



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE
MÉXICO**

FACULTAD DE CIENCIAS

**“SENSORES DE HIDRÓGENO BASADOS
EN OXIDO DE ESTAÑO POR EL METODO
DE ROCÍO PIROLÍTICO”**

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE :
F I S I C A

P R E S E N T A :
INGRID ALEJANDRA KOHN LEDESMA

DIRECTOR DE TESIS: DR. ARMANDO ORTÍZ REBOLLO





Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

ESTA TESIS NO SALI
DE LA BIBLIOTECA



GOBIERNO NACIONAL
ESTADOS UNIDOS MEXICANOS

Autorizo a la Dirección General de Bibliotecas de la UNAM a difundir en formato electrónico e impreso el contenido de mi trabajo recepcional.

NOMBRE: Ingrid Alejandra Kohn Ledesma

FECHA: 15 Enero 2004

FIRMA: [Firma manuscrita]

DRA. MARÍA DE LOURDES ESTEVA PERALTA
Jefa de la División de Estudios Profesionales de la
Facultad de Ciencias
Presente

Comunicamos a usted que hemos revisado el trabajo escrito:
"Sensores de Hidrógeno basados en Oxido de Estano por el Método de Rocío Pirolítico"

realizado por Kohn Ledesma Ingrid Alejandra

con número de cuenta 9653417-5 , quien cubrió los créditos de la carrera de: Física.

Dicho trabajo cuenta con nuestro voto aprobatorio.

Atentamente

Director de Tesis
Propietario

Dr. Armando Ortíz Rebollo

[Firma manuscrita]

Propietario

Dra. María de los Angeles Ortíz Flores

[Firma manuscrita]

Propietario

Dr. Ramiro García García

[Firma manuscrita]

Suplente

Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón

[Firma manuscrita]

Suplente

Dra. María del Pilar Constanza Ortega Bernal

[Firma manuscrita]

Consejo Departamental de Física

[Firma manuscrita]

DRA. PATRICIA GOLDSTEIN MENACHE

Coordinadora de Licenciatura



FACULTAD DE CIENCIAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA

DEDICO ESTE TRABAJO DE TESIS A LAS PERSONAS QUE AMO Y
QUE REPRESENTAN LO MAS IMPORTANTE QUE HAY EN MI VIDA:

FERNANDO KOHN BERRUM

ARCELIA LEDESMA QUINTANAR

ASTRID KOHN LEDESMA

RAÚL MARTÍNEZ RAY

GRACIAS POR TODO SU AMOR Y APOYO

AGRADECIMIENTOS

Quiero agradecer a las siguientes personas e instituciones por su apoyo y esfuerzo para la realización de este trabajo de tesis:

En especial quiero agradecer al *Dr. Armando Ortiz Rebollo*, en primera por aceptar ser mi director de tesis, así como por todo su apoyo, esfuerzo, dedicación y tiempo en la realización de este trabajo de investigación. Sin su ayuda y colaboración, no me hubiera sido posible lograr esta meta. Además le agradezco sus valiosos consejos, tanto para este trabajo como para cuestiones fuera de él.

A la *Dra. María de los Ángeles Ortiz Flores*, le agradezco haber aceptado ser mi sinodal así como también el haberme ayudado a lograr un mejor trabajo de tesis con sus sugerencias y comentarios.

Al *Dr. Ramiro García García*, por todas las correcciones y comentarios que me proporcionó; por su tiempo, sus aclaraciones y apoyo. De la misma manera quiero agradecerle el aceptar ser mi sinodal.

Al *Dr. Juan Carlos Alonso Huitrón*, por sus comentarios en relación a esta tesis, sus acertadas correcciones, su ánimo y tiempo. Por todas sus sugerencias para mejorar este trabajo de investigación.

A la *Dra. María del Pilar Constanza Ortega Bernal*, quiero agradecerle sobre todo su apoyo, su ánimo y consejos, los cuales fueron aún más allá de este trabajo de investigación.

También le agradezco al *Dr. Luis Castañeda Aviña* su colaboración, sobre todo en el laboratorio, además de sus consejos hacia mi trabajo.

A la *Sra. Sara Jiménez*, de la biblioteca del Instituto de Investigaciones en Materiales, por su valiosa ayuda en la cuestión bibliográfica que fue indispensable en esta tesis.

Agradezco sinceramente el patrocinio del *Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología* (CONACYT), por haberme otorgado una beca para la realización de este trabajo de tesis, el cual se realizó dentro de sus proyectos de investigación.

Al *Instituto de Investigaciones en Materiales*, por permitirme llevar a cabo esta investigación en sus instalaciones y con la ayuda de sus equipos y laboratorios.

Y muy especialmente agradezco a la *UNAM*, el haberme aceptado entre sus alumnos y abierto sus puertas para la realización de mis estudios, mis ilusiones y metas.

RESUMEN

Debido a que en la actualidad, el manejo y control de distintas clases de gases utilizadas en muy diversas áreas y procesos, se ha convertido en una necesidad; entonces el estudio y preparación de sensores que permitan identificar y cuantificar estos gases, es un tema actual de estudio en el que hay mucho trabajo por realizar.

El objetivo de esta tesis es la preparación y caracterización de sensores de hidrógeno basados en películas de óxido de estaño depositadas por el método de rocío pirolítico.

Para este trabajo de tesis se ha elegido el método de rocío pirolítico para el depósito de películas de óxido de estaño debido a su relativa facilidad y su costo bajo. La metodología que se siguió para la preparación de las películas así como la caracterización del sensor, fue la siguiente:

Se depositaron, por rocío pirolítico neumático, películas semiconductoras de óxido de estaño sobre sustratos de vidrio, alumina y cuarzo. Como solución fuente se utilizó $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ disuelto en una mezcla de agua desionizada (3partes) y etanol (1 parte). Además, se depositaron películas de óxido de estaño impurificadas con paladio siguiendo el mismo proceso, pero con distintos porcentajes atómicos de impurificante, adicionado a la solución de rocío, en relación al estaño. Para la preparación de ambos tipos de películas se hicieron variaciones de algunos parámetros del proceso tales como la temperatura del sustrato, la molaridad de la solución y la tasa de flujo del gas portador. Las muestras depositadas sobre cuarzo y alumina fueron recocidas a $750\text{ }^\circ\text{C}$ en aire. Posteriormente, se les depositaron por evaporación térmica al vacío, electrodos interdigitados de cromo.

La estructura cristalina de las películas producidas se determinó mediante difracción de rayos X. Mientras que para las mediciones de la resistencia eléctrica de las películas, así como de la respuesta de los sensores a la acción del hidrógeno, se utilizó un dispositivo de caracterización establecido para esos fines. Dicho sistema consta de un sistema vacío, un circuito eléctrico y un sistema de control de gases.

Con esta caracterización se determinaron algunas características de las películas depositadas y de los sensores tales como el tamaño de grano de las películas impurificadas, la energía de activación de la conductividad eléctrica, así como la sensibilidad de los sensores, sus tiempos de respuesta y de recuperación, para dispositivos preparados usando películas con distintos porcentajes de impurificación con paladio en la solución de rocío.

Los resultados de difracción de rayos indican que el tamaño de grano de las películas no impurificadas, crece conforme la temperatura de sustrato aumenta. Mientras que para las películas impurificadas, se observa que a mayor concentración de paladio en la solución, el tamaño de grano decrece. Este efecto se debe a que la incorporación del paladio inhibe la cristalización del óxido de estaño.

La energía de activación de la conductividad eléctrica de las muestras, no cambia significativamente, es decir, es casi constante. Esto se debe a que todas las películas se

depositaron a temperaturas de sustrato similares. Además, cuando se realizaron mediciones de este tipo en una atmósfera de nitrógeno no se observa efecto alguno. En este caso la atmósfera de nitrógeno no afecta la energía de activación ya que no hay adsorción de nitrógeno.

La sensibilidad de los sensores, tanto para películas no impurificadas como para las impurificadas, se observa que aumenta cuando la temperatura de medición aumenta para una concentración constante del gas a detectar (H_2). Además, este incremento en la sensibilidad muestra una tendencia hacia un valor de saturación conforme la concentración de hidrógeno aumenta.

Los tiempos de respuesta y de recuperación, disminuyen cuando se incrementa la temperatura de medición, debido a la desorción de oxígeno de la muestra.

Las características de los sensores basados en películas impurificadas con paladio, permiten observar que, además de la tendencia a la amorfización del material depositado, el paladio no incrementa sustancialmente la sensibilidad de los sensores al hidrógeno.

Este conjunto de resultados muestran que se pueden producir sensores de hidrógeno con características similares a aquellos preparados por otros métodos más costosos y de mayor grado de dificultad.

INTRODUCCIÓN.....	2
CAPÍTULO I	
I.1 INTRODUCCIÓN.....	6
I.2 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....	6
I.3 EFECTOS DE LA SUPERFICIE SOBRE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA.....	14
I.4 INTERACCIÓN DE ESPECIES GASEOSAS CON SUPERFICIES SEMICONDUCTORAS.....	19
I.5 CATÁLISIS.....	27
I.6 SENSORES DE GASES.....	31
CAPÍTULO II	
II.1 INTRODUCCIÓN.....	33
II.2 PROCESO DE ROCÍO PIROLÍTICO.....	33
II.3 PARÁMETROS DE DEPÓSITO.....	38
II.4 PREPARACIÓN DE MUESTRAS.....	41
II.5 CARACTERIZACIÓN.....	45
II.6 INSTRUMENTACIÓN.....	49
CAPÍTULO III	
III.1 INTRODUCCIÓN.....	51
III.2 CARACTERÍSTICAS DE LAS PELÍCULAS DE SnO ₂	51
III.3 DETECCIÓN DE HIDRÓGENO.....	68
CONCLUSIONES.....	92
BIBLIOGRAFÍA.....	95
REFERENCIAS.....	97

INTRODUCCIÓN

La sociedad industrializada de hoy ha traído al mundo numerosos beneficios y servicios, al mismo tiempo que problemas relacionados con el desarrollo tecnológico. La creciente industrialización hace absolutamente necesario un constante monitoreo y control, por ejemplo, de la contaminación del aire en el ambiente no sólo en fábricas, sino también en laboratorios, hospitales y hogares. Por lo que dicho monitoreo del aire ambiental se puede hacer mediante sensores. El estudio y desarrollo de sensores de gases es un tópico actual e interesante.

En la actualidad, muchos tipos de gases se usan en distintas áreas y procesos. De hecho, en muchas industrias, los gases han incrementado su importancia como materiales de proceso. Por ésta y otras razones es importante el desarrollo de detectores de gases para prevenir accidentes relacionados con fugas de gases nocivos y/o peligrosos, lo cual puede salvar vidas humanas e infraestructura. Estos detectores deben permitir un constante monitoreo de una manera cuantitativa de la concentración de ciertos gases, en particular, en el ambiente.

Las restricciones y requerimientos para un sensor “ideal” son[1]:

- Químicamente selectivo
- Reversible
- Rápido
- Altamente sensitivo
- Durable

- No contaminante
- No tóxico
- Operación simple
- Tamaño pequeño
- Fabricación simple
- Relativa no sensibilidad a la temperatura
- Ruido bajo
- Costo bajo

Además, un sistema de control ambiental basado en sensores debe ser accesible, en términos de costos, para todo tipo de usuarios potenciales. Por otro lado, mediante el estudio de la adsorción e interacción de gases con la superficie de un sólido, se han aclarado algunas interrogantes sobre la operación de estos detectores, aunque cabe aclarar que aún hay aspectos que no se han explicado a satisfacción.

Existen varios tipos de sensores de gases basados en semiconductores como son[2]:

- Diodos metal/semiconductor
- Dispositivos metal/aislante/semiconductor (MIS)
- Transistores de efecto de campo, basados en semiconductores de óxidos metálicos (MOSFETs)
- Semiconductores basados en óxidos metálicos, en película delgada o gruesa.

En esta tesis se estudian sensores de hidrogeno basados en óxido de estaño intrínseco e impurificado con paladio.

Existen varias técnicas para la fabricación de películas delgadas, como por ejemplo[3]: evaporación térmica al vacío, pulverización catódica en dc o en radio frecuencia, depósito químico de vapores asistido por plasma, depósito térmico de vapor químico, electrodeposito, proceso de serigrafía, rocío pirolítico, etc.. Varias de estas técnicas no son sencillas e involucran costos de operación altos.

La técnica conocida como rocío pirolítico, es relativamente sencilla de realizar y dado que no requiere equipo de vacío, es relativamente barata. Dicha técnica presenta, además de las características ya descritas, la ventaja de ser una técnica rápida para preparar películas delgadas con aplicaciones potenciales en sensores de gases. Aunque, cabe señalar que en esta técnica se deben controlar varios parámetros durante la preparación de películas delgadas, como son: las tasas de flujo de gas portador y de la solución de rocío, la temperatura del sustrato, etc, los cuales deben monitorearse continuamente para evitar cambios que afecten la calidad del depósito.

Los sensores de gases que se estudian en esta tesis operan de la siguiente manera:

La acción de detección del gas de interés, en la atmósfera, se basa en la disminución de la resistencia eléctrica de la capa de SnO_2 , cuando dicho gas de interés está presente en el ambiente (hidrógeno, en el presente caso). Este cambio en la resistencia se debe a que en el aire, el oxígeno molecular adsorbido en la superficie se disocia formando iones O^- , con la extracción de un electrón de conducción desde el semiconductor. Esta extracción tiende a

aumentar la resistencia eléctrica (en un semiconductor tipo-n, que es nuestro caso). En presencia de hidrógeno, éste reacciona con el O^- adsorbido formando agua y el electrón es inyectado hacia la banda de conducción del semiconductor, lo que hace disminuir la resistencia eléctrica.

En este trabajo de tesis se establecen los siguientes objetivos: elaboración y caracterización de sensores de hidrógeno basados en películas de SnO_2 , depositadas por la técnica de rocío pirolítico. Para cumplir este objetivo se establecieron las condiciones de preparación de películas delgadas de óxido de estaño intrínseco e impurificado con paladio, se determinaron sus propiedades microestructurales, así como sus características eléctricas como función de las condiciones de depósito. Finalmente se demuestra la viabilidad de la fabricación de sensores de hidrógeno usando SnO_2 depositado por rocío pirolítico.

CAPITULO I

I.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se establecen los fundamentos físicos de la conductividad eléctrica en términos de los efectos de la superficie del material, así como también la interacción de especies gaseosas con superficies de semiconductores. Esto con la finalidad de conocer los fenómenos físicos que determinan las propiedades eléctricas de las películas delgadas que son la componente activa en los sensores objetivo del trabajo. Así mismo se explicará lo que es un catalizador y la utilidad de su incorporación en sensores de gases.

I.2 CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

La conductividad eléctrica que muestra un cristal se debe al movimiento de portadores de carga libres. Es decir, electrones en la banda de conducción, la cual se encuentra parcialmente llena a temperatura ambiente, o bien, huecos en la banda de valencia. Esta observación forma la base para la distinción entre aislantes, conductores metálicos y semiconductores[4].

En un aislante, a temperatura ambiente, la banda de valencia está casi completamente ocupada por electrones, mientras que la de conducción está casi vacía y el ancho de la banda de energías prohibidas es del orden de 5.5 eV o mayor, debido a esto, en los aislantes es difícil excitar térmicamente electrones desde la banda de valencia a la banda de conducción.

En el caso de los metales, a temperatura ambiente, la banda de valencia se encuentra parcialmente llena, o bien, las bandas de conducción y de valencia se traslapan, por lo que son buenos conductores eléctricos. En la figura 1.1 se muestran los diagramas de bandas de energía, para un conductor, un aislante y un semiconductor.

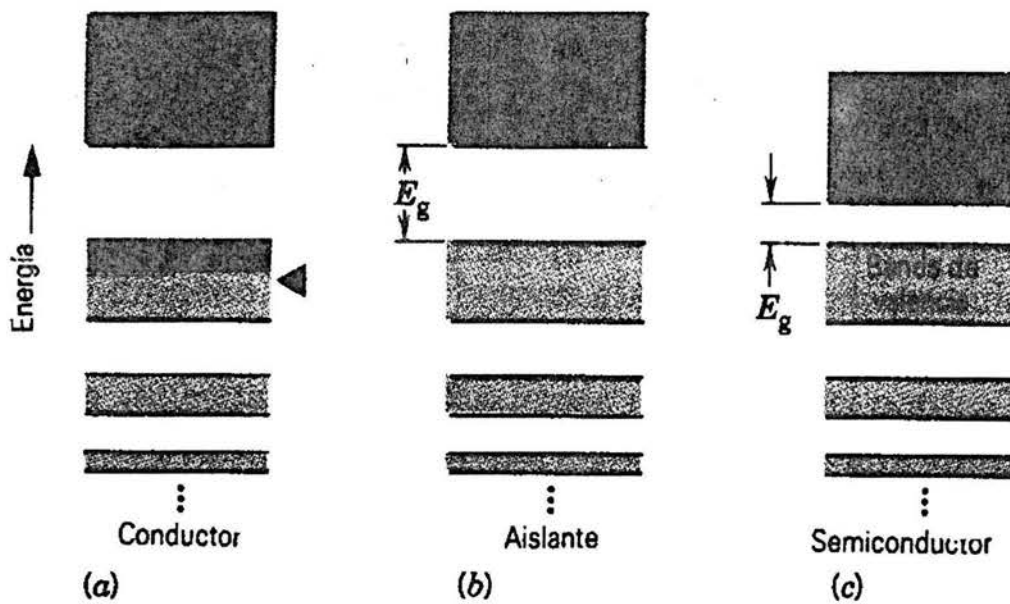


Figura 1.1 Representación idealizada de las bandas de energía de (a) un conductor, (b) un aislante y (c) un semiconductor. En cada caso se muestran la banda ocupada en sombreado suave (banda de valencia) y la banda vacía en sombreado intenso (banda de conducción). Referencia [4]

Los semiconductores tienen diagramas de bandas de energía similares a los aislantes, pero el ancho de la banda prohibida es menor (desde 0.7 hasta 3.5 eV), por lo que la conductividad eléctrica es relativamente mayor que la de los aislantes. En los semiconductores la conductividad se debe a la existencia de una cierta concentración tanto de huecos libres como de electrones libres, que aumenta conforme se incrementa la

temperatura. La conductividad eléctrica es por tanto dependiente del ancho de la banda prohibida. Los semiconductores se comportan como aislantes a temperaturas cercanas al cero absoluto, es decir, su conductividad es prácticamente nula. El número de electrones libres y de huecos libres se incrementa con la temperatura, ya que la energía térmica es la causa de la excitación de electrones desde la banda de valencia hacia la banda de conducción dejando huecos en la banda de valencia. En el caso de los semiconductores intrínsecos, el número de huecos libres por unidad de volumen (p) es igual al número de electrones libres por unidad de volumen (n), dado que la generación de ambos es simultánea. A este fenómeno se le denomina producción o generación de pares. El producto de las concentraciones de ambos tipos de portadores de carga cumple la ecuación

$$pn = n_i^2 \quad (1.1)$$

donde n_i^2 es el cuadrado de la concentración intrínseca de portadores.

En los semiconductores extrínsecos la conductividad puede ser tipo-n o tipo-p (impurificación con donadores o con aceptores, respectivamente)[5]. En éstos se puede controlar el nivel de conducción eléctrica de acuerdo a la cantidad y al tipo de impureza que se agregue, además del efecto de la temperatura. Las concentraciones de portadores mayoritarios presentan una dependencia exponencial con la temperatura, como la expresa la ecuación

$$n = n_o \exp(-e_a/kT) \quad (1.2)$$

donde e_a es la energía de activación del proceso de generación de los portadores de carga libres, k es la constante de Boltzmann y T es la temperatura absoluta.

La *conductividad eléctrica* representa la capacidad que tiene un material de transportar carga eléctrica cuando se le aplica un campo eléctrico externo. Entonces si se analiza el cambio que se produce en el comportamiento eléctrico de un material puro al que se le introducen átomos de otras especies, debe tomarse en cuenta que si N_a es la concentración de impurezas aceptoras, e_a es la energía de los niveles aceptores y p_a la concentración de huecos libres, se puede probar que[6]

$$p_a = N_a [1 + \frac{1}{2} \exp (E_f - e_a)/kT]^{-1} \quad (1.3)$$

con un nivel de Fermi dado por

$$E_f = E_v - kT \ln (N_v / p_a) \quad (1.4)$$

La representación de bandas de energía con la posición del nivel de Fermi y la concentración de portadores se muestra en la figura 1.2 para semiconductores intrínsecos tipo-n y tipo-p.

Antes de introducir la impureza el potencial cristalino se muestra uniforme y periódico. La presencia de un átomo extraño en la red cristalina destruye la regularidad del potencial en el cristal, creando una función potencial diferente en la vecindad de la impureza, por lo que se tiene una diferente solución a la ecuación de Schrödinger y un espectro de energías diferente para un electrón en el cristal. Si la densidad de átomos de impureza agregada no es grande comparada con la densidad atómica del cristal, las presencia de estas impurezas introduce niveles de energía discretos en la banda de energías prohibidas y la densidad de

estados en un nivel debe ser igual a la densidad de impurezas adicionadas. Estos niveles se muestran en la figura 1.2 (b) y (c).

Una manera de determinar la energía de ionización de una impureza agregada a un semiconductor puro es analizar el comportamiento de la conductividad eléctrica con respecto a la temperatura. En la figura 1.3 se muestra cualitativamente la dependencia de la conductividad con la temperatura para un semiconductor que tiene un número moderado de

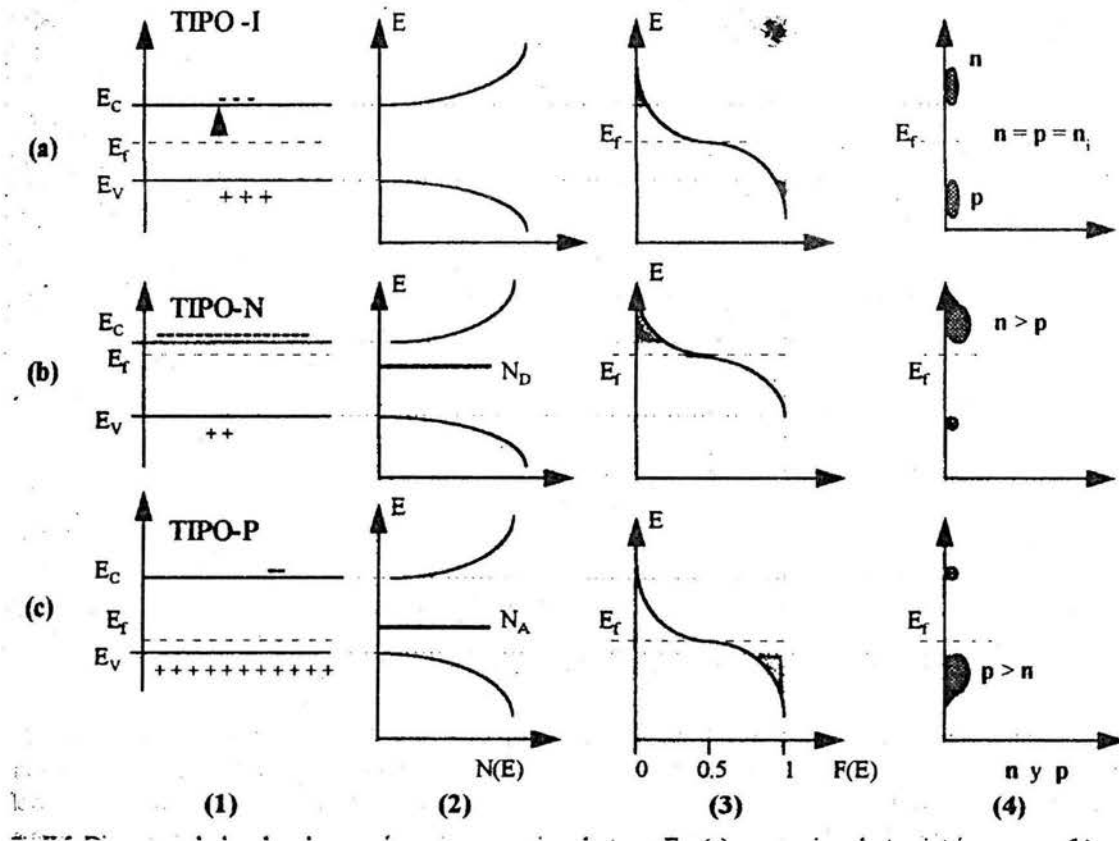


Fig 1.2 Diagrama de bandas de energía para un semiconductor. (a) semiconductor intrínseco (b) semiconductor con impurezas donadoras (c) con impurezasceptoras (1) diagramas de banda simplificados (2) la función de densidad de estados (3) el nivel de Fermi (4) la población de electrones y huecos.

