

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS



"DETECCION CUALITATIVA DE CO₂ Y O₂ CON PELICULAS DELGADAS DE SnO₂"

TESIS

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE
LICENCIADO EN QUIMICA

MARCELO CASTILLEJO MELGAREJO

LIMA - PERU

1994

CONTENIDO

PAGS.

RESUMEN

INTRODUCCION

CAPITULO 1	CONCEPTOS TEORICOS	10
1.1	IMPERFECCIONES EN SOLIDOS CRISTALINOS	10
1.2	ADSORCION DE GASES EN SOLIDOS	17
1.2.1	ADSORCION FISICA Y QUIMICA	19
1.3	ISOTERMAS DE ADSORCION	24
1.3.1	ISOTERMA DE HENRY	25
1.3.2	ISOTERMA DE LANGMUIR	26
1.3.3	ISOTERMA DE KUSTER	33
1.3.4	ISOTERMA DE BET	34
1.4	VELOCIDAD DE ADSORCION Y DESORCION	35
1.5	TERMODINAMICA DE LA ADSORCION	36
1.6	MODELO TEORICO DE QUIMISORCION PARA EL PROCESO DE DETECCION	41
1.6.1	MODELO ELECTRONICO EN LA QUIMISORCION	43
CAPITULO 2	CARACTERISTICAS DEL MATERIAL	49
2.1	CARACTERISTICAS DEL DIOXIDO DE ESTANO	49
2.2	PELICULAS DE SnO ₂ UTILIZADA	51
2.2.1	ESPECTROSCOPIA MOSSBAUER	51
2.2.2	DIFRACCION DE RAYOS X	52
CAPITULO 3	DESCRIPCION DEL EQUIPO	57
3.1	SISTEMA DE VACIO	61
3.2	SISTEMA ELECTRICO	65
3.3	GENERACION DE CO ₂	70
3.4	PROCESO DE DETECCION	72

CAPITULO 4	RESULTADOS EXPERIMENTALES	74
4.1	PELICULAS DE SnO ₂ EN SUBSTRATOS DE VIDRIO	74
4.1.1	ENVEJECIMIENTO DE LA MUESTRA	74
4.1.2	DETECCION DE CO ₂	74
4.2	PELICULAS DE SnO ₂ EN SUBSTRATOS DE OXIDO DE SILICIO	81
4.2.1	DETECCION DE CO ₂	81
4.2.2	DETECCION DE O ₂	87
4.2.3	DETECCION DE CO ₂ Y O ₂ EN DIFERENTES TIEMPOS	92
4.2.4	DETECCION DE LA MEZCLA CO ₂ Y O ₂ Y EL EFECTO DEL N ₂	94
CAPITULO 5	DISCUSION	98
5.1	EFFECTO DE LA TEMPERATURA	98
5.2	EFFECTO DE LA PRESION	99
5.3	MECANISMO DE DETECCION	102
CAPITULO 6	CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	106
6.1	CONCLUSIONES	106
6.2	SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS	108
REFERENCIAS		110
APENDICE I	DESCARGA DE LA BOLSA RECOLECTORA	113

ABREVIATURAS

- fracción de choques eficaces
- A • Area del sólido por mol adsorbido
- β • termino $f(T)$
- e_g • Energía media por molécula gaseosa
- e_σ • Energía media por molécula adsorbida
- ϵ : fuente de alimentación estabilizada (corriente continua)
- E^* : Energía de activación
- E^*_{ad} • Energía de activación de adsorción
- E^*_d • Energía de activación de desorción
- G' : conductancia
- G • Energía libre de Gibbs
- H : Entalpia
- H_σ : Entalpia molar de la molécula adsorbida
- H_g Entalpia molar del gas
- n_σ número de moléculas adsorbidas en el equilibrio
- n_g • número de moles del sistema gaseoso
- p presión
- p_σ • presión de equilibrio del vapor con su liquido a la temperatura de adsorción
- θ : fracción de superficie cubierta por un gas
- Q calor
- Q_{ad} : calor de adsorción
- Q_d : calor de desorción
- Q_f • calor de fisisorción
- Q_q : calor de quimisorción
- Q_{int} : calor integral de adsorción
- Q_{dif} : calor diferencial de adsorción
- Q_{iso} : calor isostérico
- R_s : reistencia variable
- R • constante universal de los gases
- R • reistencia de la película

S • Entropia
Siso: Entropia isoterica molar
Se película (sensor)
T • temperatura
 τ tiempo de adsorción
 μ_{ad} velocidad de adsorción
 μ_d velocidad de desorción
 μ movilidad
 μ • potencial quimico
 V_m • volumen de gas (cubre la superficie del sólido con una monocapa)
 V_{ad} : volumen del gas adsorbido
X : número de partículas adsorbidas por unidad de superficie
 X_m : número de centros activos por unidad de superficie
X : cantidad de peso adsorbido por un sólido por unidad de peso adsorbente
 γ : tensión superficial del sólido
: conductividad
 π : presión superficial
: potencial de emisión

RESUMEN

En el presente trabajo, se ha estudiado el SnO_2 como elemento activo de detección del O_2 y CO_2 ; se ha utilizado el SnO_2 en forma de película delgada depositada sobre substratos de VIDRIO y OXIDO DE SILICIO.

Utilizando vidrio como SUBSTRATO, el SnO_2 fué fabricado por la técnica de rociado pirolítico, desarrollado en el LABORATORIO DE PELICULAS DELGADAS de la facultad de ciencias de la UNI.

Las pruebas de detección con muestras usando vidrio como substrato se efectuaron a temperaturas menores de 400°C , ya que sobre este valor de temperatura el vidrio se ablanda no permitiendo medir la conductividad de la película.

En aquellas depositadas sobre oxido de silicio se utilizó la técnica de EVAPORACION REACTIVA.

Con la película de SnO_2 depositada sobre SiO_2 no se tuvo ningún problema en la medición de la conductividad eléctrica a altas temperaturas, dando buenos resultados en el proceso de detección.

Para realizar el estudio del fenómeno de la detección de gases con el equipo construido, se utilizaron los gases de CO_2 y O_2 , que son gases no tóxicos y de fácil manipulación, pero cuya detección tiene utilidad práctica.

El CO_2 y el O_2 fueron empleados en flujo continuo con aire seco para el proceso de detección. Las pruebas se realizaron a temperaturas y presiones diferentes; se observó que ante la presencia de CO_2 la conductividad del SnO_2 aumenta, se hicieron pruebas para diferentes temperaturas: $393\text{ }^\circ\text{C}$, $453\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$. Estas pruebas se hicieron manteniendo la presión a 2 mbar. Los resultados indicaron un incremento de la conductividad ($\Delta\sigma/\sigma$) del 14% al 60%, de modo que el valor óptimo de temperatura fué a $500\text{ }^\circ\text{C}$.

El efecto del oxígeno fue diferente. Cuando las muestras se sometieron a una atmósfera de oxígeno la conductividad disminuyó, pero esta variación de σ no era muy sensible al cambio de temperatura. A $400\text{ }^\circ\text{C}$ el cambio de σ era notable, no observándose cambios relevantes a $450\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$.

INTRODUCCION

El análisis y el control de los gases del medio ambiente constituyen un campo de acción muy importante dentro de las técnicas industriales de medición. En la actualidad existe una serie de dispositivos destinados a detectar la presencia de gases tóxicos en la atmósfera; la aplicación de estos dispositivos van desde instrumentos industriales hasta alarmas domésticas, tanto para combatir los riesgos de incendios como de contaminación [7].

De la gama de detectores de gases destacan los detectores semiconductores, dentro de los cuáles ha despertado mucha atención aquellos que se basan en el OXIDO DE ESTAÑO (IV), el cual por sí mismo ha propiciado un extenso campo de investigación y de desarrollo tecnológico. Este hecho puede ilustrarse indicando por ejemplo que la firma japonesa FIGARO ENGINEERING COMPANY, en el año 1988 fabricó mensualmente más de 1,2 millones de detectores empleando SnO_2 [4].

La aplicación de los detectores de gases, entre otros, permite solucionar las siguientes necesidades:

- Control de gases residuales
- Control del deterioro del aire por plantas industriales
- Monitorización del proceso de síntesis de gases puros
- Vigilancia de las plantas productoras de gas
- Vigilancia de los procesos de fermentación
- Vigilancia de procesos de secado
- Vigilancia de la polución ambiental

Vigilancia de los procesos metabólicos
Vigilancia de los gases narcóticos
Vigilancia de los procesos de combustión en altos hornos y acerías
Vigilancia, en general, de las fugas de gas en cualquier proceso industrial.

Del conjunto de detectores existentes pasaremos a describir los tres tipos más comunes, enfatizando en más detalle los detectores de estado sólido.

A) Detectores de Conductividad Térmica (CT)

Estos aparatos son muy prácticos en la detección de gases puros, pero cuando se trata de mezcla de gases hay que tener en cuenta la superposición de los efectos de CT de uno de los componentes sobre el otro. La conductividad térmica nos describe el transporte de energía térmica debido a los gradientes de temperatura en un gas; aplicando esta propiedad en términos de la teoría cinética de los gases podemos obtener expresiones de dependencia de la conductividad con la Temperatura, Presión, Masa y Tamaño de las partículas.

B) Detectores Infrarrojos (IR)

Son muy útiles para la detección de gases, aprovechando que cada gas tiene una longitud de onda característica de absorción. Si disponemos de un equipo adaptado a una onda dada podemos tener un buen detector específico.

El uso de fuentes de diversas longitudes de onda, así como gases de referencia y blancos ópticos distintos para cada gas, hacen que la detección de gases usando la técnica

IR resulte de elevado costo, siendo esta una de sus principales desventajas.

C) Detectores de Estado Sólido

Esta es una técnica reciente, y en algunos casos se halla en una fase totalmente experimental. Los sensores de estado sólido en forma de PELICULAS DELGADAS poseen propiedades eléctricas que pueden variar según el tipo de atmósfera a la que es expuesta. Poseen propiedad selectiva, útil en mezcla de gases, en ésta dirección apuntan las investigaciones actuales. Los sensores de estado sólido presentan entre otras las siguientes ventajas:

Buena sensibilidad

Niveles elevados de señal eléctrica

Util para la industria

Bajo costo de fabricación y mantenimiento

El detector de estado sólido se basa en los fenómenos de ADSORCION Y DESORCION DE GASES el cual produce un cambio en la conductividad eléctrica del semiconductor.

A temperaturas elevadas ($\sim 400^{\circ}\text{C}$) la adsorción y los sucesivos procesos de desorción en la superficie de los semiconductores se producen muy rápidamente y pueden provocar un cambio marcado en la conductividad eléctrica. Esta propiedad del sólido es aplicable para la detección de los componentes gaseosos. La tendencia actual es la de usar películas delgadas como detector de gas en lugar de sólidos volumétricos, dada la versatilidad de la técnica y la posibilidad de controlar sus propiedades durante la preparación. La fig 1.1 muestra un esquema básico de la disposición experimental para la detección de gases usando el mecanismo adsorción-desorción.

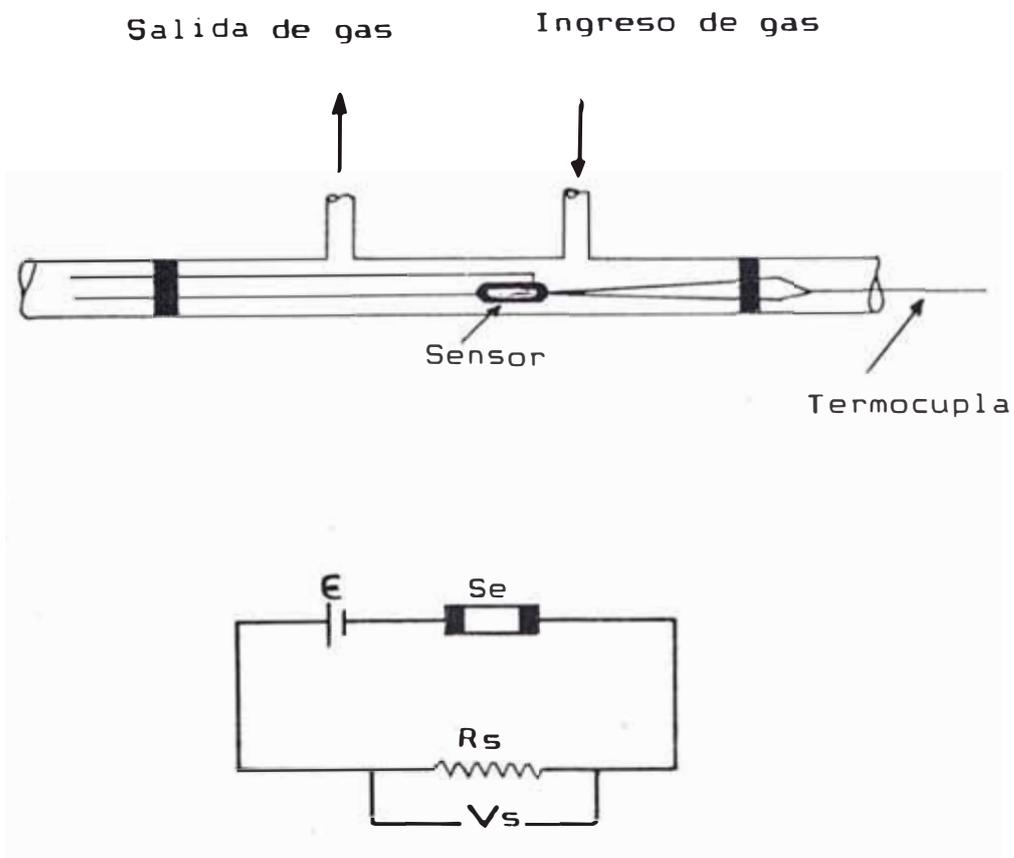


fig 1.1 Circuito Eléctrico Asociado al Sensor

En la Fig 1.1 se muestra el circuito eléctrico asociado al sensor (Se). La presencia del gas altera la resistencia eléctrica de la película (Se), induciendo un cambio de la corriente en el circuito el cual es detectado indirectamente midiendo la caída de potencial en la resistencia (R_s). El voltaje (V_s) de entrada del registro es ajustable a la sensibilidad deseada por la resistencia (R_s). También se

precisa de una fuente de alimentación (E) estabilizada.

Un ejemplo típico de sensor sólido en forma de recubrimiento delgado es la película de ZnO, para cuya fabricación se usan diversas técnicas, como la técnica EVAPORACION QUIMICA EN FASE VAPOR DE Zn metálico, Spray Pirólisis, etc.

Se ha encontrado que la adsorción de dióxido de carbono, bencina, alcohol etílico, etc, produce como resultado un donante electrónico para el ZnO aumentando su conductividad eléctrica. Por otra parte la adsorción de O₂ disminuye la conductividad y se comporta como un aceptor electrónico. Con la sucesiva desorción de gases la conductividad es devuelta a su valor constante original, haciendo de este mecanismo un fenómeno reversible [12].

Los sensores de SnO₂ dopados y no dopados con Pt y Pd son preparados por las técnicas de películas delgadas en substrato de Al₂O₃, estos sensores tienen una variable aplicación en la monitorización de gases tóxicos.

Los sensores hechos de películas gruesas en forma de pastas de SnO₂ en polvo es usado como sensor comercial (TGS 812, Figaro Inc.) [20].

OBJETIVOS

Debido a los antecedentes reportados por la literatura nuestro objetivo general es:

Desarrollar una línea de investigación Físico-química de superficie en el campo de los sensores químicos utilizando estructuras sólidas semiconductoras como adsorbente. Para cumplir con este objetivo nos hemos trazado los siguientes objetivos particulares.

Diseñar y construir un sistema que permita estudiar el proceso de interacción gas-superficie, a fin de dar el primer paso para experiencias futuras dentro de esta línea de investigación.

Estudiar el proceso de interacción de los gases O_2 y CO_2 con el SnO_2 en forma de película delgada, analizando la conductividad eléctrica como respuesta físico química de la interacción.

