al tratamiento térmico las de espesores de 10.000 Å son bastante policristalinas. Las de espesores de 5000 Å no son nada homogéneas mostrando una cristalinidad deficiente (halo amorfo). El tamaño de grano de los cristales de SnO₂ tiene un valor de 500 Å aproximadamente.

Pastillas fabricadas por serigrafía.

Debido al gran tamaño de grano de estas series de películas, no se pudo diferenciar el tamaño de grano entre antes y después del tratamiento térmico. El tamaño de grano aproximado es de 1000 Å.

Para la serie de películas que llevan catalizador (Pt o Pd) el tamaño de grano del catalizador es más pequeño, aproximadamente de 300 Å.

Pastillas fabricadas por pulverización catódica.

1- Películas preparadas con blanco de Sn (15 % de O₂).

Se calculan para series de películas de distintos espesores (según el apartado de elipsometría), los resultados se muestran en la tabla IV.16.

Tabla IV.16 Tamaños de grano para películas preparadas por pulverización catódica reactiva de Sn (15 % de O₂).

Serie	Sin tratamiento	Con tratamiento
1	-	66
2	110	80
3	65	50
4	-	35

2- Películas preparadas con blanco de SnO₂.

Los valores son más pequeños que en el caso anterior pero del mismo orden de magnitud (Tabla IV.17).

Tabla IV.17 Tamaños de grano para películas preparadas por pulverización catódica de SnO₂.

Serie	Sin tratamiento	Con tratamiento
5	25	30
6	-	40

En todas las películas preparadas por esta técnica, los tamaños de grano de antes y después del tratamiento térmico no son muy diferentes, pero si lo suficiente para influir en una mejor o peor detección.

3- Películas preparadas con blanco de SnO₂ y 5 % de O₂ (Sputtering reactivo).

Los valores obtenidos son semejantes a los casos anteriores (Tabla IV.18).

Tabla IV.18 Tamaños de grano para películas preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO₂ (5 % de O₂).

Serie	Sin tratamiento	Con tratamiento
7	-	65
8	95	75

4- Películas preparadas con blanco de óxido de estaño y 5 % de O₂ (Sputtering reactivo), y capa intermedia de catalizador (estructura sandwich).

Para ninguna de las películas preparadas con catalizador por pulverización catódica se puede calcular el tamaño de grano del catalizador, ya que no se aprecia en los difractogramas, esto puede ser debido a:

- A que la cantidad total de Pt o Pd es muy pequeña.
- A que el Pt o Pd (en estado metálico o de oxidación) está dentro de las capas de SnO₂ sin haber llegado a difundir hasta la superficie.
- A que el Pt o Pd tengan una orientación preferencial (muy improbable).

Los tamaños de grano del SnO₂ de estas series de muestras vienen reflejados en la tabla IV.19.

Tabla IV.19 Tamaños de grano de las películas preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO₂ dopadas (estructura sandwich).

Serie	Sin tratamiento	Con tratamiento
9	-	60
10	-	30
11	90	65
12	60	35
13	130	110

Los picos para el óxido de estaño (SnO₂) aparecen en el difractograma a 26.6 °, 33.96 °, y 51.6 °.

IV.2.3- ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA DE R-X (XPS/ESCA) Y ESPECTROSCOPIA FOTOELECTRONICA AUGER (AES).

La diferencia más importante a resaltar entre estas dos técnicas de análisis de superficie es que, en XPS la superficie de la muestra se bombardea con R-X, mientras que en AES se bombardea con electrones.

En la fig. IV.120 se muestran los diagramas de los niveles de energía de las transiciones electrónicas que son la base de las técnicas : XPS, R-X, y AES.

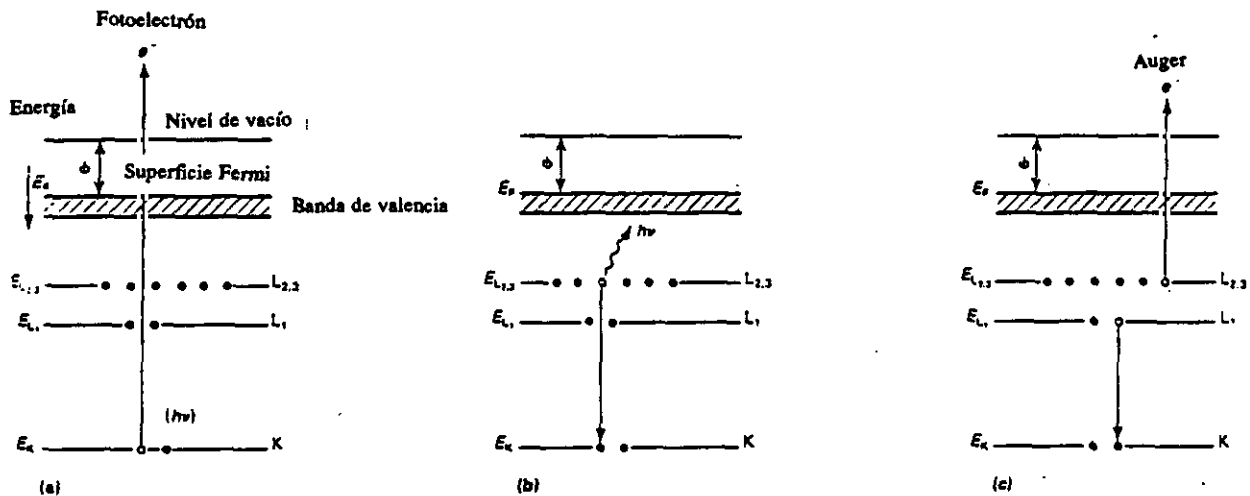


Fig. IV.120 Diagramas de los niveles de energía para a) XPS, b) R-X y c) AES.

Todas estas técnicas están basadas en la expulsión de un electrón desde uno de los niveles electrónicos del núcleo.

En el caso de XPS la expulsión del electrón se realiza al incidir un fotón de R-X sobre la superficie. La energía cinética kE del fotoelectrón emitido desde el núcleo, viene dada por: $kE = h\nu - BE - \Phi$.

Donde $h\nu$ es la energía de la radiación de excitación.

BE es la energía de enlace del electrón emitido por el sólido.

ϕ es la función de trabajo del espectrómetro.

Cuando se produce un hueco en el núcleo, éste se ocupa con un electrón más externo. La energía se conserva por la emisión de un fotón en el caso de R-X, o por la emisión de un electrón secundario a través de una transición de menor radiación, en el caso de AES. Si el átomo vuelve a su estado normal por la emisión de un R-X, entonces la energía, E_x , del fotón emitido es la diferencia de energía entre los dos niveles involucrados en la transición más la función de trabajo del espectrómetro. (Fig. IV.120).

$$E_x = E_K - E_{L_{2,3}} + \phi$$

En el caso de la técnica AES los electrones secundarios que se emiten se denominan electrones Auger. El proceso se basa en que uno de los electrones más externos cae a un hueco del núcleo, y a la vez otro es expulsado desde el átomo con una energía igual a la diferencia de energía entre los estados final e inicial. (Fig. IV.120).

La energía electrónica Auger viene dada por: $E_A = E_K - E_{L_1} - E_{L_{2,3}} + \phi$

Instrumentación de estas técnicas.

La instrumentación que se requiere en XPS/ESCA, es:

- Una fuente de R-X. Una fuente monocromática de R-X es necesaria para alta resolución (se suele utilizar $K_{\alpha Al} = 1.486.6$ eV o $K_{\alpha Mg} = 1253.6$ eV).
- Un analizador de energía. El más utilizado es el de espejo cilíndrico.
- Un detector de electrones.
- Un vacío de al menos 10^{-5} Torr.
- La instrumentación para la adquisición de datos.

La instrumentación requerida en AES es:

- Un cañón de electrones (fuente electrónica).
- Un espectrómetro electrónico para el análisis de las energías de los electrones secundarios, con un analizador de espejo cilíndrico.
- Un cañón de iones para pulverizar los átomos desde la superficie de la muestra.
- Un vacío de 10^{-8} Torr.

Un uso muy común de AES es realizar un perfil en profundidad de la composición de la muestra, para ello se utilizan iones de un gas energético, normalmente Ar con una energía de 1 a 5 KeV, para pulverizar la superficie.

Las aplicaciones de estas técnicas de análisis superficial, son:

- AES:

- Análisis de la contaminación superficial.
- Evaluación en profundidad de la composición de la muestra → cálculo de espesores.
- Se utiliza normalmente para elementos de número atómico bajo (< 27).

- XPS:

- Cálculo de energías de enlace.
- Determinación de los estados de oxidación de los átomos metálicos en películas de óxidos metálicos.
- Identificación de carbono superficial y de otros contaminantes.
- Capacidad para medir desplazamientos de los valores de la energía de enlace de los electrones del núcleo, debido a los cambios en el estado de oxidación, en la estructura del cristal, etc.

Las limitaciones de estas técnicas son las siguientes:

- AES:

- No se puede realizar el análisis de Hidrógeno y Helio.
- La precisión del análisis cuantitativo está limitada a ± 30 % del elemento analizado cuando se realiza el cálculo por los factores de sensibilidad.
- Los efectos de carga pueden limitar el análisis cuando se examinan materiales altamente aislantes o de grandes espesores.
- La sensibilidad de detección para la mayoría de los elementos es 0.1 a 1 átomos (%).
- El volumen de muestra analizada es más pequeño que para XPS.

- XPS:

- No se puede realizar el análisis de Hidrógeno y Helio.
- Pobre resolución lateral.
- Peor resolución espacial que en AES (1mm frente a $0.1\mu\text{m}$).

El aparato utilizado en el Instituto de Materiales Avanzados de Ispra (Italia), es un híbrido de estas dos técnicas, de la casa PERKIN ELMER (ESCA - SAM - AUGER 560). Las características técnicas son :

Para XPS:

- Alta sensibilidad (700.000 c/s para 2 eV de resolución y 45.000 c/s para 0.9 eV de resolución).
- Anodos de Mg y Al.

Para AES:

- Alta sensibilidad (100.000 c/s para una resolución de 0.7 % con una corriente de incidencia de $15\mu\text{A}$).
- Resolución lateral de $1\mu\text{m}$.

Casi la totalidad de muestras preparadas en esta investigación se analizan por XPS/ESCA, ya que por no ser muy conductoras y algunas ser bastante espesas se producen efectos de carga sobre la muestra al aplicar la técnica AES. Pero si se ha hecho el bombardeo iónico para analizar en profundidad la composición. Las pruebas se han realizado antes de que la película hubiera actuado como sensor (sin haber detectado el monóxido de carbono) y después de haber actuado como sensor (habiendo sido sometido a atmósferas de aire/ monóxido de carbono), para de esta forma ver como había actuado el gas sobre la película (interacción gas/superficie). También se han hecho pruebas, con las muestras preparadas por pulverización catódica, sin haber sido sometidas a tratamiento térmico y habiendo sido sometidas a dicho tratamiento. Los análisis se han hecho para diferentes espesores.

RESULTADOS.

Para todas las películas se calcula:

- La composición de la película semiconductor.
- La estequiometría, es decir, la relación O/Sn.
- Contaminantes superficiales.

Los cálculos se realizan a partir del espectro ampliado, teniendo en cuenta la relación de áreas de debajo de la curva y dividiendo estas por los factores de sensibilidad atómica de cada elemento.

Los factores de sensibilidad son los siguientes:

Para O = 0.67, Sn = 4.3, C = 0.25, Pt = 1.75

1 - Muestras preparadas por evaporación de haz de electrones.

Superficie : Bastante contaminada fundamentalmente de carbono ambiental, por lo que no se observa el estaño en la superficie.

A 100 Å en profundidad : Relación O/Sn = 3.67

La composición de la película tiene óxido de estaño : SnO₂ , como se observa de los espectros siempre aparece el doblete del Sn típico del SnO₂.

No se aprecia cambio para las muestras que se han sometido a monóxido de carbono.

2- Muestras preparadas por serigrafía.

Superficie : También se encuentra contaminada de carbono ambiental, pero en proporciones más bajas.

Relación O/Sn = 6.8

A 100 Å en profundidad : Relación O/Sn = 2.98

Por los espectros se sigue observando que la fase de composición es la del SnO₂.

Tampoco se apreciaban cambios en la composición estequiométrica de las muestras sometidas a monóxido de carbono.

3- Muestras preparadas por pulverización catódica.

Se han realizado análisis de todas las muestras preparadas por pulverización catódica, para observar como influye la forma de preparación por pulverización catódica (el que la muestra se prepare por sputtering reactivo procedente de blanco de Sn, o por sputtering reactivo procedente de blanco de SnO₂, o por sputtering directo desde un blanco de SnO₂), ya que se ha observado que el espesor de la película no afecta apenas a la estequiometría, al igual que tampoco influye el que haya sido expuesta a la acción del monóxido de carbono (hay que considerar que los ensayos no se han realizado "in situ", es decir en el momento de la detección, por la imposibilidad de aplicar estas técnicas en atmósfera gaseosa).

a- Muestra preparada por sputtering reactivo, a partir de un blanco de Sn (15 % de O₂).

a.1- Sometida a tratamiento térmico.

Superficie : Al igual que las anteriores se encuentran contaminadas de carbono ambiental.

Relación O/Sn = 2.87

A 100 Å en profundidad : Relación O/Sn = 1.36

a.2- Sin tratamiento térmico.

Superficie : La contaminación es de carbono ambiental.

Relación O/Sn = 2.24

A 100 Å en profundidad : Relación O/Sn = 1.28

La diferencia, en cuanto a la estequiometría, no es muy grande entre con tratamiento y sin tratamiento.

b- Muestras preparadas por sputtering reactivo, a partir de blanco de SnO₂ (5 % de O₂).

b.1- Muestras sin dopar.

Superficie : Contaminadas, como en los demás casos, exclusivamente por carbono ambiental.

Relación O/Sn = 3.06

A 100 Å en profundidad : Relación O/Sn = 1.33

b.2- Muestras dopadas con Pt.

Superficie : Contaminada de carbono ambiental.

Relación O/Sn = 3.88

A 100 Å en profundidad : Relación O/Sn = 1.49

A 200 Å en profundidad : La relación O/Sn = 1.39 y la relación Sn/Pt = 12.8 (para un espesor de 3000 Å).