Referencia [18]

impurezas. Debido a que las energías involucradas son pequeñas, la ionización toma lugar a temperaturas bajas; usualmente las impurezas se ionizan completamente cerca de los 200 K. En la sección A de la figura 1.3, la pendiente de la curva $\ln \sigma$ vs $1/T$ está relacionada con la energía de ionización o energía de activación de la impureza, en donde σ es la conductividad. En la sección B no hay un aumento en σ debido a que el proceso de conducción se debe a electrones cedidos por la impureza, además, la temperatura no es lo suficientemente grande como para que se generen térmicamente pares de portadores, por lo

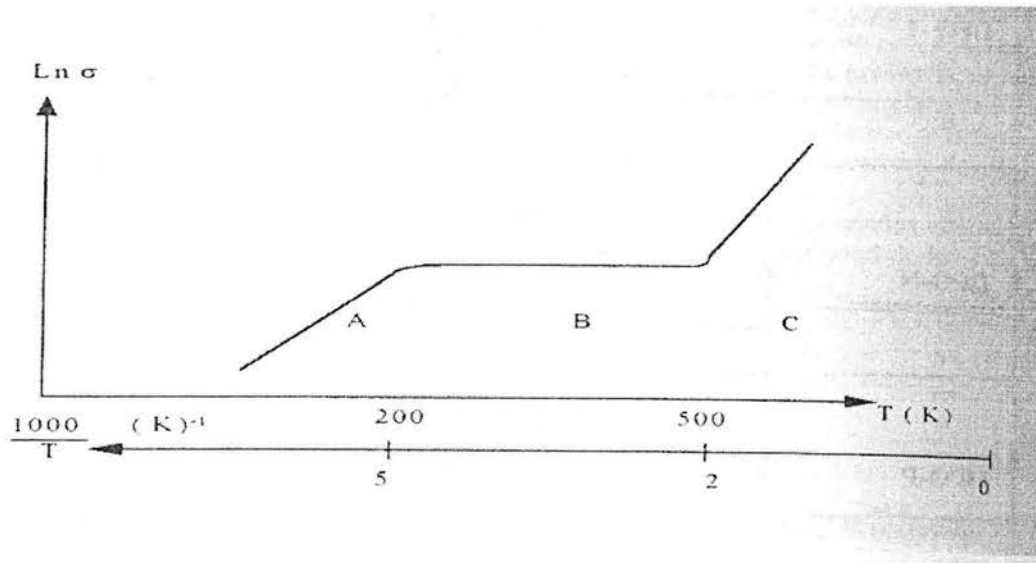


Fig 1.3 Conductividad en un semiconductor en función de la temperatura. Las variables sobre el eje de las abscisas son recíprocas, es decir cuando T se incrementa $1/T$ disminuye. La dependencia de $\ln \sigma$ con T está de acuerdo con la ecuación 1.5. Referencia [18]

que σ es casi constante. En la sección C de la curva, la temperatura es tal que se tienen pares de portadores generados térmicamente que dominan el proceso de conducción eléctrica y el semiconductor se comporta como un semiconductor intrínseco. La pendiente de la curva en esta sección está relacionada con el ancho de banda de energías prohibidas

Eg. Por ejemplo, el óxido de estaño, que es el material en el que se basan los sensores estudiados en esta tesis, tiene un ancho de banda prohibida de 3.5 eV.

Por lo tanto, la conductividad de un semiconductor va en función de la temperatura y del ancho de banda E_g para cada material distinto de semiconductor, es decir, por ejemplo, para un ancho de banda de 0.067 eV, es necesaria una temperatura de 100 °C para generar térmicamente pares de portadores; para un E_g de 0.166 eV se necesitan 240 °C; para un ancho de banda de 0.076 eV son necesarios 150 °C, y así para cada ancho de banda de energías prohibidas.

Por lo tanto la conductividad tiene una dependencia exponencial con la temperatura de la siguiente forma

$$\sigma = \sigma_0 \exp^{-(\Delta E_a)/kT} \quad (1.5)$$

en donde hay que recordar que E_a es la energía de los niveles aceptores y k es la constante de Boltzmann.

Ahora bien, el número de portadores de carga, así como su movilidad, afectarán la magnitud de la corriente eléctrica, que pasa a través del material, cuando se aplica un campo eléctrico E . Entonces la densidad de corriente eléctrica J que atraviesa una sección transversal de área A , estará dada por:

$$\mathbf{J} = \sigma \mathbf{E} \quad (1.6)$$

en donde σ recibe el nombre de conductividad eléctrica del material y está dada por la relación, en el caso unidimensional, para un semiconductor tipo-n como:

$$\sigma = qn\mu \quad (1.7)$$

en donde μ es la movilidad de los electrones libres, n es la densidad de electrones libres y q es la carga eléctrica de cada portador. La movilidad de los electrones libres μ , depende de la velocidad de deriva \mathbf{v} con la cual se mueven los portadores de carga debido al campo eléctrico externo \mathbf{E} y además es proporcional a éste. A la constante de proporcionalidad se le llama entonces movilidad del portador. Por lo tanto si \mathbf{v} es la velocidad promedio de deriva del portador de carga y \mathbf{E} es el campo eléctrico aplicado, entonces:

$$\mathbf{v} = \mu \mathbf{E} \quad (1.8)$$

Si en el material existen los dos tipos de portadores de carga: electrones con carga $-q$ con una concentración n en la unidad de volumen y huecos con carga eléctrica $+q$ con una concentración p en la unidad de volumen, entonces la densidad de corriente \mathbf{J} que circula por el material, estará dada por la suma de las componentes: una debida a la conductividad por electrones, $\sigma_n = q n \mu_n$ que se mueven en dirección contraria al campo, y la otra debida a conductividad por huecos, $\sigma_p = q p \mu_p$ que se mueven en la dirección del campo, por lo tanto

$$\mathbf{J} = q(p \mu_p + n \mu_n) \mathbf{E} \quad (1.9)$$

siendo μ_p y μ_n las movilidades de los huecos y de los electrones, respectivamente. Entonces la conductividad del material está dada por

$$\sigma = q (p \mu_p + n \mu_n) \quad (1.10)$$

Si en el material los portadores mayoritarios son electrones libres ó huecos libres, entonces la conductividad se obtiene con la relación (1.7), y la densidad de corriente se expresa mediante la ecuación (1.6). Por lo tanto la conductividad eléctrica de un material semiconductor aumenta cuando la temperatura se incrementa, debido a que los portadores de carga libres se excitan desde estados de donador o de aceptor, según el caso, y desde la banda de valencia hasta la banda de conducción .

I.3 EFECTOS DE LA SUPERFICIE SOBRE LA CONDUCTIVIDAD ELÉCTRICA

Para hacer más simple la comprensión de la existencia de estados de superficie y sus efectos sobre la conductividad eléctrica, son necesarias algunas definiciones:

Con referencia a un semiconductor tipo-n. Si la densidad neta de portadores mayoritarios cerca de la superficie del semiconductor, se reduce desde su valor de equilibrio, entonces la capa superficial se denomina *región de deficiencia*.

Si cerca de la superficie, la banda de valencia está más próxima al nivel de Fermi que la banda de conducción, el material inmediatamente adyacente a la superficie presenta conductividad tipo p, se dice entonces que la superficie invierte su tipo de conductividad y a la región tipo p superficial, se llama *región de inversión*. Ver figura 1.4

Si en la interfaz entre un metal y un semiconductor tipo n, en donde ϕ_{SC} (función de trabajo del semiconductor) es mayor que ϕ_M (función de trabajo del metal), entonces en este caso, el semiconductor debe adquirir una carga negativa, el metal una positiva (superficial) y, en la superficie, las bandas se desplazan hacia abajo. Como resultado, en lugar de tener una barrera de potencial, se forma una región *de acumulación* en la que la concentración de electrones es mayor que la concentración de impurezas[7]. Véase la figura 1.5.b.

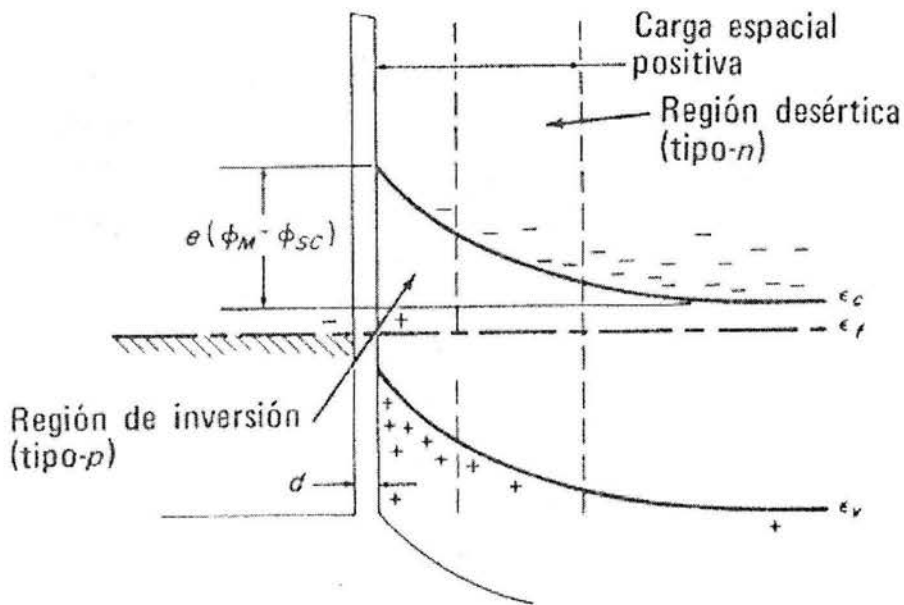


Fig 1.4 Capa de inversión en la interfaz entre un metal y un semiconductor tipo n. Referencia [7]

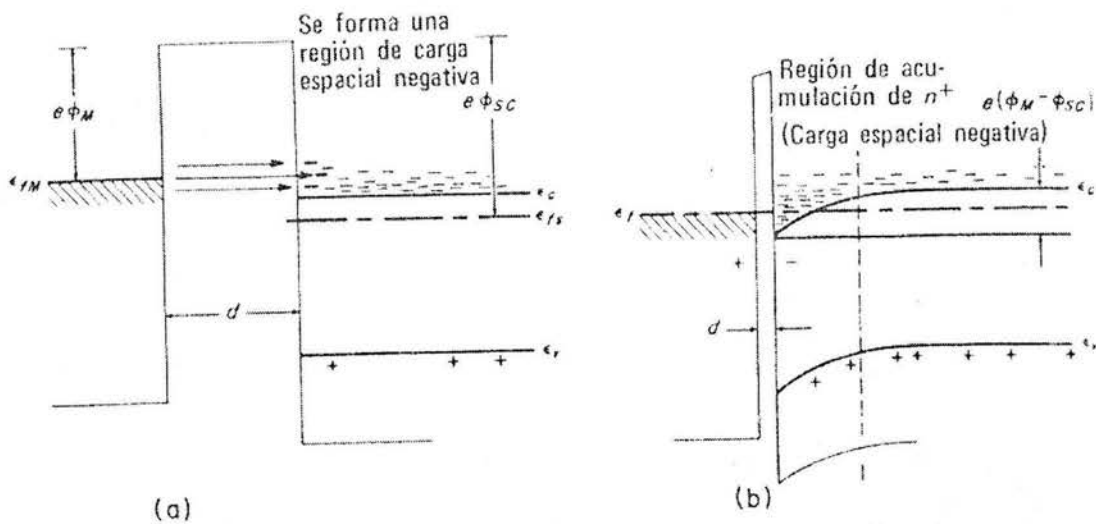


Fig. 1.5 Etapas sucesivas para establecer el equilibrio entre un semiconductor tipo-n y un metal que tiene una función de trabajo menor. Referencia [7]

La justificación fundamental de la existencia de *estados de superficie* se relaciona con el trabajo de Tamm , quien demostró que si un potencial periódico de pozo cuadrado, quedara truncado, de un lado, mediante una barrera de potencial superficial, como el que se ilustra en la figura 1.6, se tendrán niveles discretos permitidos dentro de las bandas de energías prohibidas, correspondientes a funciones de onda que se localizan cerca de la superficie.

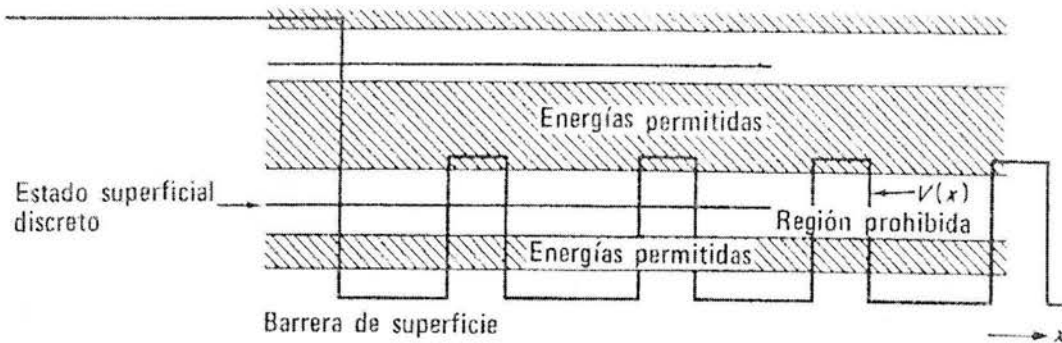


Fig 1.6 La formación de los estados de Tamm localizados dentro de la región de energía prohibida en la superficie de un cristal unidimensional. Referencia [7]

Shockley estudió más tarde y de manera más detallada estos niveles de superficie. De acuerdo con estos cálculos, debe haber un estado de superficie por cada átomo superficial. Además de esto, se puede esperar que se produzcan niveles de superficie localizados, con una distribución discreta o continua, debido a los átomos de impurezas, capas de óxidos e imperfecciones estructurales en la superficie. Las propiedades superficiales de un cristal individual dependerán de la densidad de estos niveles superficiales y su distribución en energía.

La presencia de una densidad grande de estados superficiales dará como resultado una capa superficial de deficiencia o una capa de acumulación dentro del semiconductor, incluso en ausencia de un contacto metálico externo.

Una demostración experimental de la existencia de los estados superficiales se encuentra en el llamado experimento de efecto de campo, en el que se hace que un semiconductor

funcione como una de la placas de un condensador de placa paralela, como se indica en la figura 1.7.

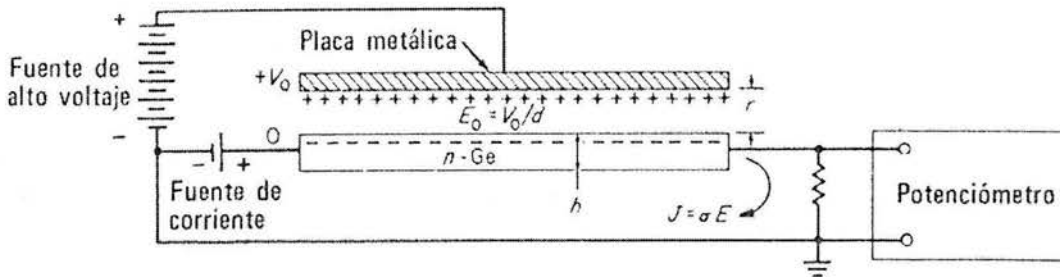


Fig 1.7 Diagrama esquemático del experimento de efecto de campo y circuitos asociados. Referencia [7]

En este diagrama se utiliza una muestra de germanio tipo n, como electrodo negativo del condensador y se induce una carga superficial negativa tan grande como sea posible, conectando una fuente de alto voltaje entre las placas. Puesto que la capacitancia de un condensador de placa paralela es $C = A/4\pi r$, en donde A es el área de las placas y r su separación, se inducirá en el semiconductor, cuando se aplica una diferencia de potencial V_0 , una carga de magnitud

$$q = CV_0 = V_0 A/4\pi r \quad (1.11)$$

Si no hubiera estados superficiales, esta carga se compondría sólo de electrones libres móviles en la superficie. El número de portadores de carga inducidos, ΔN es sencillamente q/e , o bien,

$$\Delta N = V_0 A/4\pi r e \quad (1.12)$$

Este cambio en el número de electrones libres móviles produciría un cambio en la conductividad de la muestra $\Delta\sigma$ dado por

$$\Delta\sigma = e\mu_n \Delta n = e\mu_n \Delta N/V \quad (1.13)$$

donde V es el volumen de la muestra, el cual se puede escribir como el producto del área A y el espesor de la muestra h y se substituye en (1.10) el valor de ΔN , se obtiene finalmente

$$\Delta\sigma = V_0 \mu_n / 4\pi h r \quad (1.14)$$

como el cambio en la conductividad medida de la muestra, debido a la presencia de la carga superficial inducida.

I.4 INTERACCIÓN DE ESPECIES GASEOSAS CON SUPERFICIES SEMICONDUCTORAS

Debido a que la mayoría de los sensores, cuyo material activo es un óxido metálico, están basados en semiconductores tipo-n, éstos pueden presentar reacciones reversibles en su superficie. Los semiconductores tipo-p son usualmente más inestables que los tipo-n, en el sentido en que interactúan químicamente con los gases del ambiente creando cambios permanentes en sus propiedades.

En la superficie, los átomos de un sólido no tienen todos sus enlaces completos, es decir, no comparten todos sus electrones.

En el caso del semiconductor, SnO_2 , los cationes y aniones no tienen completos todos sus enlaces. En el interior del material, los iones de Sn cargados positivamente (cationes) están rodeados por una coraza de iones de oxígeno, cargados negativamente. En la superficie, con menos iones negativos vecinos, los iones positivos son más atractivos a los electrones. Por lo tanto, los orbitales que forman la banda de conducción, en la superficie, pueden tener energía menor, estado de superficie, que el borde de la banda de conducción en el volumen, y pueden capturar electrones desde el volumen. También pueden ligarse (compartiendo dos electrones) a una molécula básica como OH^- , la cual puede compartir un par de electrones[8].

Los aniones de la superficie no cuentan con su cuota de iones positivos alrededor de ellos, así que sus orbitales aniónicos (ocupados) pueden estar en un nivel de energía por encima del borde de la banda de valencia en el volumen. Éstos pueden capturar huecos o ceder electrones al volumen. También pueden ligarse a un ion, como H^+ el cual tiene un par de orbitales no ocupados, compartiendo dos electrones.

Por otro lado, estos estados se localizan en energías dentro de la banda prohibida formando estados de superficie, por lo que pueden existir estados de superficie con características de aceptores o de donadores en el semiconductor.

La figura 1.8 muestra el modelo de bandas de energía para la superficie. E_c es el borde inferior de la banda de conducción, E_v es el borde superior de la banda de valencia, E_i la energía a la mitad de la banda prohibida, y E_f la energía de Fermi. Los estados de superficie están representados como una banda de niveles de energía con una densidad de estados de superficie $N(E)$ que es una función de E

Para tener una mejor comprensión de la energía de Fermi, considérese un semiconductor intrínseco con dZ estados en el intervalo de energías desde E hasta $E + dE$. Sea $N(E)$ la densidad de estados, en ese intervalo de energía, dada como $N(E) = dZ/dE$. Si la probabilidad de que un electrón ocupe el estado con energía E es $f(E,T)$, entonces el número de electrones dn que pueden llenar dZ estados está dado por:

$$dn = f(E,T) dZ = f(E,T) N(E) dE \quad (1.15)$$

en donde la probabilidad de ocupación de un estado con energía E a la temperatura absoluta T , está dada por la función de distribución de Fermi-Dirac:

$$F(E) = 1/[1 + \exp(E - E_f)/KT] \quad (1.16)$$

En esta última ecuación E_f es la energía de Fermi, y representa el nivel de energía cuya probabilidad de ocupación para una $T \neq 0$ es igual a 0.5, con k la constante de Boltzmann.

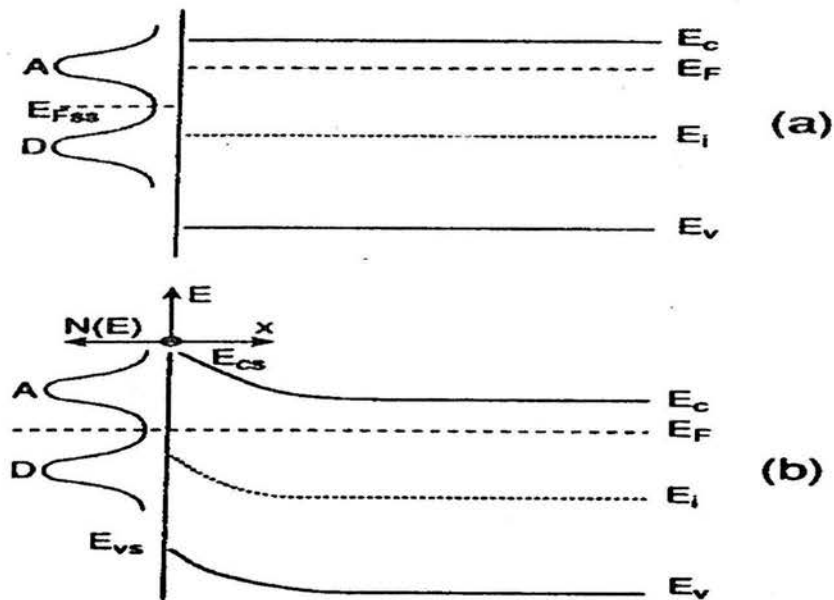


Figura 1.8 Modelo de bandas de energía en la superficie de un semiconductor donde se muestran las cargas de las especies de superficie. Los estados de superficie, donador D y el aceptor A, están indicados en bandas de niveles de energía de densidad $N(E)$: (a) no hay intercambio de carga entre el semiconductor y los estados de superficie; (b) los electrones de la superficie del semiconductor se han movido hacia los estados de superficie para alcanzar el equilibrio. Referencia[8]

Existen muchas razones para la formación de bandas de estados de superficie. Por ejemplo, con varias caras del cristal expuestas, todos los estados de superficie no tienen la misma energía. La figura 1.8(a) muestra el modelo de bandas de energía cuando no hay intercambio de cargas entre los estados de superficie y el semiconductor. No obstante, puede notarse, que la energía de Fermi en el volumen del semiconductor no tiene, necesariamente, relación alguna con la energía de Fermi asociada a los estados de superficie. (Se usa $E_{F_{ss}}$ para describir la función efectiva de Fermi). E_{vs} y E_{cs} corresponden a las orillas de las bandas en la superficie.

En la figura 1.8 (b) se muestra el caso de equilibrio. Los electrones se han movido desde la región de mayor E_f , que es la región superficial cercana al semiconductor, hacia una región de menor E_f , que se relaciona con los estados de superficie. Esta separación de carga crea un voltaje de doble capa que, en este ejemplo, eleva los niveles de energía de la superficie. Cuando el voltaje de doble capa es suficientemente grande para hacer E_f constante a través del sistema, se tiene el equilibrio.

Puede notarse que debido a la forma de la función de distribución de Fermi, la energía de Fermi se encontrará aproximadamente a la mitad entre las bandas de estados de superficie con comportamientos de donadores y de aceptores como se indica en la figura 1.8. Si hay sólo un tipo de nivel de energía (donador o aceptor), por el mismo argumento, la energía de Fermi estará cerca de ese tipo de nivel para el equilibrio.

Para las aplicaciones en el presente trabajo, es de interés el análisis de especies que pueden ser adsorbidas y que inyecten electrones al semiconductor (agentes reductores) o acepten electrones desde el semiconductor (agentes oxidantes). Por ejemplo, el hidrógeno cuando es adsorbido puede inyectar un electrón dentro del semiconductor, o bien, lo acepta cuando se comporta como un protón; cuando el oxígeno es adsorbido puede capturar un electrón del semiconductor quedando como un O^- .

Por otra parte, si electrones en exceso son inyectados dentro de un semiconductor tipo-n, se crea una capa o zona de acumulación como se indica en la figura 1.9 (a). Se crea una doble capa entre los iones donadores positivos de los estados de superficie y los electrones donados (inyectados). Como los electrones inyectados son libres, pueden moverse cerca de

la superficie creando una doble capa eléctrica, no profunda, extendida sólo unas pocas decenas de angstroms dentro del semiconductor. La energía de Fermi de la superficie varía en energía por $d\psi$ donde ψ es el potencial de la doble capa como se muestra en la figura 1.9. La distancia d entre las capas de carga puede relacionarse con la capacidad de la doble capa (farads por unidad de área) como

$$C = qdN/d\psi = \epsilon\epsilon_0/d \quad (1.17)$$

con N como la carga de estados de superficie por unidad de área, ϵ la constante dieléctrica, y ϵ_0 como la permitividad del espacio libre. Para la zona de acumulación, d es relativamente pequeña, por lo que para alcanzar el equilibrio N debe ser grande. Se tendrá la transferencia de carga dentro del semiconductor hasta alcanzar el equilibrio, donde la energía de Fermi del semiconductor describe la ocupación de los estados de superficie.