La presente tesis está organizada de la siguiente manera. En el Capítulo 1 se plantean los conceptos teóricos básicos relativos a los procesos de fisisorción y quimisorción; en el Capítulo 2 se aplican las características del SnO_2 como sustancia pura, así como las técnicas de caracterización del material utilizado en el detector de gas; en el capítulo 3 se describe el equipo construido para el estudio de la detección de gas usando películas delgadas, la generación de CO_2 ; en el capítulo 4 se muestra gráficamente los resultados experimentales para dos tipos de muestras de películas SnO_2 /vidrio y SnO_2/SiO_2 , los gráficos muestran la variación de la conductividad de la película durante la detección de

gases CO_2 y O_2 ; en el capítulo 5 se discuten los resultados obtenidos en el proceso de detección de CO_2 y O_2 y se explica el mecanismo de detección; finalmente en el capítulo 6 se dan las conclusiones y sugerencias para trabajos futuros.

CAPITULO 1

CONCEPTOS TEORICOS

En este capítulo se describen los conceptos básicos importantes para el estudio de detección de gases utilizando películas delgadas de semiconductores. Se discute también el mecanismo de la QUIMISORCION, que está relacionado directamente con el fenómeno de detección y es la base fundamental para explicar los resultados obtenidos en el presente trabajo

1.1 IMPERFECCIONES EN SOLIDOS CRISTALINOS

Las estructuras cristalinas reales presentan siempre algún tipo de imperfección, en la disposición regular de sus componentes. La existencia de imperfecciones produce un aumento de la entropía del cristal, con lo cual disminuye su energía libre, es decir el cristal con sus imperfecciones comparado con el cristal perfecto es más estable.

La relación (1.1) es la conocida expresión termodinámica,

$$G-H-TS \quad (1.1)$$

donde G representa la energía libre de Gibbs, H la entalpia, T la temperatura absoluta y S la entropía a presión constante. Por lo tanto desde el punto de vista termodinámico a cualquier temperatura por encima del cero absoluto el cristal tiene una alta probabilidad de imperfecciones [14].

Los defectos pueden ser de dos tipos: Schottky y Frenkel. Se entiende por defecto SCHOTTKY a la ausencia de partículas unitarias (átomos o iones) en algún punto de la red creándose así huecos o vacancias en la estructura cristalina. Los defectos FRENKEL están constituidos por partículas ubicadas intersticialmente entre los puntos normales de la red como se indica en la fig 1.2 b. Los defectos intersticiales pueden producirse también por difusión de impurezas desde el exterior.

En uno u otro caso el movimiento de las partículas a través de la red requiere de bastante energía, de la que no siempre dispone la estructura; energéticamente los defectos FRENKEL son menos probables que los SCHOTTKY [19].

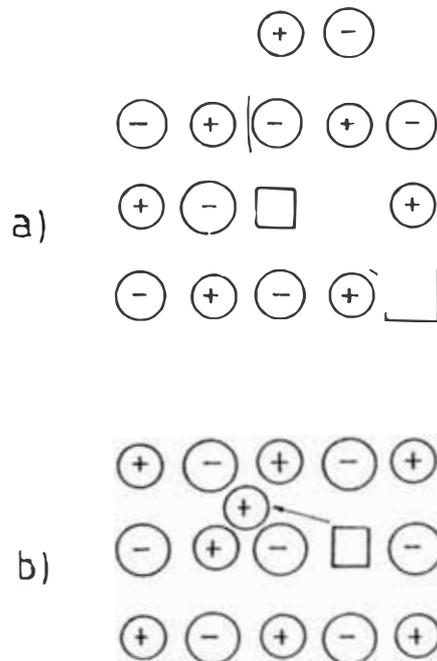


fig 1.2 a) Defecto SCHOTTKY
b) Defecto FRENKEL

En una red cristalina covalente, la ausencia de un átomo eléctricamente neutro no modifica la electroneutralidad total del cristal, pero en un cristal iónico, la vacante aniónica o catiónica debe ser neutralizada eléctricamente. Esto puede lograrse ya sea por la presencia de un número igual de vacantes de signo opuesto o por la presencia de igual cantidad de cargas en posiciones intersticiales (ver fig. 1.2).

La estructura de un óxido metálico consiste de una malla tridimensional ordenada en la que se alternan los iones metálicos y los del oxígeno. Naturalmente, la proporción de ambos iones debe ser la necesaria para mantener la electroneutralidad del conjunto. La mayoría de los óxidos metálicos estequiométricos no acusa paso de corriente bajo la aplicación de una diferencia de potencial, esto es, son aislantes, sin embargo a cierta temperatura algunos óxidos, como el Fe_2O_3 , Co_3O_4 manifiestan propiedades conductoras. Algunos óxidos semiconductores pueden transformarse en conductores si se altera ligeramente la estequiometría con la inclusión de iones extraños llamadas "IMPUREZAS" o por vacancias en la estructura. Tales óxidos reciben el nombre de semiconductores EXTRINSECOS.

Se define un sólido no estequiométrico como aquel que posee un exceso (o déficit) de uno de los iones; esta diferencia puede detectarse por análisis químico ordinario. En la fig 1.3 se presenta una estructura de ZnO con átomos de zinc intersticiales. En este caso el óxido ya no es estequiométrico, pues contiene mayor número de átomos de zinc que de oxígeno. Si los átomos intersticiales son excitados ya sea con energía térmica o con energía radiante, tienden a ceder un electrón y cargarse positivamente. El electrón liberado no está localizado, se mueve por la

estructura y al aplicar una diferencia de potencial el sólido manifiesta conductividad. En estos casos, la conductividad aumenta exponencialmente con la temperatura. Si la excitación se produce por radiación luminosa el fenómeno se llama fotoconductividad.

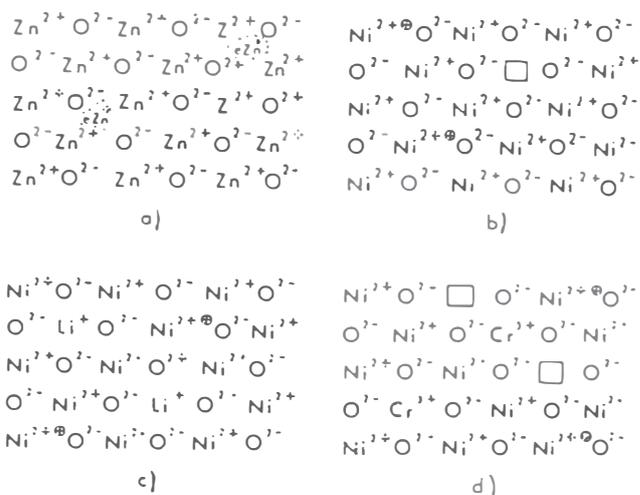


fig 1.3 Esquema de semiconductores extrinsicos
a) tipo-n; b) tipo-P; c) Impurezas de litio en vacancias
y d) Impurezas de cromo en vacancias.

En aquellos óxidos como el de zinc, donde el transporte de la corriente se efectúa por el movimiento de cargas negativas, la conductividad que se logra es de tipo n y a los sólidos respectivos se les denomina SEMICONDUCTORES TIPO n. En estos la intensidad de la corriente depende del número de electrones liberados, o sea del número de átomos intersticiales. Otra categoría de óxidos semiconductores son los llamados TIPO p, en el cual la conductividad se debe a la migración de cargas positivas. En la fig 1.3 b se

muestra el caso típico del óxido de níquel con déficit de cationes. Para mantener la electroneutralidad algunos iones Ni^{2+} ceden un electrón y toman una carga positiva adicional transformándose en Ni^{3+} representado por $\text{Ni}^{2+ \oplus}$; la carga adicional positiva \oplus recibe el nombre de HUECO y puede ser intercambiado con otros iones Ni^{2+} de las vecindades moviéndose así por toda la estructura del cristal. Si se aplica una diferencia de potencial entre los extremos del sólido, el movimiento de los huecos sigue una dirección definida y se transforma en corriente eléctrica.

También pueden generarse semiconductores tipo p introduciendo iones negativos intersticiales en la red, pero ello no es común. Los iones negativos en general, tienen un tamaño bastante mayor que el de los positivos y su introducción requiere de alta energía y un espacio bastante mayor que el que puede ofrecer el cristal sin deformarse.

La adsorción de especies gaseosas por un semiconductor modifica los niveles de energía en el sector superficial. Puede producirse distintas situaciones, como por ejemplo que los adsorbatos se polaricen positiva o negativamente, o el semiconductor corresponda al tipo n o p.

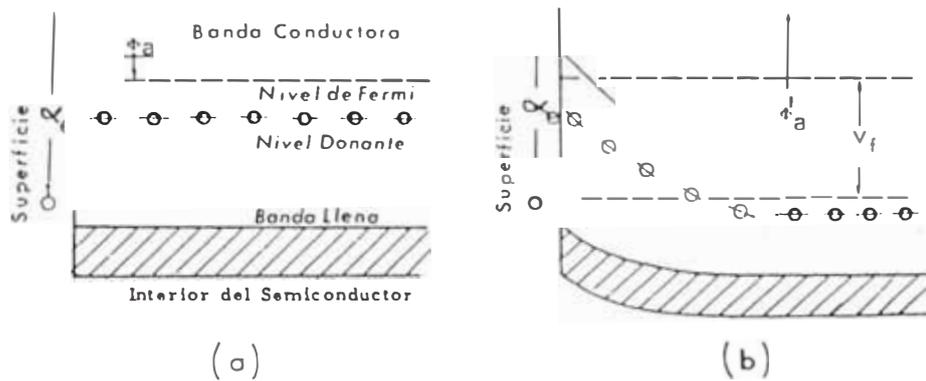


fig 1.4 Bandas de un semiconductor tipo n
a) Antes de la Quimisorción; b) Después de la Quimisorción.

La presencia de impurezas en un semiconductor crea niveles donantes de electrones entre las bandas de conducción y de valencia; estos electrones pueden excitarse a la banda de conducción, donde adquieren libertad para moverse bajo la acción de una diferencia de potencial.

El efecto de la adsorción puede explicarse mediante la teoría de la capa límite. Así por ejemplo, un átomo de oxígeno al ser adsorbido en una superficie toma electrones de la superficie y se transforma en aniones O^- o O^{2-} . A medida que crece el número de átomos de oxígeno en la superficie se trasladan nuevos electrones hacia ella desde la banda de conducción formándose una capa cargada negativamente o capa límite que, por repulsión eléctrica, se opone a la llegada de nuevos electrones. Esta situación conduce a una variación de los niveles de energía tal como se presenta en la fig 1.4. Los primeros electrones proceden de niveles donantes de baja energía y deben vencer un potencial de emisión ϕ_a . Los electrones siguientes, para acceder a la superficie, deben provenir desde niveles con potencial mayor. Cuando ϕ_a se iguala a la afinidad

electrónica α_e del oxígeno (potencial para tomar un electrón), no pueden llegar mas electrones a la superficie y termina la adsorción aunque la superficie no se encuentra totalmente cubierta de oxígeno; en otros términos, la diferencia, V_r , entre el potencial de emisión al comienzo de la adsorción y el del final de equilibrio corresponde a una barrera que los electrones no son capaces de superar.

Con el traslado de electrones a la superficie del semiconductor se produce una reducción o empobrecimiento de electrones en la masa del sólido. De aquí que el nombre que se da a este tipo de adsorción es: "quimisorción empobrecedora". Naturalmente, la reducción en el número de electrones provoca una disminución de la conductividad eléctrica del sólido.

1.2 ADSORCION DE GASES EN SOLIDOS

Cuando una molécula gaseosa choca contra una superficie sólida, puede ocurrir que simplemente rebote, manteniendo el ángulo de incidencia igual al de reflexión, que quede retenida temporalmente en la superficie y se desprenda después de un tiempo en una dirección distinta o independiente de la incidente. La observación experimental demuestra que generalmente ocurre ésta última situación; las moléculas gaseosas quedan un tiempo adheridas al sólido y posteriormente se desprende, volviendo a la fase gaseosa. En consecuencia, existe una mayor concentración de partículas gaseosas en la superficie del sólido que en el centro del volumen gaseoso. Este fenómeno recibe el nombre de "ADSORCION"; si la partícula retenida ingresa al volumen del sólido el fenómeno se llama "ABSORCION".

La retención de las partículas puede atribuirse, en una primera aproximación, a la fuerza de atracción existente en la superficie del sólido, originadas por la falta de compensación de los enlaces atómicos superficiales (angling bonds). Si se considera un átomo o ion en el centro de un sólido cristalino, se supone que está sometido a una fuerza de atracción simétrica alrededor de su campo. En cambio, si el átomo se encuentra en la superficie, está expuesto sólo a la fuerza de atracción de los átomos afines ubicados en el centro del sólido. Tales fuerzas dan lugar a una resultante que tiende a llevar al átomo hacia el interior de la masa sólida. Esta falta de compensación de las fuerzas superficiales genera una atracción sobre aquellas partículas ubicadas más allá de los límites del sólido.

La adsorción se produce con desprendimiento de energía (proceso exotérmico). El calor liberado por mol de gas

adsorbido Q recibe el nombre de calor de adsorción y depende de varios factores, como la naturaleza del sólido y de la especie gaseosa, la temperatura a la que se efectúa la adsorción y las características del lugar en la superficie donde llega el gas.

El tiempo τ que una partícula permanece sobre el sólido, llamado tiempo de adsorción, ha sido estimado por BOER mediante la siguiente relación:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp\left(\frac{Q}{RT}\right) \quad (1.2)$$

Donde:

- τ_0 : Es una constante cuyo significado se atribuye al tiempo de oscilación de la partícula en la superficie del sólido.
- R : Constante universal de los gases
- T : Temperatura ($^{\circ}$ K)
- Q : Calor liberado por mol de gas adsorbido

El valor de τ_0 varía poco con los componentes del sistema y la temperatura, habiéndose deducido que en la mayoría de los casos su valor se encuentra al rededor de 10^{-13} s. Con éste valor BOER calculó los tiempos de adsorción para distintos calores de adsorción y obtuvo los resultados presentados en la tabla 1.1

TABLA No 1.1 CALOR - TIEMPOS DE ADSORCION

CALOR DE ADSORCION Q (KJ/mol)	6.3	41.8	83.7	125.5
TIEMPO DE ADSORCION τ (s)	1.3×10^{-12}	3.2×10^{-6}	1.0×10^2	4.0×10^7

Las partículas retenidas en la superficie no regresan necesariamente a la fase gaseosa después de la colisión, sino que saltan de un lugar a otro y chocan entre ellas lateralmente, intercambiando energía, modificando su dirección y tratando de cubrir o repartirse toda la superficie disponible. Se produce así un comportamiento semejante al del gas ideal, pero en dos dimensiones. El tiempo de permanencia de la partícula en un determinado sitio, antes de saltar a otra posición depende del calor de adsorción y es mayor cuanto mas alto sea este, por lo tanto, el número de saltos posibles antes que la partícula vuelva a la fase gaseosa es mas alto, por unidad de tiempo, cuanto menor es el calor de adsorción. Así por ejemplo, se ha estimado que a 300°K, si el calor de adsorción es 41.8 KJ/mol, el número de saltos antes de volver a la fase gaseosa es 6000 aproximadamente y los saltos por segundo son 2.4×10^7 ; en cambio, si el calor es 83.7 KJ/mol el total de saltos es 1.7×10^7 aproximadamente, pero los saltos por segundo son 1.7×10^5 .

En resumen, el fenómeno de adsorción debe concebirse como una acción esencialmente dinámica, igual a la que presentan las partículas en la fase gaseosa, pero reducida a dos dimensiones sobre la superficie del sólido.

1.2.1 Adsorción Física y Química

Los distintos valores del tiempo de adsorción sugieren la existencia de diferentes grados de interacción entre las partículas gaseosas y la superficie del sólido. En efecto, se distinguen dos tipos de interacciones: la adsorción física o FISISORCION y la adsorción química o QUIMISORCION.

- Fisisorción.- Corresponde a una interacción de naturaleza puramente electrostática entre las partículas gaseosas y los átomos superficiales del sólido. Se origina por la atracción entre dipolos permanentes o inducidos, sin alteración de los orbitales atómicos o moleculares de las especies comprendidas. Recibe también el nombre de "ADSORCION DE VAN DER WAALS" y puede considerarse como la condensación del gas en la superficie del sólido.