Para el Pd no se ha hecho el análisis por esta técnica, se supone que está en la misma proporción, ya que todas las muestras con catalizador, Pt o Pd, se han preparado con

la misma cantidad de catalizador (el mismo espesor) aunque se hayan variado los espesores de las capas de óxido de estaño.

c- Muestras preparadas por sputtering directo.

Superficie : Contaminada de carbono.

Relación O/Sn = 3.16

A 100 Å en profundidad : Relación O/Sn = 1.31

En todos los espectros se observa para el Sn el típico doblete correspondiente a SnO₂. Mediante esta técnica se llega a saber que el catalizador no difunde hasta la superficie, sino que se encuentra a una profundidad entre 100 - 200 Å de la superficie. Ya se había visto por R-X (XPGA) que no había catalizador en la superficie para las películas preparadas por pulverización catódica.

Los espectros obtenidos vienen dados en las figuras IV.121 a IV.128.

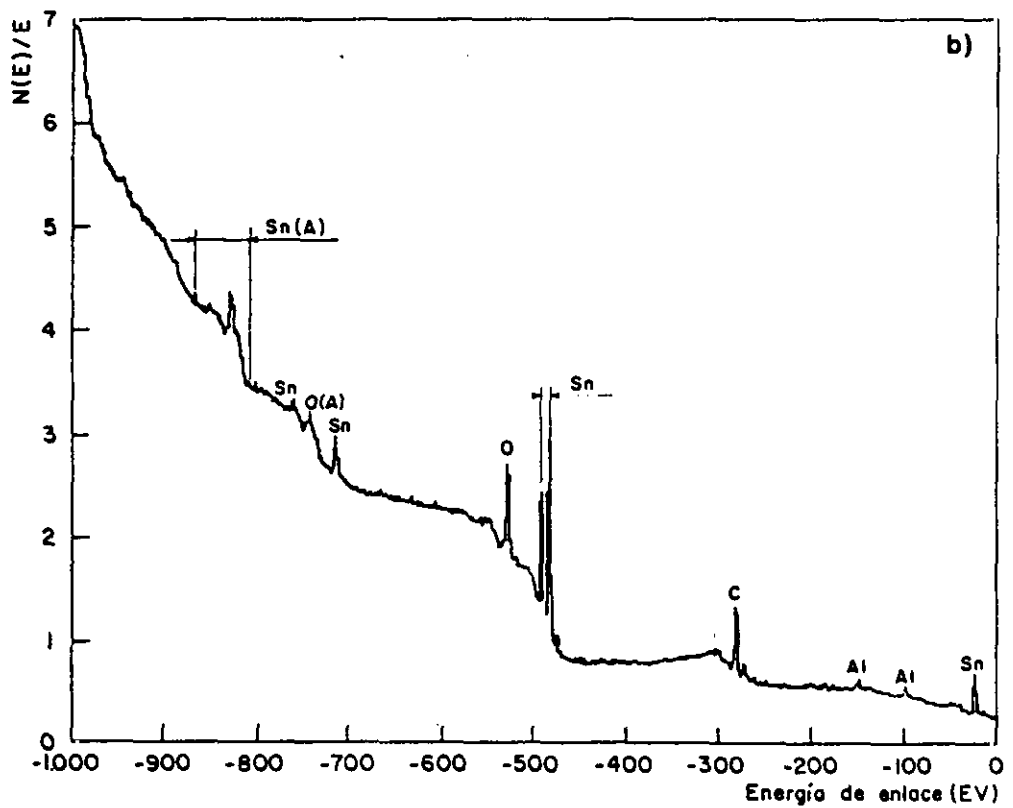
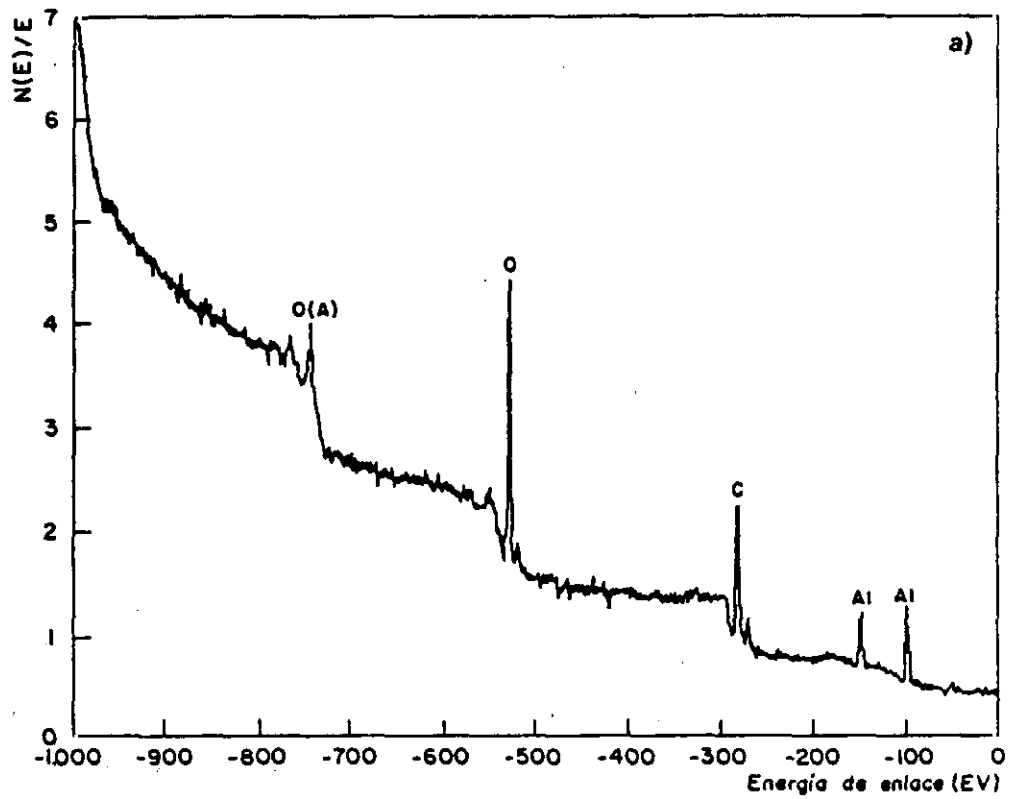


Fig .IV.121 Espectro ESCA de una película de óxido de estaño preparada por evaporación por cañón de electrones. a) Superficie. b) A 100 Å de la superficie.

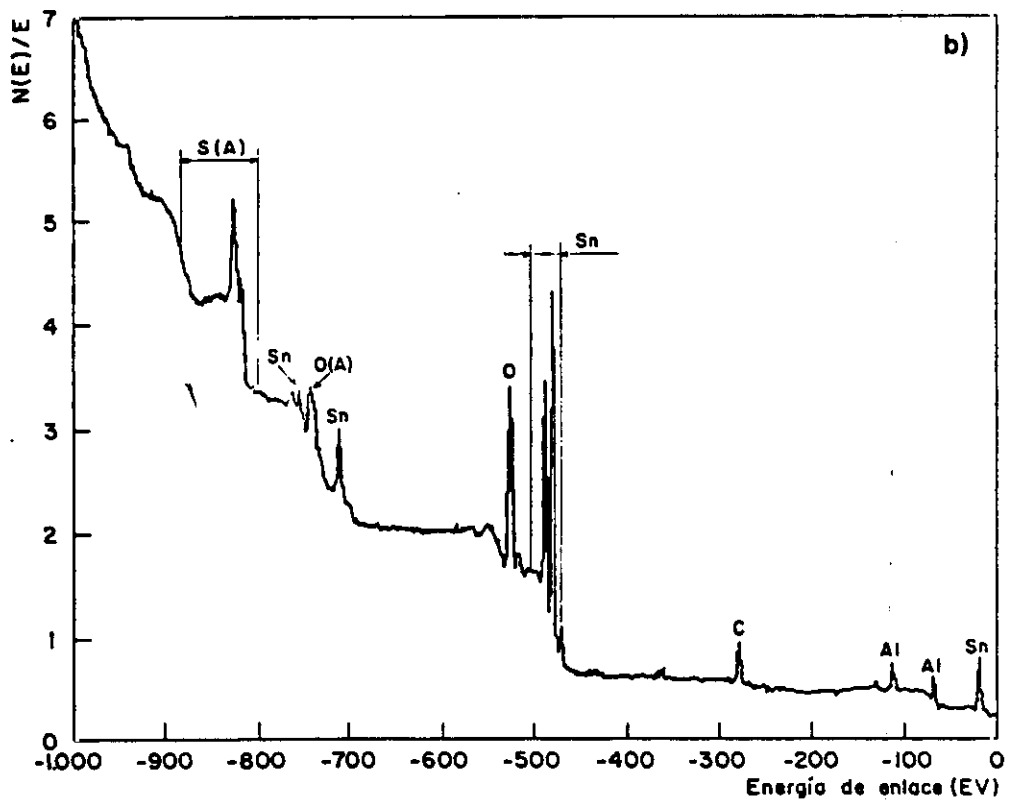
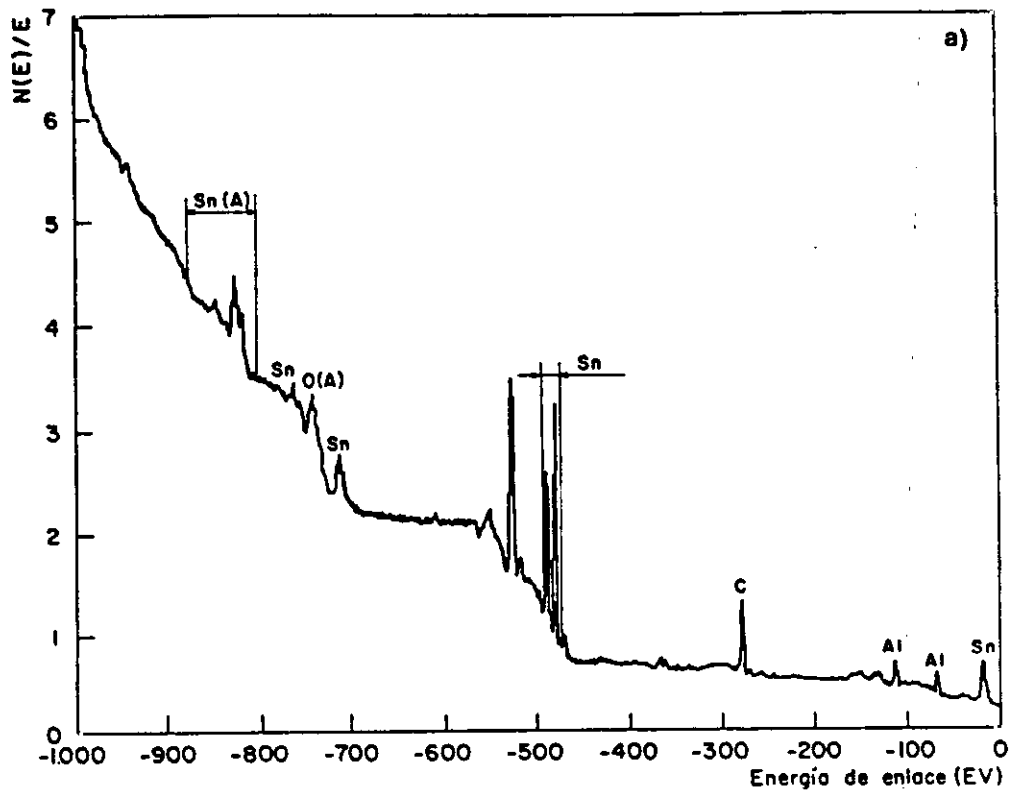


Fig .IV.122 Espectro ESCA de una película preparada por serigrafía.

a) Superficie. b) A 100 Å de la superficie.