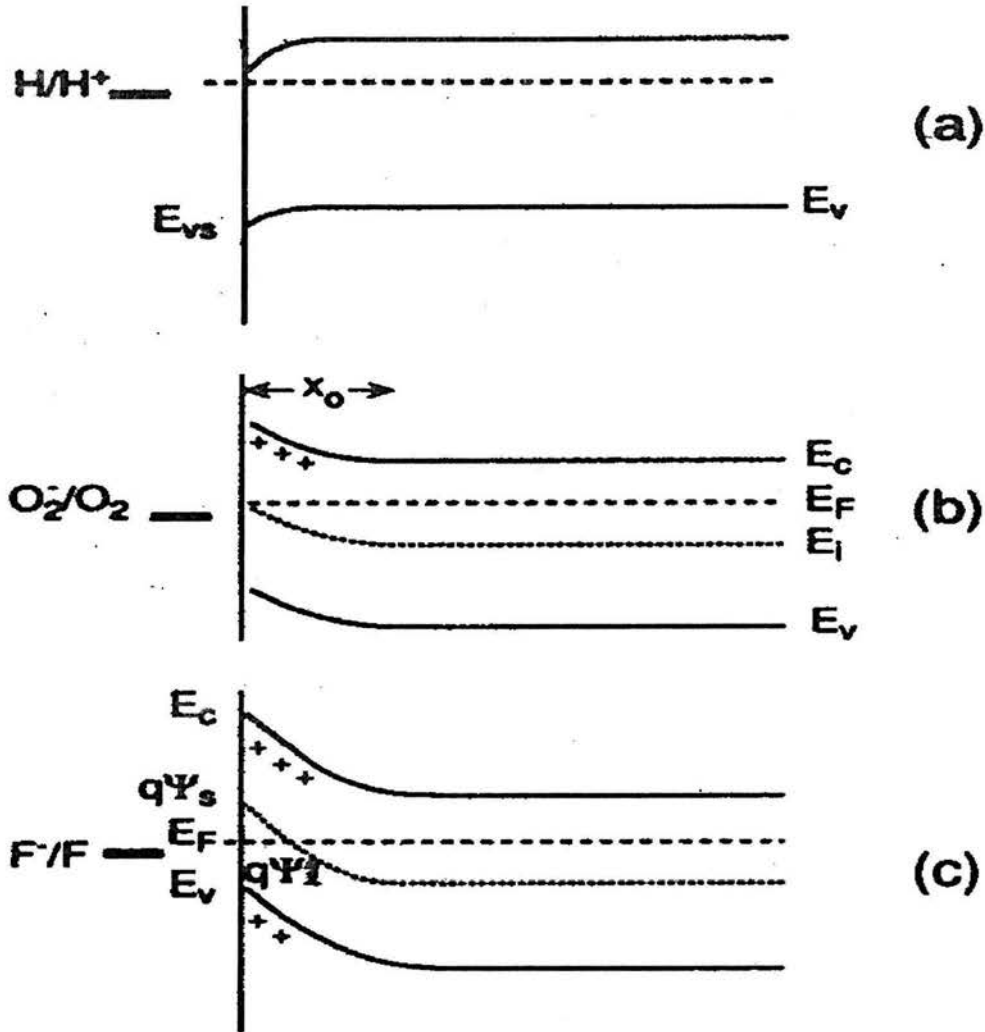


Figura 1.9 Tipos de capas dobles de superficie. (a) Capa de acumulaci3n donde las especies de superficie inyectan electrones a la banda de conducci3n dejando una superficie con carga positiva y un semiconductor con carga negativa. (b) Capa de vaciamiento donde los electrones de la banda de conducci3n son atrapados en la superficie y son compensados por las cargas positivas en los donadores, cerca de la superficie del semiconductor. (c) La capa de inversi3n en donde la trampa de electrones es tan profunda, que se extraen electrones tanto de la banda de conducci3n como de la banda de valencia. Ψ representa el potencial, en funci3n de x , relativo a la depresi3n de potencial en el interior del material. Referencia [8]

Una zona de acumulación se forma en un semiconductor tipo-p cuando son inyectados huecos dentro de la banda de valencia. Aquí se forma una doble capa entre las cargas negativas de los estados de superficie y los huecos en exceso en la banda de valencia.

Si se extraen electrones desde la banda de conducción de un semiconductor tipo-n hacia un estado de superficie de tipo aceptor (trampa), se crea una zona de vaciamiento en la superficie, como se indica en la figura 1.9 (b). Aquí la doble capa se crea entre las cargas negativas de los estados de superficie y los iones donadores positivos (inmóviles) del semiconductor tipo-n. Nuevamente, la extracción de electrones procederá hasta que la energía de Fermi en el semiconductor describa la ocupación de los estados de superficie.

De la misma manera, en el semiconductor la carga puede ser proveída por los iones donadores. Para proveer la carga necesaria, la doble capa se extiende una distancia significativa dentro del semiconductor, lo cual significa que d será grande.

Para un semiconductor de tipo-p, la región de vaciamiento se crea cuando los huecos son extraídos desde la banda de valencia por un estado de superficie de tipo donador (trampa), dejando una doble capa entre los iones aceptores con carga negativa y cercanos a la superficie, y las cargas positivas de los estados de superficie.

Las trayectorias de reacciones químicas involucradas en la oxidación de gases como CO ó H₂ debido a la adsorción de oxígeno, pueden ser muy complejas. Se ha encontrado experimentalmente que para óxidos como SnO₂, ZnO y TiO₂ a temperatura alta, el estado O⁻ es dominante. Para ZnO con una presión moderada de oxígeno, el estado O⁻ se vuelve

dominante a partir de 180 °C, para TiO_2 se vuelve dominante arriba de los 400 °C, y para SnO_2 se vuelve dominante a partir de los 150 °C. Para estos materiales, un sensor de gas sería posible sólo para temperaturas por encima de las arriba listadas, por lo que no se ha reportado algún sensor que funcione a temperatura ambiente.

I.5 CATÁLISIS

Todos los sensores basados en óxidos metálicos, necesitan de un catalizador depositado en la superficie del semiconductor para acelerar las reacciones químicas e incrementar su sensibilidad.

Un catalizador es un material que incrementa la rapidez de las reacciones químicas, pero no interviene en ellas, además no cambia la energía libre de la reacción, pero disminuye la energía de activación necesaria, lo que resulta en que la reacción pueda llevarse a cabo a una temperatura relativamente baja. El catalizador también provoca que la reacción ocurra más rápidamente; y si el sensor depende de una reacción rápida, el catalizador hará que el tiempo de respuesta disminuya. Finalmente el sensor poseerá tres propiedades importantes que son: rapidez, durabilidad y reversibilidad.

Hay que distinguir dos casos importantes:

- A) Detección calorimétrica, la cual mide la concentración de gas contra el incremento de temperatura producido por la reacción sobre una superficie catalítica.

B) Detección por cambio de parámetros eléctricos; como el cambio en la resistencia eléctrica inducida por la adsorción ó desorción de gases sobre la superficie del sólido.

La siguiente ecuación muestra esquemáticamente los componentes de la reacción (tanto con catalizador como sin catalizador).



En la figura 1.10 puede verse que la reacción no catalizada se caracteriza por una energía de activación alta, E_g . En la reacción exotérmica asistida por catalizadores las especies

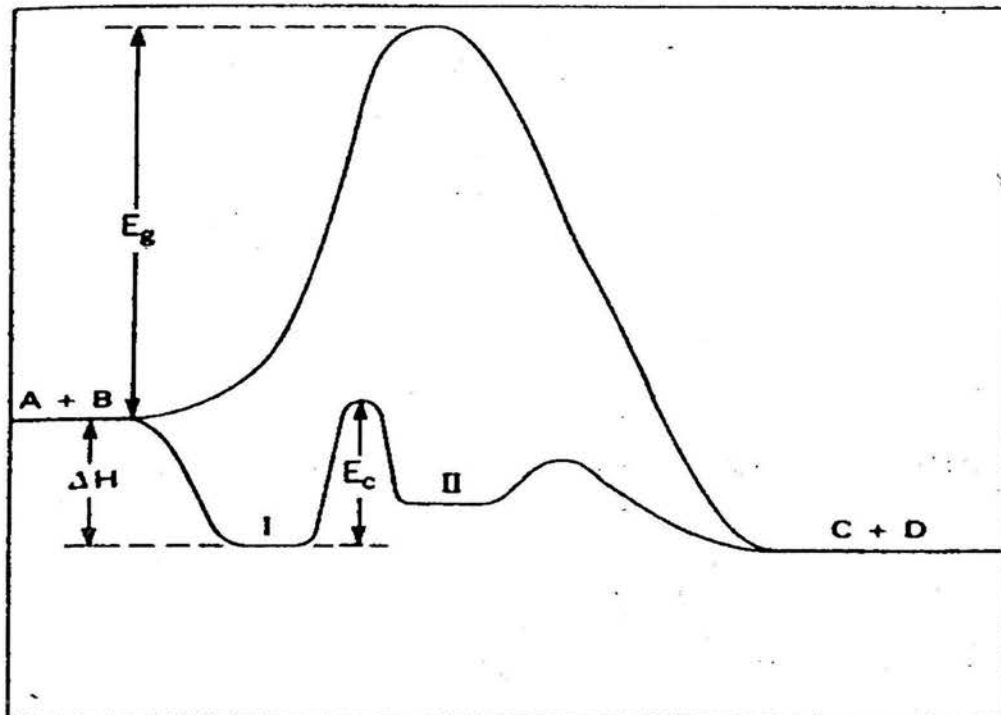


Figura 1.10 Configuración de la energía de la reacción de la ecuación 1.16. Energías de activación: E_g , reacción de la fase de gas homogénea; E_c , reacción catalizada heterogénea. El eje "x" es la energía y el eje "y" es la reacción coordinada. Referencia [8]

gaseosas A y B se adsorben en la superficie con un cambio en la entalpía ΔH (estado 1). El estado 1 es seguido por el estado 2 hacia los productos de reacción C y D (estado 2) caracterizados por la energía de activación E_c , la cual es mucho menor que E_g . Es importante notar que la energía de activación no es el único factor determinante de la actividad del catalizador, los siguientes factores juegan un papel importante al afectar las reacciones catalíticas:

- ° Transporte de gases a la superficie del sólido.
- ° Adsorción de gases sobre la superficie del sólido.
- ° Reacción entre la especies adsorbidas y la superficie del sólido.
- ° Desorción de las especies desde la superficie y de los productos de las reacciones en la superficie.
- ° Transporte de los reactantes gaseosos y productos lejos de la superficie.

Por otro lado, se sabe que la adsorción de gas sobre las superficies ocurre porque los átomos o iones en la superficie del sólido no tienen satisfechos sus requerimientos de valencia. Entonces la adsorción de las especies externas sobre la superficie, reducen la energía de la superficie del sólido.

Se pueden distinguir dos tipos de adsorción: (a) adsorción física: es una atracción débil seguida de la adsorción del gas debido a fuerzas del tipo de van der Waals, además se caracteriza por ser una adsorción de poca energía. (b) adsorción química, en el caso de una energía alta en la superficie, el gas puede ser adsorbido a través de un intercambio de

electrones con la superficie, lo cual crea enlaces químicos; la energía para la adsorción química es mayor que para la adsorción física.

En la tecnología de sensores, los tipos de materiales catalíticos más usados son: metales y óxidos metálicos semiconductores. En los óxidos metálicos los electrones involucrados en la adsorción química, son los electrones de conducción. Por otro lado, los metales nobles como Pt, Pd, Rh y Ir son los catalizadores más activos.

En general, los óxidos metálicos semiconductores contienen defectos debido al exceso o insuficiencia de oxígeno en la red. Los electrones asociados con estos defectos junto con la adsorción química, permiten un cierto cambio en la conductividad eléctrica del óxido. En el caso de los metales también hay un cambio en su conductividad eléctrica, debido a un cambio en la concentración de portadores de carga libres. Sin embargo, este cambio es muy pequeño si se compara con la concentración alta de electrones de conducción, y por lo tanto es difícil de medir.

Para tener buenos sensores de gases son necesarias dos propiedades concernientes a los catalizadores: (a) en el caso en que la respuesta del sensor se deba a un cambio en la conductividad eléctrica, el número de cargas involucradas en el proceso debe ser proporcional a la concentración del gas a detectar; (b) en el caso de detección calorimétrica, el calor de adsorción debe ser independiente de la cubierta. Si se satisfacen estas dos propiedades el sensor puede poseer una respuesta lineal, lo que representa una de las propiedades más importantes en la detección de gases. La respuesta lineal ocurre

especialmente para concentraciones bajas de gas a detectar y no cerca del nivel de saturación.

I.6 SENSORES DE GASES

Existen algunas características en todos los sensores, que permiten evaluar y comparar el desempeño de los mismos[9]. Las siguientes características son relevantes:

Condiciones ambientales permitidas

Las condiciones del ambiente pueden tener efectos profundos en la operación del sensor. Éstas incluyen temperatura, vibración, presión ambiental, materiales corrosivos, campos electromagnéticos, choques y humedad. Las condiciones del ambiente permitidas para un sensor deben ser especificadas para que el sensor trabaje correctamente.

Sensitividad

La sensitividad se define como el cociente de la diferencia de la resistencia eléctrica del sensor bajo la acción del gas a detectar (R_g) menos la resistencia eléctrica del sensor en ausencia del gas a detectar (R_s) entre el valor de R_s , es decir:

$$S = (R_g - R_s) / R_s \quad (1.19)$$

Es deseable tener una sensibilidad alta.

Sensibilidad

La sensibilidad de un sensor establece que gas, o conjunto de gases, provoca algún cambio en la magnitud física que se mide.

Tiempo de respuesta

Es el tiempo que le toma al sensor en alcanzar el 63% del cambio en su respuesta a un cambio en las condiciones de medición.

Tiempo de recuperación

Es el tiempo que le toma al sensor en alcanzar el 90% de su valor inicial antes de que ocurriera un cambio en las condiciones de medición.

Temperatura de operación

Es el rango de temperaturas entre las que se pretende que el sensor funcione, especificando los límites superiores e inferiores. En general siempre hay una temperatura donde el cambio en el parámetro medido es máximo.

CAPÍTULO II

II.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se examinarán los principios del proceso de rocío pirolítico, así como su manejo, nivel de complejidad y utilidad como técnica para el depósito de materiales en película delgada para su aplicación en la elaboración de sensores de gases. También se establecerán los parámetros de depósito y el proceso seguido en la preparación de las muestras para este trabajo, así mismo se explicará el proceso de caracterización y se presentará la instrumentación usada.

II.2 PROCESO DE ROCÍO PIROLÍTICO

El proceso de rocío pirolítico, se basa en la producción de gotas finas de una solución, que contenga sales de los elementos que reaccionarán químicamente para formar una película sólida. Las gotas son dirigidas hacia la superficie caliente de un sustrato, sobre la cual se lleva a cabo una reacción química heterogénea, es decir, una reacción entre sustancias distintas entre sí, produciéndose una película sólida del material deseado[10].

En la figura 2.1 se presenta un diagrama esquemático de un sistema de rocío pirolítico. Este sistema emplea un atomizador neumático. El proceso se inicia cuando se deja fluir el gas impulsor hacia la cabeza rociadora y por efecto de sifón succiona la solución. La

solución fluye a través de un ducto que pasa por un flujómetro y termina en la cabeza rociadora para producir el haz de gotas que se dirigen al sustrato, el cual está soportado por un baño de estaño fundido. El área de rocío está limitada por características geométricas de la boquilla del atomizador y por la presión del gas impulsor.

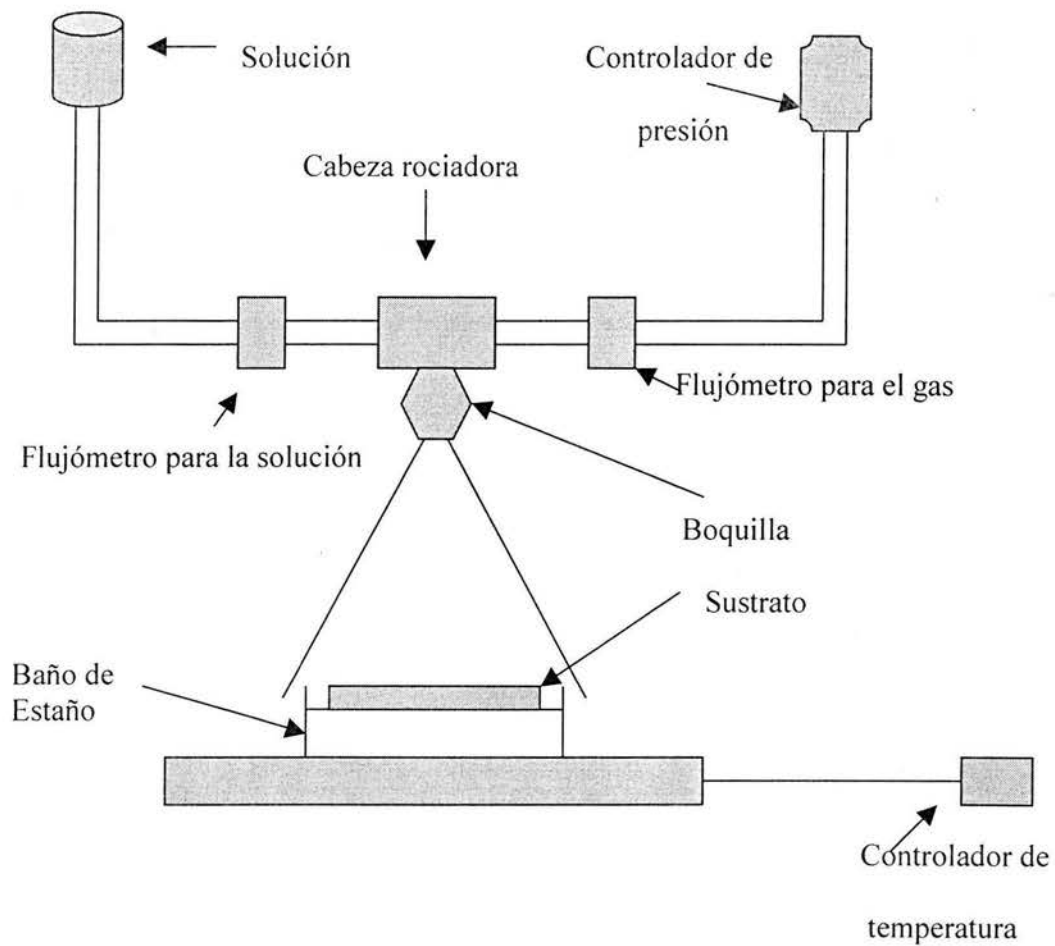


Figura 2.1 Diagrama esquemático de un sistema de rocío pirolítico

En el patrón cónico de rocío se distinguen tres regiones que pueden apreciarse en la figura 2.2. En la región 1 se efectúa la producción del rocío, es decir, la transformación de la solución en gotas pequeñas debido a la acción cortante que produce el gas a velocidad alta sobre la solución en la salida de la cabeza rociadora, además en este lugar las gotas de la solución son aceleradas dentro de un cono.

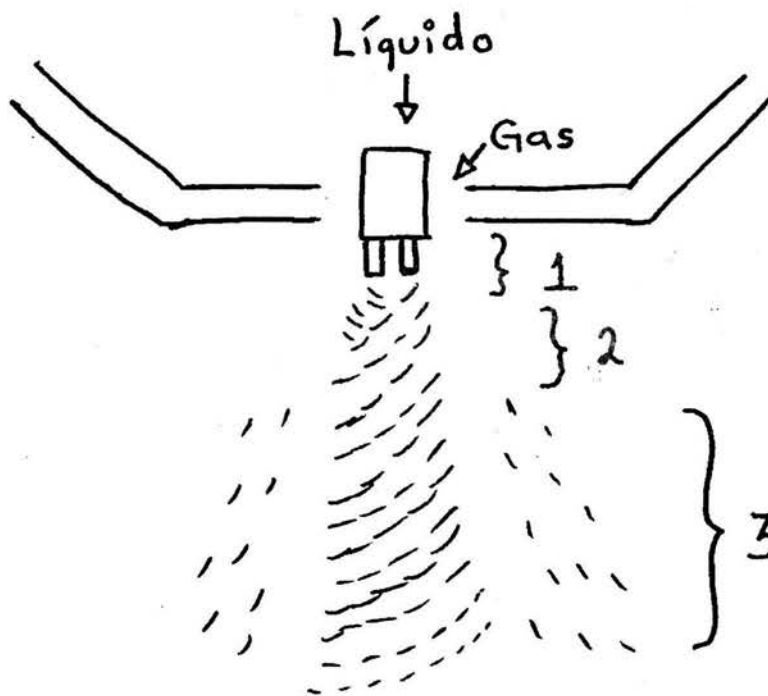


Figura 2.2 Formación de gotas en la atomización producida por un atomizador neumático.

En la región 2 se lleva a cabo el proceso de pulverización producido por la acción de las fuerzas cortantes sobre el líquido. Debido al impacto del flujo de aire en la primera y segunda zonas, se forma un remolino el cual se expande tomando forma de hélice que envuelve a todo el conjunto de gotas a lo cual se le llama aerosol. La región 3 es una zona fuera del cono principal en donde se observan gotas pequeñas con velocidad baja.

Las películas se obtienen por el método de rocío pirolítico, cuando el rocío producido por el atomizador se dirige hacia el sustrato caliente; las gotas pequeñas que lo forman manifiestan un incremento de temperatura de tal forma que los solventes usados para la solución se vaporizan dejando sobre el sustrato, una película del material deseado.

Si las gotas que forman el aerosol tienen tamaños distintos, esto da lugar a que éstas tengan diferente comportamiento térmico al reaccionar en el sustrato, lo que influye en la evolución de crecimiento, y determina las propiedades de la película obtenida. Debido a esto es importante controlar los parámetros que influyen en el tamaño de las gotas y su uniformidad, como son: las tasas de flujo tanto de la solución como del gas impulsor y la temperatura del sustrato.

Dependiendo de la temperatura a la que se encuentra el sustrato, manteniendo fijos los demás parámetros involucrados, se pueden considerar cuatro casos para el depósito :

Caso A: a temperaturas bajas, las gotas llegan al sustrato en estado líquido. El solvente en el que los componentes originales son disueltos, se evapora lentamente dando lugar a una precipitación.

Caso B: a temperaturas un poco más altas, los solventes tienen tiempo de evaporarse antes de incidir sobre el sustrato, las sales disueltas en la solución llegan a éste en estado sólido.

Caso C: a temperaturas suficientemente altas, el solvente es evaporado, las sales de partida experimentan su descomposición química y los vapores generados se extienden hacia el sustrato donde reaccionan químicamente dando lugar al compuesto deseado.

Caso D: a temperaturas excesivamente altas, las reacciones químicas toman lugar antes de que el vapor haga contacto con el sustrato, y el producto de esta reacción se deposita en el sustrato en forma de un polvo fino.

Estos casos se ilustran en la figura 2.3.

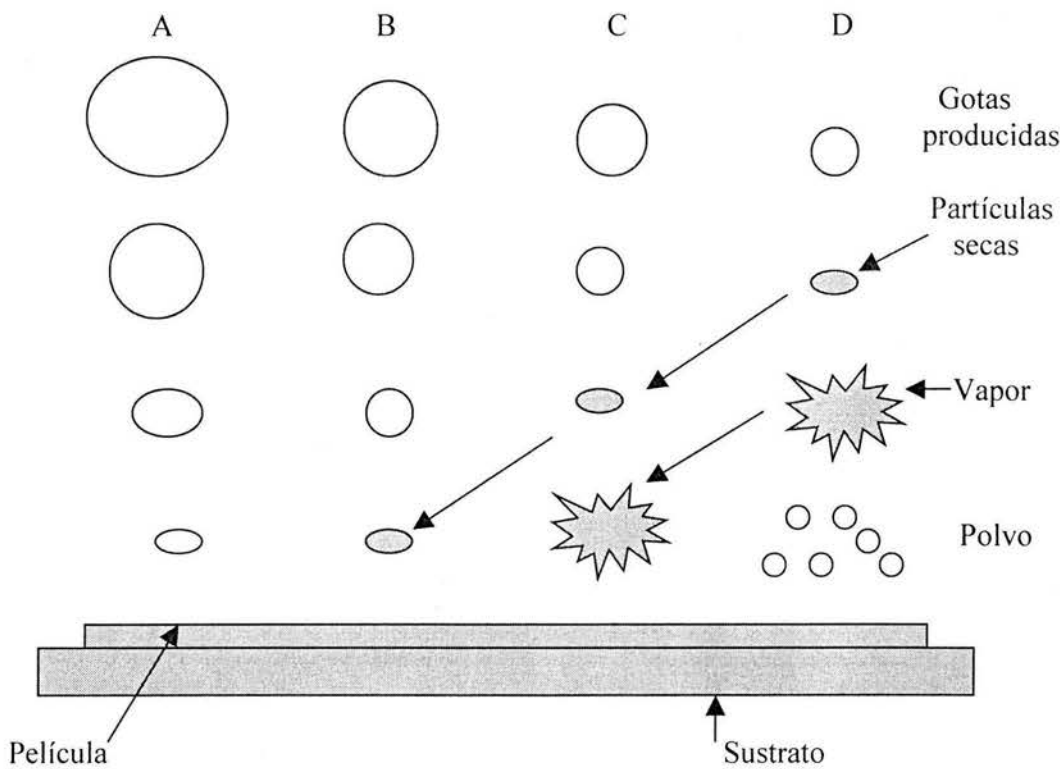


Figura 2.3 Relación entre el proceso de depósito (temperatura de sustrato) y el tamaño de las gotas.