La variación de energía producida al acercarse una partícula gaseosa al sólido puede representarse en forma esquemática por la curva de potencial de LENNARD-JONES (fig. 1.5). La abcisa representa la distancia entre las partículas A y el sólido S, y la ordenada la energía potencial del sistema. Se observa una reducción de la energía a medida que la partícula se acerca a la superficie: el sistema libera energía. Al alcanzar la distancia r_e , la energía liberada corresponde al calor de adsorción física (Q_f)

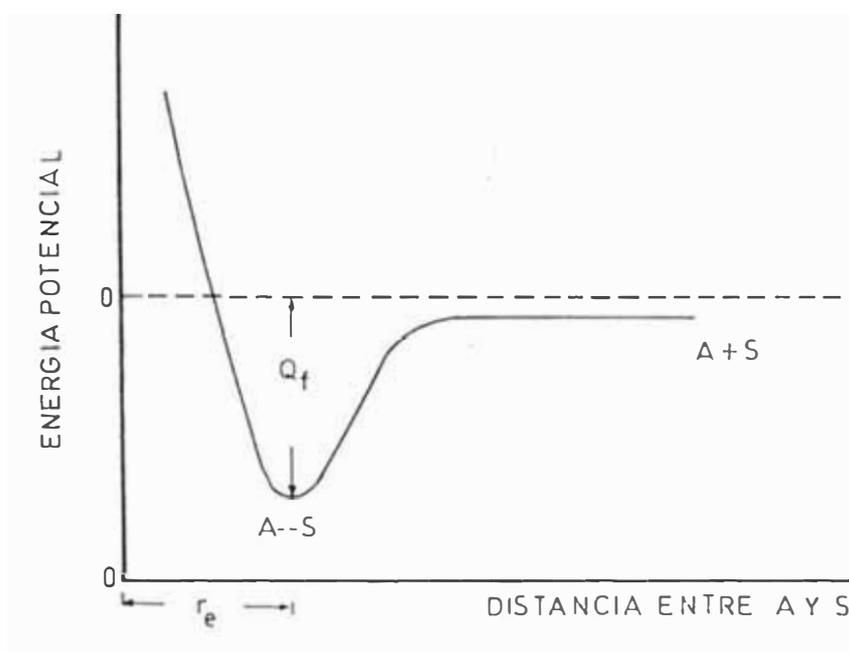


fig 1.5 Variación de la energía potencial para la fisisorción

Quimisorción.— Corresponde a una interacción de tipo químico en la que los electrones de enlace entre el gas y el sólido experimentan un reordenamiento y los orbitales respectivos cambian de forma o grado de ocupación, de modo semejante a una reacción química. Pero no siempre la alteración electrónica es completa en el sentido de los enlaces químicos corrientes, covalentes o iónicos, puede ser sólo una modificación o deformación parcial de los orbitales. La intensidad del enlace en la QUIMISORCION puede alcanzar distintos niveles según sea el grado de intercambio electrónico entre el adsorbato y el adsorbente.

Ilustremos un ejemplo típico de quimisorción. La fig 1.6 muestra la curva de potencial de adsorción de H_2 sobre un metal.

En la posición A las especies se encuentran totalmente separadas y en B se ha alcanzado una interacción física previa a la química. Antes de alcanzar la molécula la posición de equilibrio por quimisorción, se establece una interacción de tipo físico que, naturalmente, no afecta a los orbitales respectivos. En la posición B la molécula se activa hasta el nivel M de energía y después toma la posición de equilibrio C, en la cual los átomos se han disociado y quimisorbido sobre el sólido S, la energía liberada corresponde al calor de adsorción química (Q_a). La adsorción química es activada, el sistema necesita transponer el máximo correspondiente a la energía de activación $E_{a,ad}^*$, para alcanzar el estado de equilibrio. Por otra parte, para que sea posible la desorción de los átomos de Hidrógeno y se alcance el nivel de energía M se precisa la energía de activación de desorción $E_{a,d}^*$, si los átomos no se asocian para formar la molécula deben adquirir aún más energía para alcanzar el nivel D donde se encuentran muy separados y alejados del sólido.

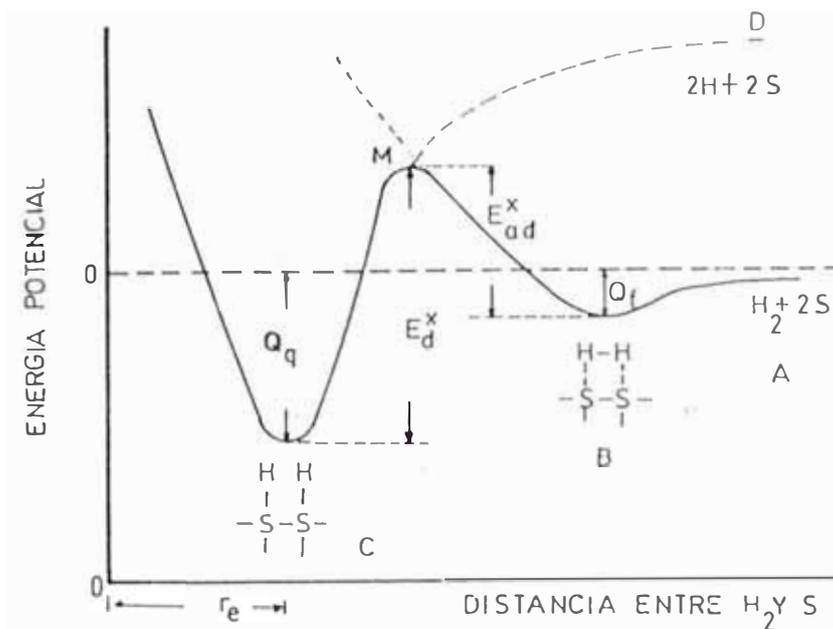


fig 1.6 Variación de energía potencial para la quimisorción de H_2 sobre un metal

Para distinguir entre Fisisorción y Quimisorción se aplican distintos criterios experimentales, entre estos, el más usado es el calor de adsorción Q_{ad} cuya magnitud permite discriminar entre los dos tipos [15,19].

FISISORCION	$Q_{ad} < 41.8 \text{ KJ/mol}$
QUIMISORCION	$Q_{ad} > 83.7 \text{ KJ/mol}$

Como otro ejemplo típico mostraremos la desorción del O_2 sobre ZnO .

Existen diversos tipos de interacciones entre el gas y la superficie del semiconductor, dependiendo de la temperatura. En la fig 1.7 se observa la desorción térmica en la superficie de ZnO después de interactuar con el O_2 [5]

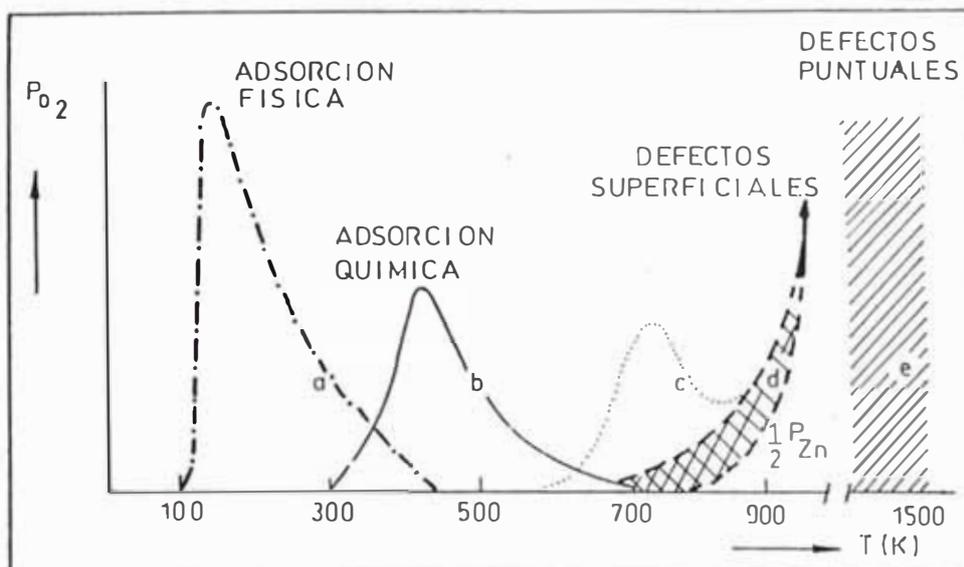


fig 1.7 Espectro de la desorción del O_2 sobre ZnO [5]

Donde:

- a : Adsorción Física
- b : Adsorción Química
- d : Reacción con los defectos superficiales
- e : Reacciones con los defectos de la red cristalina en el sólido.

En el primer ciclo de calentamiento de la superficie se observa una desorción adicional de oxígeno (c) y aproximadamente la misma cantidad de átomos de Zn es desorbido en la superficie. El pico de desorción (c) no se vuelve a observar en los otros ciclos de adsorción/desorción. Esta desorción es producida por los sitios superficiales irregulares y que dejan de serlo después del proceso de calentamiento.

1.3 ISOTERMAS DE ADSORCIÓN

Las reacciones heterogéneas tiene lugar en la superficie del sólido, por lo cual es importante conocer la abundancia de moléculas sobre ella.

La concentración en la superficie depende de la presión de la fase gaseosa, temperatura, extensión de la superficie y naturaleza del sistema reaccionante. Para determinar la concentración, lo mas frecuente es mantener la temperatura constante y medir la cantidad adsorbida a distintas presiones; esto determina una isoterma de adsorción. La forma de las ISOTERMAS experimentales puede ser muy variada, BRUNAUER en 1943 observó que todas ellas pueden representarse en los cinco tipos característicos consignadas en la fig 1.8 [19,23]. Aquí:

V_{ad} : Representa el volumen de gas adsorbido cuando se ha alcanzado la presión de equilibrio

p : Presión de equilibrio de adsorción

p_0 : Presión de equilibrio del vapor con su líquido a la temperatura de adsorción.

La isoterma de Tipo I expresa una adsorción química y las otras curvas representan distintos casos de adsorción físicas o intermedias.

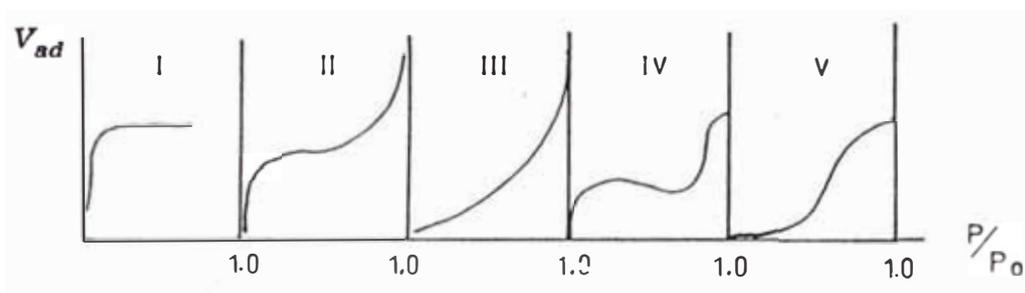


fig 1.8 Isotermas de Brunauer

1.3.1 Isotherma de Henry

En este caso el equilibrio de adsorción se puede considerar similar al equilibrio de disoluciones de gases en líquidos, de modo que el volumen adsorbido pueda considerarse proporcional a la presión según la relación empírica

$$V_{ad} = K_H \cdot P \quad (1.3)$$

Donde:

V_{ad} es el volumen de gas adsorbido, expresado comúnmente en cm^3 en condiciones normales de Presión y

Temperatura (P.T.N); P es la presión de equilibrio de adsorción, y K_H una constante de proporcionalidad.

Si se observan las curvas de la fig 1.8 se aprecia la limitada aplicabilidad de la ecuación 1.3 (parte lineal de las curvas) pues difícilmente puede expresarse mas allá de $0.1p/p_0$. No obstante, tiene interés en algunos sistemas con bajo grado de cubrimiento [19].

1.3.2 Isotherma de Langmuir

Langmuir propuso el primer modelo importante que trató de interpretar el proceso de adsorción. La teoría de Langmuir puede resumirse en los siguientes postulados.

- 1) Cada partícula al adsorberse en la superficie está unida a un sitio activo, y cada sitio acepta sólo una partícula.

- 2) La adsorción es un proceso dinámico, constituido por dos acciones opuestas: condensación de partículas en la superficie y evaporación de ellas hacia la fase gaseosa; cuando la velocidad de estos dos efectos se igualan se alcanza el equilibrio de adsorción y la presión permanece invariable.

- 3) La interacción del gas con el sólido es igual en todos los sitios de adsorción, lo cual supone una superficie energéticamente homogénea.
- 4) No hay interacción entre partículas adsorbidas
- 5) El número de partículas gaseosas en la superficie es proporcional a la presión.
- 6) La adsorción y desorción de las moléculas necesitan de una energía de activación para adsorberse y otra para desorberse de la superficie sólida.

Con esta idea la velocidad de adsorción μ_{ad} , del gas puede expresarse por [19,22]:

$$\mu_{ad} = K_{ad} P (1-\theta) e^{-\left(\frac{E_{ad}^*}{RT}\right)} \quad (1.4)$$

donde K_{ad} es una constante de proporcionalidad, θ la fracción de superficie cubierta, y E_{ad}^* la energía de activación de adsorción. La velocidad de desorción, μ_d , depende del número de moléculas en la superficie, o sea de la fracción cubierta, θ , y de la energía de activación de desorción, E_d^* :

$$\mu_d = K_d \theta e^{-\left(\frac{E_d^*}{RT}\right)} \quad (1.5)$$

aquí K_d es la constante de desorción. En el equilibrio 1.4 y 1.5 son iguales, de las cuales se obtiene:

$$p = \frac{K_d}{K_{ad}} \cdot \frac{\theta}{1-\theta} e^{\frac{E_{ad}^* - E_d^*}{RT}} \quad (1.6)$$

Considerando la diferencia entre las energías de activación como el calor de adsorción, Q_{ad} ,

$$Q_{(ad)} = E_{ad}^* - E_d^* \quad (1.7)$$

y definiendo K como:

$$K = \frac{K_{ad}}{K_d} \cdot e^{-\frac{Q_{(ad)}}{RT}} \quad (1.8)$$

podemos obtener θ en función de K y p para el caso de una superficie energéticamente homogénea (Q_{ad} y K constantes). Entonces reemplazando (1.8) en (1.6) obtenemos para θ :

$$\theta = \frac{Kp}{1+Kp} \quad (1.9)$$

Esta expresión es la conocida isoterma de Langmuir. Esta ecuación se ha obtenido suponiendo la adsorción de un solo gas.

Si tomamos en cuenta que:

$$\theta = \frac{V_{ad}}{V_m} \quad (1.10)$$

donde V_{ad} es el volumen del gas adsorbido (T.P.N) a una presión de equilibrio P , y V_m es el volumen de gas (T.P.N) con un número de partículas suficientes como para cubrir toda la superficie del sólido con una monocapa, (ver fig 1.9b), y reemplazamos (1.10) en (1.9) se obtendrá:

$$(1.11) \quad V_{ad} = V_m \frac{Kp}{1 + Kp}$$

Esta expresión muestra la forma como el volumen adsorbido depende de la presión. Esta relación se ajusta bien a la curva experimental de TIPO I de BRUNAUER (fig 1.8), correspondiente a la quimisorción.

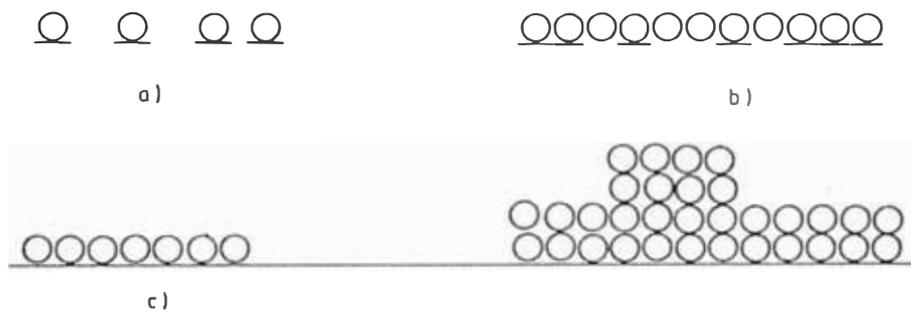


fig 1.9 Esquema de distintas formas de adsorción
a) Partículas en sitios de Quimisorción que saturan la superficie
b) Partículas que cubren con una monocapa
c) adsorción en multicapas.