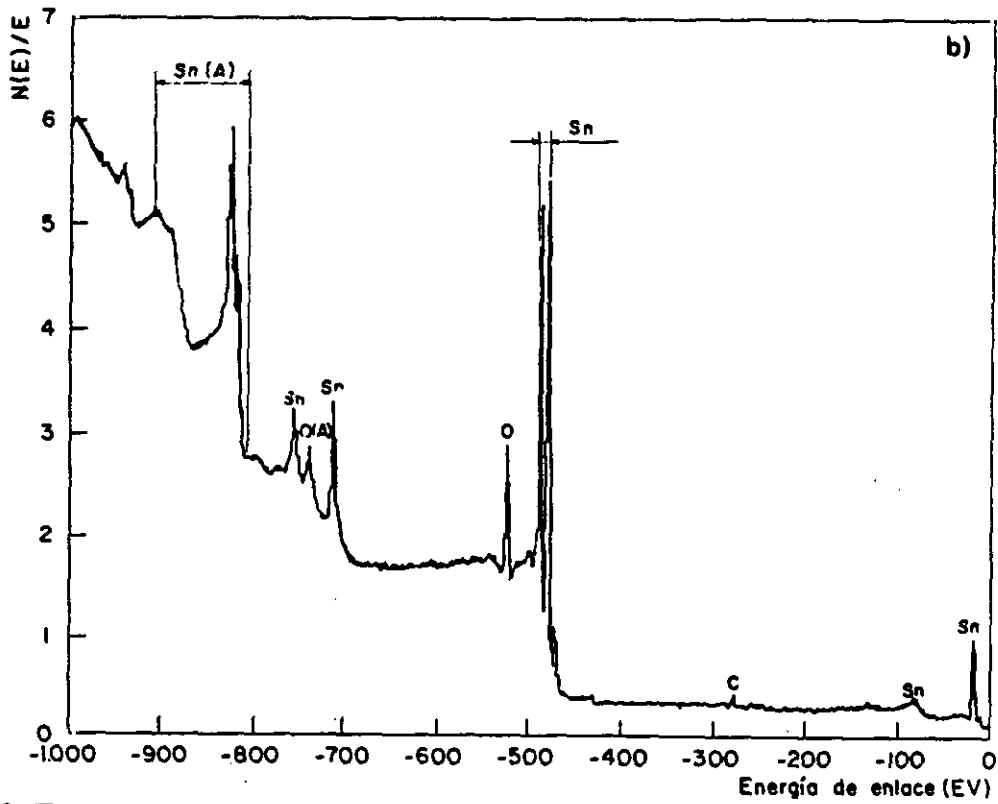
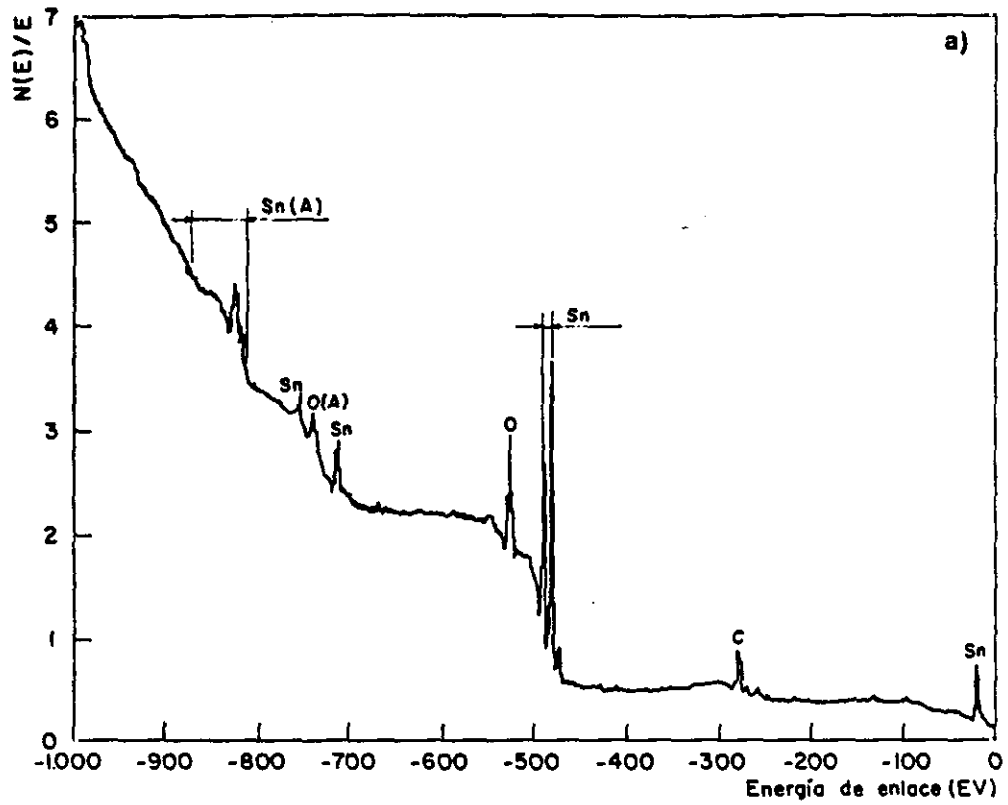


Fig. IV.123 Espectro ESCA de una película preparada por pulverización catódica reactiva de estaño (15 % de O_2), sometida a tratamiento térmico de 400 °C
 a) Superficie. b) A 100 Å de la superficie.

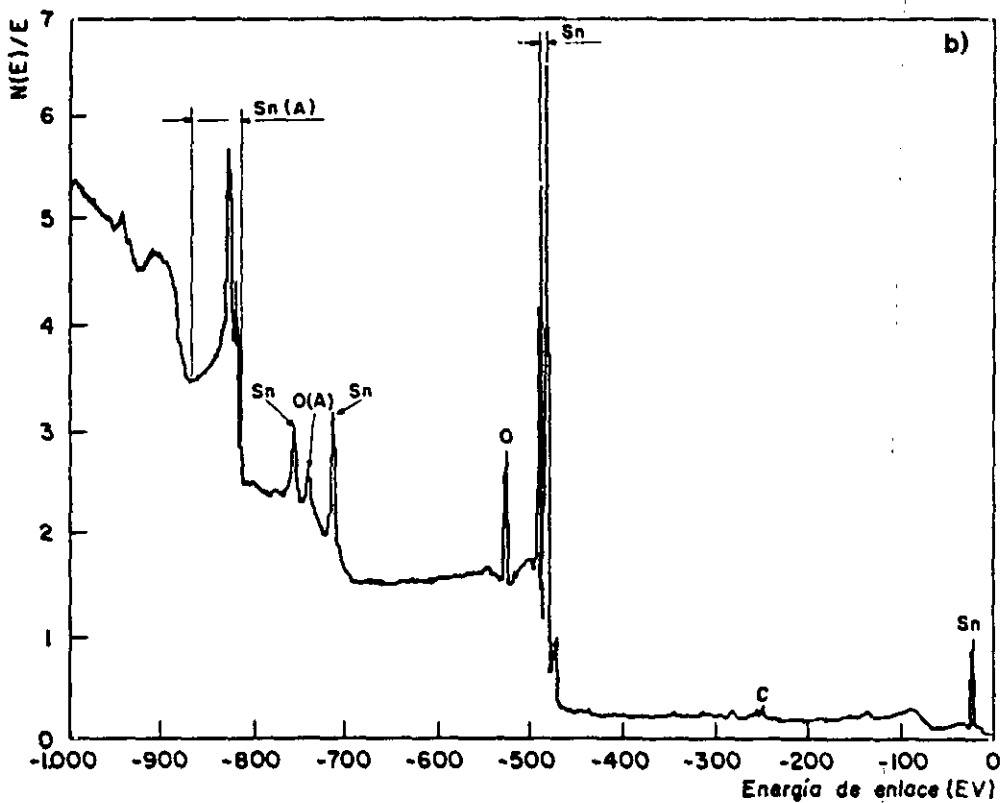
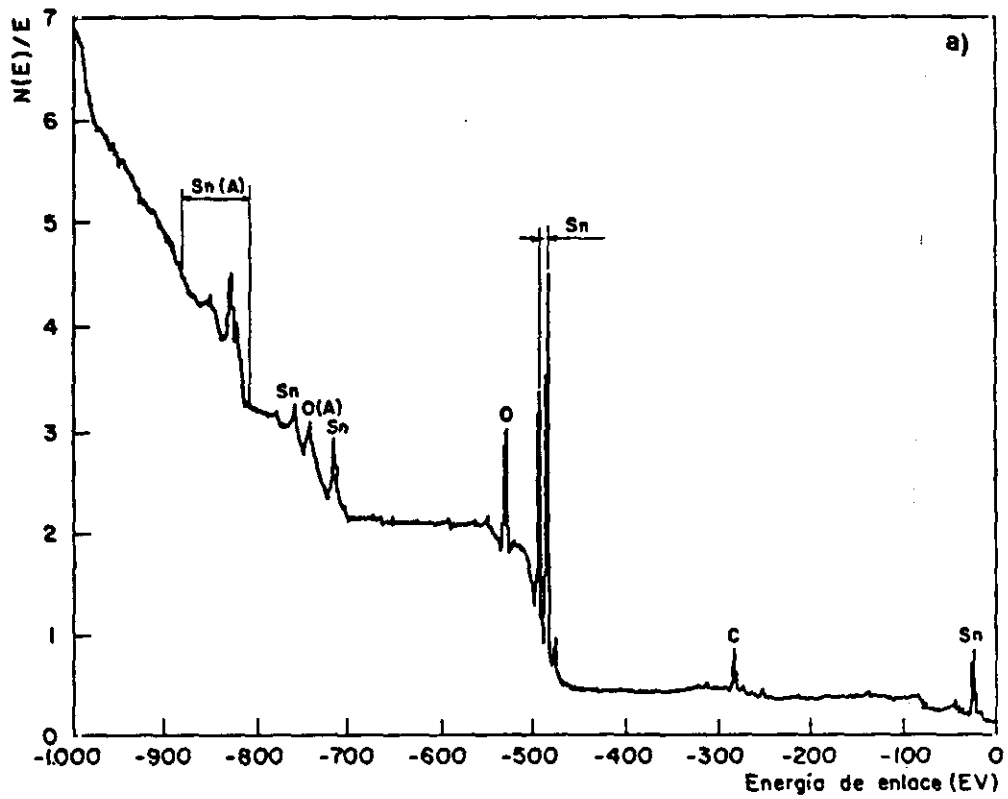


Fig. IV.124 Espectro ESCA de una película de óxido de estaño preparada por pulverización catódica a partir de blanco de Sn (15 % de O_2) sin tratamiento térmico. a) Superficie. b) A 100 Å de la superficie.

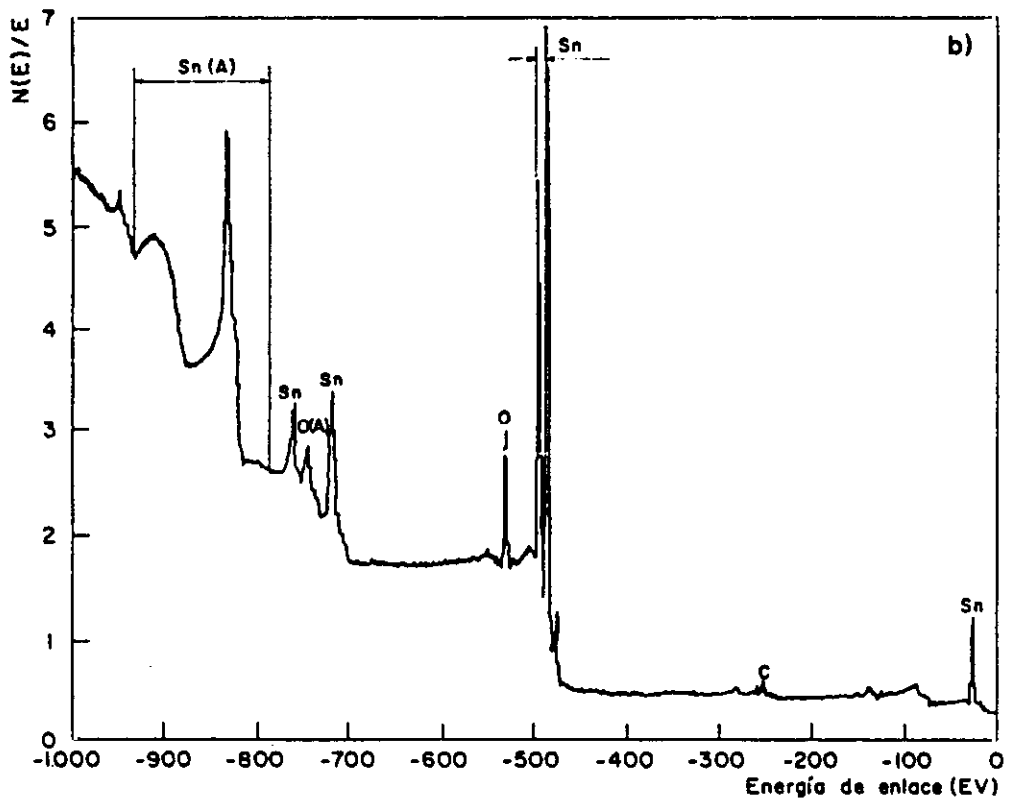
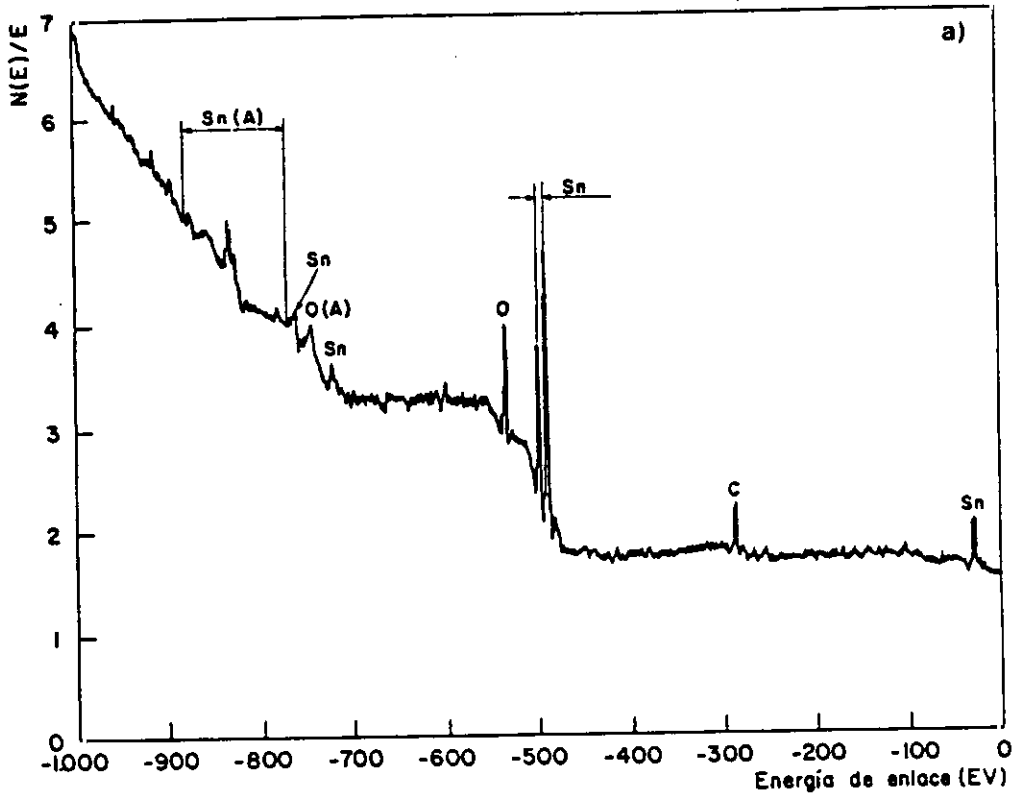


Fig. IV.125 Espectro ESCA de una película de óxido de estaño preparada por pulverización catódica reactiva de SnO_2 (5 % de O_2), sin tratamiento térmico.
a) Superficie. **b)** A 100 Å de la superficie.