Referencia [10]

La adherencia del depósito es muy pobre para los casos A, B y D. Un depósito como lo indica el caso C tendrá el máximo de adherencia y, en general, las películas presentan alta calidad óptica.

Debe mencionarse que los cuatro casos descritos se llevan a cabo al realizar cualquier depósito, y que uno de éstos es el que predomina en ciertas condiciones, el caso particular que predomine estará determinado principalmente por la temperatura del sustrato. Siempre se busca que se tenga el caso C, lo cual se logra encontrando el valor óptimo para la temperatura de sustrato, para esto se deben tomar en cuenta los siguientes factores: tasa de flujo de gas, distancia entre la cabeza rociadora y el sustrato, radio de las gotas (de 10 a 100 μ m), molaridad de la solución, tasa de flujo de la solución, movimiento del sustrato, capacidad de volatilización del solvente, composición química del gas, naturaleza de los solutos, etc.

II.3 PARÁMETROS DE DEPÓSITO

En la técnica de rocío pirolítico, deben controlarse los siguientes parámetros para obtener un depósito de calidad alta: parámetros químicos, tipo de sustrato a utilizar, gas portador, tiempo de depósito, tasas de flujo de gas y de solución y la temperatura del depósito[11][12].

Parámetros químicos

El escoger los parámetros químicos adecuadamente es de suma importancia ya que estos parámetros determinarán las condiciones para la reacción química que gobierna el proceso de depósito.

- 1) Solución fuente. Al escoger la solución a usar deben observarse los siguientes aspectos:
 - Compatibilidad satisfactoria entre soluto y solvente y alta estabilidad de la solución a temperatura y presión ambientales, lo que permite realizar el rocío sin descomposición.
 - Temperaturas bajas de evaporación del solvente y de sublimación del soluto, comparadas con la temperatura de pirólisis.

- 2) Sustrato. Al escoger el tipo de sustrato a utilizar deben observarse sus propiedades térmicas y las temperaturas del proceso de manera que, a la temperatura de depósito, el sustrato permanezca químicamente estable y térmicamente resistente.

Para este trabajo se utilizaron como sustratos placas de cuarzo, de alumina, de silicio monocristalino y de vidrio pirex.

- 3) Los gases de soporte. El único criterio que se considera al escoger un gas es su compatibilidad con la reacción. Ya que la temperatura de reacción se conoce, aproximadamente, la elección estará determinada sólo por consideraciones químicas.

Temperatura de depósito

Como en cualquier proceso químico, en este caso, la temperatura juega un papel crucial en el control del depósito. La temperatura de depósito, es decir, la temperatura de la superficie del sustrato, es controlada esencialmente por:

- a) El sistema de calentamiento. Que determina la homogeneidad de la temperatura en la superficie del sustrato.
- b) La tasa de flujo de gas impulsor. Que tiende a enfriar la superficie del sustrato significativamente.
- c) La naturaleza del sustrato. La amplitud del gradiente de temperatura a través del espesor del sustrato, depende directamente de su conductividad térmica.

En este trabajo, las temperaturas de depósito usadas fueron desde 400°C hasta 600°C, para las películas no impurificadas y de 580°C para las películas impurificadas.

Tasas de flujo de gas y de la solución

Ambas tasas de flujo determinarán en buena medida la calidad y la homogeneidad de la película depositada. La tasa de flujo de gas determina el tamaño de las gotas del rocío. En general, el tamaño de las gotas producidas decrece cuando la tasa de flujo de gas crece. Por otro lado, dada una cierta molaridad (concentración de soluto) de la solución de partida, la tasa de flujo de solución determina la cantidad de masa que incide sobre el sustrato por unidad de tiempo y por unidad de área.

Tiempo de depósito

El tiempo de depósito juega un papel importante en la producción de películas delgadas ya que debe ser lo suficientemente largo como para obtener un depósito continuo con el espesor deseado.

II.4 PREPARACIÓN DE MUESTRAS

Dentro del desarrollo experimental se prepararon dos tipos de muestras: no impurificadas e impurificadas con paladio, con el propósito de observar y cuantificar los cambios provocados por la introducción del paladio en la solución fuente, es decir, los efectos de la incorporación de paladio sobre la estructura cristalina y sobre las características físicas de las películas de óxido de estaño.

Para la preparación de las muestras no impurificadas, se cortaron sustratos de 1 x 1 cm de placas de cuarzo, de alúmina y de silicio monocristalino. Los sustratos de silicio se introdujeron en solución "p" (10ml de HF, 15ml de HNO₃ y 300ml de agua), la cual remueve el óxido de silicio nativo, durante 5 minutos, posteriormente se lavaron con agua desionizada y se secaron con un chorro de nitrógeno. Los sustratos de vidrio y cuarzo se limpiaron en un baño ultrasónico al introducirlos en tricloroetileno, en metanol, en acetona y nuevamente en metanol, durante 5 minutos en cada caso. Para ser utilizados los sustratos

se secaron con nitrógeno. Se les puso a todos una capa de grafito en una sola cara (en el caso del silicio, en la cara no pulida) para evitar que haya contaminación por el baño de estaño fundido del sistema de rocío en donde se colocan los sustratos.

Para realizar los depósitos, primero se limpió el sistema de rocío pirolítico con agua desionizada, haciéndola pasar por el atomizador. Se calentó el sistema a 400 °C y luego se colocó un matraz con la solución de partida conectado con una manguera de teflón al flujómetro y de ahí se transporta mediante otra manguera hacia la cabeza rociadora o atomizador. Con el flujómetro (ver figura 2.4) se controló el flujo del gas portador. La solución fuente utilizada en el presente trabajo se obtuvo disolviendo $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$ en Agua desionizada (3 partes) + Etanol (1 parte).

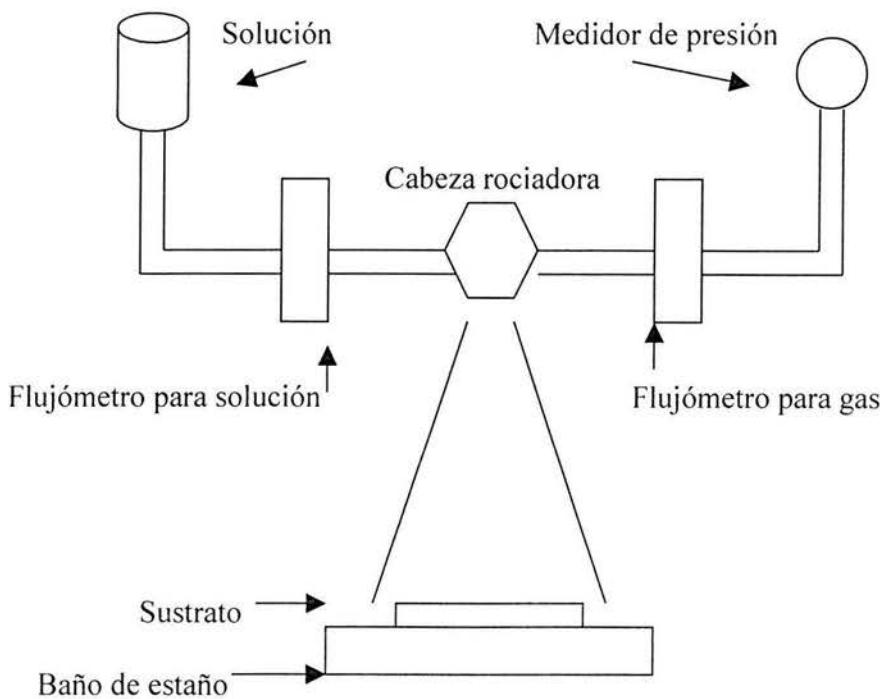


Figura 2.4 Esquema del sistema de rocío pirolítico.

Se colocaron las muestras con la cara recubierta con grafito en contacto con el estaño fundido y se esperó un minuto para que se homogeneizara la temperatura del sustrato. Después se inició el rocío de la solución por un tiempo de 10 min, en todos los casos. Simultáneamente se midió el volumen de solución rociado durante un cierto tiempo de rocío, con lo que se obtuvo la tasa de flujo de la solución. La tasa de flujo de gas usada fue de 8 l/min y la tasa de flujo de solución fuente fue de 9 cm³/min, controladas mediante flujómetros, para las muestras no impurificadas. Mientras que para las muestras impurificadas la tasa de flujo de gas fue de 8 l/min y la tasa de flujo de solución fue de 6 ml/min. Dado que las películas depositadas son de óxido de estaño se utilizó aire como gas portador. Se interrumpió el rocío y se retiraron las muestras a las que se les removió el grafito. Se realizó el mismo procedimiento para todas las temperaturas de sustrato usadas: 400, 450, 500, 550 y 600 °C.

Posteriormente se recocieron todas las muestras depositadas sobre cuarzo y sobre alúmina en aire, a presión atmosférica, en un horno a 750 °C por una hora. A las muestras depositadas sobre cuarzo, para cada temperatura, se les colocaron cuatro franjas de cromo, como electrodos, por evaporación térmica al vacío. El material utilizado para la evaporación fue un alambre de tungsteno recubierto con cromo. La evaporación se realizó a una presión de 10⁻⁶ torr, simultáneamente se midió el espesor de la película de cromo con un medidor de espesores in situ. A las muestras con sustratos de alúmina se les colocaron, también, electrodos de cromo mediante evaporación térmica al vacío.

Para la impurificación de la solución de rocío se utilizó Nitrato de Paladio como impurificante. Las muestras con impurificante se depositaron siguiendo el mismo proceso.

Cabe aclarar que para estos depósitos se utilizaron sustratos de alúmina, de vidrio y de cuarzo. Todos los depósitos se realizaron a una temperatura de sustrato de 580 °C. Dado que se observó que las muestras no impurificadas tenían las mejores respuestas a las temperaturas de sustrato de 550 y 600 °C. El impurificante fue adicionado a distintos porcentajes atómicos en relación al estaño. Las soluciones de rocío se obtuvieron de la siguiente manera:

Para obtener una solución impurificada al 5% at se disolvieron 0.491g de PdNO en 0.5 litros de agua. De esta solución se tomaron 100ml a los que se le adicionaron 0.88g de $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$.

Para obtener la solución impurificada al 4% at se tomaron 80ml al 5% at y se le adicionó agua hasta obtener 100ml al 4% at y luego se le agregaron 0.88g de $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$

Para la obtención de la solución al 3% at se tomaron 60ml de solución al 5% at y se adicionó agua hasta obtener 100ml al 3% at y luego se le agregaron 0.88g de $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$

Para obtener una solución al 2% at se tomaron 40ml de solución al 5% at y se le adicionó agua hasta obtener 100ml al 2% at y se le agregaron 0.88g de $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$

Para la obtención de la solución al 1% at se tomaron 20ml al 5% at y se le adicionó agua hasta obtener 100ml al 1% at y luego se le agregaron 0.88g de $\text{SnCl}_4 + 5\text{H}_2\text{O}$

Todas las muestras impurificadas depositadas sobre cuarzo y sobre alúmina fueron recocidas a 750 °C en un horno en aire a presión atmosférica durante una hora. Después se les depositaron electrodos de cromo por evaporación térmica al vacío.

El espesor de las películas depositadas se midió mediante un perfilómetro, ya que en cada depósito se dispuso un sustrato de vidrio con una parte de la superficie cubierta con un cubreobjetos para que durante el depósito de la película se forme un escalón..

II.5 CARACTERIZACION

En esta sección se establece la caracterización de las películas de SnO₂ elaboradas mediante el proceso de rocío pirolítico, la cual comprende el análisis de su estructura cristalina, la medición de la resistencia eléctrica y su dependencia con la temperatura, así como la respuesta de los dispositivos elaborados a la acción del gas testigo, hidrógeno en el presente caso.

Estructura

Para el análisis de la estructura cristalina de las películas depositadas sobre cuarzo a distintas temperaturas, se hicieron mediciones de difracción de Rayos X [13, 14]. Estas mediciones se realizaron con un Difractómetro modelo Siemens D 5000, en donde se utilizó radiación con longitud de onda de 1.5406 Å. Esta longitud de onda proviene del cobre.

Resistencia eléctrica y su dependencia con la temperatura

Para las mediciones de la resistencia eléctrica [15], se utilizó un circuito cuyo diagrama esquemático se muestra en la figura 2.5. La muestra se colocó en un portamuestras, se mide el paso de corriente eléctrica a través de la muestra cuando a ésta se le aplica un voltaje. Se utilizó un sistema de vacío (ver figura 2.6) con el cual se puede establecer una presión de 10^{-5} torr para evitar la oxidación de la muestra y de los electrodos. Se obtuvieron las gráficas de las características corriente-voltaje (I-V) para distintas temperaturas. Esto se realizó para las muestras no impurificadas.

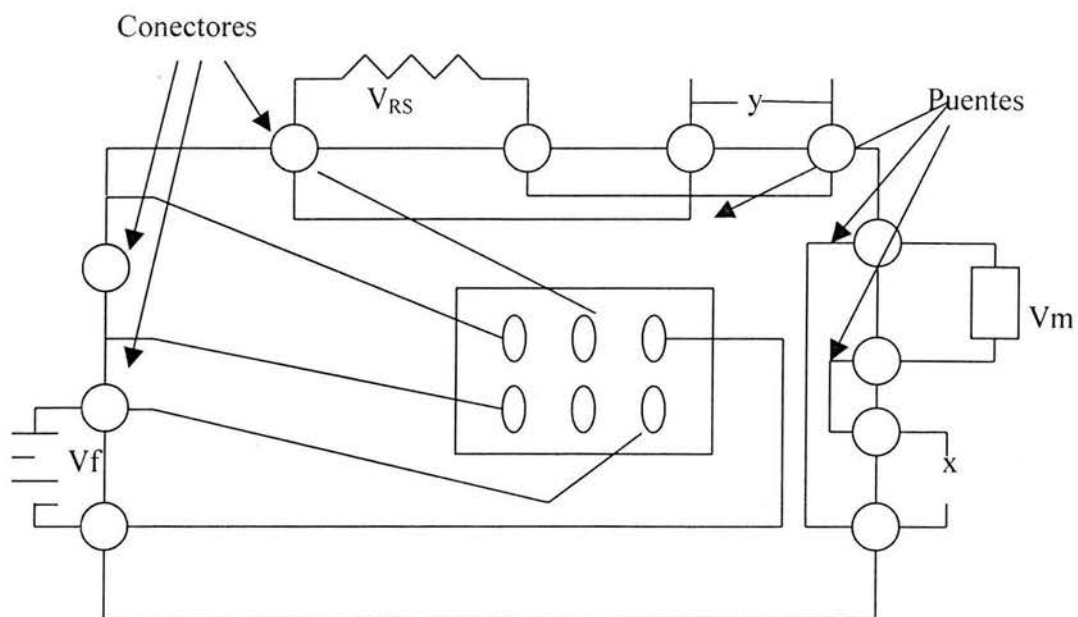


Figura 2.5 Esquema del circuito eléctrico. V_{RS} es el voltaje en la resistencia en serie, V_m es el voltaje de la muestra, V_f es el voltaje aplicado. El circuito mostrado se encuentra montado dentro de una caja de aluminio en donde fue colocado también un interruptor conectado a los conectores que se encuentran en los lados de la caja.

El proceso de medición fue el siguiente: Con la muestra colocada en el portamuestras se hicieron las conexiones eléctricas necesarias y se introdujo en la cámara de medición, se aplicó un voltaje de 1.5 o 2 volts (dependiendo de la respuesta de la muestra a determinada temperatura) y se midió la corriente eléctrica que pasa a través del circuito. La temperatura de la muestra se aumentó a diferentes valores mediante un controlador de temperatura. La temperatura de la muestra se detectó con un termopar de chromel-alumel.

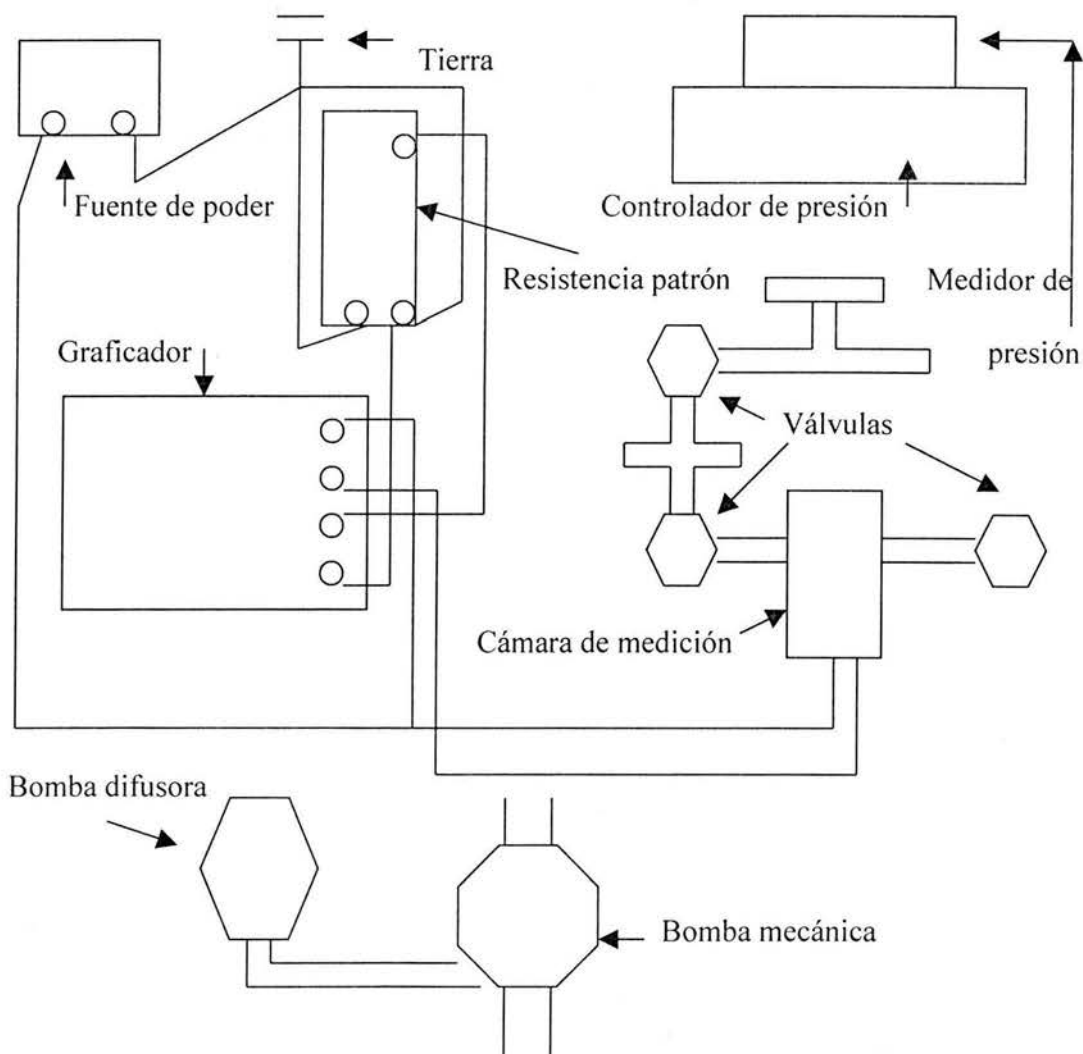


Figura 2.6 Diagrama del sistema de para las características corriente-voltaje.

Las mediciones se realizaron en vacío a 10^{-5} torr, en atmósfera de aire, en nitrógeno y en una mezcla nitrógeno-hidrógeno. En el caso de vacío, se evacuó el sistema y se obtuvieron las características corriente-voltaje (I-V) para temperaturas desde 20°C hasta 400°C en intervalos de 50°C. Para el caso, con atmósfera de aire, o de nitrógeno, no se evacuó la cámara de mediciones, se obtuvieron las características I-V. Se repitió este proceso para temperaturas desde la ambiente hasta 250°C en intervalos de 50°C. Las gráficas obtenidas de las características I-V en cada proceso se analizaron para obtener la dependencia de la resistencia con la temperatura.

Respuesta al gas testigo (Hidrógeno)

Para determinar la respuesta de las muestras, tanto no impurificadas como impurificadas, al gas testigo (hidrógeno), se utilizó el mismo circuito eléctrico mostrado en la figura 2.5 y el sistema de la figura 2.6.

Nuevamente se introdujo la muestra en la cámara de medición, se aplicó un voltaje de 1.5 o 2 volts (dependiendo de la respuesta de la muestra). Para el caso con atmósfera de la mezcla de hidrógeno y nitrógeno, se evacuó la cámara de medición, después se dejaba fluir nitrógeno gas en dicha cámara durante el calentamiento.

Cabe aclarar que siempre se estableció un flujo de nitrógeno todo el tiempo para evitar que al momento de introducir la mezcla se tuvieran variaciones en la temperatura de la muestra y que esto afectara al momento de estar midiendo la respuesta del dispositivo al gas testigo. Por otro lado, en el tanque de mezcla del sistema, se introducía nitrógeno y posteriormente

el hidrógeno, la determinación de la concentración de hidrógeno se realizó mediante un medidor de presión absoluta fijando una concentración de 1000 partes por millón de hidrógeno en nitrógeno. Este proceso se repitió en un rango de temperaturas desde 20°C hasta 200°C en intervalos de 50°C. El proceso de medición se realizó para distintas concentraciones de hidrógeno: 5×10^2 , 10^3 , 3×10^3 , 7×10^3 y 10^4 ppm en la atmósfera ambiental de nitrógeno.

II.6 INSTRUMENTACIÓN

Para la preparación de las muestras y la caracterización, se utilizaron los siguientes equipos:

1) Para la evaporación térmica al vacío:

- Medidor de alto vacío Penning marca Edwards.
- Medidor de espesores in situ INFICON.
- Medidor de presión Hasting Vacuum Gauge
- Sistema de vacío con bombas mecánica y de difusión.
- Fuente de potencia para evaporación Leybold

2) Para mediciones de la dependencia de la resistencia con la temperatura y la respuesta al gas testigo:

- Baratron MKS
- Controlador de temperatura Omega
- Fuente de poder Hewlett-Packard
- Graficador 7015B X-Y Recorder, marca Hewlwt-Packard

- Autotransformador
- Sistema de vacío con bombas mecánica y difusora (figura 2.6)
- Resistencia patrón
- Circuito eléctrico (figura 2.5)

3) Para el recocido de las muestras:

- Horno Lindberg Blue con control de temperatura

4) Para la medición de espesores de las películas:

- Perfilómetro Dektak IIA

5) Para la difracción de rayos X:

- Difractómetro Siemens D 5000

CAPÍTULO III

III.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo se muestran y se discuten los resultados de la caracterización de las películas elaboradas mediante la técnica de rocío pirolítico.

III.2 CARACTERÍSTICAS DE LAS PELÍCULAS DE SnO₂

Espesor de las películas

En la Tabla III.1 se muestran los valores medidos del espesor para películas, impurificadas y no impurificadas, preparadas en diferentes condiciones de depósito.

Tabla III.1

Muestra	Temperatura del sustrato Ts (°C)	Espesor de la película (Å)
SnO ₂ impurificada al 1%	580	1562
SnO ₂ impurificada al 2%	580	1491
SnO ₂ impurificada al 3%	580	1747
SnO ₂ impurificada al 4%	580	2062
SnO ₂ impurificada al 5%	580	1691
SnO ₂ no impurificada	400	1067

SnO ₂ no impurificada	450	1098
SnO ₂ no impurificada	500	1346
SnO ₂ no impurificada	550	1483
SnO ₂ no impurificada	600	1397

En general, en las películas delgadas preparadas mediante el proceso de rocío pirolítico, el espesor decrece a medida que aumenta la temperatura de sustrato, con una tendencia a un valor constante para un rango dado de temperaturas. Como se observa, los valores del espesor mostrados en la Tabla III.1, para las muestras no impurificadas no muestran la tendencia antes enunciada. Esto se explica en consideración a dos factores: a) la posición de las muestras cubiertas con cubreobjetos no fue exactamente la misma y b) se tiene el efecto de que aunque la temperatura de sustrato aumente desde 400 hasta 600 °C, probablemente estas temperaturas de sustrato se sitúan en el intervalo en el que el espesor de las películas tiende a un valor constante. Por lo cuál, las variaciones en el espesor se asocian con las variaciones en la posición de los sustratos en relación al chorro de gotas producidas por el atomizador.

Por otro lado, aunque las muestras impurificadas fueron preparadas con los mismos valores de los parámetros de depósito, las variaciones en el espesor de dichas películas, también se asocian con variaciones en la posición de los sustratos en relación al chorro de gotas durante el depósito. Cabe aclarar que el espesor de las películas impurificadas es mayor que el espesor de las muestras no impurificadas producidas en condiciones de depósito similares. Este efecto se explica con base en dos factores a) La concentración de soluto en

la solución de partida, en todos los casos de muestras impurificadas, es mayor que aquella usada para las muestras no impurificadas y b) dado que el impurificante se adicionó a la solución de partida como nitrato de paladio, esta componente puede alterar la rapidez de las reacciones químicas que dan lugar a la película sólida.