Consideraremos dos casos extremos de la ecuación 1.11: una donde la presión es baja, o un valor bajo de K (que significa poca adsorción), de manera que $Kp \ll 1$, lo cual hace que el producto Kp del denominador pueda despreciarse frente a la unidad. Entonces la ecuación (1.11) adopta la forma:

$$V_{ad} = V_m K p \quad (1.12)$$

que equivale a la ecuación 1.2, donde $K_H = V_m K$. Se confirma así la aplicabilidad de la ecuación de HENRY, para bajas presiones o bajo recubrimiento. Un segundo caso es aquella que corresponde a la zona de presiones altas, o alto grado de recubrimiento, $Kp \gg 1$; aquí la ecuación 1.11 se transforma en:

$$V_{ad} = V_m \quad (1.13)$$

esto es, la isoterma resulta asintótica al volumen de la monocapa. La fig. 1.10 representa la isoterma de Langmuir, deducida a partir de la expresión (1.11).

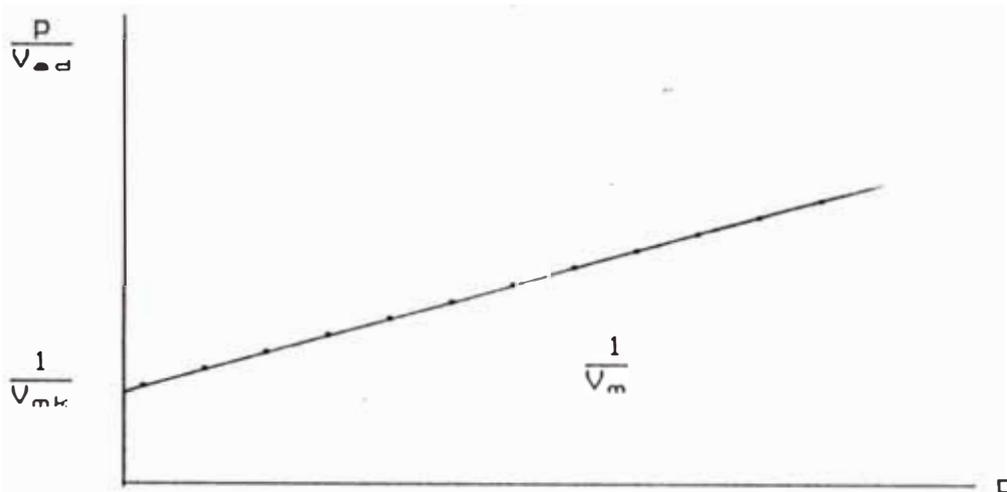


fig 1.10 Isoterma de adsorción de Langmuir.

La isoterma de Langmuir ha tenido bastante aplicación sobre todo en estudios de cinética heterogénea. Para mayor detalle se puede ver la referencia [21].

Cuando se encuentran presentes dos tipos de moléculas, denominados como A y B, existirá una competencia entre ellas para ser adsorbidas [22].

La velocidad de adsorción de A será:

$$\mu_{ad} = K_{ad} p_A (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (1.14)$$

donde p_A es la Presión Parcial de A, θ_A es la fracción de superficie cubierta por A, y θ_B es la parte de la superficie que está cubierta por las moléculas B.

La velocidad de desorción será:

$$\mu_d = K_d \theta_A \quad (1.15)$$

Se supone que la presencia de B no influye en la desorción de A.

En forma similar se tendrá para las moléculas B:

$$\mu'_{ad} = K'_{ad} p_B (1 - \theta_A - \theta_B) \quad (1.16)$$

$$\mu'_d = K'_d \theta_B \quad (1.17)$$

En el estado de equilibrio se tendrá:

$$\mu_{ad} = \mu_d \quad (1.18)$$

$$\mu'_{ad} = \mu'_d \quad (1.19)$$

de 1.14, 1.15 y 1.18 se obtiene:

$$K_A D_A = \frac{\theta_A}{1 - \theta_A - \theta_B} \quad (1.20)$$

$$K_A = \frac{K_{ad}}{K_d} \quad (1.21)$$

de igual forma, considerando 1.19, 1.16 y 1.17 resulta:

$$K_B D_B = \frac{\theta_B}{1 - \theta_A - \theta_B} \quad (1.22)$$

Las ecuaciones 1.20 y 1.22 forman un sistema de ecuaciones con dos incógnitas, θ_A y θ_B , cuyas soluciones son:

$$\theta_A = \frac{K_A D_A}{1 + K_A D_A + K_B D_B} \quad (1.23)$$

$$\theta_B = \frac{K_B D_B}{1 + K_A D_A + K_B D_B} \quad (1.24)$$

Estas dos expresiones dan los valores de las fracciones de las superficies ocupadas por las moléculas A y B cuando hay adsorción competitiva y se ha llegado al equilibrio.

1.3.3 Isotherma de Küster (isoterma de Freundlich)

Para muchos sólidos porosos KÜSTER dio una ecuación empírica que fue confirmada por Freundlich [14]. La relación que tipifica esta isoterma está dada por:

$$X = Kp^{\frac{1}{n}} \quad (1.25)$$

Donde:

- X : Cantidad adsorbida en peso, por unidad de peso del adsorbente
- K : Constante
- n : Aproximadamente una constante.

En su forma logarítmica:

$$\log X = \log K + \frac{1}{n} \log p \quad (1.26)$$

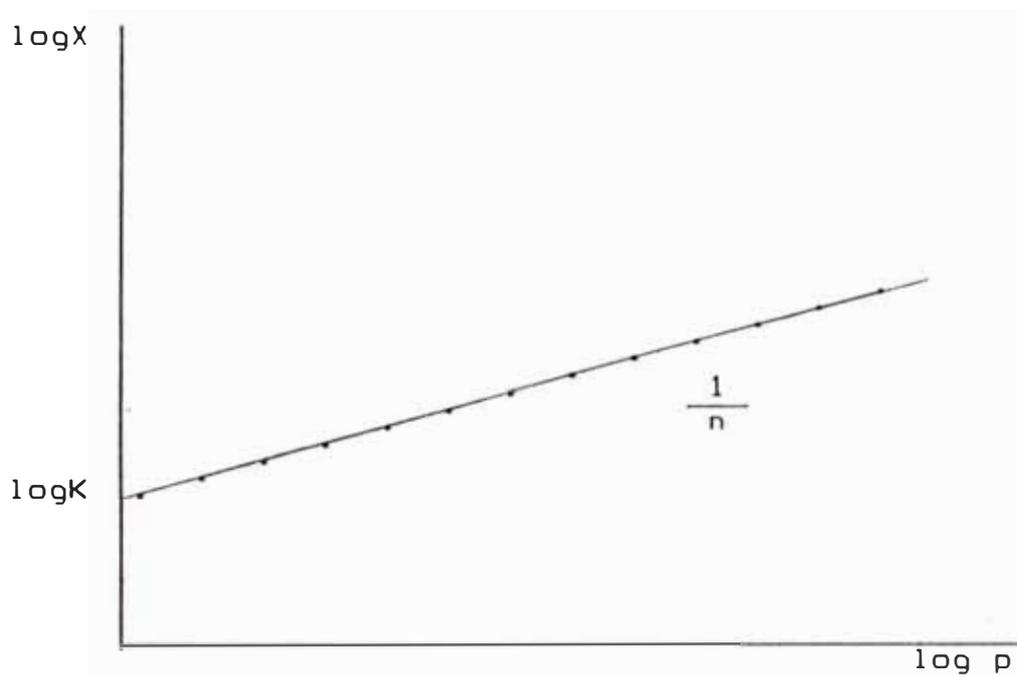


fig 1.11 Isotherma de Küster - Freundlich

Esta recta frecuentemente concuerda con la de Langmuir y con los datos experimentales, excepto para P muy bajas o muy altas, pues X ha de alcanzar algún límite definido cuando la superficie está completamente cubierta por la monocapa adsorbida.

1.3.4 Isotherma de Bet

Responde a un modelo semejante al de Langmuir extendido a una adsorción en multicapas. En lugar de considerar la adsorción sólo sobre algunos puntos del sólido, sugiere la existencia simultánea, a cualquier presión de equilibrio, de grupos o aglomerados de partículas formadas por varias capas [19].

1.4 VELOCIDAD DE ADSORCION Y DESORCION

La velocidad de adsorción ha sido estudiada principalmente con el objeto de esclarecer los mecanismos de adsorción y desorción. Una de las ecuaciones mas usadas para describir empíricamente dicha velocidad (μ_{ad}) es la de Elovich [19], cuya forma sencilla de expresar es:

$$\mu_{ad} = Kp^m(1-\theta)^q e^{-\frac{E_{ad}}{RT}} \quad (1.27)$$

Donde K, m, q son constantes y pueden adquirir valores muy diversos en los distintos sistemas.

La ecuación 1.27 se aplica a la adsorción química (activada) para un recubrimiento de la superficie menor al 30% aproximadamente. Esta se ajusta mejor a los datos experimentales en sus primeros estadios.

La velocidad de desorción también ha merecido mucha atención por su importancia en el conocimiento de la naturaleza y abundancia de los sitios activos. La expresión básica usada es aquella propuesta por Langmuir [19].

$$\mu_d = K_d \theta e^{-\frac{E_d^*}{RT}} \quad (1.28)$$

La cinética de desorción depende sobre todo del número de moléculas adsorbidas, y de la energía de activación de desorción, E_d^* .

1.5 TERMODINAMICA DE LA ADSORCIÓN

Se han identificado diferentes tipos de calores de adsorción, de los cuales se distinguen tres tipos importantes: Calor Integral, Calor Diferencial y Calor Isostérico [19].

Considérese un sistema formado por un depósito cerrado sumergido en un baño, y a temperatura constante. El adsorbente y las paredes del depósito se consideran parte del baño. El depósito se encuentra dividido en dos secciones unidas por una llave. Inicialmente una sección contiene moléculas de gas y la otra, el adsorbente de superficie A, está vacío. La energía total inicial del sistema aislado antes de abrir la llave está dado por:

$$E_{in} = E_b + ne_g \quad (1.29)$$

donde E_b es la energía inicial del baño, e_g la energía media por molécula gaseosa y n el número de moléculas. Después de abrir la llave y se alcanza el equilibrio termodinámico del sistema. La energía total final será :

$$E_{fin} = E_b^I + (n - n_o) e_g + n_o e_o \quad (1.30)$$

Aquí E_b^I es la energía interna del baño al final del proceso, n_o el número de moléculas adsorbidas en el equilibrio y e_o la energía media por molécula adsorbida. El sólido se supone inerte respecto a la adsorción, es decir los átomos superficiales no son afectados energéticamente después del asentamiento de las moléculas gaseosas. Además, e_g es función sólo de la temperatura, y e_o es función tanto de la temperatura, como de la presión y el número de moléculas

adsorbidas por unidad de superficie, ($\Gamma = n_g/A$, donde Γ también es función de la presión y temperatura).

Como el sistema es aislado, entonces: $E_{fin} = E_{in}$. Se define "calor integral de adsorción", Q_{int} , como la diferencia entre la energía final e inicial del baño.

$$Q_{int} = E_b^1 - E_b = n_g(e_g - e_g) \quad (1.31)$$

El calor integral se puede considerar también como la diferencia de energía de las moléculas gaseosas antes y después de adsorberse.

El calor diferencial de adsorción Q_{dif} se define como:

$$Q_{dif} = \left(\frac{\partial Q_{int}}{\partial n} \right)_{A,T} = e_g - e_g - n_g \left(\frac{\partial e_g}{\partial n_g} \right)_{A,T} \quad (1.32)$$

Donde A es el área del sólido por mol adsorbido y T la temperatura.

El último término del segundo miembro de la ecuación 1.32 expresa la variación de e_g con el número de moléculas adsorbidas, producidas por la heterogeneidad de los sitios y las interacciones laterales.

El calor integral de adsorción se obtiene con calorímetros que miden directamente el calor puesto en juego durante el proceso. La medición puede hacerse isotérmica o adiabáticamente.

El calor integral definido en 1.31 corresponde al calor obtenido en un calorímetro isotérmico, sin producir trabajo

mecánico. Si la determinación experimental se efectúa en condiciones distintas al asumido el calor obtenido no corresponde a Q_{int} .

Para definir el "calor isostérico de adsorción" es preciso recurrir a algunas relaciones termodinámicas. Así tenemos que:

$$dG_g = -S_g \cdot dT + V_g \cdot dp + \mu_g \cdot dn_g \quad (1.33)$$

Donde S_g , T , V_g , P , μ_g y n_g son respectivamente la entropía, la temperatura, el volumen, la presión, el potencial químico y número de moles del sistema gaseoso. Para un gas adsorbido en la superficie de un sólido, la relación 1.33 adopta la siguiente forma:

$$dG_g = -S_g \cdot dT_g + V_g \cdot dp - \pi \cdot dA + \mu_g \cdot dn_g \quad (1.34)$$

Las propiedades extensivas están expresadas por mol y se refieren sólo a la fase adsorbida (subíndice σ); A , es el área del sólido por mol adsorbido y π representa la "presión superficial" o "presión de esparcimiento" correspondiente a la fuerza lateral por unidad de superficie de la molécula gaseosa al tratar de cubrir homogéneamente el sólido. Equivale en dos dimensiones, a la presión p de los gases. La presión superficial está dada por:

$$\pi = \gamma_\sigma - \gamma \quad (1.35)$$

donde γ_0 y γ son las tensiones superficiales del sólido cuando la superficie está libre y cubierta con gas, respectivamente

El producto $\pi \cdot dA$ representa la variación de energía superficial correspondiente al trabajo de reducción de superficie.

Cualquier variación infinitesimal de la temperatura o de la presión de un sistema en equilibrio donde coexistan las fases gas y gas adsorbido produce en ambas fases alteraciones iguales de la energía libre, es decir:

$$dG_g = dG_a \quad (1.36)$$

Suponiendo n_0 , n_a y A son constantes, de la ecuación 1.33, 1.34 y 1.36 se deduce:

$$-S_g \cdot dT + V_g \cdot dp = -S_a \cdot dT + V_a \cdot dp \quad (1.37)$$

Ordenando:

$$\left(\frac{\partial p}{\partial T}\right)_{A, n_a} = \frac{S_g - S_a}{V_g - V_a} \quad (1.38)$$

como $V_0 \gg V_a$, puede despreciarse V_a y aplicando $V_0 = RT/p$ la ecuación (1.38) se transforma en:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{A, n_a} = \frac{S_g - S_a}{RT} = \frac{\Delta S_{iso}}{RT} \quad (1.39)$$

donde ΔS_{is} es la variación de "entropía isostérica" molar y representa la diferencia de entropía entre las moléculas gaseosas y las adsorbidas. Por otra parte, puede demostrarse que en el equilibrio debe cumplirse:

$$H_g - H_a = T(S_g - S_a) \quad (1.40)$$

donde H_g y H_a son las entalpias molares del gas y moléculas adsorbidas, respectivamente.

Reemplazando 1.41 en 1.40 se obtiene la relación:

$$\left(\frac{\partial \ln p}{\partial T}\right)_{A, n_s} = \frac{H_g - H_a}{RT^2} = \frac{Q}{RT^2} \quad (1.41)$$

La relación 1.41 es la llamada ecuación de Clausius Clapeyron aplicado al sistema gas sólido, a partir del cual es posible obtener la variación de las propiedades termodinámicas más importantes del fenómeno de adsorción.

1.6 MODELO TEORICO DE QUIMISORCION PARA EL PROCESO DE DETECCION

El proceso de detección por quimisorción se basa en las siguientes hipótesis [7]:

- 1.- La superficie del adsorbente es uniforme y porosa.
- 2.- Las moléculas de gas se adsorben en centros activos localizados en una sola capa.
- 3.- Todos los centros activos tienen el mismo potencial.
- 4.- Las moléculas adsorbidas no reaccionan entre si.
- 5.- Las moléculas adsorbidas están en equilibrio entre si y a su vez con el gas del medio que los rodea.

El conjunto de estas hipótesis son válidas para el modelo de LANGMUIR, aunque las hipótesis 3 y 4 son ciertamente discutibles.

La no aceptación de la hipótesis 3 origina el modelo de FREUNDLICH y por otra parte algunos trabajos [14] muestran que la hipótesis 4 no siempre es cierta, tal como sucede con las oxidaciones en la superficie del sólido adsorbente.