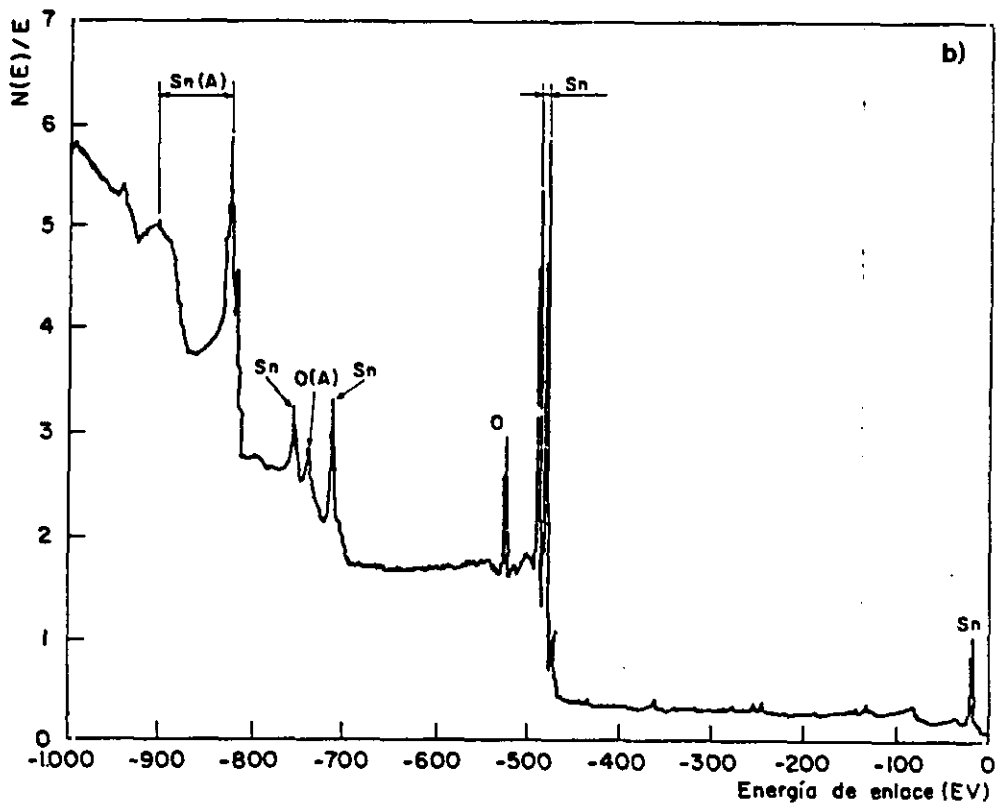
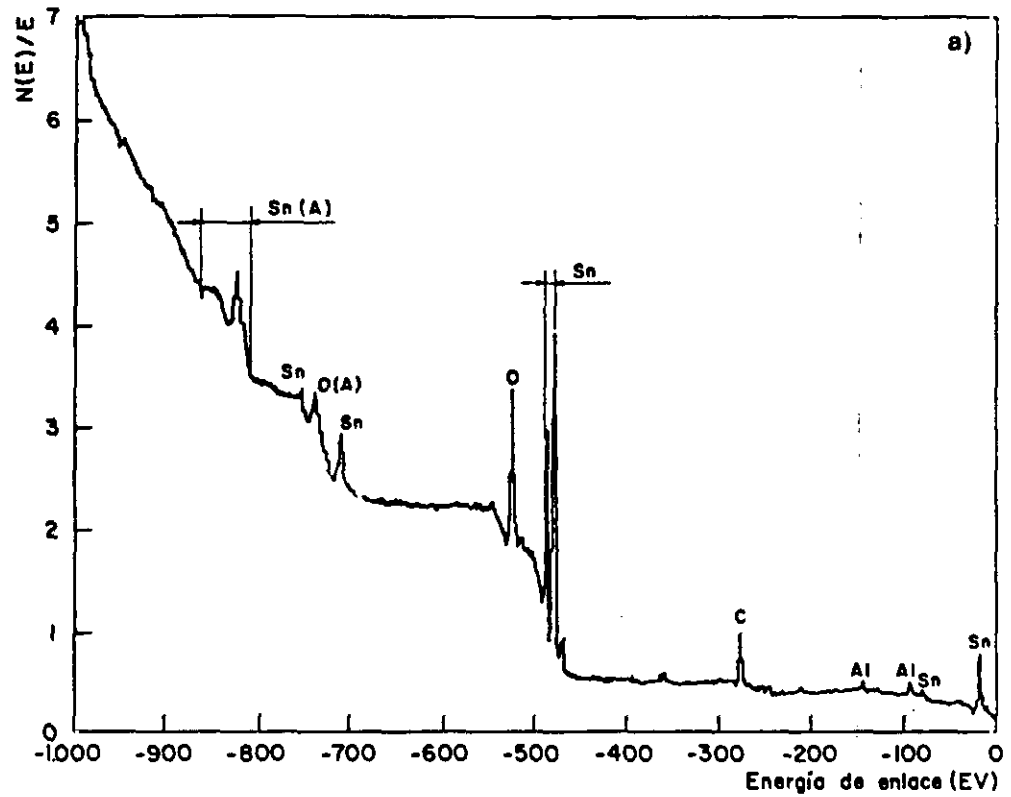


Fig. IV.126 Espectro ESCA de una película de óxido de estaño preparada por pulverización catódica reactiva de SnO_2 (5 % de O_2), sometida a tratamiento térmico de 400 °C. a) Superficie. b) A 100 Å de la superficie.

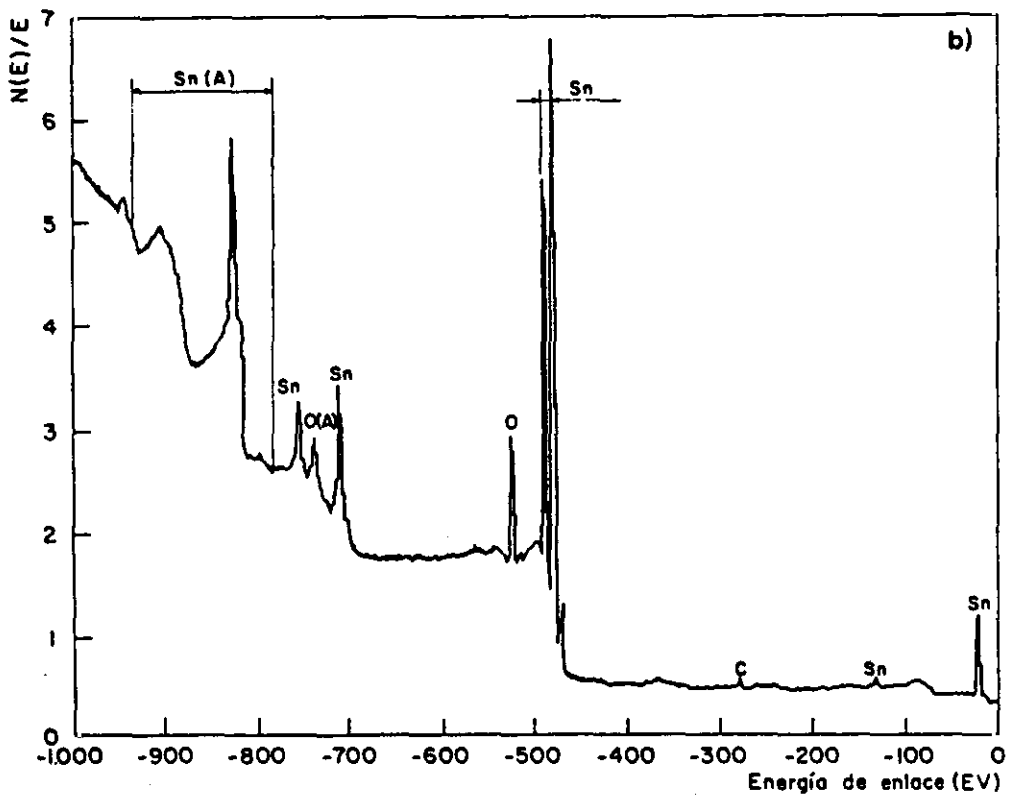
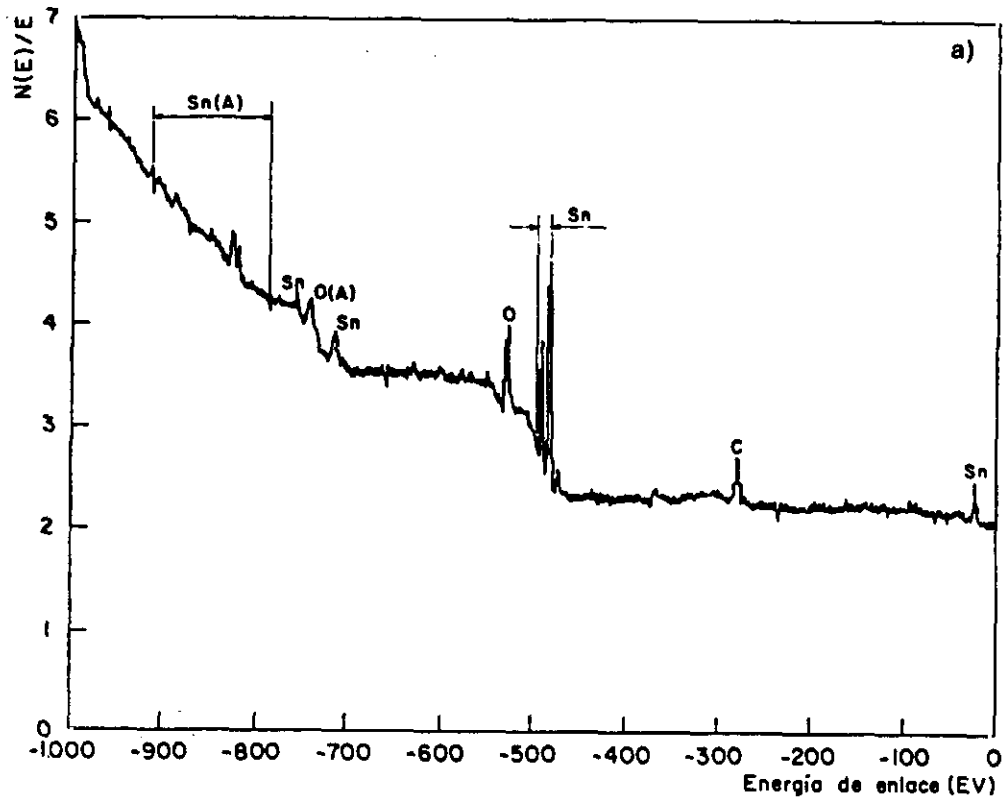


Fig.IV.127 Espectro ESCA de una película de óxido de estaño preparada por pulverización catódica de SnO_2 , sometida a tratamiento térmico de $400\text{ }^\circ\text{C}$.

a) Superficie. b) A 100 \AA de la superficie.

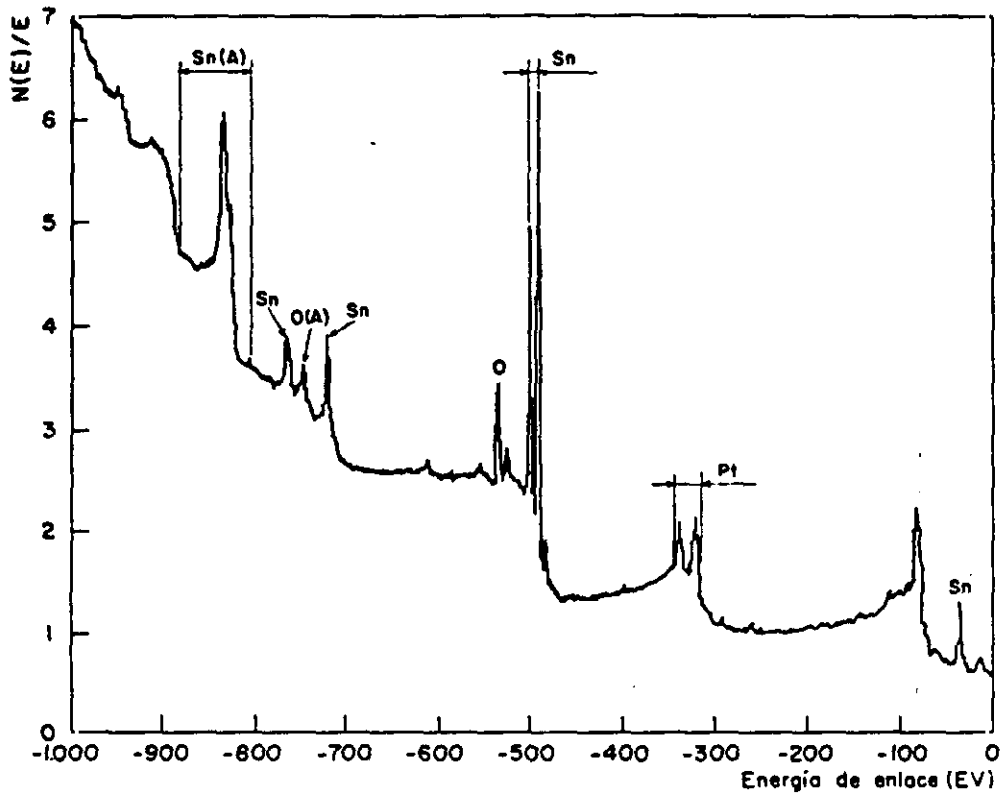


Fig.IV.128 Espectro ESCA, de una película de óxido de estaño preparada por pulverización catódica reactiva de SnO_2 (5 % de O_2) con Pt (capa intermedia) y sometida a tratamiento térmico de $400\text{ }^\circ\text{C}$, realizado a 200 \AA de la superficie.

IV.2.4- MICROANÁLISIS DE R-X POR ENERGIA DISPERSIVA (EDX).

Para calcular la relación atómica entre el Sn y el catalizador introducido por pulverización catódica (estructura sandwich) se ha utilizado la técnica de microanálisis por R-X (microsonda).

Esta técnica consiste en bombardear la muestra con electrones, los R-X emitidos son recogidos por un detector, la señal se digitaliza por la correspondiente electrónica obteniéndose el espectro de los elementos de la muestra.

Los resultados obtenidos por esta técnica se muestran en la tabla IV.20.

Tabla IV.20 Proporción de catalizador en las muestras preparadas por pulverización catódica reactiva (5 % de O₂)

Muestra	átomos de Sn/átomos de dopante	% at. dopante
SnO ₂ - Pd (1500 Å)	5.84	5.10
SnO ₂ - Pd (3000 Å)	14.20	0.95
SnO ₂ - Pt (1500 Å)	5.10	5.50
SnO ₂ - Pt (3000 Å)	13.30	1.15

La relación Sn/Pt para las películas de 3000 Å es practicamente igual que la calculada por la técnica de ESCA.