Estructura cristalina

En las figuras 3.1. a, b, c, d y e se muestran los espectros de difracción de rayos x obtenidos para muestras no impurificadas depositadas en cada una de las temperaturas de sustrato utilizadas. Estos espectros indican que las películas depositadas son policristalinas y que están formadas por óxido de estaño con estructura cristalina tetragonal (casiterita, tarjeta 41-1445 de JCPDS). Se puede observar que en todos los espectros de la Figura 3.1 se tienen picos debidos a reflexiones en los planos (110) y (101). Mientras que en los espectros de las muestras depositadas a las cuatro temperaturas de sustrato mayores se tienen, también, picos debidos a reflexiones en los planos (111) y (211).

Se sabe que la magnitud de los picos, con referencia al ruido observado en los espectros de difracción de rayos x, se puede asociar con el espesor de las películas depositadas, es decir, los picos serán de intensidad mayor en espectros obtenidos para películas de espesor mayor. Por otro lado, el semi-ancho de los picos de difracción se asocia con el tamaño de los cristalitos que conforman la película. Se tienen picos más estrechos para películas con tamaño de cristalito mayor.

En consideración sólo a las reflexiones en los planos (110) y (101), que aparecen en todos los espectros, la variación observada en su intensidad muestra una tendencia similar a la variación de sus respectivos espesores. Es decir, la intensidad de los picos de difracción es menor para la muestra depositada a temperatura de sustrato menor, que es la que tiene el espesor menor.

En las figuras 3.2. a, b, c y d, se muestran los espectros de difracción de rayos x obtenidos de las películas con cada una de las concentraciones de impurificación en las soluciones de partida. Se muestran los espectros de las películas con concentración de impurificación mayor en comparación con el espectro de la película con la concentración de impurificación menor usada.

La variación observada en la magnitud de los picos de difracción en los espectros de películas con concentraciones de impurificante mayores, se explica si se considera que a mayores concentraciones de impurificante se tiene una mayor incorporación de átomos de paladio a la red del óxido de estaño, posiblemente como sustituto del estaño. Como los tamaños atómicos del paladio y del estaño son diferentes, la incorporación de átomos de paladio en la red del SnO_2 introduce esfuerzos que deforman la celda unitaria de la estructura cristalina del óxido, como resultado del incremento en los esfuerzos internos se tiene una tendencia a evitar el crecimiento de una fase cristalina. Para el valor mayor de concentración de impurificante se tiene inclusive la amorfización del material depositado. Aún con un recocido a $750\text{ }^\circ\text{C}$, en aire, durante dos horas no se induce una recristalización del óxido, con el consecuente crecimiento del grano.

Fig. 3.1.a Espectro de difracción de rayos X obtenido de la muestra no impurificada depositada a una temperatura de sustrato de 400°C.

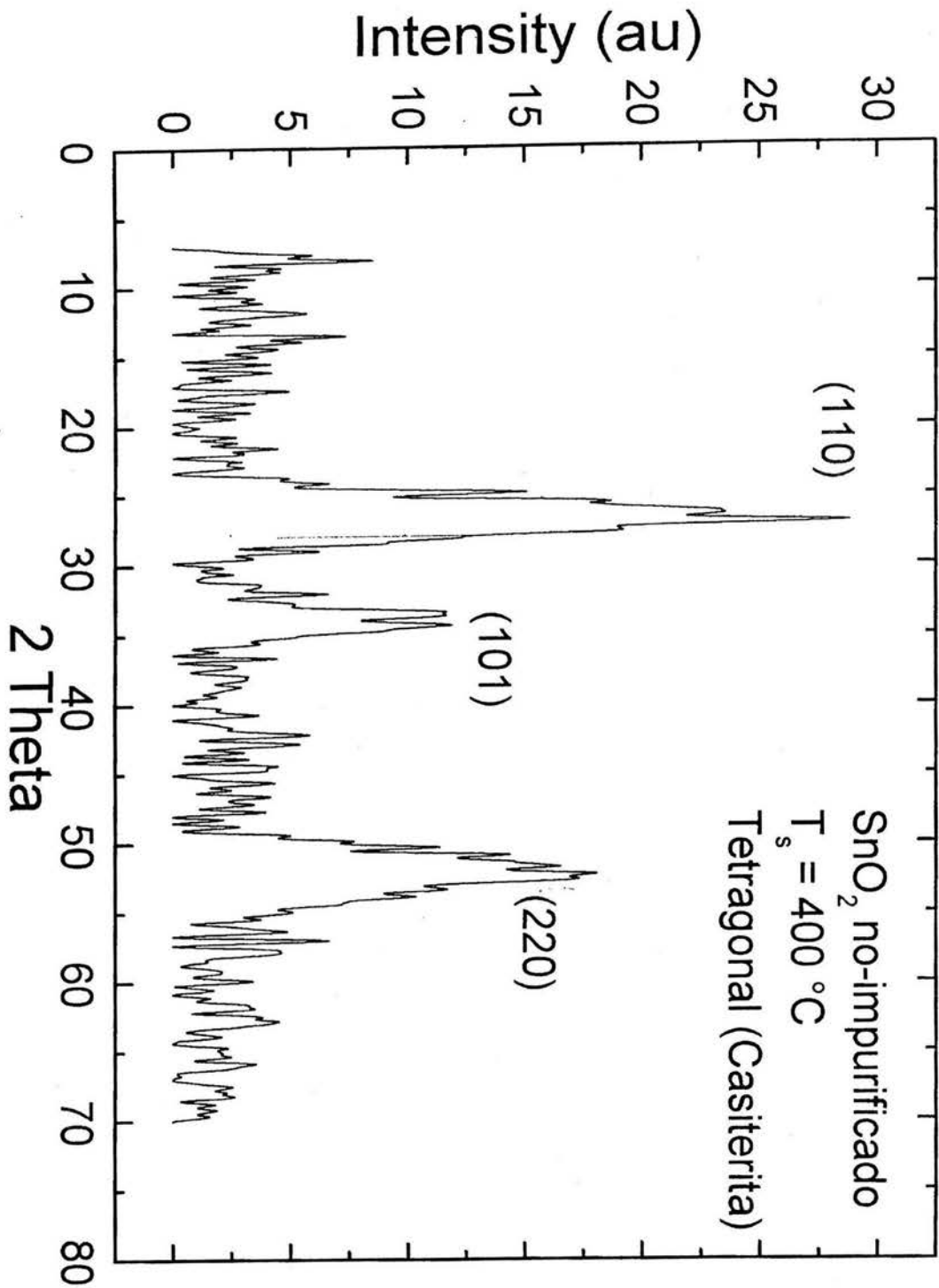


Fig. 3.1.b Espectro de difracción de rayos X obtenido de la muestra no impurificada depositada a una temperatura de sustrato de 450°C.

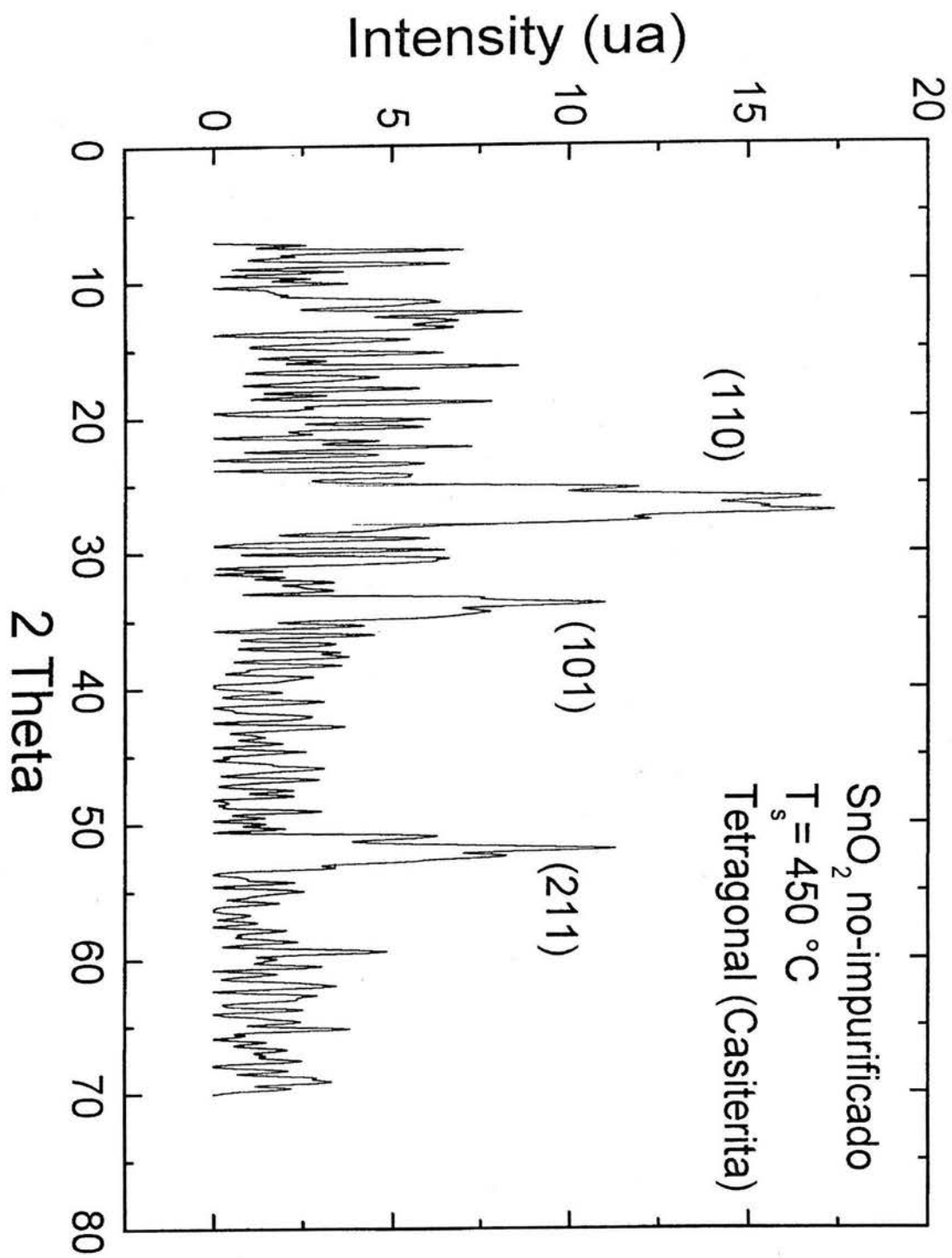


Fig. 3.1.c Espectro de difracción de rayos X obtenido de la muestra no impurificada depositada a una temperatura de sustrato de 500°C.

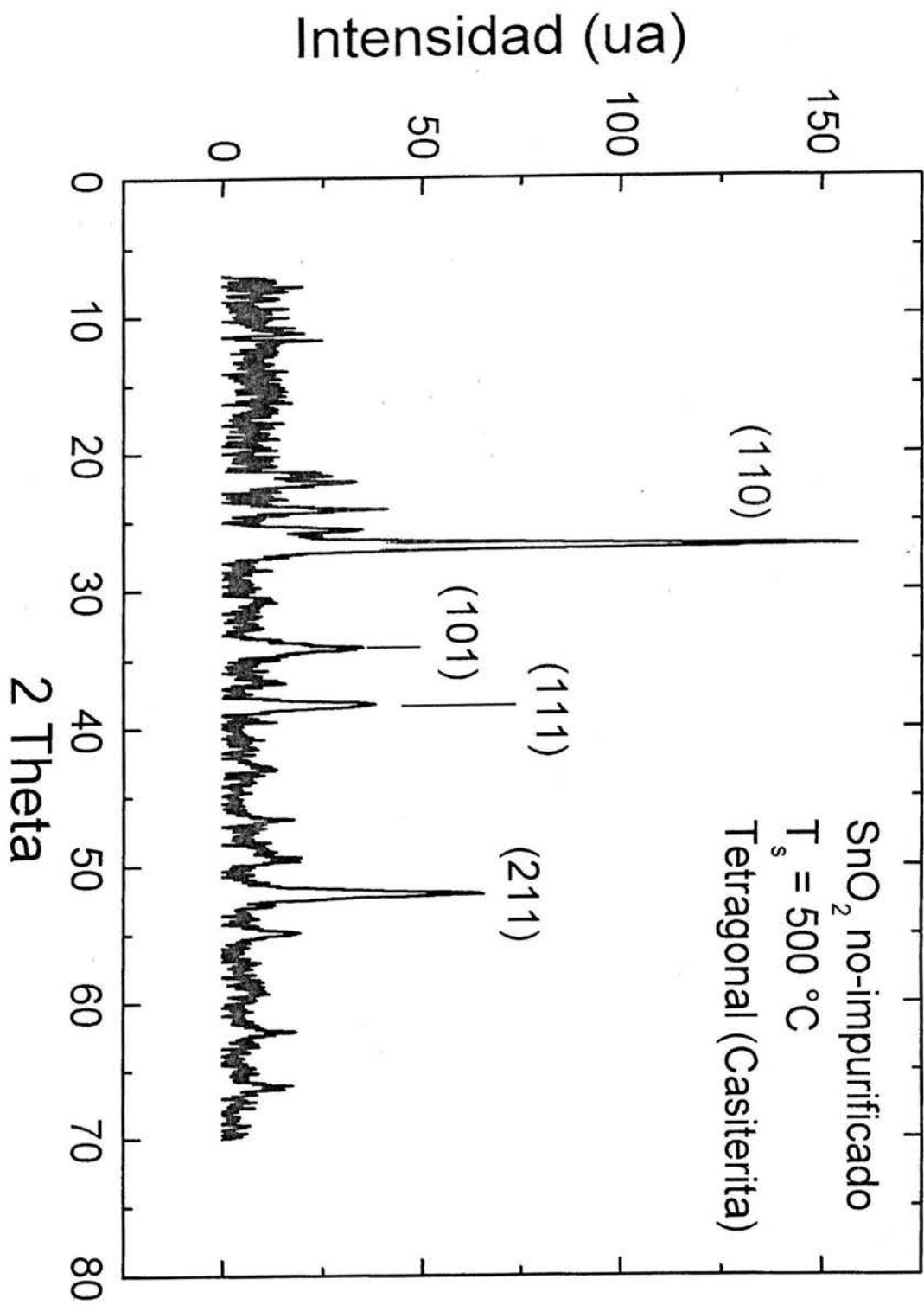


Fig. 3.1.d Espectro de difracción de rayos X obtenido de la muestra no impurificada depositada a una temperatura de sustrato de 550°C.

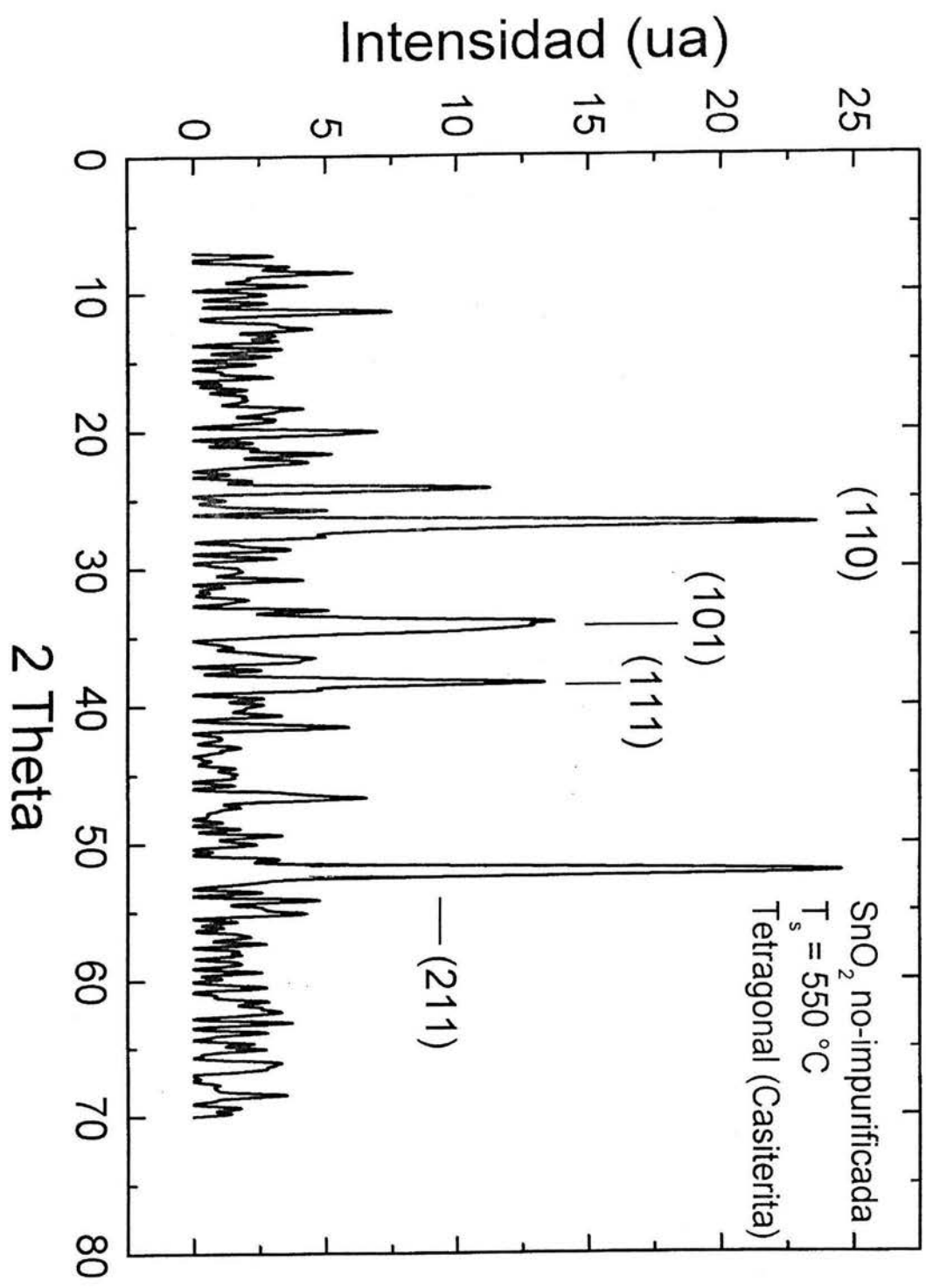


Fig. 3.1.e Espectro de difracción de rayos X obtenido de la muestra no impurificada depositada a una temperatura de sustrato de 600°C.

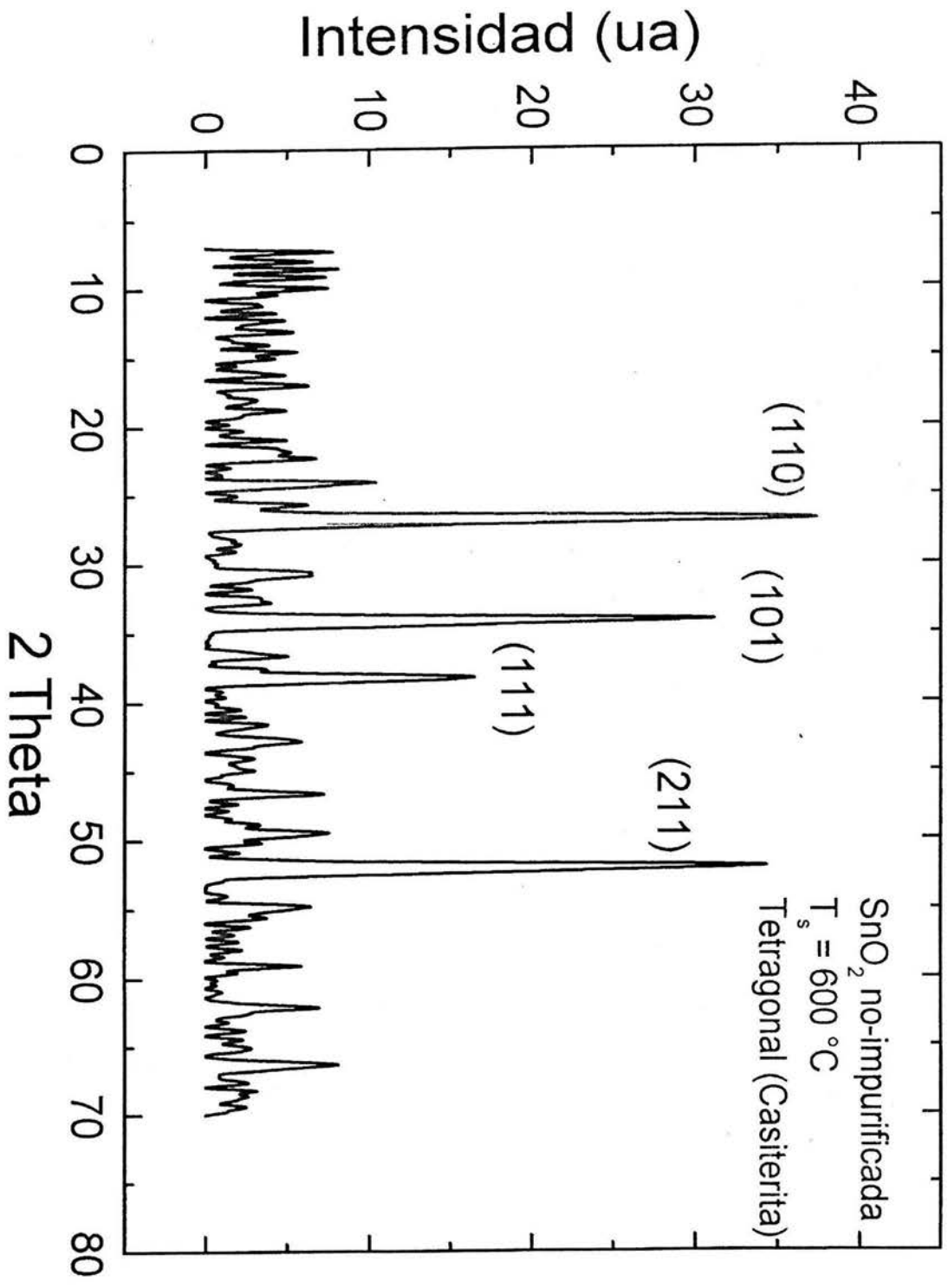


Fig. 3.2.a Espectro de difracción de rayos X obtenido de la muestra impurificada con paladio al 2% at. en comparación con el espectro de la muestra impurificada con paladio al 1% at.

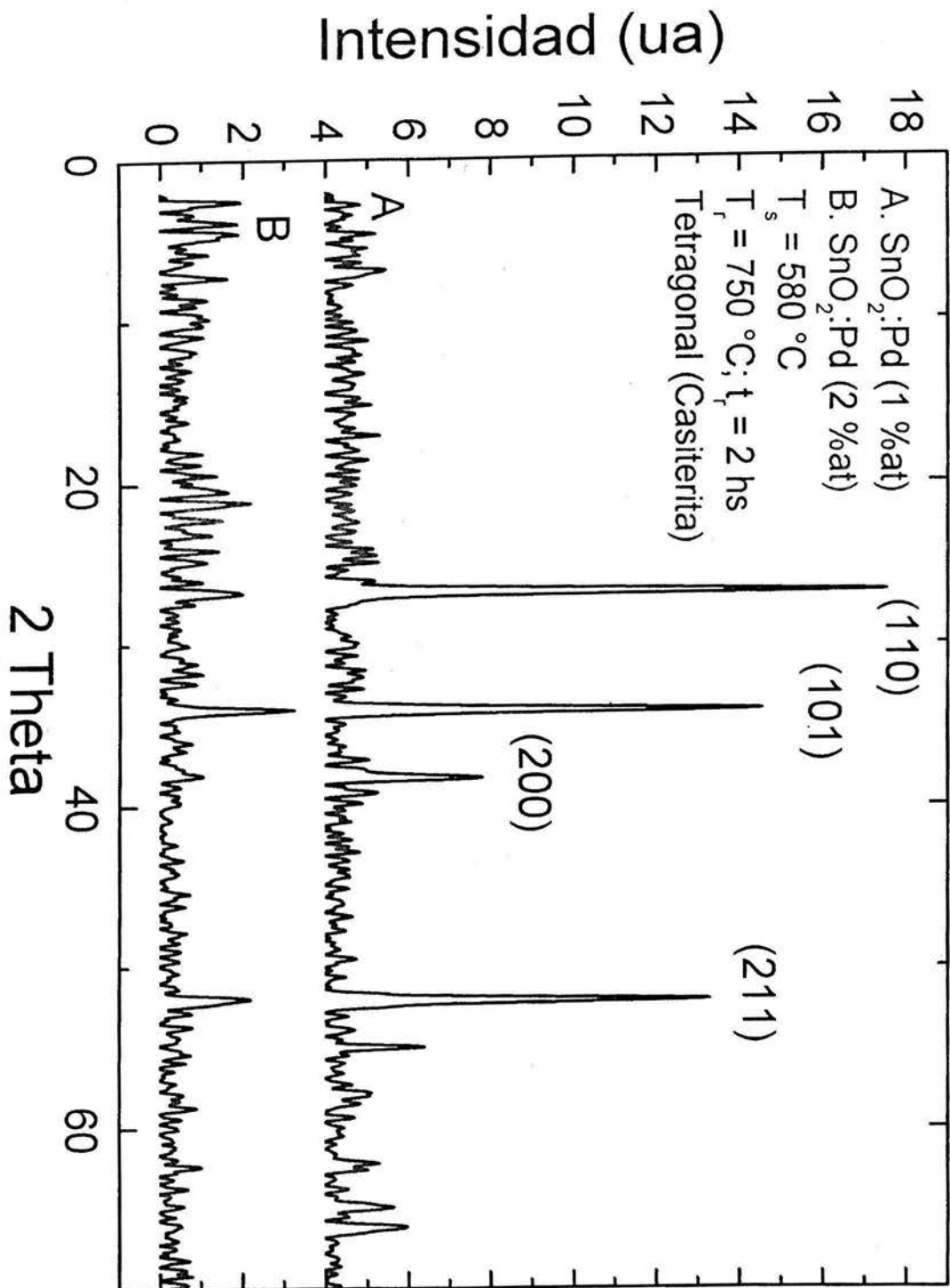


Fig. 3.2.b Espectro de difracción de rayos X obtenido de la muestra impurificada con paladio al 3% at. en comparación con el espectro de la muestra impurificada con paladio al 1% at.