Al ser el número de moléculas adsorbidas proporcional al número de colisiones por unidad de superficie, y a la intensidad y número de centros activos no recubiertos, entonces el número de choques sólo dependerá de la presión del gas, estableciéndose por tanto la relación:

$$n = K_1 p (X_N - X) a \quad (1.42)$$

Siendo:

- n: Número de partículas adsorbidas por unidad de tiempo.
- K_1 : Constante de proporcionalidad.
- X° : Número de partículas adsorbidas por unidad de superficie.
- X_M : Número de centros activos por unidad de superficie.
- a: Fracción de choques eficaces.
- p: Presión del gas.

por otra parte el número de partículas desorbidas por unidad de tiempo será :

$$n' = K_2' X^\circ \quad (1.43)$$

En el equilibrio $n = n'$, resultando:

$$\frac{X^\circ}{X_M - X^\circ} = \frac{K_1 a p}{K_2} = K_p \quad (1.44)$$

Si llamamos $\theta = X/X_M$ número de centros ocupados, se deduce de lo anterior que:

$$\theta = \frac{X^\circ}{X_M} = \frac{K_p}{1 + K_p} \quad (1.45)$$

Para bajas presiones $K_p \ll 1$, resultando:

$$\theta = K \cdot p \quad (\text{isoterma de Henry}) \quad (1.46)$$

Para altas presiones $K \cdot p \gg 1$, resultando $\theta = 1$. (1.47)

Como no todos los centros activos tienen la misma energía, entonces se pueden agrupar en familias del mismo nivel energético en donde se cumpla las hipótesis de Langmuir, de modo que la relación (1.46) a bajas presiones adopta la forma: $\theta = K.p^n$; esto se conoce como la isoterma de Freundlich, la cual se desvía de las curvas de Langmuir.

1.6.1 Modelo Electrónico en la Quimisorción

Como es sabido, determinados cristales iónicos, fundamentalmente los formados por óxidos metálicos de transición, poseen propiedades semiconductoras debidas a defectos en la red.

Cada uno de estos defectos puede convertirse en centros de atracción de moléculas gaseosas en la superficie semiconductor. De acuerdo con Wolkenstein [7] los fenómenos de Quimisorción se pueden agrupar en tres grandes categorías:

- a) Adsorción débil, sin consecuencias en la conductividad eléctrica.
- b) Adsorción fuerte donadora.
- c) Adsorción fuerte aceptora.

Los tipos b y c al provocar la disminución de la conductividad eléctrica de la red. Dependiendo de la posición del nivel de Fermi el cristal será de tipo p o n, y tenderá a formar quimisorción fuerte donadora o aceptora respectivamente.

El estaño es susceptible de ceder hasta 4 electrones en los procesos de oxidación formando los compuestos tales como

el SnO, Sn₂O₃, SnO₂. En una película de óxido de estaño por lo general se encuentra la presencia de óxidos, que cuando es expuesta a diferentes atmósferas presenta variación en sus propiedades eléctricas. Así se encuentra experimentalmente que:

- a) El oxígeno y los oxidantes disminuyen la conductividad del adsorbente (película semiconductor tipo n de óxido de estaño).
- b) Los hidrocarburos aumentan la conductividad al adsorbente (película de óxido de estaño).

El fenómeno de la adsorción del oxígeno en óxido de estaño comprende dos procesos:



La expresión 1.48 corresponde a lo que se denomina una fisisorción de oxígeno mientras que la 1.49 es una quimisorción provocada por una captura electrónica de la banda de conducción, ΔH1 y ΔH2 son energías exotérmicas y $\text{So}(\)$ son los centros de adsorción sensibles al oxígeno.

La quimisorción se realiza superando una barrera de potencial que se manifiesta con una temperatura umbral, determinada experimentalmente alrededor de 180°C [7].

Los procesos de adsorción-desorción, cuando se realizan a isoterms suficientemente elevadas ($T > 180^\circ\text{C}$), vienen acompañados de capturas y donaciones electrónicas que se manifiestan por variaciones de la conductividad eléctrica de la muestra.

Clifford [18] propuso una relación empírica que describe la conductancia del óxido de estaño cuando está expuesta al oxígeno y es debido a la formación de las especies O^- y O_2^- en la superficie de la película de SnO_2 :

$$G^i = G_0 p_{O_2}^{-\beta} \quad (1.50)$$

aquí G^i es la conductancia, G_0 es una constante, p_{O_2} es la presión parcial de oxígeno y β un término que sólo depende de la temperatura.

En pruebas realizadas con películas de SnO_2 depositadas sobre alúmina se ha determinado la relación O^-/O_2^- . Mediante un rápido enfriamiento de las muestras a partir de una alta temperatura, las medidas de conductancia en una atmósfera de oxígeno puro, permitieron deducir las siguientes resultados [11]:

$$\frac{[O^-]}{[O_2^-]} = 0.164 \quad T = 380 \text{ }^\circ\text{C} \quad (1.51)$$

$$\frac{[O^-]}{[O_2^-]} = 0.127 \quad T = 260 \text{ }^\circ\text{C} \quad (1.52)$$

En otro experimento realizado a $380 \text{ }^\circ\text{C}$ se admitió 1000 ppm de CO a la superficie de la película para detectar la reacción de CO con O^- y O_2^- [11], de los resultados del experimento se dedujo las siguientes proporciones:

$$\frac{[O^-]}{[O_2^-]} = 0.175 \quad (100\% O_2) \quad (1.53)$$

$$\frac{[O^-]}{[O_2^-]} = 0.200 \quad (2 \times 10^5 \text{ ppm } O_2/N_2) \quad (1.54)$$

$$\frac{[O^-]}{[O_2^-]} = 0.210 \quad (1 \text{ ppm } O_2/N_2) \quad (1.55)$$

De las relaciones anteriores se deduce que la concentración de $[O^-]$ en la película de SnO_2 no aumenta significativamente, con variaciones apreciables de cantidad de O_2 en la atmósfera.

Las especies iónicas formadas en la superficie de la película al interaccionar químicamente el gas con la película semiconductor, son los responsables de la variación de conductividad. Gopel [5] muestra los mecanismos de la transferencia de carga en la adsorción de O_2 , CO_2 , CO , así como superficie del sólido.

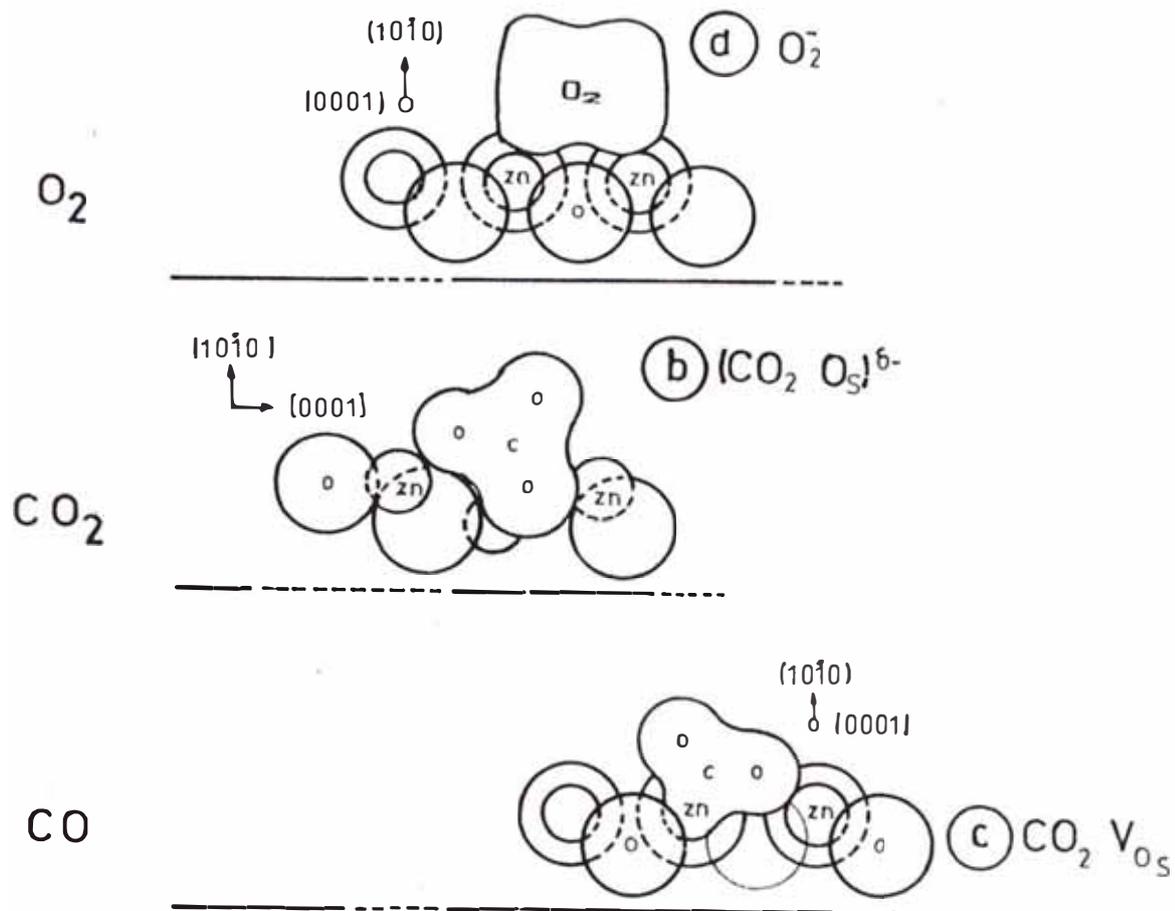


fig 1.12 Adsorción características sobre ZnO (1010) formado por la interacción de O_2 , CO_2 y CO

Al trabajar con películas delgadas de SnO₂ (200-1000 Å) con una cierta homogeneidad de defectos, dichos defectos constituyen los centros activos de adsorción por parte del O₂ en las formas (O₂⁻, O⁻). En estas condiciones se establece:

$$\frac{n_0 - n(t)}{n(t)} = KpO_2 \quad (1.56)$$

Siendo:

n_0 : Concentración de electrones antes de la quimisorción.

$n(t)$: Concentración de electrones en el instante t, después de la quimisorción.

Como el número de electrones por unidad de volumen y la conductividad están relacionados por:

$$\sigma = \mu \cdot n \quad (1.57)$$

donde:

σ : Conductividad

μ : Movilidad

$n = n(t)$ = concentración de electrones

entonces 1.56 se convierte en:

$$\frac{(\sigma_0 - \sigma)}{\sigma} = KpO_2 \quad (1.58)$$

que en función de la resistencia eléctrica R será:

$$\frac{R - R_0}{R_0} = KpO_2 \quad (1.59)$$

CAPITULO 2

CARACTERISTICAS DEL MATERIAL.

En este capítulo se hará una breve exposición de las características de la película empleada en este trabajo. La descripción detallada de las técnicas de fabricación y la caracterización estructural están dadas en la tesis de licenciatura de José Solís [13].

2.1 CARACTERISTICAS DEL DIOXIDO DE ESTAÑO

EL SnO_2 posee estructura cristalina tipo RUTILO, cristaliza en el sistema tetragonal perteneciente al grupo espacial D_{4h}^{14} ($P4_2/mmm$) [2], y son cristales de apariencia parda o negruzca. Es un óxido metálico semiconductor tipo n [17]

La celda unitaria contiene dos átomos de estaño y 4 átomos de oxígeno. La estructura cristalina se muestra en la fig 2.1, siendo los parámetros de red $a=b=4.737 \text{ \AA}$ y $c=3.185 \text{ \AA}$. Los radios iónicos de O^{2-} y Sn^{4+} son 1.40 y 0.71 Å , respectivamente [1,10].

Para películas delgadas de SnO_2 obtenidas por Rociado Pirolico, se ha determinado que el gap óptico directo está entre 3.74 - 3.81 eV [1], haciendo de este material altamente transparente en la región visible.

El SnO_2 estequiométrico es no conductor pero debido a las vacancias de oxígeno y/o de los átomos de estaño intersticiales, donde ambos defectos actúan como donadores

[1,2], el óxido de estaño puede llegar a poseer niveles apreciables de conductividad eléctrica.

El dopaje con Antimonio y Fluor incrementan la conductividad eléctrica del SnO_2 debido al incremento los electrones libres de la banda de conducción.

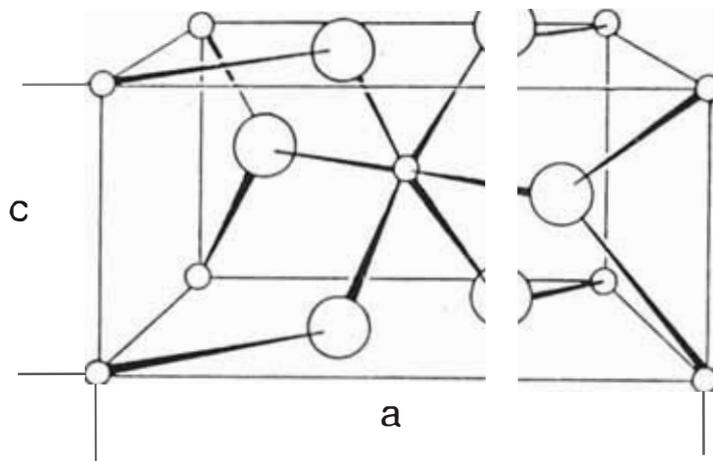


fig 2.1 Celda unitaria de la estructura cristalina del SnO₂.

Los círculos grandes representan los átomos de oxígeno y los pequeños los átomos de estaño

2.2 PELICULA DE SnO₂ UTILIZADO EN ESTE TRABAJO

En este trabajo fueron estudiadas las películas delgadas de SnO₂ depositadas sobre sustratos de vidrio y óxido de silicio, usando los métodos de Rociado Pirolítico (RP) y Evaporación Reactiva en Vacío (ERV), las características estructurales y de composición se estudian por medio de la espectrometría Mössbauer y la difracción de rayos X. Los detalles de la fabricación y caracterización de las muestras se encuentran en las referencias [3,6,13].

2.2.1 Espectroscopía Mössbauer

Esta técnica nos da información de las formas cristalinas del material y los estados de oxidación del estaño en la película; el área relativa que se obtiene del espectro ajustado de cada fase nos da una información cualitativa de la concentración de cada uno de los óxidos formados en la película. Con las curvas de ajuste se determina la presencia de cada fase, esto es el Sn, SnO y SnO₂ cristalino.

La base de la espectroscopía Mössbauer, es la absorción resonante de un fotón de rayos γ por un núcleo; en el caso del estaño la transición usada es de 23,875 Kev que es la energía del decaimiento desde el primer estado excitado ¹¹⁹Sn. La detección de estas radiaciones permite obtener el espectro. En este trabajo se empleó un espectrómetro marca ELSCINT en el Lab. de Películas Delgadas, Fac. de Ciencias, UNI.

2.2.2 Difracción de rayos X

Los difractogramas de las muestras usadas en este trabajo fueron obtenidas con un difractómetro SIEMENS por el método de DEBYE-SCHERRER, con una radiación monocromática de Cu-K α (1.5405 Å) [13], perteneciente a la UFRGS-Puerto Alegre (Brasil).

Las figuras 2.3-2.5 muestran los difractogramas de las películas de óxido de estaño producidos por ambos métodos a partir del cual podemos deducir las fases existentes en las muestras así como las direcciones de los crecimientos preferenciales.

Los espectros Mössbauer de las muestras obtenidas por evaporación en vacío a una baja presión de oxígeno y con una alta velocidad de crecimiento, predominantemente contienen el estaño metálico, óxido de estaño amorfo y una pequeña concentración de dióxido de estaño. Luego de un tratamiento térmico de una hora a 400 °C se oxida lentamente el estaño dando SnO cristalino; a 500 °C se tiene que el SnO continúa oxidándose, de manera que al término de este tratamiento se tiene una pequeña cantidad de SnO cristalino. Finalmente, a 600 °C, la película se transforma completamente en SnO₂ cristalino, según puede verse en la fig 2.4.

Los difractogramas de las muestras recocidas a 400°C indican la presencia de SnO con crecimiento preferencial en la dirección (110). A 500°C la muestra está constituida por las fases de Sn₂O₃ con crecimiento preferencial en la dirección (200), SnO₂ con crecimiento preferencial (101), y una pequeña cantidad de SnO con crecimiento preferencial (110). A 600°C (ver fig. 2.5) mayoritariamente existe el SnO₂ con crecimiento preferencial (101).

Los espectros Mössbauer de las muestra obtenidas por rociado pirolítico presentan una estructura amorfa cuando la temperatura de fabricación es baja, y conforme esta aumenta se incrementa la cantidad de SnO₂ policristalino. Las muestras obtenidas a temperaturas de 230 y 250°C contienen básicamente SnO₂ amorfo; y conforme la temperatura del substrato aumenta a 310 y 360°C aumenta en la muestra la proporción de SnO₂ cristalino. A 400°C la estructura es prácticamente SnO₂, según puede verse en la fig. 2.2.