Para las películas dopadas de 6000 Å de espesor esta técnica no es válida, ya que no detecta elementos que estén en proporciones menores de 1 %. Pero es de suponer según los resultados obtenidos que el dopante estará en una proporción inferior al 0.5 % (ver espectros, fig. IV.129 y fig. IV.130).

Las muestras preparadas por serigrafía no se han sometido a esta técnica, debido a que era conocido la proporción de dopante (10 % en peso) en la preparación.

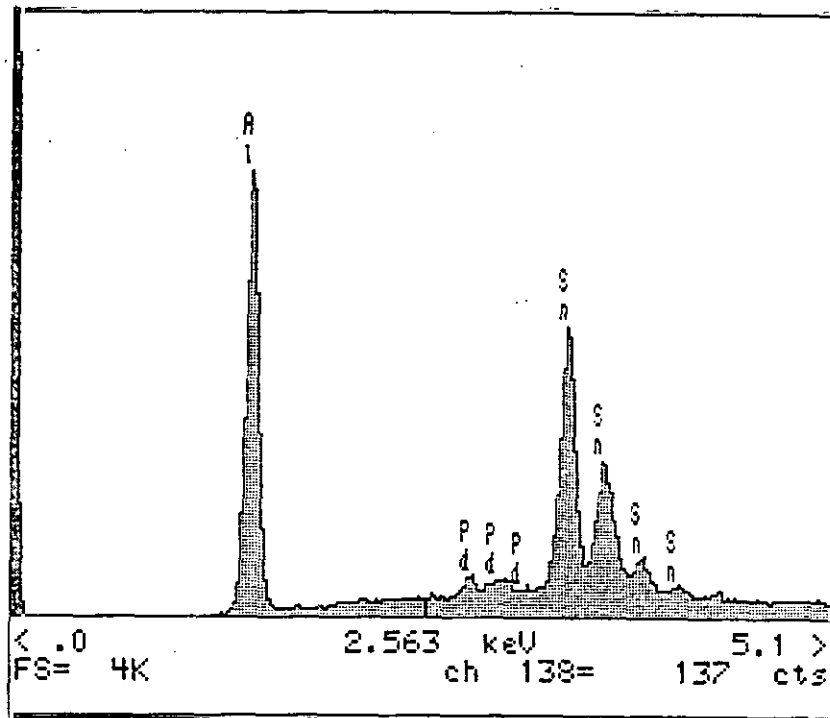


Fig. IV.129 Espectro de R-X para microanálisis de una película de óxido de estaño con Pd (capa intermedia) de 3000 Å de espesor, preparada por pulverización catódica reactiva de SnO₂ (5 % de O₂).

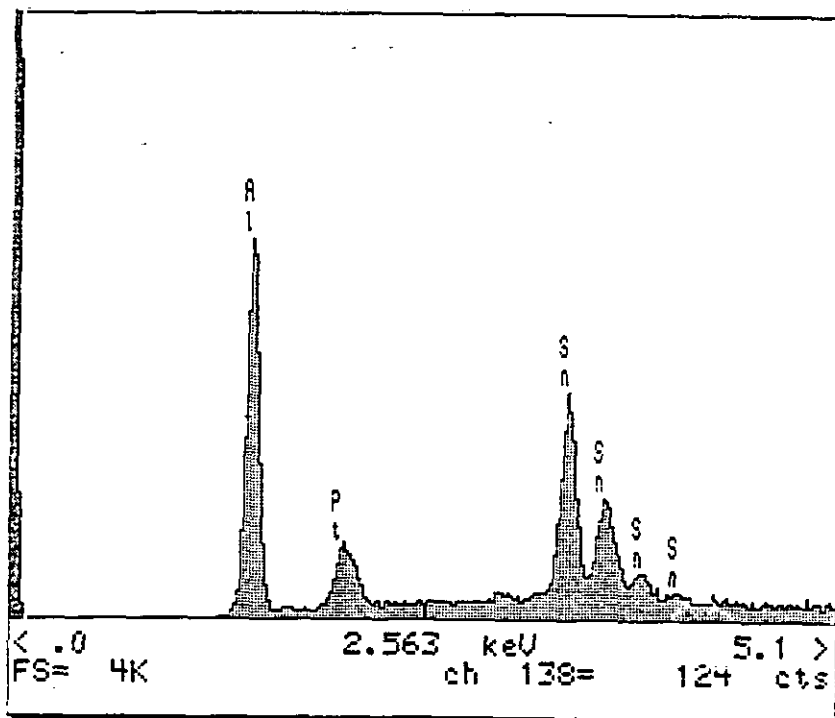


Fig. IV.130 Espectro de R-X para microanálisis de una película de óxido de estaño con Pt (capa intermedia) de espesor 1500 Å, preparada por pulverización catódica reactiva de SnO₂ (5 % de O₂).

IV.2.5- MICROSCOPIA ELECTRONICA DE BARRIDO (SEM).

Mediante esta técnica se verifica la estructura morfológica de las películas sensoras, que como ya se ha dicho es granular. Las películas preparadas por cañón de electrones no son nada homogéneas (mostrando zonas de diferentes espesores), como se observa en la fig. IV.131. Las películas preparadas por las técnicas de pulverización catódica y serigrafía muestran superficies bastante uniformes, siendo mejor la homogeneidad en las preparadas por pulverización catódica (Fig. IV.132 a y b). Las películas con catalizador (Pt) preparadas por serigrafía presentan una estructura granular de menor tamaño (Fig. IV.133 a). Para las preparadas por pulverización catódica reactiva con catalizador (Pt) no se aprecia apenas diferencia, ya que como se ha visto anteriormente el catalizador no difunde a la superficie (Fig. IV.133 b).

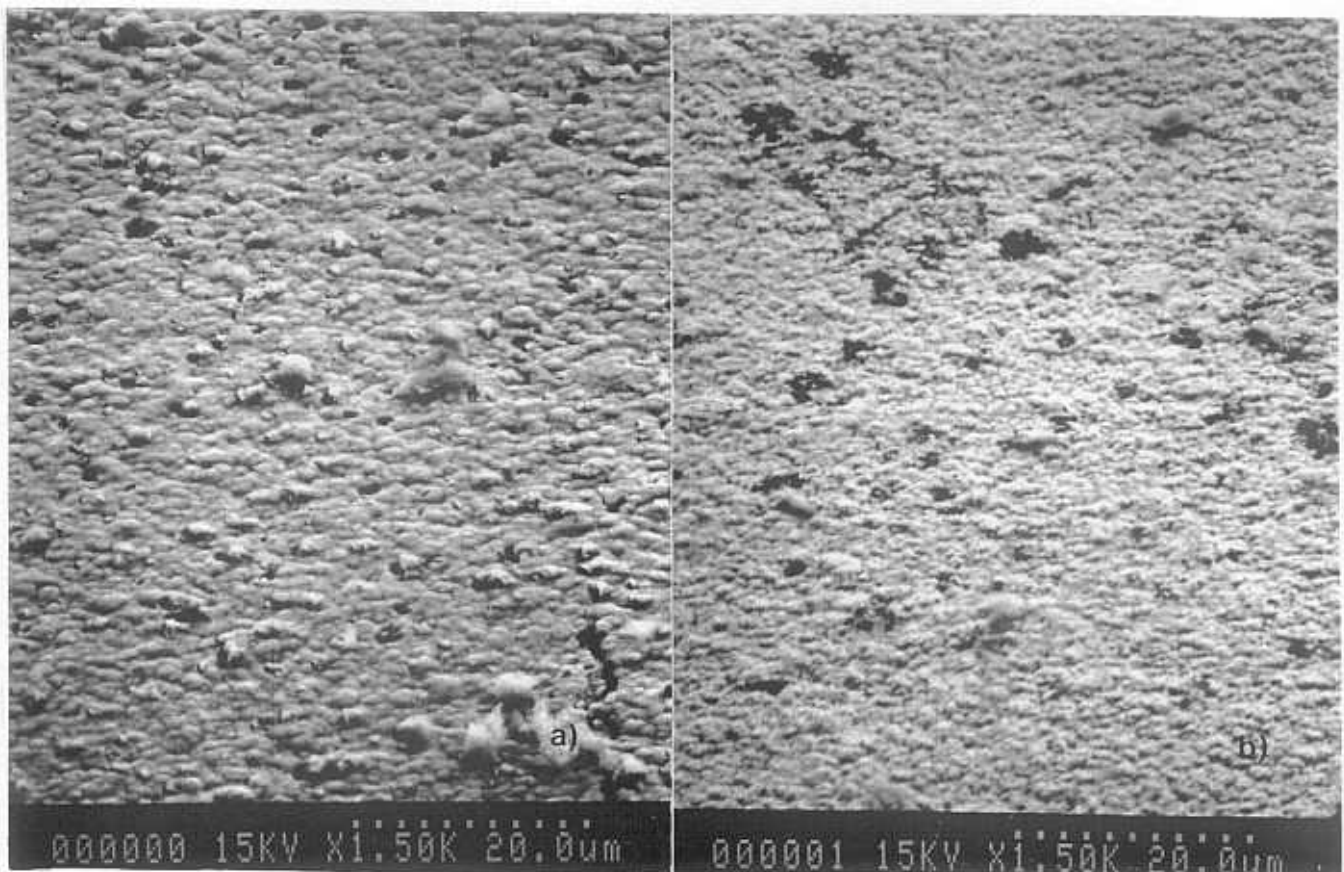


Fig. IV.131 Película de SnO₂ preparada por cañón de electrones. a) Zona más gruesa. b) Zona más delgada.

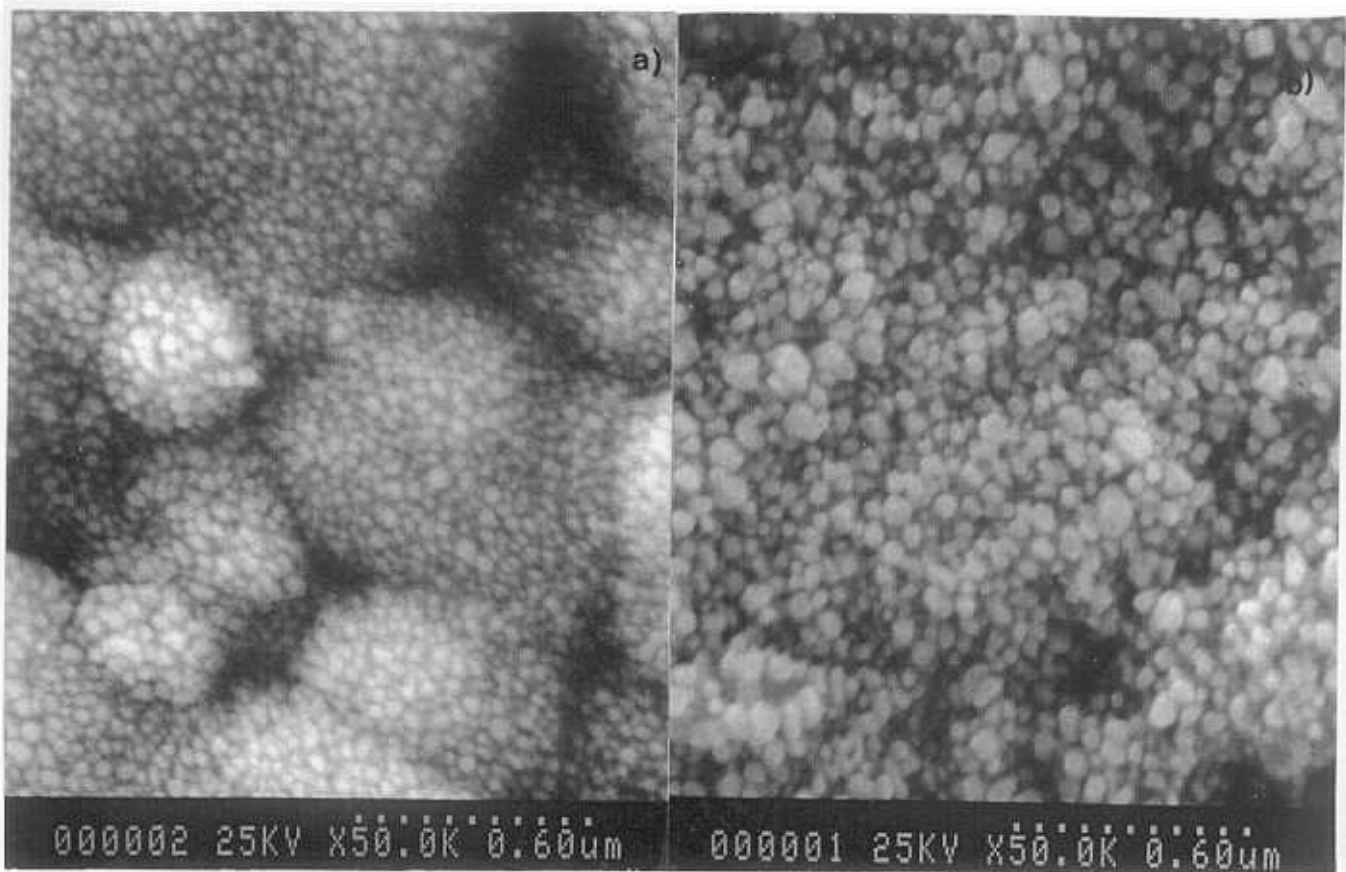


Fig. IV.132 a) Película de SnO_2 preparada por serigrafía. b) Película de SnO_2 preparada por pulverización catódica reactiva (5 % de O_2).