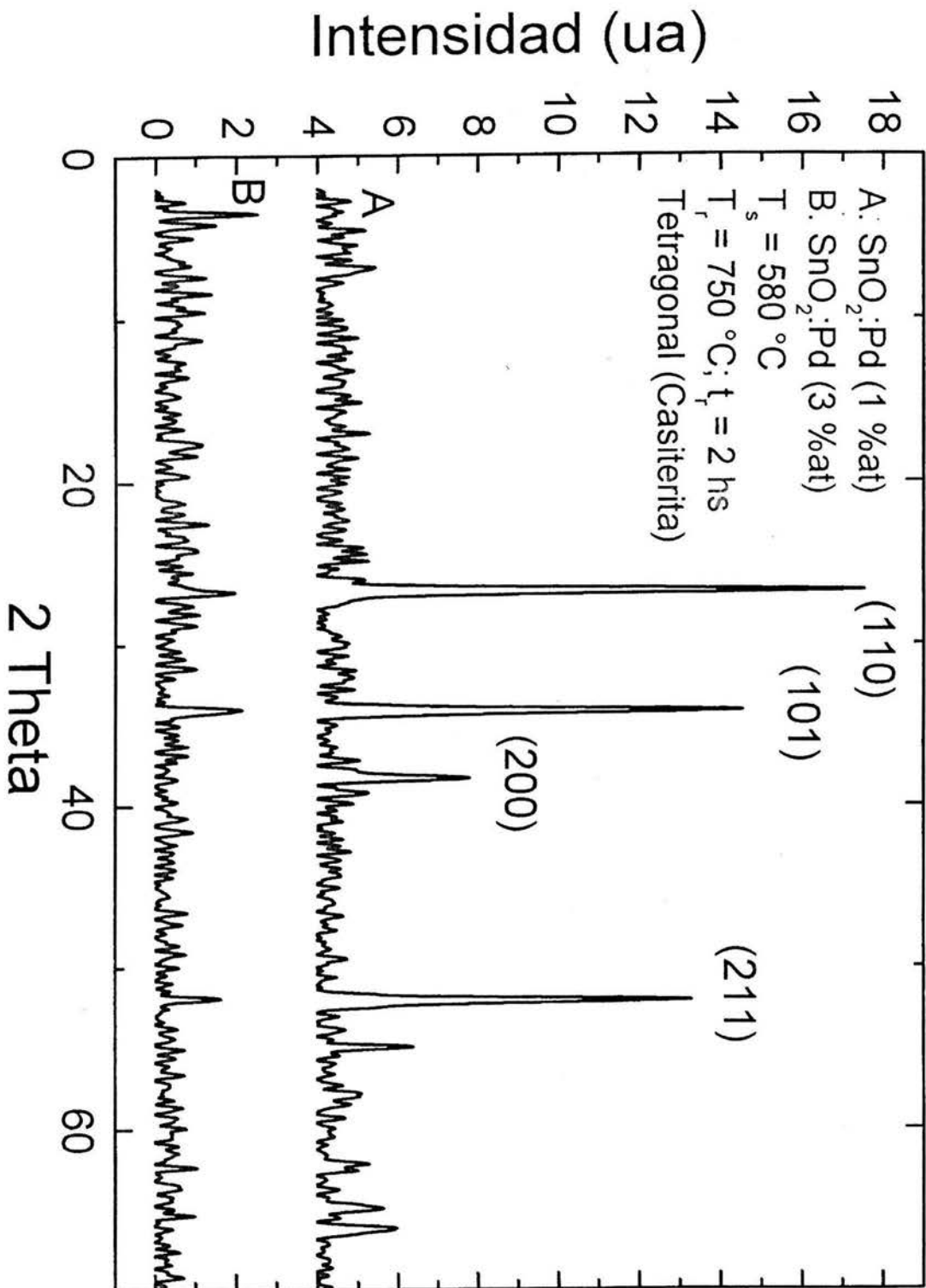


Fig. 3.2.c Espectro de difracción de rayos X obtenido de la muestra impurificada con paladio al 4% at. en comparación con el espectro de la muestra impurificada con paladio al 1% at.

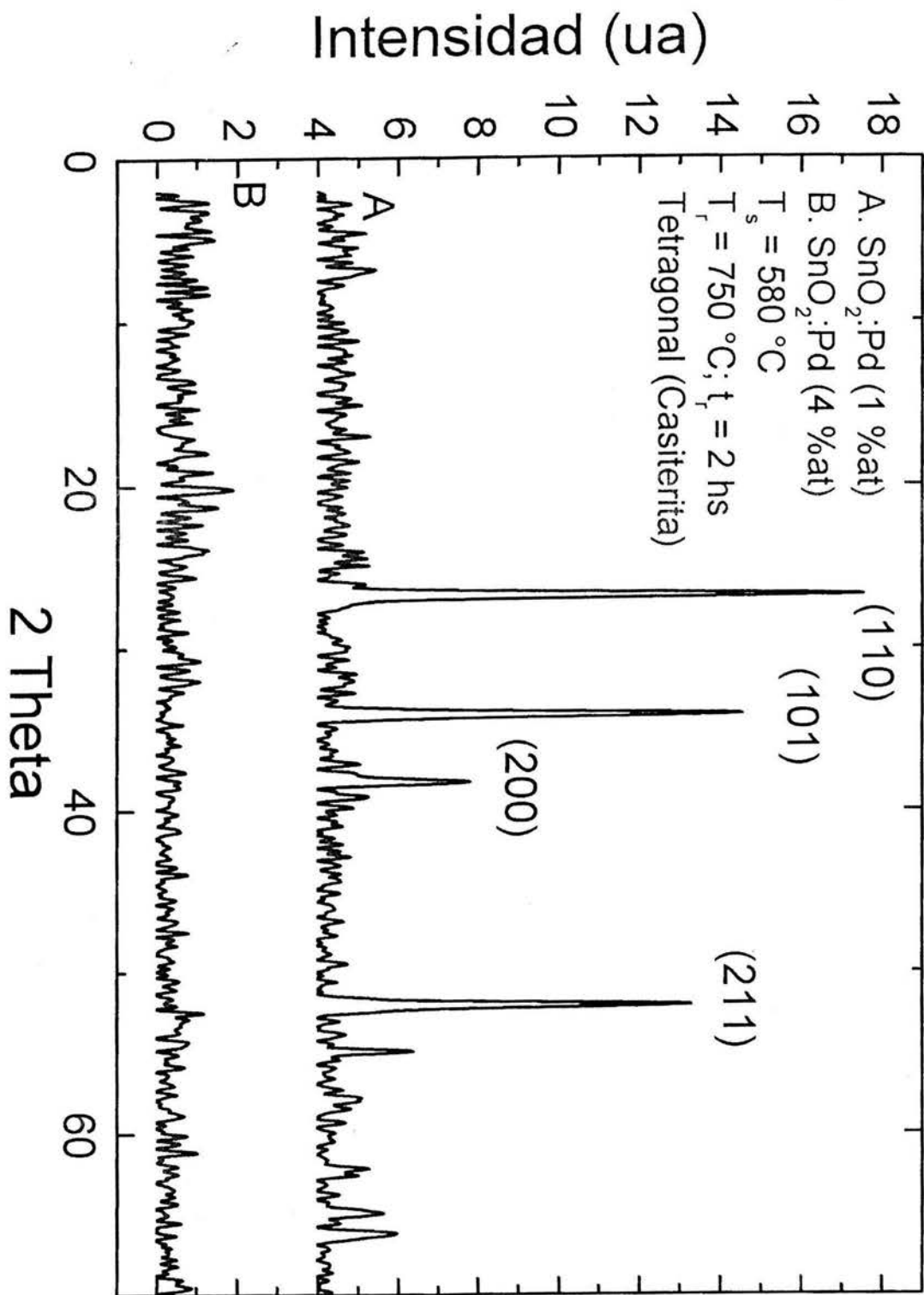
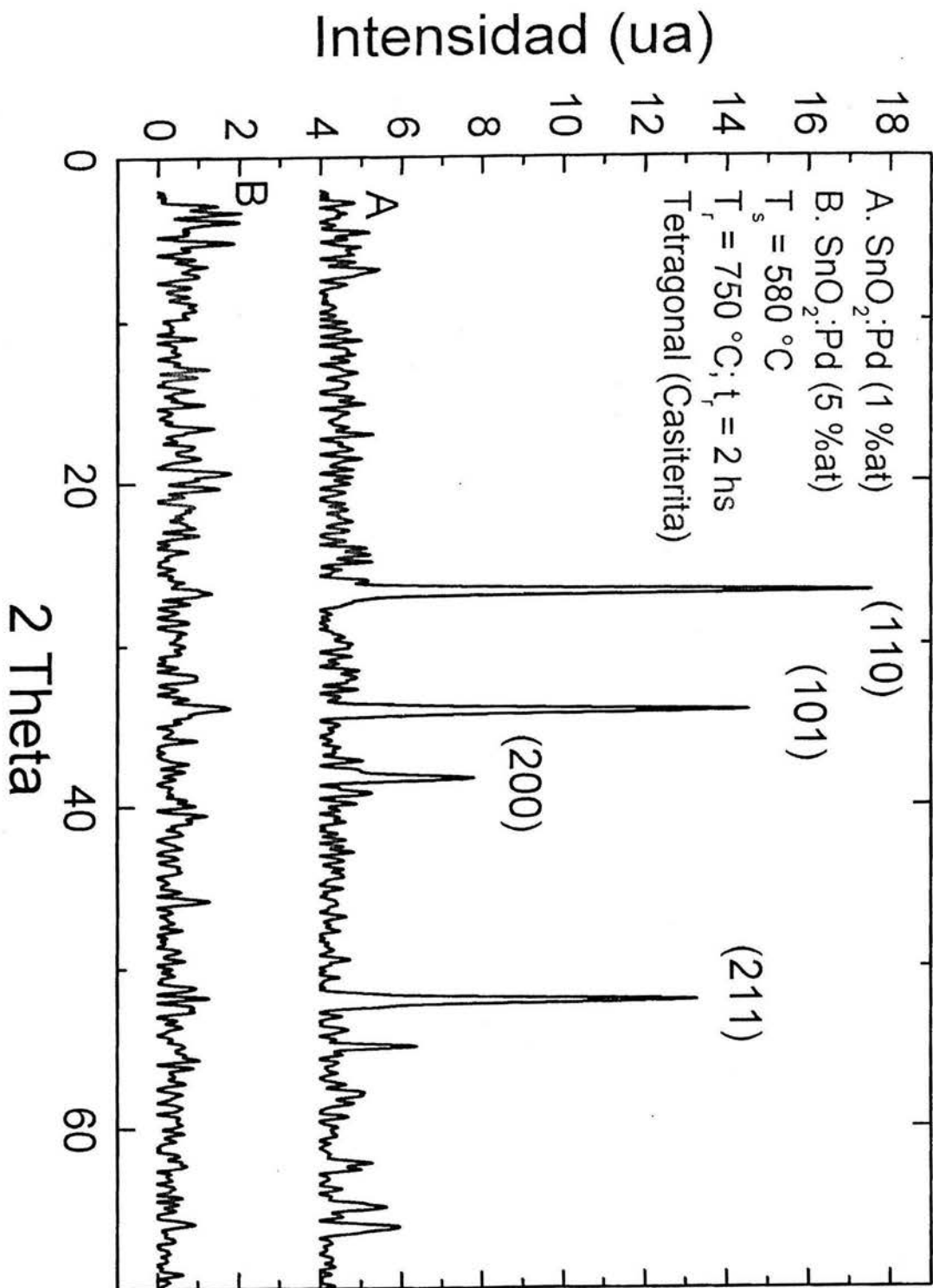


Fig. 3.2.d Espectro de difracción de rayos X obtenido de la muestra impurificada con paladio al 5% at. en comparación con el espectro de la muestra impurificada con paladio al 1% at.



Tamaño de grano

El tamaño de grano de las películas depositadas se puede determinar de los espectros de difracción de rayos-x, al tomar en consideración el semiancho de los picos de difracción en los espectros [16]. Para determinar el tamaño de grano D del material policristalino que constituye las películas, se usa la relación de Scherrer:

$$D = 0.9 \lambda / L \cos \nu \quad (3.1)$$

en donde λ es la longitud de onda de los rayos x utilizados, que para el presente caso tiene un valor de $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$, L es el ancho del pico medido a la mitad de su intensidad y ν el ángulo de difracción. Ya que los espectros de difracción de rayos X muestran varios picos, en este trabajo sólo se tomó el semiancho del pico debido a la reflexión en la familia de planos (110), que en general es de magnitud mayor, para obtener el tamaño de grano, excepto en el espectro de la muestra no impurificada depositada a $550 \text{ }^\circ\text{C}$. En la Tabla III.2 se muestran los valores calculados para el tamaño de grano en películas preparadas en cada una de las condiciones de depósito.

Tabla III.2

Muestra	Temperatura del Sustrato T_s (°C)	Tamaño de Grano D (nm)
SnO ₂ no-impurificada	400	5.80

SnO ₂ no-impurificada	450	5.80
SnO ₂ no-impurificada	500	40.54
SnO ₂ no-impurificada	550	20.26
SnO ₂ no-impurificada	600	20.26
SnO ₂ impurificada al 1% at	580	46.10
SnO ₂ impurificada al 2% at	580	46.10
SnO ₂ impurificada al 3% at	580	30.72

Cabe aclarar que para las películas depositadas con concentraciones de impurificante del 4 y 5 % at, no fue posible calcular los respectivos tamaños de grano.

El tamaño de grano en las películas no impurificadas es mayor en aquellas depositadas a temperaturas de sustrato mayores. Mientras que para el caso de las películas impurificadas con paladio, el tamaño de grano muestra una tendencia decreciente como se incrementa la concentración de impurificante en la solución, hasta llegar prácticamente a generar depósitos amorfos para las concentraciones de impurificante mayores. Por otro lado, cabe aclarar que películas, impurificadas y no impurificadas, depositadas a temperaturas de sustrato mayores o iguales a 500 °C, tienen tamaños de grano del mismo orden de magnitud.

Este hecho se explica al considerar que a temperaturas de sustrato mayores los radicales (átomos o moléculas) adsorbidos en la superficie del sustrato tienen movilidad mayor lo que les permite experimentar desplazamientos mayores, antes de llegar al equilibrio con el

sustrato o bien antes de ser desorbidos, lo que permite tener un crecimiento de grano mayor.

Energía de activación de la conductividad eléctrica.

El incremento en la conductividad eléctrica con la temperatura en un material policristalino, como es el caso de las películas depositadas en el presente trabajo, se relaciona en general con dos factores[17][18]: a) con un incremento en la densidad de portadores libres como resultado de la excitación de electrones desde estados localizados en la banda de energías prohibidas y por la generación térmica de pares de portadores, b) por un incremento en la movilidad de los portadores mayoritarios de carga, cuando estos tienen suficiente energía, cuando aumenta la temperatura, para vencer las barreras de potencial que se generan en las fronteras de grano. En la Tabla III.3 se muestran los valores de la energía de activación de la conductividad eléctrica, calculados de las pendientes de las curvas de $\ln \sigma$ vs $1/T$, para las distintas muestras, dentro de un rango de temperaturas que oscila entre los 110 a 260 °C para las muestras impurificadas, y entre los 20 a 400 °C para las no impurificadas.

Tabla III.3

Muestra	Energía de Activación de la Conductividad Eléctrica (eV)
Impurificada al 5%	0.018
Impurificada al 3%	0.022
S 600 A en vacío, no-impurificada	0.069

S 600 A con nitrógeno, no-impurificada	0.077
S 5 600 C ₁ en vacío, no-impurificada	0.018
S 5 600 C ₂ en vacío, no-impurificada	0.020

Tabla III.3 Energía de activación de la conductividad eléctrica para las diferentes muestras.

Se debe aclarar que existen algunas diferencias entre las muestras cuyas energías de activación aparecen en la tabla III.3. En las muestras impurificadas, la diferencia consiste en el porcentaje de impurificación con paladio (5 y 3 %at). Las muestras en cuya identificación aparece la letra A fueron depositadas sobre sustratos alumina, mientras que aquellas en las que aparece la letra C fueron depositadas sobre cuarzo.

Los valores mostrados en la Tabla III.3 para la energía de activación de la conductividad eléctrica son del mismo orden de magnitud, aún para muestras con la concentración de impurificación mayor, no se observa cambio alguno que se pueda asociar con la concentración de impurificación con paladio. Por otro lado, las muestras depositadas sobre sustratos de alumina, a una temperatura de sustrato de 600°C, tienen energías de activación semejantes a los mostrados en la Tabla III.3, esto puede indicar que no hay reactividad química entre la alumina y la película de óxido de estaño.

Dado que todas las muestras fueron depositadas a temperaturas de sustrato semejantes, los resultados de la energía de activación se explican al considerar dos efectos, i) electrones liberados desde niveles de energía debidos a un mismo tipo de defecto. Se sabe que en óxido de estaño los niveles donadores se asocian con defectos asociados a deficiencias de

oxígeno en algunos lugares de la red. Aunque, generalmente electrones atrapados en esos estados son liberados hacia la banda de conducción a temperaturas menores que las utilizadas en las presentes mediciones. ii) Por otro lado, dado que las películas son policristalinas, están formadas por cristalitos. Entre ellos se tiene la existencia de barreras de potencial intercristalinas que deben tener magnitudes semejantes, aun en los casos de muestras depositadas con las concentraciones de impurificante mayores (4 y 5 % at), en las que se observa una tendencia a obtener depósitos amorfos. En estos últimos casos, aunque no se observan claramente picos de difracción de rayos x, y no sea posible calcular un valor para algún tamaño de grano, podría suceder que se tengan cristalitos de tamaños mucho menores.

Por otro lado, el resultado de la Tabla III.3 para la muestra no impurificada S 600 A con atmósfera de nitrógeno durante la medición, no presenta un cambio drástico en la energía de activación en relación a aquella calculada para mediciones en vacío. Lo que se explica al considerar que la atmósfera de nitrógeno no afecta sustancialmente la superficie de la muestra, dado que el enlace N-N es de energía muy alta, lo que hace difícil disociar las moléculas de N_2 .

III.3 DETECCIÓN DE HIDRÓGENO

En esta sección se presentan los resultados obtenidos de la variación en la resistencia eléctrica de los sensores en respuesta a la acción de hidrógeno en la atmósfera ambiental, nitrógeno en el caso presente. Con dichos resultados se determinaron los tiempos de

respuesta y de recuperación de los dispositivos, así como los valores de la sensibilidad de los sensores a diferentes condiciones durante la medición, es decir, para una concentración constante de hidrógeno en nitrógeno variando la temperatura y para una temperatura constante variando la concentración de hidrógeno en nitrógeno. De las gráficas es posible determinar la sensibilidad de los sensores mediante la expresión[19]:

$$S = \Delta R/R$$

Donde $\Delta R = |R - R_g|$, con R la resistencia eléctrica del dispositivo a una cierta temperatura, en una atmósfera de nitrógeno y R_g es la resistencia eléctrica del dispositivo a la misma temperatura con una cierta concentración de hidrógeno en la atmósfera de nitrógeno.

Respuesta de los sensores

En las figuras 3.3.a,b,c se muestran las respuestas, a la acción del hidrógeno, de sensores en los cuales se han incorporado películas de SnO₂ no impurificado (4550A2) e impurificado con paladio al 3 %at (S1) y al 5 % at (S4), respectivamente. Curvas semejantes se obtuvieron para todos los dispositivos elaborados, cuando se establecieron diferentes condiciones de temperatura y de concentración de hidrógeno en la atmósfera. Cabe remarcar que la forma general de estas curvas corresponde a dispositivos sensores de gas en los que la acción del gas a detectar provoca una reducción en la resistencia eléctrica de la película activa.

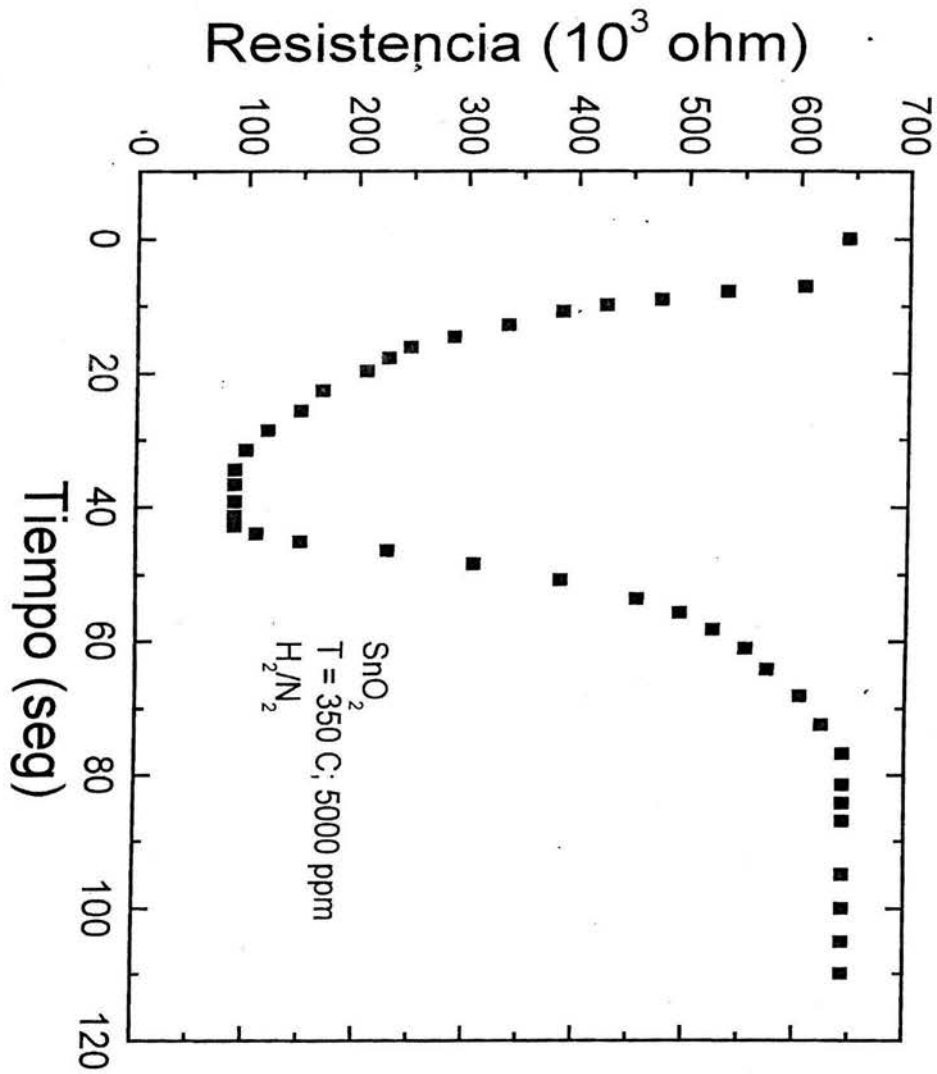


Figura 3.3.a Respuesta a la acción del hidrógeno para muestra de SnO_2 no impurificada con concentración de 5000 ppm a una temperatura de 350°C .