Los difractogramas de las muestras obtenidas por rociado pirolítico a 310, 360 y 400°C indican que está constituida por SnO₂ policristalino, y presentan un pico intenso en la dirección (110) (ver fig 3.3).

Los espectros y difractogramas de las muestras obtenidas por los métodos de evaporación en vacío y rociado pirolítico con tratamiento térmico diferente a 400 y 600 °C se encuentran en [13].

CAPITULO 3

DESCRIPCION DEL EQUIPO DE DETECCION

El diseño y montaje del equipo de detección se realizó a fin que trabaje a presiones menores a la atmosférica; en estas condiciones de baja concentración y presión del gas (adsorbato) dentro de la cámara la magnitud de adsorción es proporcional a la concentración o a la presión del adsorbato (ley de Henry). Las figs 3.1 y 3.4 muestran esquemáticamente los sistemas de vacío y eléctrico respectivamente y la fig 3.0 muestra la foto del equipo construido.

El vacío se realizó por medio de una bomba mecánica de succión, llegándose a un nivel de presión suficiente como para sellar relativamente la campana del sistema. La presión es medida por un sensor conectado a un registrador analógico.

En el sistema de detección, el aire seco ingresa continuamente, manteniéndose en la campana de vacío una presión reducida (por lo general. de 2mbar), la presión del sistema se puede variar manipulando las válvulas de ingreso y salida del gas de la cámara de detección.

La velocidad del aire que ingresa al sistema es medido por un flujómetro calibrado para aire seco; la velocidad de ingreso de CO_2 y O_2 , se determinó midiendo, en un intervalo de tiempo dado, la descarga de una bolsa de volumen calibrada.

La película es calentada por un calefactor diseñado y construido para este trabajo; la película puede llegar a tener hasta 510°C de acuerdo al voltaje que se le da al calentador, y la temperatura de la película de SnO₂ es medida por medio de una termocupla.

La magnitud de medida de la detección es la conductividad eléctrica de la película; la conductividad varía de acuerdo al tipo de gas que ingresa al sistema, la cual se realiza cuando la película de SnO₂ haya alcanzado una temperatura y conductividad estable.

A continuación se describe el sistema de vacío y el sistema eléctrico del equipo de detección.

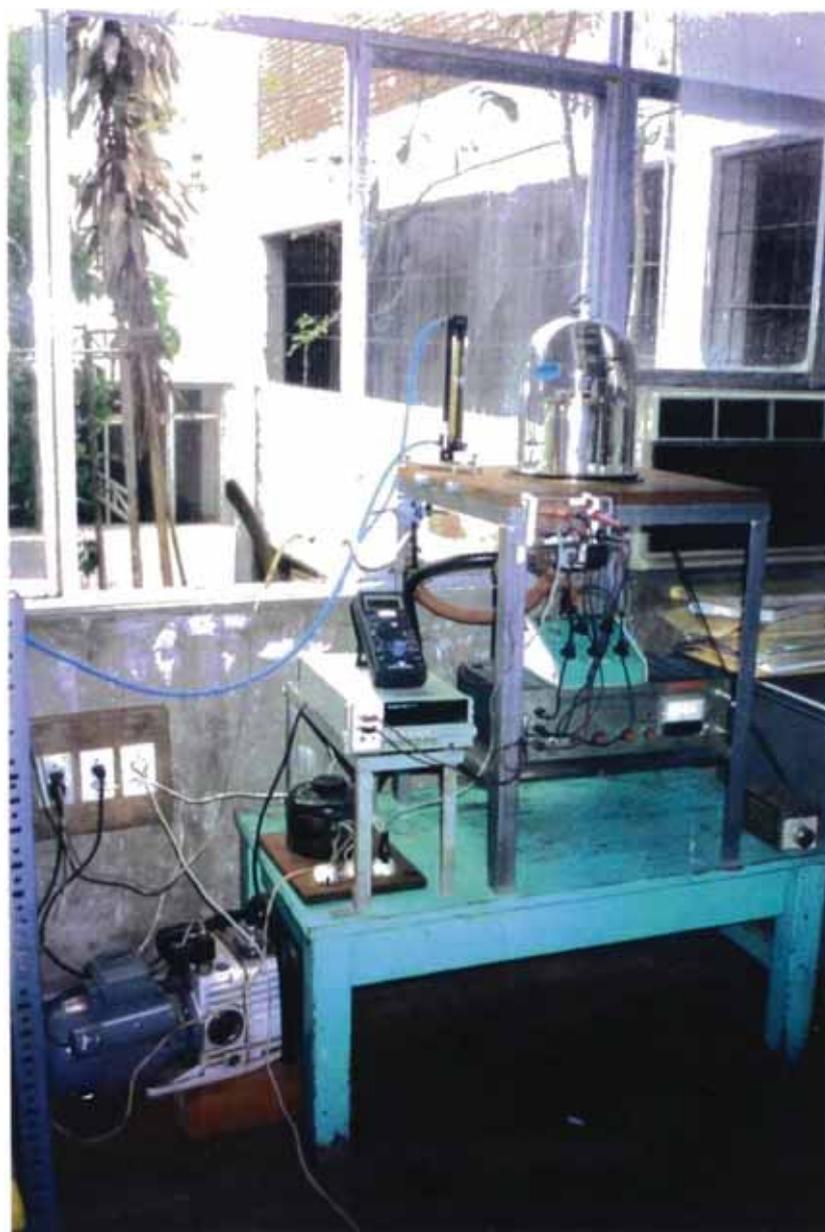


fig 3.0 Equipo construido para el estudio de las películas delgadas como sensor de gas.

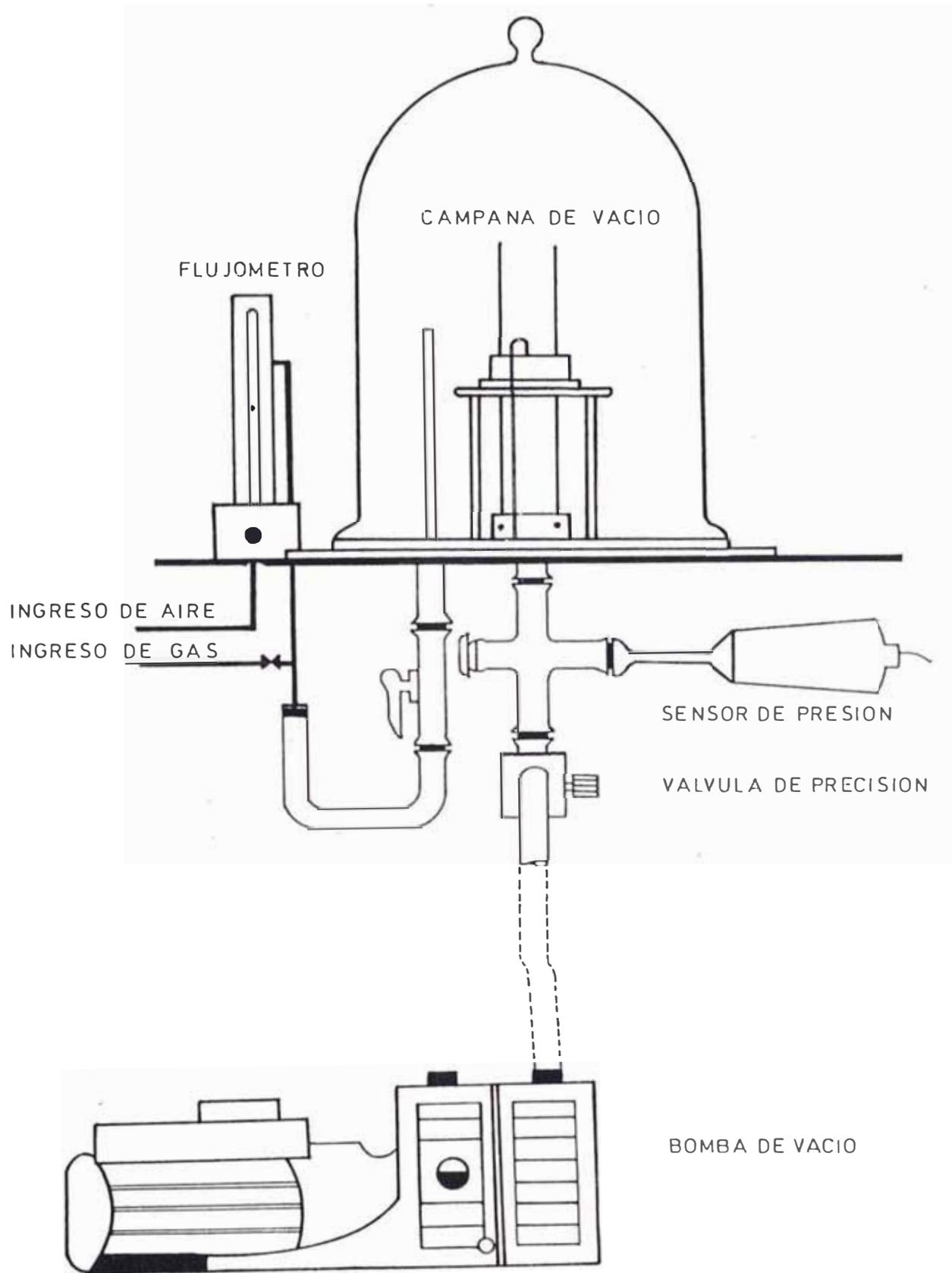


fig 3.1 Sistema de vacio

3.1 SISTEMA DE VACIO

En esta parte se describirá los elementos que intervienen en la generación del vacío, así como el control del flujo de gases hacia la cámara de detección. La Fig. 3.1 muestra esquemáticamente el sistema de vacío empleado.

3.1.1. Campana de vacío

Está constituida por una campana de vidrio y una empaquetadura de jebes; la empaquetadura está untada con grasa de vacío por ambas caras, y se apoya sobre una plataforma de bronce presionada por el peso de la campana y por el vacío generado. Las características de la campana son:

DIAMETRO : 24.5 cm
VOLUMEN : 7.7 l

3.1.2. Fluviómetro

Es el instrumento que mide la cantidad de aire que ingresa al sistema por unidad de tiempo (ml/min). El fluviómetro utilizado en este trabajo tiene las siguientes características:

MARCA : COLE PARMER INSTRUMENT COMPANY
MODELO : 3216-45
TUBO N° : FM112-02G
SENSIBILIDAD: En el rango de trabajo + 0.68 a + 1.15 ml/min

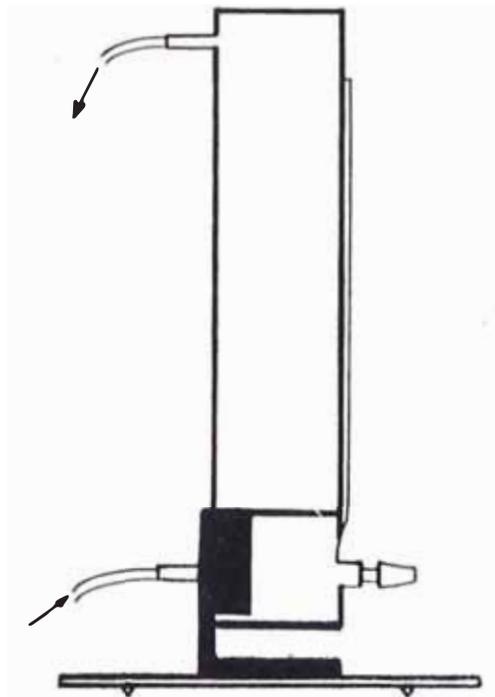


fig 3.2 Flujómetro

3.1.3 Válvulas de ingreso y salida de los gases

Para el control del ingreso y la salida de los gases dentro de la cámara se empleó una válvula de bolilla y otra de aguja (presición) respectivamente. Por medio de esta ultima válvula se reguló la presión dentro de la cámara, regulando la cantidad de aire que extrae la bomba de succión; en este trabajo se ha logrado variar la presión del sistema de 2 hasta 40 mbar.

La válvula de presición empleada fue:

MARCA : LEYBOLD AG.

MODELO: 2870182

3.1.4 Sensor de presión y registrador

La presión del sistema se midió usando un sensor conectado a un registrador analógico.

El sensor es un instrumento:

MARCA : LEYBOLD AG.
MODELO : 16226.3
SENSIBILIDAD: + 0.2 mbar

y el registrador:

MARCA : COMBITROM CM 330
MODELO: 1282440080 (1000 -Hx.001BHx)

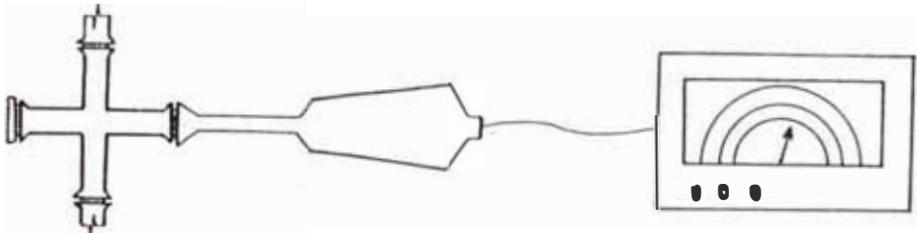


Fig 3.3 Sensor de presión

3.1.5 Bomba de vacío

Por medio de este equipo realizamos la succión de gases de la campana, a flujo continuo de aire seco, llegándose hasta una presión de 0.2 mbar; abriendo la válvula de la entrada de gas y teniendo un flujo continuo de succión se logra alcanzar presiones definidas.

El instrumento utilizado fue:

MARCA : LEYBOLD - HERAUS
MODELO : 90 s/4 EHB WU

3.2 SISTEMA ELECTRICO

El esquema eléctrico básico mostrado en la Fig. 1.1 se representa en forma completa en la Fig. 3.4, según la disposición experimental empleada en este trabajo.

A continuación se describe los primeros elementos del sistema eléctrico:

3.2.1 Calentador

El calentador está conformado por tres partes:

- a) Material Cerámico
- b) Resistencia (Nicron 1000 w)
- c) Cubierta (Plancha delgada de acero)

Con la resistencia mencionada la película puede llegar a calentar hasta una temperatura próxima a 520°C dependiendo de la corriente alterna que se le suministre.

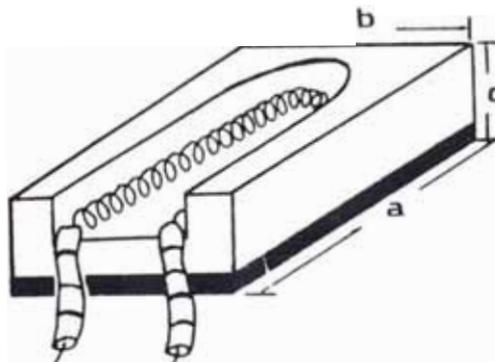


Fig 3.5 Sistema de calefacción
 $a = 3.8 \text{ cm}$, $b = 3.0 \text{ cm}$, $c = 1.5 \text{ cm}$

3.2.2 Variac

Es el dispositivo que regula el voltaje aplicado al calefactor. En este trabajo con este dispositivo se ha suministrado un voltaje alterno de 20 a 32 voltios.

Las características del variac utilizado fueron:

MARCA: General Radio Company Cambridge Mass Usa.

MODELO: V10H de 0 - 260 voltios.

3.2.3 Termocupla

La temperatura de la película se midió por medio de una termocupla tipo K, (Ni-10%Cr v.s Ni-5%Al). El punto de unión del termopar se pone en contacto con la película de SnO₂, y los extremos están conectadas a un termómetro digital donde se lee la temperatura.

El instrumento que se empleó como medidor fue un multímetro-termómetro:

MODELO : HC - 3500T

PRECISION: + 0.5 °C

3.2.4 FUENTE DE PODER C.C

Esta fuente de poder suministra la corriente eléctrica que circula a través de la película de SnO₂, y tiene las siguientes características:

VOLTAGE: 0 - 30 Voltios.

INTENSIDAD: 0 3.0 Amperios.

MARCA: FOH - GYEM

TIPO : TR - 9253/A

3.2.5 Resistencia variable (Rs)

Dispositivo incluido al sistema eléctrico para medir indirectamente la conductividad de la película. La resistencia empleada fue 1000 veces menor que la resistencia de la película de SnO₂.