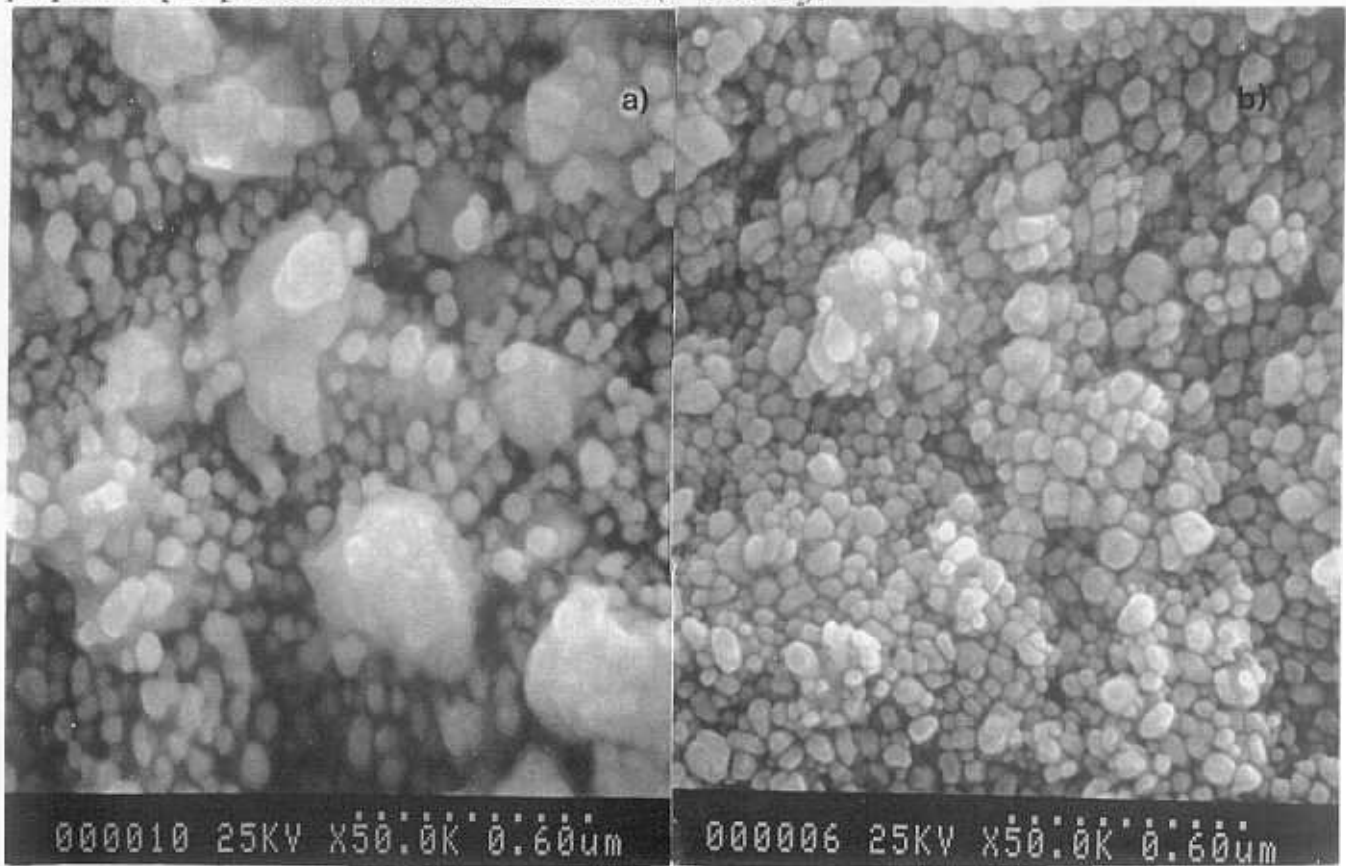


Fig. IV.133 a) Película de SnO_2 con catalizador preparada por serigrafía.

b) Película de SnO_2 con catalizador preparada por pulverización catódica reactiva (5 % de O_2)

ANALISIS DE RESULTADOS DE LAS TECNICAS DE ANALISIS DE SUPERFICIE.

- Por la técnica de elipsometría se comprueban los espesores de las películas preparadas, llegando a la conclusión de no apreciar grandes diferencias en los valores obtenidos. En cuanto a la homogeneidad, las películas preparadas por pulverización catódica son muy uniformes, no a sí las preparadas por cañón de electrones.

- Por la técnica de XRGa se observa que la orientación de los cristales de SnO₂ es aleatoria para todas las películas ; se comprueba que la fase que tenemos es SnO₂ , y fundamentalmente se calculan los tamaños medios de grano de las películas, mostrando grandes diferencias para las distintas técnicas de preparación. Para serigrafía son aproximadamente de 1000 Å para los cristales de SnO₂ y de 300 Å para los de catalizador (Pt); para las preparadas por cañón de electrones (películas intermedias) el tamaño medio de grano es de 500 Å, pero presentan una cristalinidad deficiente (halos amorfos); finalmente las preparadas por pulverización catódica son partículas ultrafinas (30-100 Å). No se ha podido calcular el tamaño de grano del catalizador por no haber difundido a la superficie (esto se comprueba por ESCA).

- Por la técnica de ESCA se obtiene el doblete del Sn típico del SnO₂, para todas las películas.

En cuanto a la contaminación superficial de las películas, son las preparadas por cañón de electrones las que están sumamente contaminadas por carbono.

La relación estequiométrica O/Sn calculada superficialmente y a 100 Å de la superficie (AES) es diferente según la técnica de preparación. Las preparadas por serigrafía y por cañón de electrones muestran un exceso de oxígeno, esto es debido a que los grandes contactos intergranulares que existen en la morfología de la película se rellenan de oxígeno del aire atmosférico. En cambio a 100 Å de la superficie las películas preparadas por pulverización catódica presentan deficiencias de oxígeno (vacantes de oxígeno), ya que en este caso los contactos entre partículas son muy numerosos pero

muy pequeños (por ser muy pequeño el tamaño de grano), por tanto es mayor la homogeneidad de la película y es bastante difícil que el oxígeno se introduzca. La película semiconductora mantiene las vacantes de oxígeno creadas durante la preparación.

Además por esta técnica se llega a saber que el catalizador, de las películas preparadas por pulverización catódica, se encuentra a 100-200 Å de la superficie.

- Por SEM se observa las estructuras granulares de las películas (SnO_2 y $\text{SnO}_2\text{-Pt}$) preparadas por las diferentes técnicas.

V. RESUMEN Y CONCLUSIONES GENERALES



En esta investigación se han obtenido, con resultados altamente satisfactorios, diferentes sensores químicos de estado sólido para la detección de monóxido de carbono, en un rango de concentraciones de 50-5000 p.p.m.

Los sensores realizados están basados en el semiconductor óxido de estaño (tipo-n) de conductividad modulada por la presencia del gas a detectar. Para la preparación de este semiconductor se han utilizado tres técnicas bien diferenciadas: Pulverización catódica, evaporación por haz de electrones y serigrafía, obteniéndose diferentes microestructuras del material, las cuales son un factor determinante en el mecanismo de detección y sensibilidad del sensor. Distintos procedimientos físicos y químicos se han llevado a cabo para caracterizar el material-sensor con el objetivo de determinar y evaluar los parámetros más significativos del detector: Temperatura de operación, energía de activación, tiempos de respuesta y recuperación, sensibilidad, selectividad, estabilidad y reproducibilidad, así como los vinculados con la microestructura (tamaño de grano, espesor, composición y estequiometría).

Los sensores de SnO₂ preparados por pulverización catódica muestran buenos resultados para la detección de bajas concentraciones de CO, mientras que los preparados por serigrafía son mejores para altas concentraciones. La incorporación de aditivos-catalizadores (Pt o Pd) en el semiconductor hacen mejorar las prestaciones del sensor. Llegándose a obtener por la técnica de pulverización catódica con el Pt (SnO₂-Pt-SnO₂) una sensibilidad del 80 %, mientras que por la técnica de serigrafía es con el Pd (Pd-SnO₂) cuando se obtiene una sensibilidad del 100 %. Es importante resaltar que cada uno muestra un efecto catalítico diferente: químico en el caso del Pt y electrónico en el del Pd.

Del profundo conocimiento de los métodos de preparación del sensor y de la identificación y mejora de los parámetros que influyen en la detección, así como del estudio cuidadoso de los diferentes mecanismos de detección, se llega a establecer una metodología de preparación y de operación con el consiguiente prototipo de sensor, válido para su utilización en la detección del CO como contaminante ambiental,

ofreciendo las interesantes ventajas de bajo coste, simplicidad de funcionamiento y reducido tamaño.

El conjunto de la labor realizada, que se recoge en la presente Memoria, permite extraer las siguientes conclusiones:

- Es fundamental la preparación del material que actúa como sensor, ya que la *microestructura es determinante en la sensibilidad*. A partir de las medidas de efecto Hall se llega a establecer la microestructura, de los tres tipos de películas preparadas, que de diferente forma (para cada tipo) va a controlar la conducción electrónica y por tanto, los mecanismos de detección:

1- Para las películas preparadas por pulverización catódica, la conductividad viene controlada por los granos del material, por lo que todo punto de cualquier grano se muestra sensible a los efectos superficiales. En consecuencia el tamaño de grano juega un papel muy importante.

2- Para las películas preparadas por cañón de electrones, el control de conducción viene regido principalmente por los cuellos (canales) y las fronteras entre granos. Son películas de transición entre las gruesas y las delgadas con deficiente grado de cristalinidad.

3- Para las películas preparadas por serigrafía, la conducción se lleva a cabo, claramente, en las fronteras de grano, siendo la sensibilidad al gas independiente del tamaño de grano.

- Para el buen funcionamiento de los sensores de gases es conveniente conseguir películas semiconductoras con el número de portadores térmicamente activado, como es el caso de las películas preparadas por pulverización catódica.

- La forma de realizar el tratamiento térmico de las películas que se fabrican, tiene gran importancia para que presenten un buen grado de cristalinidad, necesario para obtener una sensibilidad elevada.

- Todas las películas que se han preparado presentan un mínimo de resistencia en aire en el intervalo de temperatura de 100-200°C. Es justamente en este intervalo cuando comienza a producirse la disociación de la especie O_2^- a O^- , siendo esta última la que reacciona más rápidamente con el gas a detectar (en este caso el CO). Además, es en ese valor mínimo de resistencia cuando se tiene el número óptimo de vacantes de oxígeno, lo que favorece los procesos de conducción electrónica del material.

- De las películas de SnO_2 preparadas por pulverización catódica, son las de espesor de 1.500 Å, fabricadas a partir de blanco de SnO_2 (5 % de O_2), las mejores en sensibilidad (siendo aproximadamente del 60 % para 1.000 p.p.m. de CO/Aire s., y del 30 % para 100 p.p.m. de CO/Aire s.), estabilidad, reproducibilidad, tiempos de recuperación y de respuesta (~15 min.). La temperatura óptima de detección es de 300°C. Con el incremento de espesor, este tipo de películas disminuye su sensibilidad.

- En las películas preparadas por pulverización catódica de Sn (15 % de O_2), el espesor óptimo es de 1.000 Å, siendo la temperatura de máxima detección de 250°C, con sensibilidades del orden del 60 % para 1.000 p.p.m. de CO/Aire s. Sin embargo tienen el grave inconveniente de presentar tiempos de detección muy largos (2 h.).

- Todas las películas de SnO_2 preparadas por pulverización catódica presentan un espesor óptimo en el intervalo de 1.000-1.500 Å. Esto es debido a que las mejores sensibilidades se obtienen cuando los tamaños de grano de la película son pequeños. Al aumentar el espesor de la película, aumenta el tamaño de grano.

- Las películas gruesas de SnO_2 preparadas por serigrafía presentan peores resultados en cuanto a que detectan sólo altas concentraciones de CO, los valores de resistencia son menos estables y las temperaturas de detección son más elevadas. Esto se debe a que en estas películas el mecanismo de conducción electrónica está controlado por las grandes superficies de contacto existentes entre las partículas de la película, en donde las reacciones son más lentas. Además, estas películas presentan exceso de oxígeno en su estructura (la relación estequiométrica a 100 Å de profundidad es ~3) a causa de la acumulación del oxígeno atmosférico en los huecos entre granos (estas películas son

muy porosas). La no existencia de vacantes de oxígeno en la superficie hace que las detecciones de gas sean peores. Algo similar, sucede con las películas de SnO_2 preparadas por cañón de electrones, en las que se adiciona la falta de cristalinidad. Las películas preparadas por pulverización catódica presentan siempre una relación estequiométrica menor de 2, lo que demuestra claramente la presencia de vacantes de oxígeno, que actúan como impurezas donadoras, permitiendo la adsorción de una monocapa (límite de Weisz) de iones de oxígeno.

- El oxígeno no puede adsorberse sobre óxidos estequiométricos tipo-n (como es el óxido de estaño), ya que los iones de oxígeno sólo se adsorben cuando su carga negativa se compensa con la de las impurezas donadoras.

- El efecto de los catalizadores sobre los semiconductores, que actúan como sensores de gases, combina la actividad catalítica de los metales (u óxidos metálicos) con las propiedades superficiales de los óxidos semiconductores. Según sea el catalizador, Pt o Pd, el mecanismo de catálisis es diferente:

1- Con el Pt se ionosorben más especies de O_2^- sobre la superficie del semiconductor (los valores de resistencia a temperatura ambiente, después de realizar el tratamiento térmico, son más altos que los de las películas sin catalizador). La disociación de O_2^- en O^- es mayor y se produce a temperaturas más bajas. La velocidad con que las especies de oxígeno reaccionan con el CO aumenta. Esto es debido a que las partículas de Pt, adheridas a la superficie de las del SnO_2 , hacen que el CO se disperse rápidamente hacia las especies de oxígeno, que se encuentran ionosorbidas sobre las partículas de SnO_2 , activando la reacción de oxidación del gas. Por lo tanto el efecto es puramente químico. Todo esto conlleva a incrementar la sensibilidad, disminuir los tiempos de respuesta y la temperatura a la que comienzan a detectar. Para las películas preparadas por pulverización catódica ésta es de 200°C , mientras que para las de serigrafía es de 150°C .

2- Con el Pd no hay transferencia de masa entre las partículas del catalizador y las de semiconductor, sino una interacción electrónica (por lo que controla la energía de nivel

Fermi en la superficie). El efecto dominante es el electrónico. Las especies de oxígeno son ionosorbidas en la superficie del catalizador; éste llega a oxidarse a temperaturas por encima de los 250°C, y dicho óxido se descompone por encima de los 650°C (Kohl,1990). Es en estado metálico cuando el Pd funciona como buen catalizador (por esto, no se le somete a tratamiento térmico, ya que además éste hace que se reduzca el tamaño de grano del semiconductor). Debido a esto, la temperatura de máxima detección es bastante más baja (100°C) -tanto para las películas delgadas como las gruesas- y en cuanto a los tiempos de recuperación en aire son largos para las de pulverización catódica, no así para las preparadas por serigrafía.