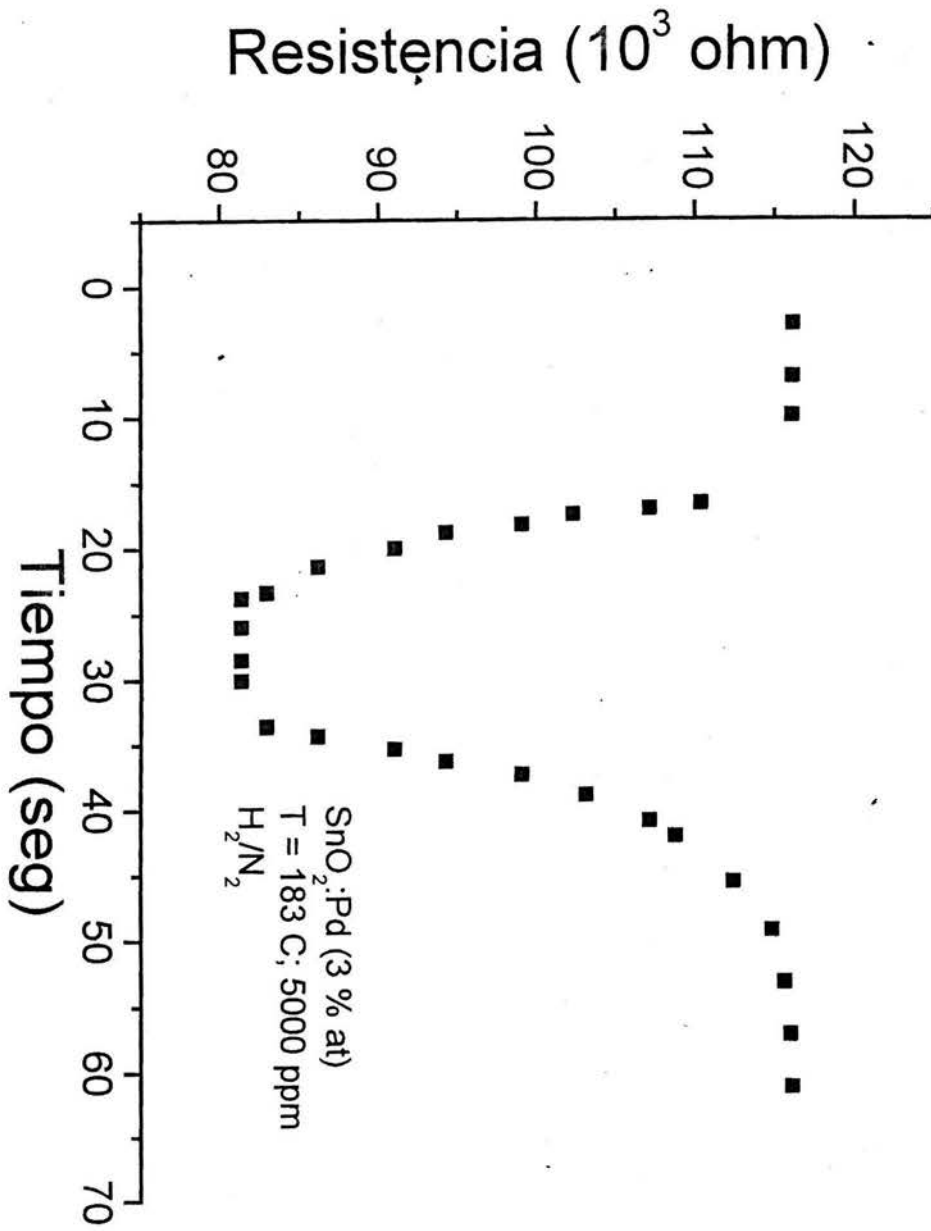


Figura 3.3.b Respuesta a la acción del hidrógeno para muestra impurificada con paladio al 3% atómico con concentración de 5000 ppm a una temperatura de 183°C.

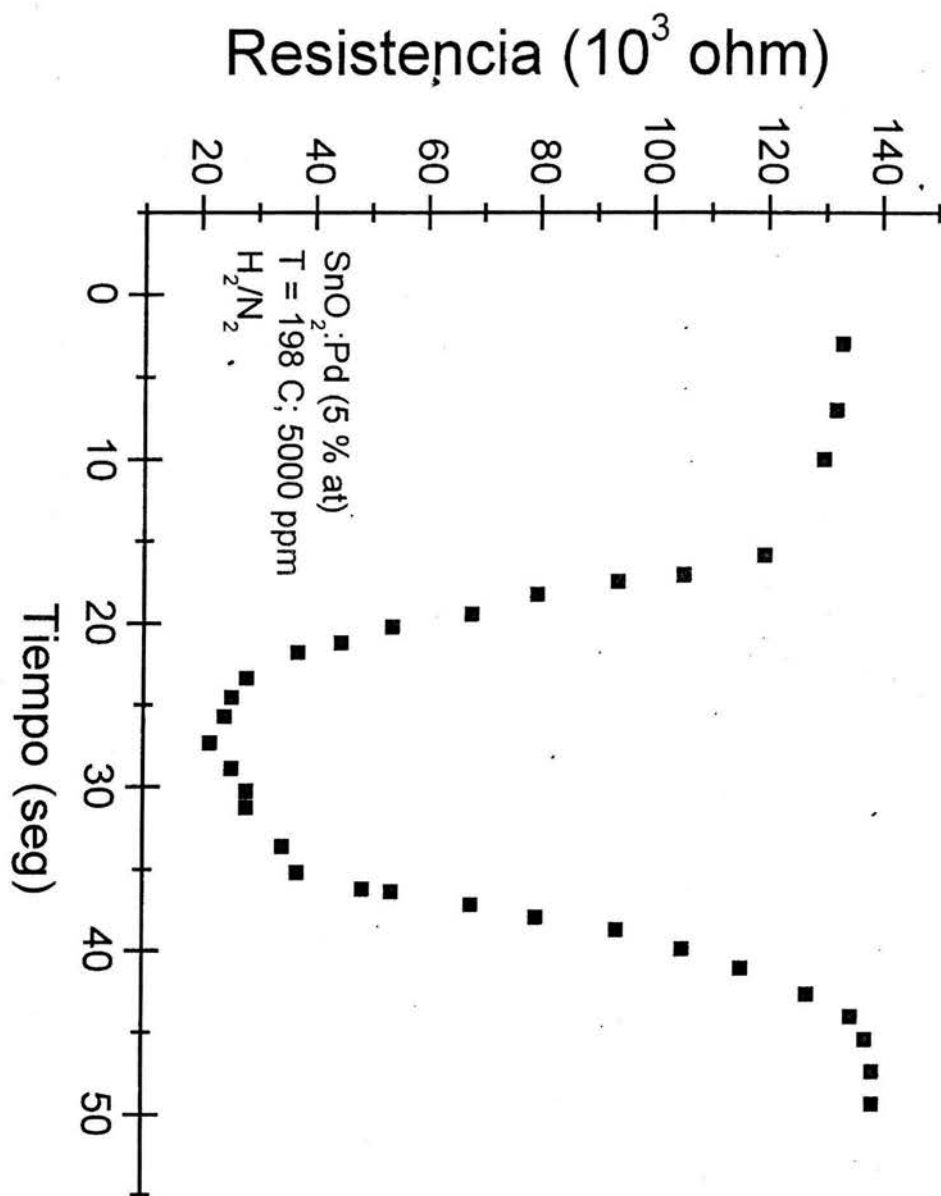
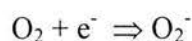
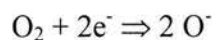
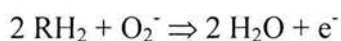


Figura 3.3.c Respuesta a la acción del hidrógeno para muestra impurificada con paladio al 5% atómico con concentración de 5000 ppm a una temperatura de 198°C.

Esta forma general se explica al considerar que la superficie del óxido de estaño (película activa) está poblada por una variedad de especies fisisorbidas y quimisorbidas, en particular se pueden considerar: H_2O , OH^- , O_2 , O_2^- y O^- . De estas especies las que predominan son O_2^- y O^- . La presencia de estas especies modula el comportamiento eléctrico de la capa activa. Dado que ambas especies dominantes están ionizadas negativamente, esto indica que han adquirido un electrón desde el óxido, lo que resulta en un incremento de la resistencia eléctrica. Las reacciones químicas para producir estas especies ionizadas son[20]:

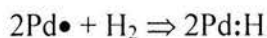
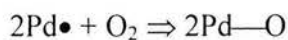


Bajo la acción de un gas reductor, como lo es el hidrógeno, este reacciona con las especies adsorbidas en la superficie y puede removerlas. En este proceso, los electrones adquiridos por esas especies desde el óxido, son ahora reinyectados al óxido lo que resulta en un decremento de la resistencia eléctrica de la película activa. Las reacciones químicas son:

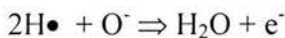
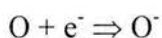


En consideración a las reacciones químicas de los adsorbatos y aquellas que se tienen bajo la acción de un gas reductor se explica el comportamiento observado en la figura III.4.a, que corresponde a un sensor con película activa no impurificada. Cabe remarcar que en el presente trabajo el gas reductor usado fue hidrógeno.

Por otro lado, la respuesta de los sensores cuyas capas activas se obtuvieron usando soluciones de partida impurificadas con paladio (figuras 3.3.b y c), se puede explicar al considerar que las reacciones de oxígeno e hidrógeno molecular que ocurren con la intervención del catalizador son las siguientes:



Se tiene como resultado la disociación de las moléculas sobre el catalizador con la formación de enlaces de carácter iónico con el oxígeno y enlaces covalentes con el hidrógeno. El oxígeno e hidrógeno atómico así formado emigra sobre la superficie del material donde se tienen las reacciones siguientes:



En la primera reacción el oxígeno atómico, generado por la acción del catalizador sobre el oxígeno molecular, remueve un electrón desde la película activa quedando ionizado negativamente, lo que resulta en un incremento en su resistencia eléctrica. Cuando el ión negativo de oxígeno reacciona con el hidrógeno se forma agua y el electrón es reinyectado a la capa activa provocando una disminución de la resistencia eléctrica del dispositivo. Lo que se concluye de lo anterior es que el catalizador induce la disociación del oxígeno y del hidrógeno, haciendo más rápida la respuesta del sensor.

Sensitividad

Con las curvas de variación de la resistencia eléctrica del sensor como función de la temperatura durante la medición a una concentración de hidrógeno constante, se determina la sensibilidad del dispositivo para cada conjunto de valores de las condiciones de medición usados. En las figuras 3.4. a, b y c, se muestran las gráficas de la sensibilidad de los dispositivos como función de la temperatura durante las mediciones para una concentración de 5000 ppm de hidrógeno en la atmósfera de nitrógeno, con capa activa no impurificada y con capa activa impurificada al 3 y al 5 % atómico, respectivamente.

Cabe aclarar que las mediciones en los dispositivos con capas activas no impurificadas se realizaron primero. El calentador del dispositivo permitió establecer temperaturas hasta del orden de 350 °C. Mientras que para las mediciones de los dispositivos con capa activa impurificada el calentador sólo permitió incrementar la temperatura hasta 250 °C.

La curva de la figura 3.4.a tiene, de forma general, la forma típica para este tipo de dispositivos[21][22]. Conforme la temperatura se incrementa la sensibilidad se incrementa hasta llegar a un máximo, para temperaturas mayores a la del máximo la sensibilidad decrece[23]. Por las limitaciones en el equipo usado, este comportamiento no se observa en forma completa para los dispositivos con capa activa impurificada y sólo se observa una región en la que la sensibilidad aumenta al aumentar la temperatura.

Un hecho bien conocido es que para cada pareja, de material activo y de gas a detectar, existe un rango de temperatura de operación en el que el proceso de adsorción de especies

es suficientemente rápido y la variación de la sensibilidad es mas favorable. Para explicar este comportamiento se debe considerar cuál o cuáles de las especies adsorbidas, relacionadas con oxígeno, son dominantes a ciertas temperaturas, ya que determinarán la o las reacciones químicas más favorables entre esas especies y el gas reductor que se esta detectando. Por otro lado, las especies adsorbidas tienen una cierta movilidad superficial que en general se incrementa cuando la temperatura aumenta. Esto permite que las especies adsorbidas recorran trayectorias más largas, lo que les permitirá tener una mayor probabilidad de reaccionar, resultando en una sensibilidad máxima.

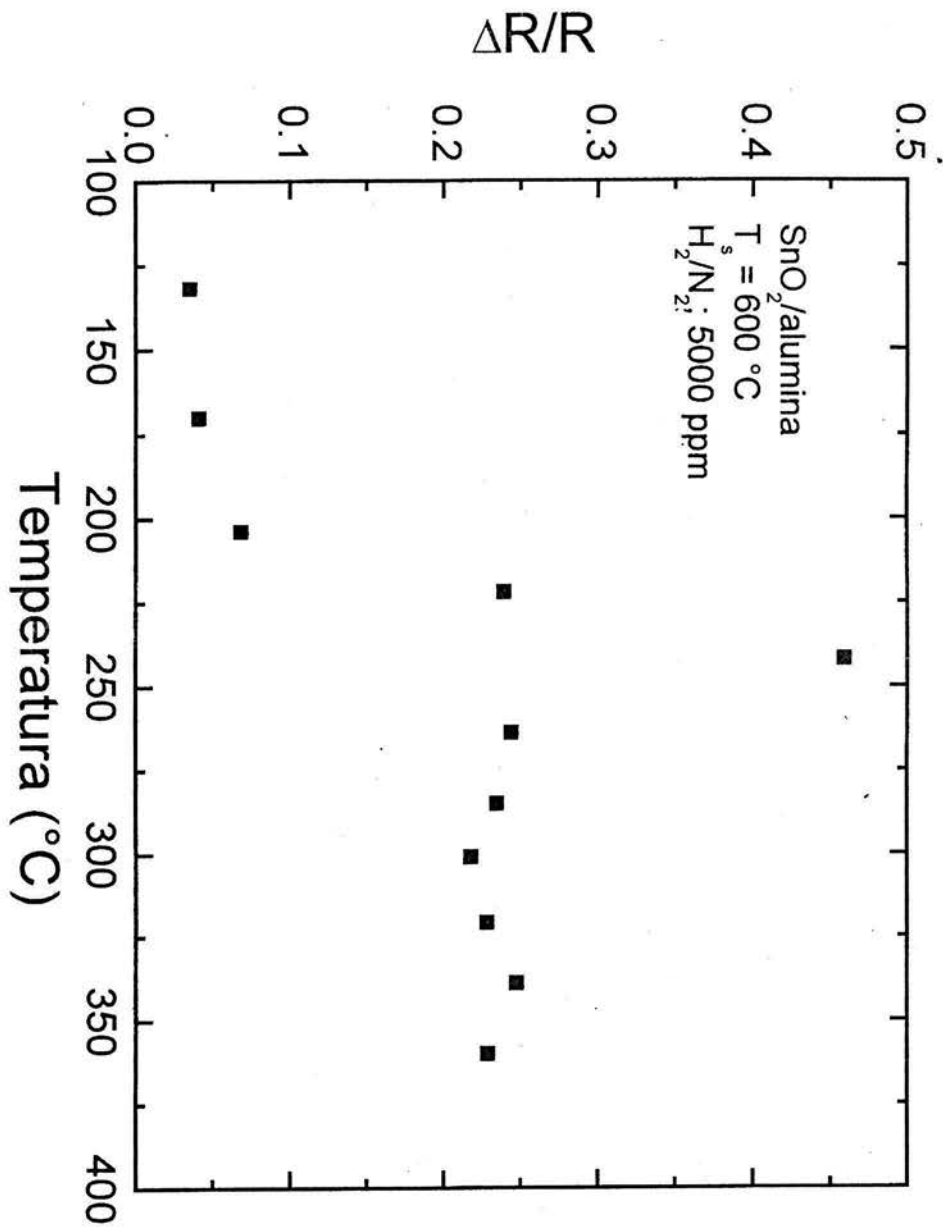


Figura 3.4.a Sensitividad en función de la temperatura para una concentración de 5000 ppm de hidrógeno en nitrógeno con capa activa no impurificada.

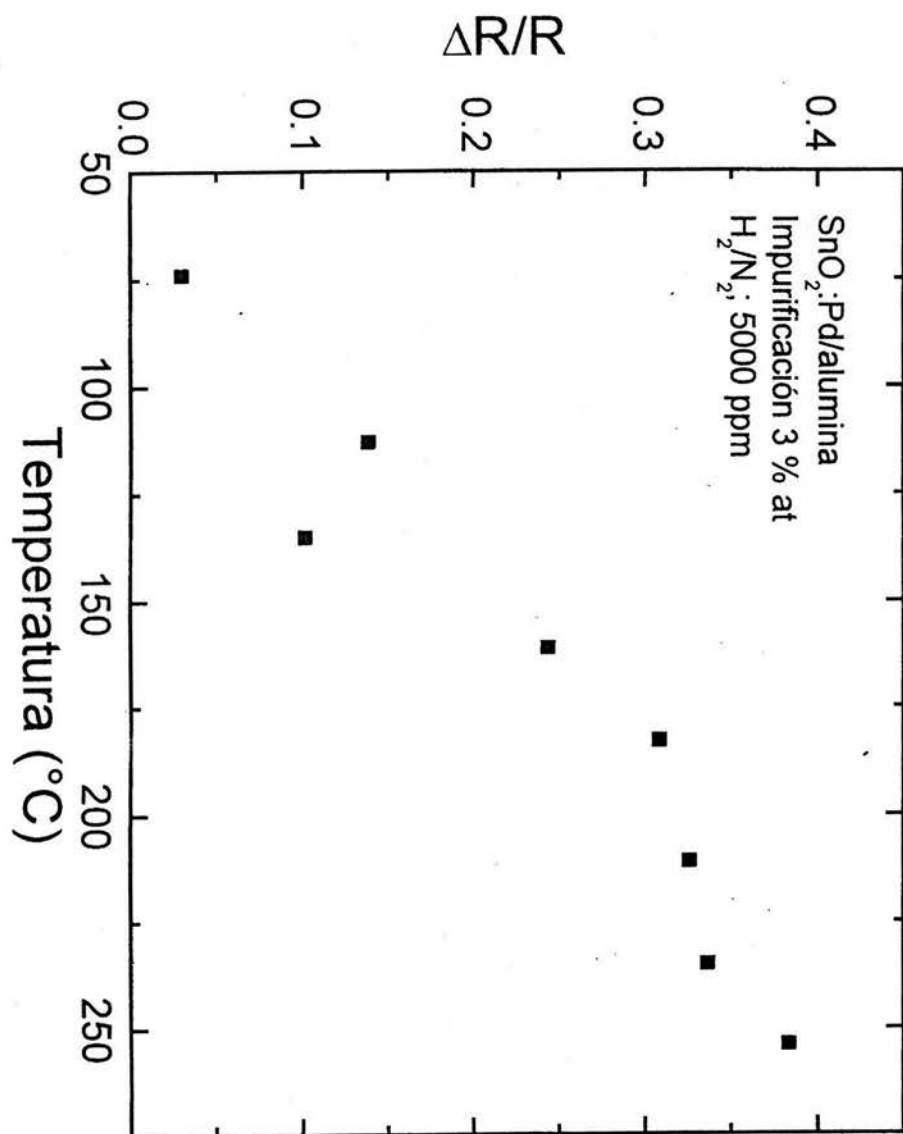


Figura 3.4.b Sensitividad en función de la temperatura con una concentración de 5000 ppm con capa activa impurificada al 3% atómico.

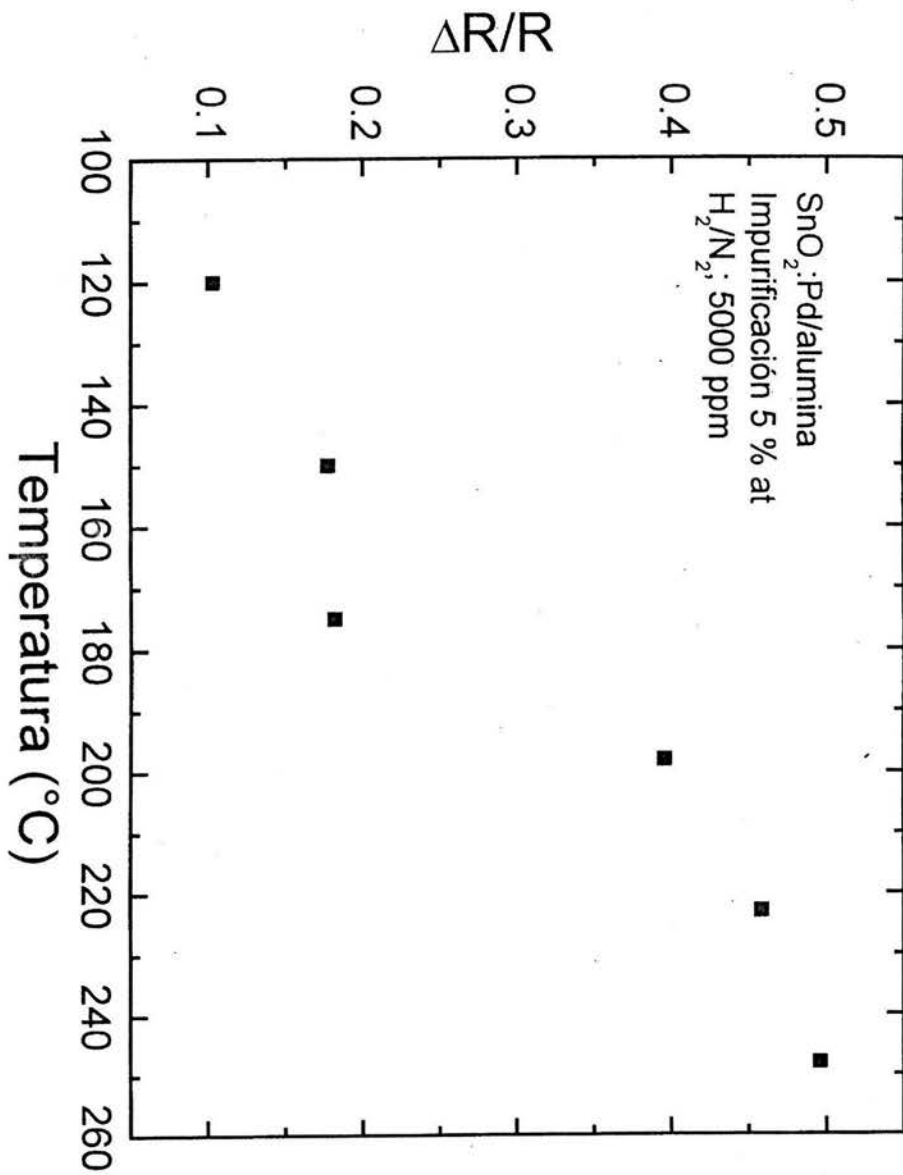


Figura 3.4.c Sensitividad en función de la temperatura con una concentración de 5000 ppm con capa activa impurificada al 5% atómico.

Sin embargo, a temperaturas mayores a la del máximo la probabilidad de desorción de especies se incrementa, por lo que el número de reacciones químicas en las cuales electrones son reinyectados a la capa activa decrece, con el consecuente incremento de la resistencia eléctrica de la capa activa.

Por otro lado, aunque no se pudieron realizar mediciones para los dispositivos con capa activa impurificada a temperaturas mayores que 250 °C, se observa la tendencia de que la sensibilidad se incrementa como se incrementa la temperatura. Las magnitudes de la sensibilidad en estos dispositivos son semejantes a las máximas obtenidos con capas no impurificadas, lo que permite inferir que las sensibilidades máximas de dispositivos con capas impurificadas, debe ser mayor que la máxima de dispositivos con capa no impurificada.

Estas tendencias se pueden asociar al efecto de la incorporación del catalizador en las capas activas. Esto, a pesar de que las películas con impurificación mayor resultan en materiales amorfos y como el efecto del aumento en la sensibilidad como se aumenta la temperatura se explica con base en movilidades superficiales de especies adsorbidas, estas movilidades se podrían ver reducidas por la amorficidad del material. Además, la magnitud de la resistencia eléctrica en un óxidos amorfos es, en general, mucho mayor que la que se presenta en el mismo óxido pero con micro-estructura cristalina, este efecto se debe a que la movilidad de los portadores de carga en un material amorfo puede ser varios ordenes de magnitud menor que la que tienen en el mismo material con micro-estructura cristalina.

Los resultados de difracción de rayos x, junto con los presentes resultados de sensibilidad indican que no se siguió el proceso más adecuado para la incorporación de los catalizadores, ya que no se asegura su presencia sobre la superficie de la película activa, principalmente.

En la figura 3.5 se muestra la dependencia de la sensibilidad de dispositivos con capa activa impurificada con paladio al 5 % at, como función de la concentración de hidrógeno, para una temperatura de medición constante de 222 °C. Se observa que la sensibilidad crece cuando la concentración de hidrógeno crece. Se observa una tendencia hacia un valor máximo de la sensibilidad.

Dado que la respuesta de los dispositivos se explica con base en la presencia de especies adsorbidas, relacionadas con oxígeno, que reaccionan con el hidrógeno atómico generado por la acción del catalizador, entonces cuando se tiene una mayor concentración de hidrógeno en la atmósfera, se tiene la adsorción de un número mayor de moléculas de H₂ sobre la superficie del dispositivo, con el resultado de la generación de un número mayor de átomos de hidrógeno que reaccionarán con las especies adsorbidas relacionadas con oxígeno, lo que induce un cambio mayor en el valor de la resistencia eléctrica del dispositivo.

La tendencia hacia un valor máximo de la sensibilidad para valores mayores de la concentración de hidrógeno en la atmósfera ambiental, se puede explicar con base en dos factores, como son: a) un fenómeno de agotamiento de especies adsorbidas relacionadas con oxígeno y b) un fenómeno de agotamiento del hidrógeno en la atmósfera ambiental.