En el trabajo se ha utilizado una caja de resistencias de 1KΩ, 3KΩ, 10KΩ

MARCA: HEATH

MODELO: EUW - 30

3.2.6 Multímetro

Mide la caída de tensión en la resistencia variable Rs. El instrumento empleado en este trabajo fue un:

MARCA: Fluke and Phillips

MODELO: Fluke 8840A

3.2.7 Contactos eléctricos en la película

Los contactos y los parantes son de Wolframio y Bronce respectivamente; se han utilizado estos materiales por que a las temperaturas en las que se trabajan soportan bien los efectos corrosivos.

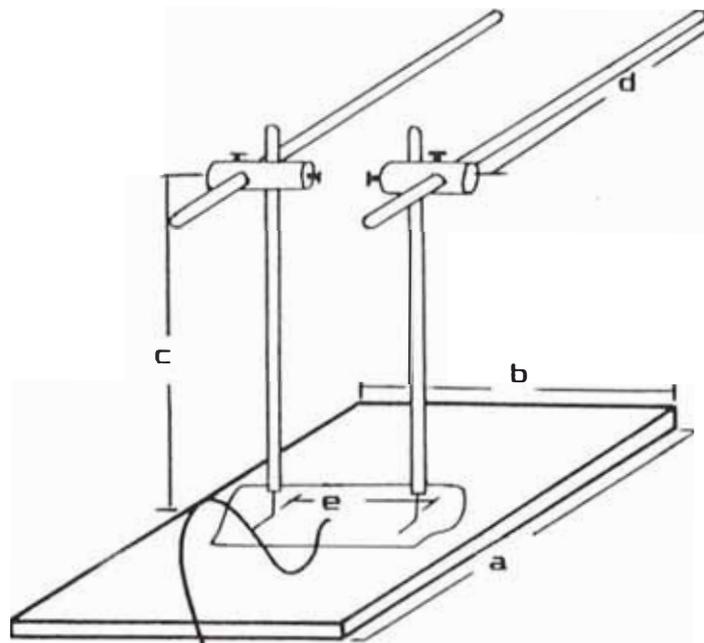


fig 3.6 Contactos de la película
a=3.8 cm, b=3.0 cm, c=5.0 cm, d=5.0 cm, e=1.5 cm

3.2.8 Circuito de medida

El circuito de medida de la conductividad eléctrica consiste de una resistencia variable R_s conectado en serie con la película de SnO_2 (Sensor), tal como se indica en la fig. 3.7. Una fuente de alimentación estabilizada produce la corriente eléctrica que circula a través de la película y permite medir la caída de tensión en R_s , con el cual se determina la conductividad de la muestra [7,12].

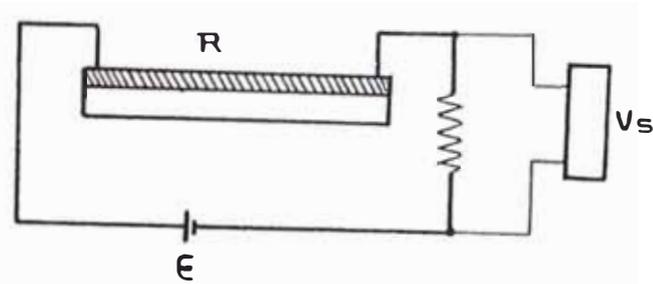


fig 3.7 Circuito de medida

- R: Resistencia de la película.
- Rs: Resistencia variable, esto se elige de acuerdo a la resistencia de la película $R_s \ll R$
- E: Fuente de alimentación estabilizada
- Vs: Medida de la caída de tensión en Rs.

$$V_s = \frac{E}{R_s + R} R_s \quad (3.1)$$

Si se elige $R_s \ll R$; entonces la ecuación 3.1 se transforma en:

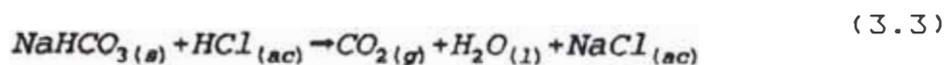
$$V_s = \frac{K}{R} \rightarrow V_s = K\sigma \quad (3.2)$$

donde $K = ER_s$.

Esta relación indica que V_s es directamente proporcional a la conductividad, por lo tanto en el proceso de detección estaremos midiendo indirectamente la conductividad.

3.3 GENERACION DE CO2

La obtención del anhídrido carbónico se realizó mediante la reacción entre el ácido clorhídrico y el bicarbonato de sodio, según la ecuación de reacción (3.3) [9].



Se empleó el aparato representado en la fig 3.8. En el matraz A se coloca una porción de bicarbonato de sodio, sobre esta se adiciona ácido clorhídrico; el gas obtenido se lava en el frasco B, que contiene agua, y se deseca en la columna C, que contiene la silica gel, recogiendo el gas puro y seco en una bolsa de recolección D, (V=470 ml).

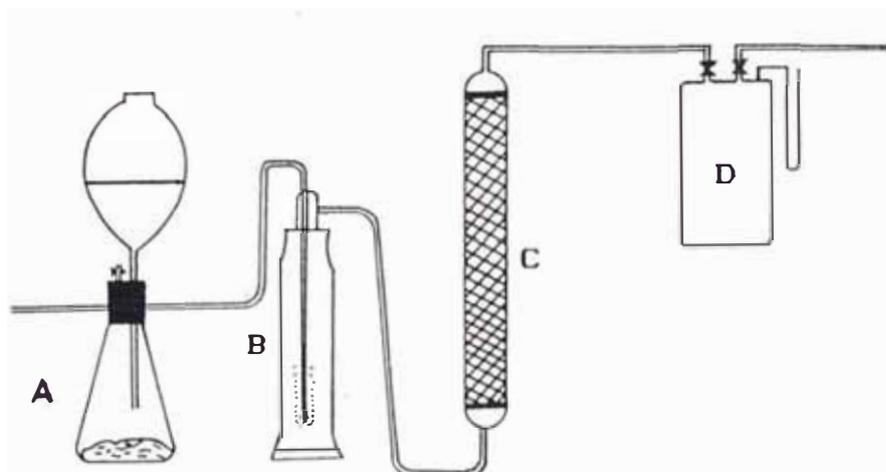


fig 3.8 Obtención de CO₂

Para que el secado del CO_2 , en la columna de Silica gel, sea eficiente es necesario que la producción de gas sea lenta.

Las características del O_2 y N_2 empleado en el proceso de detección se indica en la tabla 3.1:

TABLA N° 3.1 CARACTERISTICAS DE LOS GASES USADOS

GAS	PUREZA	IMPUREZAS
OXIGENO	99.50%	$[\text{N}_2, \text{Ar}]$ 0.5 %
NITROGENO	99.95%	Trazas de Ar.

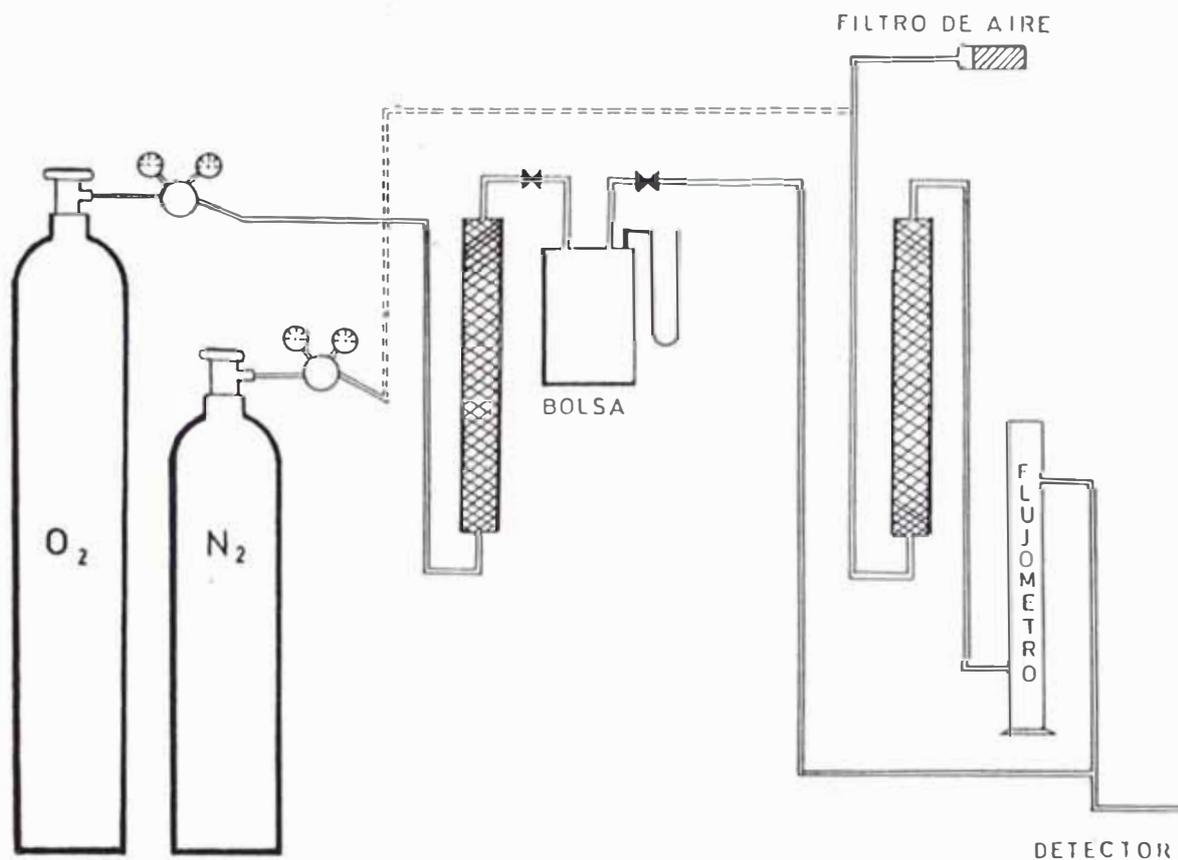


fig 3.9 Ingreso de N_2 , O_2 al equipo detector

3.4 PROCESO DE DETECCION

Para el estudio de la detección del CO_2 Y O_2 en este trabajo, se procedió previamente a eliminar la humedad tanto del aire como de los gases mencionados, antes de ingresar a la cámara de detección.

Para realizar las pruebas de detección se han seguido los siguientes pasos:

- 1.- Se Colocó la película de SnO_2 en el calentador y se aseguró que las puntas de tungsteno hagan un buen contacto eléctrico con la película de SnO_2 .
- 2.- Se reguló la presión del sistema en flujo continuo de aire, manipulando la válvula de precisión, con la bomba de vacío mecánica encendida.
- 3.- Se reguló la temperatura de la película de SnO_2 , con el VARIAC, en flujo continuo de aire.
- 4.- Se encendió el circuito de medida y se seleccionó el valor apropiado de resistencia variable (R_s), así como el voltaje de la fuente, según la resistencia de la película ($R \ll 1000 R_s$).
- 5.- Se tomó los datos del Voltaje V_s (caída de potencial en R_s) y el Tiempo, siempre en flujo continuo de aire seco, hasta que el valor V_s se mantenga casi constante en el tiempo.
- 6.- Se hace ingresar el gas a estudiar hacia la cámara de detección. En este paso automáticamente el flujo del aire disminuye, según se observó en el flujómetro.
- 7.- Se toma los datos de V_s vs tiempo durante el ingreso del gas en estudio, y que en general toma de 15 a 20 minutos. Después de este tiempo se corta el ingreso del gas, y V_s paulatinamente retorna a su valor inicial.

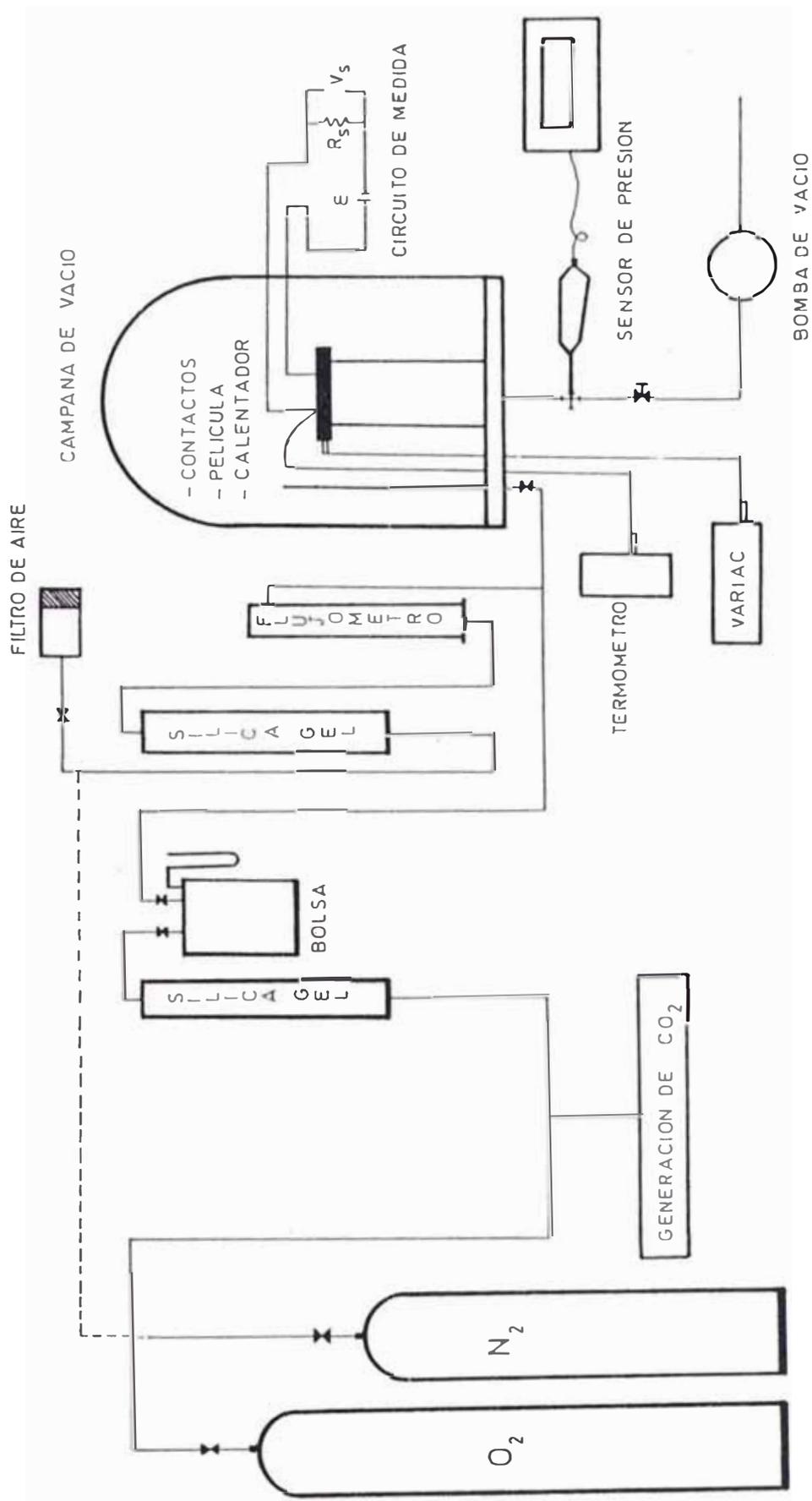


fig 3.10 sistema para el estudio de películas delgadas de oxidos semiconductores como detector de gas.

CAPITULO 4

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En el presente trabajo, la interacción gas-superficie se estudió para dos tipos de muestras: películas de SnO₂/vidrio (muestra A) y SnO₂/SiO₂ (muestra B), producidas por RP y ERV, respectivamente.

4.1 PELICULAS DE SnO₂ EN SUBSTRATOS DE VIDRIO

Las películas fueron obtenidas por el método ROCIADO PIROLITICO (RP) [6,13] y antes de utilizarlas como elemento activo del detector se realizaron las siguientes pruebas:

4.1.1 Envejecimiento de la muestra

En el equipo construido, descrito en el capítulo 3, se calentó la película A a razón de 6-8°C/min, en atmósfera de aire, hasta 390°C; luego se dejó enfriar la muestra hasta la temperatura ambiente. Esta operación de enfriamiento se realizó hasta obtener un proceso sin histerisis. Usualmente luego de 2-3 ciclos se obtenía valores reproducibles de la resistencia eléctrica respecto a la temperatura. La fig. 4.1, 4.2 y 4.3 ilustran tres ciclos de envejecimiento para una muestra A, típica.