- Los sensores preparados por pulverización catódica reactiva de SnO₂ (5 % de O₂) con catalizador y de espesor total 3.000 Å, son las que presentan los mejores resultados de todos los fabricados por esta técnica, para cualquier parámetro de caracterización del sensor, además de llegar a detectar concentraciones tan bajas como 50 p.p.m. de CO/Aire s. (límite de nuestro sistema de dilución), con una sensibilidad del 30 % aproximadamente (para concentraciones de 1000 p.p.m. de CO/Aire s. la sensibilidad está próxima al 80 %).

- Las películas preparadas de igual forma pero con Pd, tienen sensibilidades del 60 % para 1000 p.p.m. de CO/Aire s., y del 30 % para 100 p.p.m. de CO/Aire s., siendo los tiempos de respuesta rápidos.

- Es muy importante que el catalizador se encuentre bien disperso sobre las partículas de SnO₂ (granos pequeños), por lo que la cantidad agregada tiene que ser la adecuada. La relación Sn/Pt es 13.3 y la de Sn/Pd es 14.2 (el % de átomos de catalizador es ~ 1 %) en las películas de 3000 Å, de lo que se deduce que ésta es la cantidad óptima de catalizador a agregar a las partículas de SnO₂ preparadas por pulverización catódica reactiva (5 % de O₂).

- Las películas gruesas con Pt, presentan la máxima detección a 200°C (~ 65 % para 1000 p.p.m. de CO en aire y de ~ 10 % para 50 p.p.m. de CO en aire), y a partir de esta temperatura disminuye la sensibilidad al gas. Esto puede producirse porque las

partículas de catalizador, al haber utilizado un método de preparación más homogéneo y una cantidad mayor (10 % en peso), se encuentran rellenando los huecos que existen entre los granos (además de estar sobre las partículas de SnO_2), haciendo que las velocidades de las reacciones de oxidación y de adsorción sean más rápidas. La sensibilidad a altas temperaturas disminuye, esto se puede deber a la difusión del catalizador desde los huecos hacia la superficie de los granos, provocando la agrupación de granos del catalizador ("clusters"), por lo que se reduce la actividad catalítica. Similares comportamientos también tienen lugar en las películas preparadas por pulverización catódica de 3000 Å a temperaturas por encima de 300°C.

- Para las películas gruesas con Pd, las mejores sensibilidades se obtienen a 100°C (~ 100 %, para 1000 p.p.m de CO en aire s. y ~ del 60 % para 50 p.p.m. de CO en aire s.), siendo rápidas las respuestas al gas y las recuperaciones de la resistencia en aire (debido, lo mismo que el Pt, a que rellena los espacios existentes entre partículas).

- En las películas gruesas preparadas por serigrafía (donde las alturas de barreras de potencial tienen un papel primordial) cuando se introduce el catalizador se produce una disminución sustancial de la altura de la barrera, sobre todo con el Pt por tener mayor electronegatividad que el Pd (de 0.5 eV se modifica a 0.05 eV).

Por las técnicas de análisis de superficie se ha observado que:

- Las películas que se han preparado presentan buena uniformidad (exceptuando las preparadas por cañón de electrones).

- Las películas presentan estructura granular, con los granos orientados de forma aleatoria.

- El tamaño óptimo de grano, de las películas de SnO_2 preparadas por pulverización catódica reactiva para conseguir las mejores sensibilidades, es de 60-65 Å. Por ello, las películas de SnO_2 preparadas por pulverización catódica, con tamaños de grano inferiores o superiores al óptimo, no detectan o bien presentan sensibilidades inferiores

(como es el caso de las películas preparadas por pulverización catódica no reactiva, y de las preparadas por pulverización catódica reactiva de Sn (15 % de O₂) de espesores mayores a 1000 Å respectivamente).

- El tamaño de grano de las partículas de catalizador, es inferior al de las partículas de SnO₂. Para las películas preparadas por serigrafía es de 300 Å, para las preparadas por pulverización catódica no se ha podido comprobar, por no encontrarse el catalizador en la superficie. Se ha podido saber que el catalizador difunde hasta quedarse a una distancia de 100-200 Å de la superficie.

- Por las medidas de impedancia compleja, se logra diferenciar, atendiendo a su estructura morfológica, que tipo de película se obtiene de la preparación (los diagramas de impedancia son diferentes para las películas delgadas que para las gruesas), atendiendo a su estructura morfológica. También se verifican las medidas de conductividad.

- Las películas preparadas por serigrafía, a temperatura ambiente, muestran dos picos que corresponden al "bulk" y a las fronteras de grano. A temperaturas mayores ambos efectos quedan solapados, desplazándose los picos a frecuencias más altas. Con catalizador, los picos aparecen a frecuencias más bajas (al estar rellenando los huecos entre granos disminuye el efecto de las fronteras de grano, predominando por tanto el efecto del bulk). No existe desplazamiento de frecuencias al detectar el monóxido de carbono.

- Las películas preparadas por pulverización catódica reactiva de SnO₂ (5 % de O₂) presentan un sólo pico en el diagrama (al igual que todas las preparadas por pulverización catódica), que se asocia fundamentalmente al comportamiento de los granos en la superficie del material. En este caso, a partir de los 250°C los picos se desplazan a frecuencias más bajas. En cambio, con el catalizador se desplazan a frecuencias más altas (procesos contrarios a los de serigrafía). A altas temperaturas, aparecen dos picos al detectar el CO, pudiéndose asociar al contacto metal-semiconductor (efecto equivalente al de las fronteras de grano). Al detectar el gas (CO)

se desplazan, bastante, a frecuencias más altas. Todo esto se debe al efecto del catalizador, ya que a partir de los 200°C es cuando activa la reacción de oxidación del CO y, por tanto, comienzan a observarse en los diagramas de impedancia compleja el efecto del contacto metal-semiconductor, (más aún en la detección del CO), produciéndose un desplazamiento mayor hacia frecuencias más altas.

- La fabricación de sensores, a partir de películas gruesas o delgadas, va a realizarse en función de sus aplicaciones. Para detectar altas concentraciones, es mejor utilizar películas gruesas y, para bajas, películas delgadas.

- La técnica de pulverización catódica presenta la gran ventaja de poder tener perfectamente controladas las condiciones de operación en la preparación, por lo que se obtienen sensores más reproducibles que por serigrafía. Además las películas preparadas por pulverización catódica presentan mayor superficie específica para la detección del gas.

A partir de la calibración del sensor (normalmente parabólica o lineal) para el gas a detectar, se puede tratar la señal para diseñar el dispositivo electrónico. Como los sensores para gases son normalmente sensibles a diferentes gases al mismo tiempo, hay que realizar la calibración para cada gas de forma independiente (utilizando diferentes aditivos, por lo que será necesario realizar un estudio más profundo de la dispersión sobre el semiconductor); de esta manera se pueden conseguir sistemas matriciales para determinar espectros de mezclas gaseosas.

BIBLIOGRAFIA

- Advani G.N., Komem Y., Hasenkopf J., Jordan A.G., *Sensors and Actuators*, 2, 1139, (1981-82).
- Advani G.N., Beard R., Nanis L., "Patent" 4, 399, 684, U.S. (1983).
- Agapito J., Horrillo M.C., Gutiérrez J., Arés L., Sayago I., *Sensors and Actuators B*, 8, 231, (1992).
- Aronson A.J., "The Thin Film Book of Basics". Materials Research Corporation (Fifth Edition), (1988).
- Aso I., Nakao M., Yamazoe N., Seiyama T., *J. Catal.*, 57, 287, (1979).
- Barin I., Knoke O., "The Thermochemical properties of inorganic substances". Ed. Springer-Verlog, (1977).
- Bârsan N., Grigorovici R., Ionescu R., Motronea M., Vanku A., *Thin solid films*, 171, 53, (1989).
- Baudry H., Francoville F., *Acta Electrónica*, 21, 283, (1978).
- Baur W.H., *Acta Cryst.*, 9, 515, (1956).
- Beekmans N.M., *J. Chem. soc. Faraday Trans. I*, 74, 31, (1978).
- Bessot J.J., "Extrait de la Collection Techniques de L'Ingénieur", (1985).
- Bielánski A., Haber J., *Cat. Rev. Sci. Eng.*, 19(1), 1 (1979).
- Clifford P.K., "Mechanisms of Gas Detection by Metal Oxide Surfaces", PhD Dissertation, Carnegie-Mellon University, Pittsburgh, USA, (1981).

- Clifford P.K., "Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors", Fukuoka (Japan), 135, (1983).
- Coles G.S.V., Gallagher K.J., Watson J., *Sensors and Actuators*, 7, 89, (1985).
- Chang S., *IEEE Trans. Electron. Dev.* Ed-26, 1875, (1979).
- Chang S., *J. Vac. Sci. Technol.*, 17, 366, (1980).
- Chang S., "Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors", Fukuoka (Japan), 78, (1983).
- Chon H., Pajares J., *J. Catalysis*, 14, 257, (1969).
- Chopra K.L., Randlett M.R., *Rev. Sci. Instr.*, 37, 1921, (1966).
- Dibbern U., Kürstn G., Willich P., "Proceedings of the 2nd International Meeting on the Chemical Sensors". Bordeaux (France), 127, (1986).
- Egashira M., Nakashima M., Kawuasumi S., "Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors". Fukuoka (Japan), 41, (1983).
- Esper M.J., Logothetis E.M., Chu J.C., *SAE Automotive Eng. Congr. Series 790140*, Detroit, Michigan, (1979).
- Fouletier J., "Les capteurs en instrumentation industrielle". Ed. Dunod (nouvelle édition), (1983).
- Gobby P.L., Ph.D. thesis, Montana State University, (1977).
- Göpel W., *Surface Sci.*, 62, 165, (1977).

- Guillot L., Horrillo M.C., Gutiérrez J., "Capteurs intelligents et microactionneurs integres". Ed. Cépadues (1992).
- Gutiérrez J., Agapito J., Arés L., "Introducción a los sensores". Ed. CSIC-CDTI (1987).
- Gutiérrez Rios E., "Química Inorgánica". Ed. Reverté, (1978).
- Greuter F., Blatter G., *Semicond. Sci. Technol.* 5, 111, (1990).
- Hassan S.S.M., Tadros F.S., *Anal. Chem.*, 57, 162, (1985).
- Heiland G., *Sensors and Actuators*, 2, 343, (1982).
- Heiland G., Lüth H., "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis". D.A. King, D.P. Woodruff eds., Vol. 3B, Elsevier: Amsterdam, 132, (1983).
- Heiland G., Kolh D., "Proceedings of The International Conference on Solid-State Sensors and Actuators". *Transducers '85*, Philadelphia, PA, 260, (1985).
- Henisch H.K., "Rectifying Semiconductors Contacts". Ed. Clarendon, Oxford, (1957).
- Horrillo M.C., Gutiérrez J., Arés L., Sayago I., Agapito J., *Resúmenes XXIII Biental de Física*, Valladolid, Spain, Vol.2, 880, (1991).
- Horrillo M.C., Gutiérrez J., Arés L., Sayago I., Agapito J., "Resúmenes V Congreso Internacional de Metrología", Zaragoza, Spain, 657, (1991).
- Horrillo M.C., Gutiérrez J., Arés L., Sayago I., Agapito J., López L., *Sensors and Actuators B*, 4, 359, (1991).

- Horrillo M.C., Gutiérrez J., Arés L., Robla J.I., Sayago I., Agapito J., *Sensors and Actuators B*, 7, 609, (1992).
- Horrillo M.C., Dutronc P., Lucat C., Menil F., Sayago I., Gutiérrez J., Agapito J., *Congreso Eurosensors VI*, San Sebastián, Spain, Pendiente de publicación, (1992).
- Ihokura H., *Doctoral Tesis*, Khyusu University, (1983).
- Iniesta Luján F., *Seguridad Electrónica*, 97, 61, (1980).
- Jarzebsky Z.M., Marton J.P., *J. Electrochem Soc.*, 123, 299 C, (1976).
- Kimoto K., Morrison S.R., *Z. Physik. Chem. N.F.*, 108, 11, (1977).
- Kohl D., *Sensors and Actuators*, 18, 71, (1989).
- Kohl D., *Sensors and Actuators*, B1, 158, (1990).
- Kofstad P., "Nonstoichiometry, Diffusion and Electrical Conductivity in Binary Metal Oxides". Ed. Wiley-Interscience, New York, (1972).
- Kulwicki B.M., *J. Phys. Sol.* 45, 1015, (1984).
- Kulwicki B.M., *J. Phys. Chem. Sol.* 45, 1815 (1984).
- Lalauze R., Bui N., Pijolat T., "Proceedings of the International meeting on Chemical Sensors", Fukuoka (Japan), 47, (1983).
- Lalauze R., Bui N., Pijolat T., *Sensors and Actuators*, 6, 119, (1984).
- Lambrich R., Hagen W., Lagois J., "Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors", Fukuoka (Japan), 73, (1983).

- Lantto V., Romppaine P., *Surface Sci*, 192, 243, (1987).
- Leary B.J., Barnes J.O., Jordan A.G., *J. Electrochem. Soc.*, 129, 1382, (1982).
- Levine J.D., Mark P., *Phys. Rev.*, 144, 751, (1966).
- Livrozet P. "Les capteurs en instrumentation industrielle". Ed. Dunod (nouvelle édition), (1983).
- Logothetis E.M., Hurley M.D., Kaiser W.J., Yao C., "Proceeding of the International meeting on chemical sensors", Bordeaux (France), 175, (1986).
- Lundström I., Shivaraman M., Svenson C., *J. Appl. Phys.*, 46, 3876, (1975).
- Lundström I., Söderberg R., *Sensors and Actuators*, 2, 105, (1981/1982).
- MacDonald J.R., "Impedance Spectroscopy", Ed. Wiley, Interscience, (1987).
- McAleer J.F., Moseley T.T., Norrich J.O.W., Williams D.E., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, 83, 1323, (1987).
- Menil F., Eguchi K., Kayser K., Lucat C., Aucouturier J.L., Portier J., *Sensors and Actuators*, D2, 193, (1990).
- Mitsudo H., *Ceramics*, 15, 339, (1980).
- Mizsei J., Harsanyi J., *Sensors and Actuators*, 4, 397, (1983).
- Morikawa K., Shirasaki T., Okada M., *Adv. Catal.*, 20, 97, (1969).
- Morrison S.R., *Adv. Catalysis*, 7, 259, (1955).