Para el caso de agotamiento de especies adsorbidas relacionadas con oxígeno se puede considerar que a cierta temperatura se tendrá un número dado de especies adsorbidas relacionadas con oxígeno, al reaccionar con el hidrógeno ese número de especies adsorbidas irá disminuyendo y el cambio en el valor de la resistencia del dispositivo será menor. Mientras que para el caso de agotamiento de hidrógeno en la atmósfera ambiental, se debe considerar que las mediciones realizadas fueron de tipo transitorias, es decir, no se tiene una renovación de la atmósfera durante la medición por lo que el número de moléculas de hidrógeno que se pueden adsorber tiende a cero, en el caso extremo. Dados los resultados obtenidos en trabajos futuros se tendrán que hacer mediciones de la sensibilidad de los dispositivos en atmósferas en la que haya renovación tanto de moléculas de hidrógeno, como de especies adsorbidas relacionadas con oxígeno.

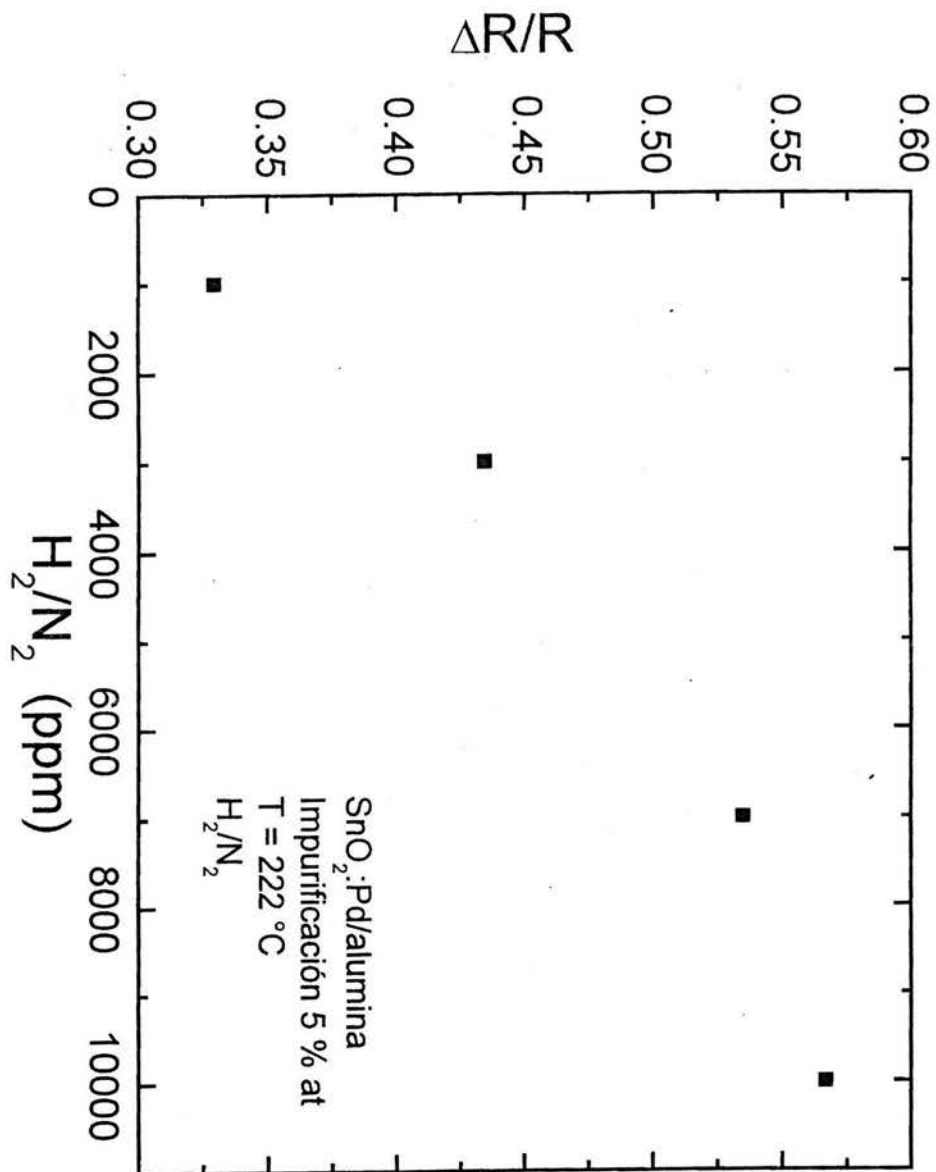


Figura 3.5 Dependencia de la sensibilidad con capa activa impurificada con paladio al 5% atómico, como función de la concentración de hidrógeno para una temperatura constante de 222°C.

Cabe aclarar que gráficas del mismo tipo obtenidas para dispositivos con capa activa no impurificada y para dispositivos con otras magnitudes de impurificación, muestran de manera general, tendencias semejantes.

En general, la acción de un catalizador incorporado en una capa activa que esta formada por un material policristalino, se considera de la siguiente manera:

Se supone que un catalizador imparte velocidad de respuesta y selectividad a los sensores de gases. Sin embargo existe un problema relacionado al mecanismo de detección, ya que si se tienen cristalitas de catalizador depositados sobre la superficie del semiconductor tipo-n, el catalizador, si es bien escogido, acelerará la oxidación de el agente reductor. Por lo que el agente reductor se oxidará en la superficie del catalizador y los productos desaparecen en la atmósfera. Hasta el presente no es claro como esta reacción, que ocurre en la superficie del catalizador, tendrá alguna influencia sobre la resistencia intergranular de dos granos o partículas. De hecho, en primera instancia, se esperaría que el catalizador activo destruyera la sensibilidad al gas consumiendo todo el agente reductor, de manera que no quedara nada de él para interactuar en la región de contacto intergranular.

Existen dos formas por las cuales un catalizador puede afectar la región de contacto intergranular y debido a esto, afectar la resistencia. Una de ellas se conoce como derramamiento y la otra es el control de la energía de Fermi.

El derramamiento es un efecto bien conocido en catálisis heterogénea y es probablemente más activo con catalizadores metálicos como el paladio y el platino. El término derramamiento se refiere al proceso donde el catalizador metálico disocia la molécula,

entonces los átomos pueden derramarse sobre la superficie del semiconductor. Por lo tanto el catalizador induce a la disociación del hidrógeno y el oxígeno acelerando entonces la reacción. Para que este proceso sea dominante en el valor de la resistencia, el derramamiento de las especies debe ser capaz de migrar al contacto intergranular. Entonces para que un catalizador sea efectivo, se debe tener buena dispersión del catalizador, de manera que las partículas del catalizador puedan estar cerca de todos los contactos intergranulares. Solamente de esta manera el catalizador puede afectar la resistencia de los contactos intergranulares.

La otra manera en que un catalizador puede afectar la resistencia de los contactos intergranulares es mediante el control de energía de Fermi. Esto significa que la adsorción de oxígeno sobre el catalizador remueve electrones del catalizador y éste, a su vez, remueve electrones del semiconductor de soporte. La situación deseada es en donde se tiene una buena dispersión de las partículas catalizadoras, de manera que las regiones de depleción de la superficie del semiconductor se superpongan y la influencia del catalizador se extienda a los contactos intergranulares.

El uso del término “control de energía de Fermi” refleja el hecho de que en el equilibrio de los procesos de transferencia de electrones entre fases, la energía de Fermi (el potencial electroquímico de los electrones) a través del sistema, es constante[24].

Por otro lado, el paladio permite el paso del hidrógeno (lo cual ha sido documentado en la literatura como por ejemplo en, por lo que el escoger este metal como catalizador es un acierto para los sensores de hidrógeno, a pesar de que no se conozca a la perfección la

manera en cómo el catalizador provee sensibilidad, selectividad y tiempo de respuesta al sensor. Además de que es de gran dificultad el escoger el catalizador más adecuado, ya que por ejemplo en la literatura, un buen catalizador es identificado por propiedades diferentes.

Tiempo de respuesta y Tiempo de recuperación.

En las tablas III.4, III.5, III.6 y III.7 se listan los valores de los tiempos de respuesta y de recuperación para los distintos dispositivos con capa activa impurificada obtenidos a diferentes temperaturas de medición y a distintas concentraciones de hidrógeno en la mezcla con nitrógeno.

Tabla III.4

Temperatura (C°)	Tiempo de respuesta (seg)	Tiempo de recuperación (seg)
74	12.2	17.51
113	30.9	20.47
135	12.2	20.47
161	12.2	28.14
183	6.69	20.27
211	5.9	16.92

235	6.69	19.68
254	8.85	18.5

Tiempo de respuesta y de recuperación a diferentes temperaturas para la muestra impurificada al 3% para una concentración de H₂ en N₂ de 5x10³ ppm.

Tabla III.5

Concentración (ppm)	Tiempo de respuesta (seg)	Tiempo de recuperación (seg)
5x10 ²	10.23	40.15
3x10 ³	12.2	50.19
7x10 ³	9.25	41.33
10 ³	8.66	36.41
10 ⁴	9.44	37.4

Tiempo de respuesta y de recuperación a distintas concentraciones de H₂ en N₂ para la muestra impurificada al 3% a una temperatura de 183C°.

Tabla III.6

Temperatura (C°)	Tiempo de respuesta (seg)	Tiempo de recuperación (seg)
120	16.33	18.11
150	11.61	22.83

175	11.22	21.45
198	8.07	14.76
223	4.72	14.17
248	7.48	14.56

Tiempo de respuesta y de recuperación a distintas temperaturas para la muestra impurificada al 5% a una concentración de 5×10^3 ppm de N_2 en H_2 .

Tabla III.7

Concentración (ppm)	Tiempo de respuesta (seg)	Tiempo de recuperación (seg)
3×10^3	5.51	13.97
7×10^3	6.69	15.94
10^3	10.03	13.77
10^4	5.11	18.7

Tiempo de respuesta y de recuperación a distintas concentraciones de H_2 en N_2 para la muestra impurificada al 5% a una temperatura de $222C^\circ$.

Puede observarse de las tablas que el tiempo de respuesta y el tiempo de recuperación disminuyen conforme se incrementa la temperatura del sensor durante la medición. Este comportamiento se explica al considerar que a temperatura ambiente el oxígeno de la atmósfera se adsorbe sobre la superficie del sensor, quedando como ión negativo ya que

atrapa un electrón de conducción dando como resultado que la resistencia eléctrica del sensor sea grande. Así cuando la temperatura del sensor se incrementa, una fracción del oxígeno adsorbido puede des-adsorberse cediendo su electrón en exceso al material lo que resulta en un ligero decremento en la resistencia eléctrica del sensor, como se observa de las mediciones de la energía de activación de la conductividad[25]. Cuando se introduce el hidrógeno, éste reacciona con el oxígeno adsorbido, proceso en el cual se liberan electrones hacia la banda de conducción, haciendo que el material aumente su conductividad y por lo tanto disminuya drásticamente su resistencia eléctrica[26][27].

Para explicar el funcionamiento de los sensores preparados con la solución de rocío impurificada con paladio, se considera que para concentraciones altas una fracción del paladio no se incorpora en la red del óxido de estaño, inclusive tiende a la formación de depósitos amorfos, entonces debe de quedar incorporado formando pequeños conglomerados localizados sobre la superficie de la película y en las fronteras de grano de la misma.

Además, se sabe que a temperatura ambiente el O_2 se adsorbe sobre el paladio, que a temperaturas mayores a 500 °K, el oxígeno es incorporado al interior del paladio, pudiendo llegar a la interfaz paladio / óxido de estaño. Al introducir al hidrógeno, este es adsorbido en la superficie del paladio y una fracción de él se combina con oxígeno formando moléculas de agua que pasan a la fase de vapor. El hidrógeno adsorbido restante se descompone en hidrógeno atómico y se difunde hacia el interior del paladio, este hidrógeno reacciona con el oxígeno en el interior del paladio y en la interfaz paladio / óxido de estaño, lo que resulta en un cambio en la resistencia eléctrica del sensor.

Por lo anterior, se puede decir que el tipo de sensor que se estudia en esta tesis, tiene tres etapas en su operación: a) adsorción y disociación de hidrógeno sobre el paladio, b) difusión de hidrógeno atómico al interior del paladio y, finalmente, c) reacción del hidrógeno con el oxígeno con la formación de agua. Cabe aclarar que el hidrógeno difundido puede reaccionar con oxígeno de la matriz del óxido. Cuando cesa la acción del hidrógeno se tiene el reemplazo del oxígeno proveniente del ambiente. En conclusión, el proceso de detección de hidrógeno es reversible y es activado térmicamente.

De los valores obtenidos para los tiempos de respuesta y de recuperación cuando se varía la concentración de hidrógeno en nitrógeno a una misma temperatura, también se observa una tendencia hacia la disminución en sus valores cuando la concentración de hidrógeno se incrementa. Sin embargo, existen algunos valores que no caen dentro de estas tendencias, lo que se asocia con variaciones en el proceso de control de la atmósfera a detectar, debido al manejo de las válvulas del sistema de gases.

Por otro lado, las tablas III.8 y III.9 muestran los tiempos de respuesta y de recuperación para las muestras no impurificadas a distintas temperaturas con una concentración de 5000 ppm de hidrógeno en nitrógeno.

TABLA III.8

Temperatura (°C)	Tiempo de respuesta (seg)	Tiempo de recuperación (seg)
260	4.13	37

300	12.99	26.57
320	8.66	20.47
340	11.81	23.62
360	10.62	22.44
380	21.25	23.42
400	21.65	24.01

Tiempo de respuesta y recuperación para la muestra S4 550 A no impurificada con una concentración de 5000 ppm de hidrógeno en nitrógeno, a distintas temperaturas.

TABLA III.9

Temperatura (°C)	Tiempo de respuesta (seg)	Tiempo de recuperación (seg)
242	12.79	24.8
264	1.96	6.88
285	1.57	5.9
301	1.57	3.93
321	1.57	3.93
339	1.57	3.34
360	1.57	2.36

Tiempo de respuesta y recuperación para la muestra S5 600 A no impurificada con una concentración de 5000 ppm de hidrógeno en nitrógeno, a distintas temperaturas.

CONCLUSIONES

Por medio de las actividades desarrolladas para el presente trabajo de investigación y mediante el análisis de los resultados, se puede concluir lo siguiente:

° El proceso de rocío pirolítico para la elaboración de películas delgadas es una técnica útil, sencilla, económica y relativamente fácil de llevar a cabo, sobre todo en comparación con otras técnicas de elaboración de películas delgadas que requieren equipos de vacío, en donde, sobre todo el costo, se eleva considerablemente al igual que la complejidad de los procesos para el depósito de las películas. Sin embargo, siempre se debe tener muy en cuenta que en el proceso de rocío pirolítico, hay que controlar varios parámetros como son la temperatura del sustrato, las tasas de flujo de gas y de solución a utilizar, los cuales afectan en forma considerable, el proceso de depósito del material y por tanto las características del mismo.

° Al analizar el efecto que produce la temperatura del sustrato sobre el tamaño de grano **D** de las películas no impurificadas, se infiere que a mayor temperatura, el tamaño de grano aumenta siempre que esas temperaturas de sustrato sean menores o iguales a 500 °C; mientras que a temperaturas de sustrato mayores, el tamaño de grano decrece. En las películas impurificadas no se observan tendencias.

° Al hacer el análisis de los efectos que produce la incorporación del paladio en las películas impurificadas, se concluye que a mayor concentración de paladio en la solución, el tamaño de grano va decreciendo; esto se debe a que al aumentar la concentración de paladio, se inhibe la cristalización del óxido de estaño.

° Con respecto a la energía de activación de la conductividad eléctrica de las muestras, se observó que ésta no cambia significativamente para todas las muestras depositadas, ya que fueron depositadas a temperaturas de substrato similares. Por otro lado, una atmósfera de nitrógeno tampoco afecta al valor de la energía de activación, lo que indica que no hay adsorción de nitrógeno molecular, así como tampoco de nitrógeno atómico, ya que los enlaces entre átomos de nitrógeno son lo suficientemente fuertes como para separarlos y que puedan afectar las características de la muestra.

° Al analizar los tiempos de respuesta y de recuperación se puede notar que a mayor temperatura, ambos tiempos disminuyen debido a que existe un fenómeno de desorción de oxígeno desde la muestra.

° La sensibilidad de los sensores, ambos con capa no impurificada y con capa impurificada con paladio, aumenta cuando la temperatura de medición aumenta para una concentración constante del gas a detectar. En el caso de sensores con capa activa no impurificada se observa que existe una temperatura de operación en la que se tiene una sensibilidad máxima. Este comportamiento no se observó en sensores con capa activa impurificada en el intervalo de temperaturas utilizado. En este caso, por limitaciones del equipo, no se pudo llegar a temperaturas mayores.

° La sensibilidad aumenta hacia un valor de saturación cuando la concentración de hidrógeno aumenta.

° La incorporación del paladio, como catalizador, en las capas activas tiene dos efectos i) no incrementa drásticamente la sensibilidad de los sensores al hidrógeno y ii) tiende a amorfizar el material depositado. Estos hechos indican que se debe seguir investigando sobre el proceso de incorporación del catalizador de tal manera que se obtenga un incremento sustancial en la sensibilidad de los dispositivos, sin interferir en la cristalinidad del material depositado.

° Los resultados de la caracterización demuestran que es posible obtener sensores de gases basados en películas de SnO_2 depositadas por el método de rocío pirolítico, y que estos sensores muestran características similares a aquellas reportadas en sensores con capa activa de SnO_2 preparadas por métodos más costosos y elaborados.

BIBLIOGRAFÍA

- J.P. McKelvey, "Física del estado sólido y de semiconductores", Limusa 1996, novena reimpresión.
- H.V. Keer, "Principles of the solid state", John Wiley And Sons 1993.
- S.M. Sze, "Semiconductors Sensors". John Wiley and Sons, Inc. 1994.
- A. Many, Y. Goldstein, N.B. Grover, "Semiconductor Surfaces", North Holland Publishing Company. 1965.
- A. Beiser, "Conceptos de Física Moderna", Mc Graw Hill 1988, segunda edición.
- John R. Reitz, Frederik J. Milford, "Fundamentos de la Teoría Electromagnética", Unión Tipográfica Editorial Hispano-Americana 1969, Primera reimpresión.
- Joseph A. Edminister, Mahmood Nahvi, "Circuitos Eléctricos", Mc Graw Hill 1997, Tercera edición.
- David Halliday, Robert Resnick, Kenneth S. Krane, "Física", Compañía Editorial Continental S.A de C.V 1996, Cuarta edición, volumen dos.
- Chemistry of advanced materials, "A chemistry for the 21st century monograph" Edited by C.N.R. RAO frs, Solid state and structural chemistry unit. Indian institute of science. Bangalore-560 012, India.
- U. Weimar, K.D. Schierbaum and W. Göpel, "Pattern recognition methods for gas mixture analysis: application sensor arrays based upon SnO₂", Sensors and Actuators **B 1** (1990) 93-96 .
- H. Meixner, U. Lampe "Metal oxide sensors" , Sensors And Actuators **B 33** (1996) 198-202.

- D. Kohl “The role of noble metals in the chemistry of solid-state gas sensors”, Sensors and actuators **B 1** (1990) 158-165.
- G. Sberveglieri “Recent developments in semiconducting thin-films gas sensors”, Sensors and actuators **B 23** (1995) 103-109.
- S. Roy Morrison “Selectivity in semiconductor gas sensors”, Sensors and actuators **12** (1987) 425-440.
- N. Yamazoe, Y. Kurokawa and T. Seiyama “Effects of additives on semiconductor gas sensors”. Sensors and actuators **4** (1983) 283-289.
- Geraint Williams and Gary S. V. Coles “An evaluation of thick and thin film tin dioxide based sensors for the selective detection of NO₂” . Department of electrical and electronic engineering, University of Wales. Pag 79-83.
- M. Di Giulio, G. Micocci, A. Serra and A. Tepore “Characteristics of reactively sputtered Pt-SnO₂ thin films for CO gas sensors” J. Vac. Sci. Technol. **A 14** (4) (1996) 2215-2219.
- R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasanelli, G. De, A. Licciulli, A. Quirini “Tin oxide-based gas Sensors prepared by the sol-gel process” Sensors and actuators. **B 44** (1997) 462-467.
- R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasanelli, G. De, A. Licciulli, “CO sensing properties of SnO₂ thin films prepared by the sol-gel process”, Thin Solid Films **304** (1997) 339-343.
- M. Di Giulio, G. Micocci, R. Rella, P. Siciliano, A. Tepore, “Properties of reactively sputtered tin oxide films as CO gas sensors”, Sensors and actuators **B 23** (1995) 193-195.

- S. Capone, G. Leo, R. Rella, P. Siciliano, A. Ortiz, J. C. Alonso, V. Pankov “Tin oxide Tin films obtained from spray pyrolysis deposition for NO₂ gas detection”.

REFERENCIAS

1. Graber, N., Ludi, H., y Widmer, H.M. (1990). Sens. Actuators Pag 239.
2. S. M. Sze “Chemical Sensors” John Wiley and Sons, Inc. (1994) Pags. 404-409.
3. S. M. Sze “Chemical Sensors” John Wiley and Sons, Inc. (1994) Pags. 20-25.
4. John P. Mckelvey “Física del estado sólido y de semiconductores” Limusa. 1991. Pags 269-271.
5. John P. Mckelvey “Física del estado sólido y de semiconductores” Limusa. 1991. Pags 287-288.
6. H.E. Talley, y D.G. Daugherty, “Physical Principles of Semiconductors Devices” Edit. The Iowa State University Press (1978).
7. John P. Mckelvey “Física del estado sólido y de semiconductores” Limusa. 1991. Pags 515-524.
8. S. M. Sze “Chemical Sensors” John Wiley and Sons, Inc. 1994. Pags. 385-393.
9. S. M. Sze “Chemical Sensors” John Wiley and Sons, Inc. (1994) Pag. 7-10.
10. Fis. Aarón Sánchez Juárez “Óxido de Zinc Impurificado con Flúor Preparado por Rocío Pirolítico para Aplicaciones Fotovoltaicas” 1995. Tesis de maestría. Pags 6-10.
11. Fis. Aarón Sánchez Juárez “Óxido de Zinc Impurificado con Flúor Preparado por

- Rocío Pirolítico para Aplicaciones Fotovoltaicas” 1995. Tesis de maestría. Pag 89.
12. M. Langlet and J.C. Joubert, Chemistry of advanced materials, Edited by C.N.R. RAO frs, Solid state and structural chemistry unit. Indian institute of science. Pag. 67-73.
 13. José Juan de Jesús Toriz García “Caracterización de Películas Semiconductoras de SnS preparadas por Depósito Químico de Vapores asistido por Plasma” 1996. Tesis de Licenciatura. Pag 3-4.
 14. S. Capone, G. Leo, R. Rella, P. Siciliano, A. Ortíz, J. C. Alonso, V. Pankov, “Tin oxide thin films obtained from spray pyrolysis deposition for NO₂ gas detection”.
 15. Rella, A Serra, P. Siciliano, L. Vasanelli, G. De, A. Licciulli, A. Quirini, “Tin oxide-based gas sensors prepared by the sol-gel process” Sensors and actuators **B 44** (1997) 462-467.
 16. Fis. Aarón Sánchez Juárez “Óxido de Zinc Impurificado con Flúor Preparado por Rocío Pirolítico para Aplicaciones Fotovoltaicas” 1995. Tesis de maestría. Pag 100.
 17. José Juan de Jesús Toriz García “Caracterización de Películas Semiconductoras de SnS preparadas por Depósito Químico de Vapores asistido por Plasma” 1996. Tesis de Licenciatura. Pag 23-28.
 18. Fis. Aarón Sánchez Juárez “Óxido de Zinc Impurificado con Flúor Preparado por Rocío Pirolítico para Aplicaciones Fotovoltaicas” 1995. Tesis de maestría. Pag 26.
 19. S. M. Sze “Chemical Sensors” John Wiley and Sons, Inc. (1994) Pag 10.
 20. S. Roy Morrison “Selectivity in semiconductor gas sensors”, Sensors and actuators **12** (1987) 425-440.
 21. M. Di Giulio, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore. “Characteristics of reactively sputtered Pt-SnO₂ thin films for CO gas sensors”. Journal of Vacuum Science and

- Technology **A 14** (4) (1996) 2215-2219.
22. R. Rella, A. Serra, P. Siciliano, L. Vasanelli, G. De, A. Licciulli, "CO sensing properties of SnO₂ thin films prepared by the sol-gel process", Thin Solid Films **304** (1997) 339-343.
23. Geraint Williams and Gary S. V. Coles "An evaluation of thick and thin film tin dioxide based sensors for the selective detection of NO₂", University of Wales.
24. S. Roy Morrison "Selectivity in semiconductor gas sensors", Sensors and actuators **12** (1987) 425-440.
25. D. Kohl, "The role of noble metals in the chemistry of solid-state gas sensors", Sensors and actuators **B 1** (1990) 158-165.
26. M. Di Giulio, G. Miccoci, R. Rella, P. Siciliano, A. Tepore, "Properties of reactively sputtered tin oxide films as CO gas sensors", Sensors and actuators **B 23** (1995) 193-195.
27. M. Di Giulio, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore. "Characteristics of reactively sputtered Pt-SnO₂ thin films for CO gas sensors", Journal of vacuum science and technology **A 14** (4) (1996) 2215-2219.