- Morrison S.R., *Surface Sci.*, 27, 586, (1971).
- Morrison S.R., "The Chemical Physics of Surfaces", 2nd ed. (Plenum, New York) (1978).
- Morrison S.R., *Sensors and Actuators*, 2, 329, (1982).
- Morrison S.R., *Sensors and Actuators*, 11, 283, (1987).
- Moseley P.T., Tofield B.C., *Solid State Gas Sensors*, Adam Hilger, London, (1987).
- Nagashima K., Suzuki S., *Anal. Chem. Acta*, 162, 153, (1984).
- Nanis L., Advani G., *Int. J. Electronics*, 52, 345, (1982).
- Ogawa H., Abe A., Nishikawa N., Hayakawa S., *J. Electrochem. Soc.*, 128, 2020, (1981).
- Ogawa H., Nishikawa M., Abe A., *J. Appl. Phys.*, 53(6), 4448, (1982).
- Okayama Y., Fukaya H., Kojima K., Terasama Y., Handa H.T., "Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors", Fukuoka (Japan), 81, (1983).
- Orton J.W., Powell M.J., *Rep. Prog. Phys.* 43, 1267, (1980).
- Oyabu T., *J. Appl. Phys.*, 53, 2785, (1982).
- Oyabu T., Ohta Y., Kurobe T., *Proceeding of the 2nd International Meeting on Chemical Sensors, Bordeaux (France)*, 119, (1986).
- Ozin G.A., *Catal. Red. Sci. Eng.*, 16, 191, (1977).

- Petrov N.N., Soviet Phys. Solid State, 2:857, 1182, (1960).
- Prasad R., Kennedy L.A., Ruckenstein E., Catal. Red. Sci. eng, 26, 1, (1984).
- Prudenziati N., Morten B., Sensors and Actuators, 10, 65, (1986).
- Raesel D., Gellert W., Sarholz W., Schainer P., Sensors and Actuators, 6, 35, (1984).
- Robin-Kandaré S., Damany M.H., J. Phys. Radium, 20, 504, (1959).
- Rol P.K., Onderdelinde D., Kistemaker J., Proc. 3d Intern. Congr. Vacuum Tech., Stuttgart, Vol. 1, P. 75, Pergamon Press, New York, (1965).
- Sancier K.M., J. Catalysis, 9, 331, (1967).
- Sanjinés R., Lévy F., Demarne V., Grisel A., Sensors and Actuators, B1, 176 (1990).
- Schulz V.M., Bohn E., Heiland G., Technisches Missen, 11, 405, (1979).
- Smyntyna V.A., Nuovo Cimento, 63 B, N 2 642, (1981).
- Sosniak J., J. Vacuum Sci. Tech., 4, 87, (1967).
- Spandau H., Kolhmeyer E.J., Z. Metallkunde, 40, 374, (1949).
- Strassler S., Reis A., S. and A. 4, 465, (1983).
- Sze S.M., Physics of Semiconductor Devices, 2nd ed., Wiley, New York, (1981).

- Tamaki J., Nagaishi M., Teraoka Y., Miura N., Tamazoe N., *Surface Sci.* 221, 183, (1989).
- Tanaka K., Blyholder G., *J. Phys. Chem.*, 76, 3184, (1972).
- Thoren W., Kohl D., Heiland, *Surface Sci.*, 162, 402, (1985).
- Thornton E.W., Harrison P.G., *J. Chem. Soc. Faraday Trans.I*, 71, 461, (1975).
- Tuller H.L., *Sensors and Actuators*, 4, 679, (1983).
- Turner A.P.F., "Biosensors: Fundamentals and Applications". Ed. Turner A.P.F., Oxford University Press, New York, (1987).
- Unvala B.A., Booker G.R., *Phil. Mag.*, 9, 691, (1964).
- Vand Hardeveld R., Hartog F., *Adv. Catal.*, 22, 75, (1972).
- Van der Paw L.J., *Philips Res. Repts.*, 13, 1, (1958).
- Wehner G.K., Laegreid N., *J. Appl. Phys.*, 32:365, (1961).
- Weisz P.B., *J. Chem. Phys.*, 21, 1531, (1953).
- Werner J., "Polycrystalline Semiconductor", Ed. Harbeke G., Springer, Berlín, (1985).
- West A.R., Sinclair D.C., *J. Appl. Phys.*, 66, 3850, (1989).
- West A.R., Irvine T.S., Sinclair D.C., *Adv.Mater.* 2, 132, (1990).
- Windischmann H., Mark P., *J. Electrochem. Soc.*, 126, 627, (1979).

- Woodyard J.R., Cooper C.B., *J. Appl. Phys.*, 35:1107, (1964).
- Yamazaki T., Mizutani U., Iwama Y., *Jap. J. Appl. Phys.* 22, 454, (1983).
- Yamazoe N., Fuchigama J. Kiskikawa T., Seiyama T., *Surface Sci.* 86, 335, (1979).
- Yamazoe N., Wada K., Seiyama T., *J. Chem. Soc. Jpn.*, 1980, 1597, (1980).
- Yamazoe N., Kurokawa Y., "Proceedings of the International Meeting on Chemical Sensors", Fukuoka (Japan), 35, (1983).
- Yamazoe N., Tamaki J., Nagaishi M., Miura N., *Surf. Sci.*, 221, 183, (1989).
- Yannopoulos L.N., *Sensors and Actuators* 12, 77, (1987).
- Yao Y.F., *J. Catal.*, 87, 152, (1984).
- Yoneyama H., Laitinen H.A., *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.*, 75, 647, (1977).
- Yoneyama H., Li W.B., Tamaura H., *J. Chem. Soc. Japan Chem. & Ind. Chem.*, 10, 1580, (1980).

APENDICE

ASPECTO ECONOMICO DE LOS SENSORES

Datos de mercado a nivel mundial.

Es interesante mostrar datos económicos de los sensores, debido al gran interés mundial que existe por mejorar la investigación de estos dispositivos (The sensor Industry in Europe, Ed. Elsevier, 1990).

El mercado total de sensores fue de aproximadamente 10 billones de ECU en el año 1986. Una media de velocidad de crecimiento del 5 al 6 % se prevee para los próximos diez años (fig.A1).

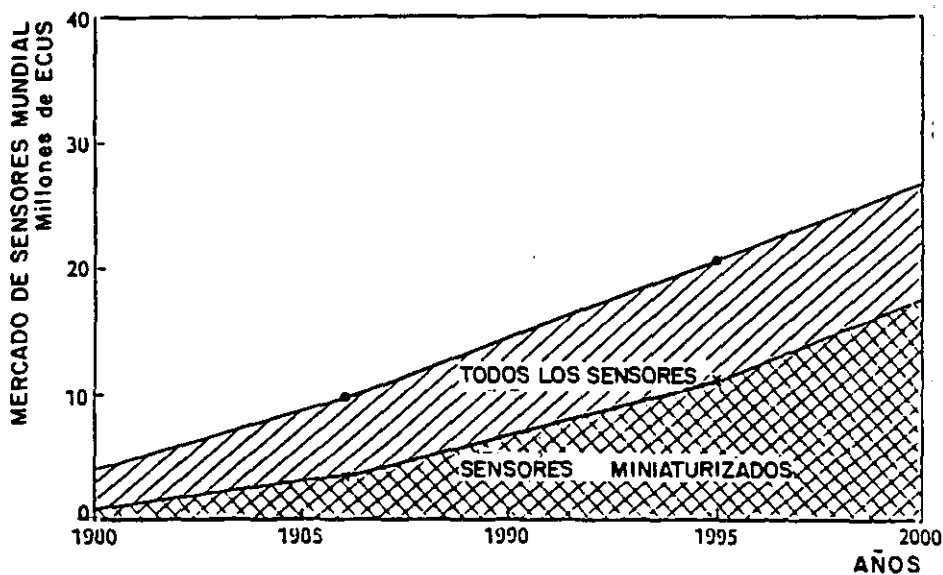


Fig. A.1 Crecimiento del mercado de sensores desde el año 1980 al 1990

La distribución es la siguiente:

- Mercado total de Sensores:

Europa - 26 %

Japón - 28 %

USA - 32 %

- Mercado de sensores miniaturizados:

Europa - 25 %

Japón - 42 %

USA - 25 %

Mercado a nivel europeo.

El mercado de sensores europeo fue de 2.5 billones de ECU en 1986, con importantes velocidades de crecimiento, del 5 al 15 % (fig.A.2).

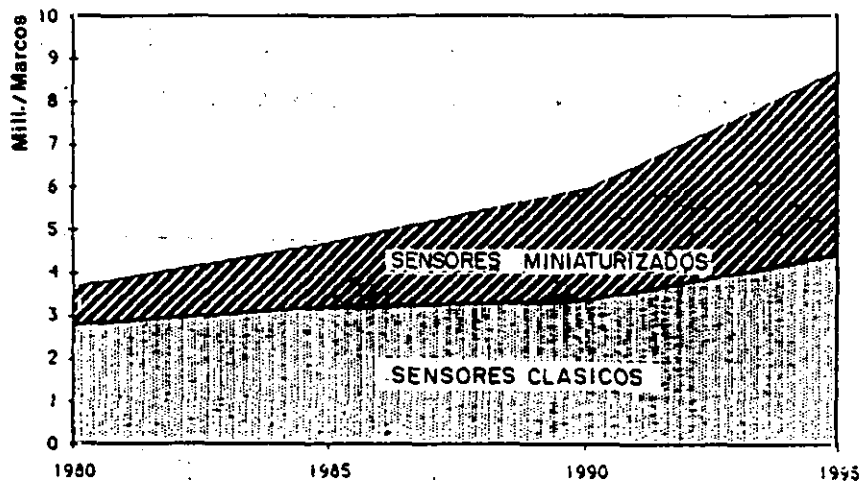


Fig. A.2 Crecimiento del mercado europeo de sensores desde el año 1980 hasta el 1995.

En la fig. A.3 se muestra la división del mercado de sensores europeos según los diferentes países.

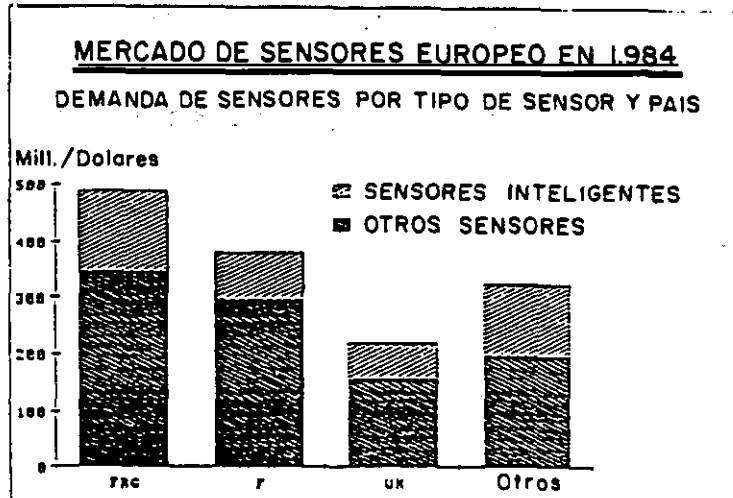


Fig A.3 Distribución del mercado de sensores para diferentes países europeos.

El mercado español.

La fuente de información más fiable para evaluar el mercado nacional debería provenir de los datos de importación debido a nuestro carácter netamente importador de sensores. Sin embargo, las partidas arancelarias no separan estos datos del conjunto de componentes o equipos electrónicos, por lo que una estimación de nuestro mercado se presta a desviaciones apreciables de la realidad (Introducción a los sensores, Ed. CSIC-CDTI, 1987).

Como punto de partida para evaluar los datos reflejados en la tabla A.1, se ha considerado el mercado europeo de sensores, al que se le han aplicado coeficientes correctores derivados de la comparación de nuestra industria y el mercado de la electrónica.

TABLA A.1
MERCADO ESPAÑOL DE SENSORES

	1985	1986	1987	1989	1992
PRESION	735	890	1.066	1.462	2.294
TEMPERATURA	590	715	819	1.085	1600
CAUDAL	605	683	780	988	1.385
NIVEL	325	377	435	560	780
MOVIMIENTO	475	552	637	812	1.086
TOTAL	2.730	3.217	3737	4.907	7.145

Los datos vienen dados en miles de pesetas.

El mercado español de sensores de presión representa el 27 % del conjunto considerado en 1985, con una tendencia creciente que se estima en el 32 % para 1992. Dentro de los sensores de presión y de caudal, los transmisores de presión diferencial acaparan la mayor parte del mercado (50 %), estimándose en 700 millones de pesetas para el año

1.986, y con un crecimiento medio anual del 12 %. Este producto se emplea fundamentalmente en la industria química y petroquímica concentrada en Cataluña, País Vasco y Huelva.

El mercado de temperatura representa el 22 % del total considerado. Las sondas de termopar son las más utilizadas en los procesos térmicos (80 %), quedando una pequeña parte para las resistencias de platino y los termistores.

Los sensores de movimiento se emplean principalmente en los accionamientos mecánicos; codificadores ópticos, lineales y angulares, están presentes en sistemas de elevación y transporte de materiales, incluyéndose, por tanto, como bienes de equipo. Según se puede ver en la tabla A.1, el mercado nacional es muy pequeño para los sensores considerados; los ordenes de magnitud de los mercados de otros sensores es netamente inferior (químicos, biosensores), lo que conlleva la dificultad de supervivencia de una oferta nacional para un ámbito de mercado exclusivamente doméstico.

Esta característica explica en parte la escasa oferta española de sensores. La situación se agrava si se tiene en cuenta la presencia de empresas extranjeras de renombre, lo cual dificulta enormemente la penetración de nuevos ofertantes nacionales en los mercados convencionales.