4.1.2 Detección de CO₂

Utilizando el procedimiento descrito en 3.2.8 se midió la conductividad de la película usando un flujo continuo de aire seco (111.7 ml/min) a la temperatura de la muestra de 353 ± 1°C. Cuando la conductividad de la película alcanza un valor casi constante, tal como se indica en la fig. 4.4, se

hace ingresar CO_2 (puro y seco) al sistema de detección a razón de 77-88 ml/min, la fig. 4.5 muestra la variación de σ cuando ingresa CO_2 a $p=2\text{mbar}$.

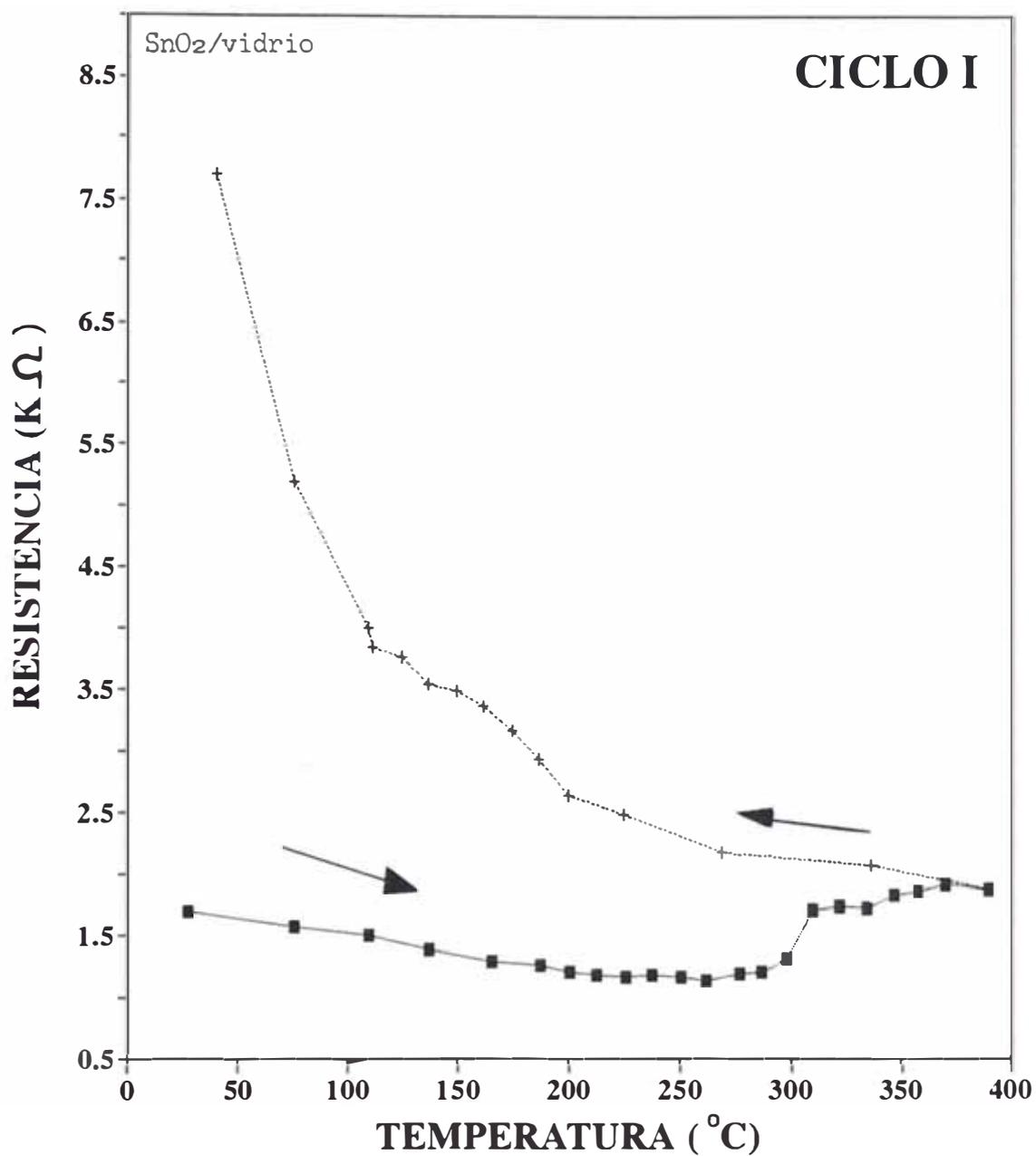


fig. 4.1 Variación de la resistencia eléctrica de la película A con la temperatura (ciclo I).

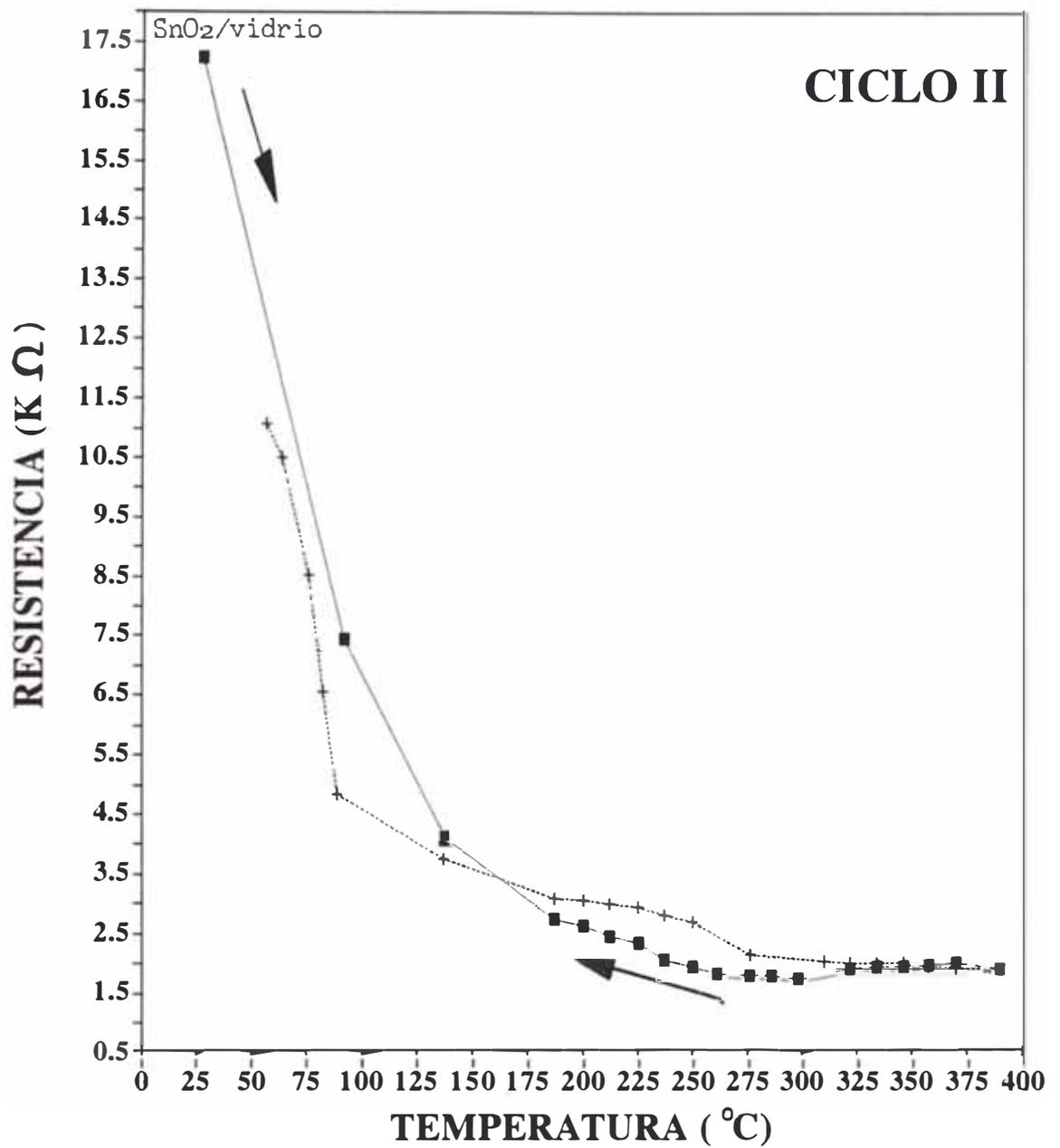


fig. 4.2 Variación de la resistencia eléctrica de la película A con la temperatura (cicloII).

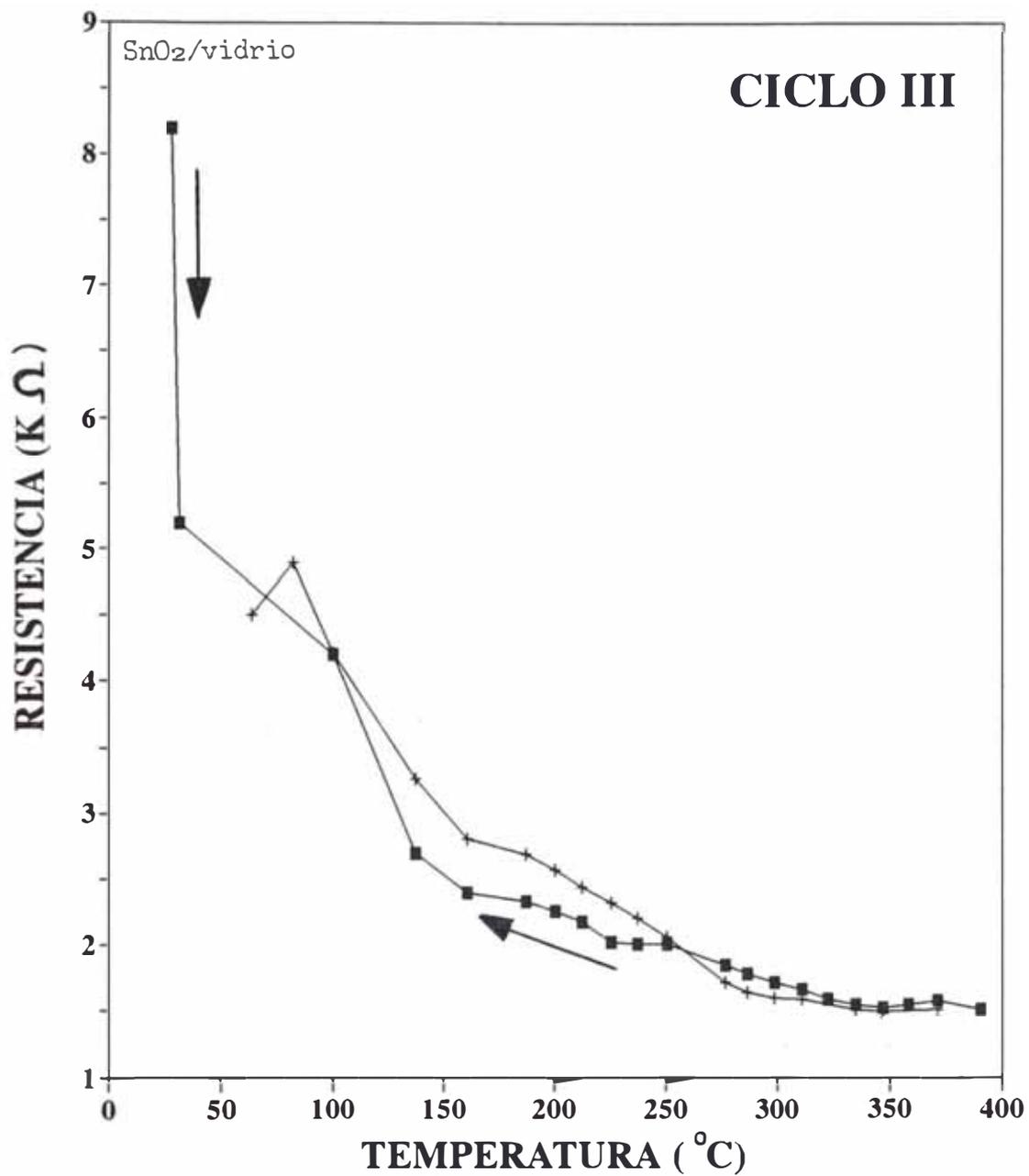


fig. 4.3 Variación de la resistencia eléctrica de la película A con la temperatura (ciclo III).

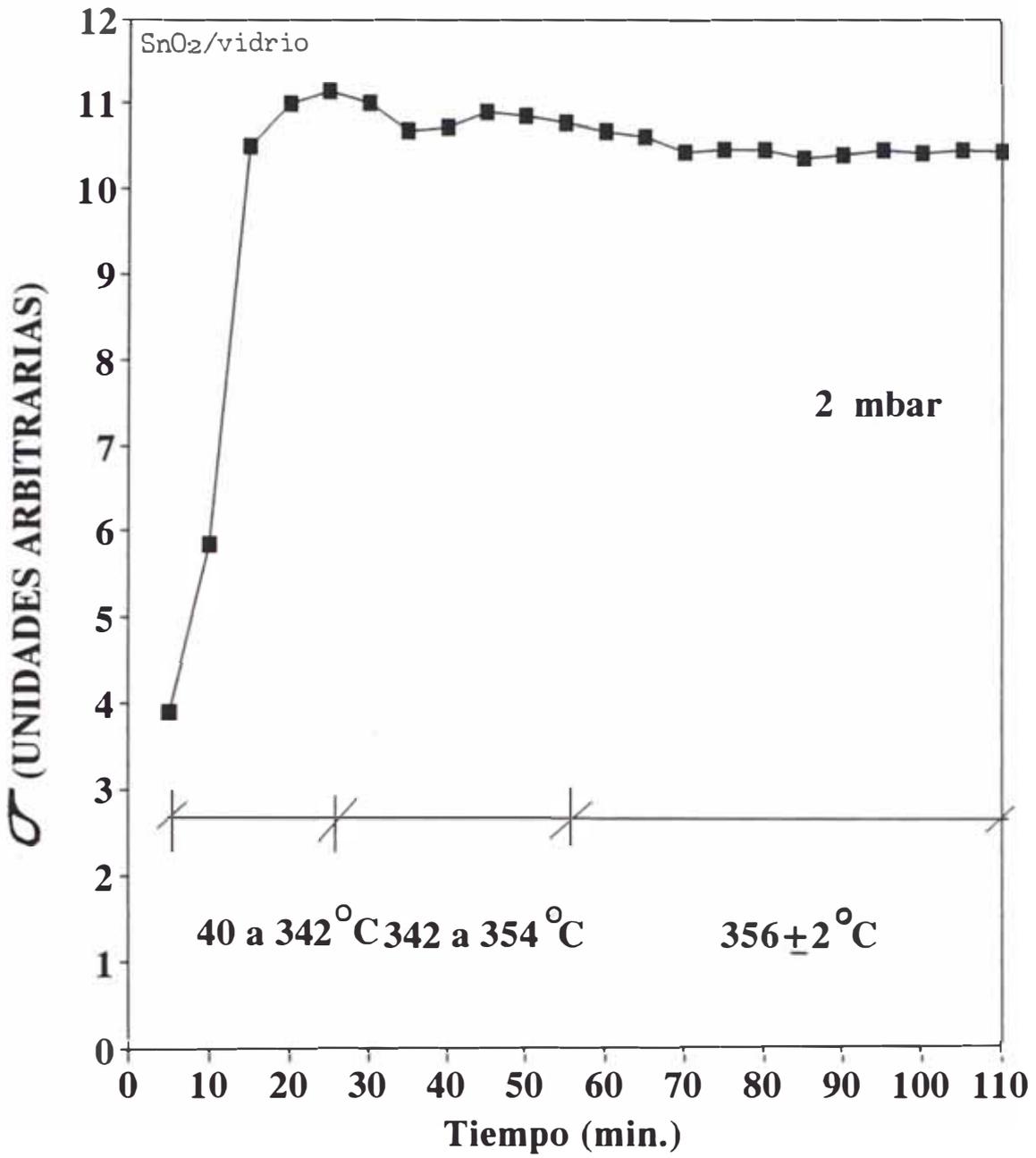


fig. 4.4 Conductividad de la película A con la temperatura
 Flujo Aire = 111.7 ml/min p_{sistema} = 2 mbar

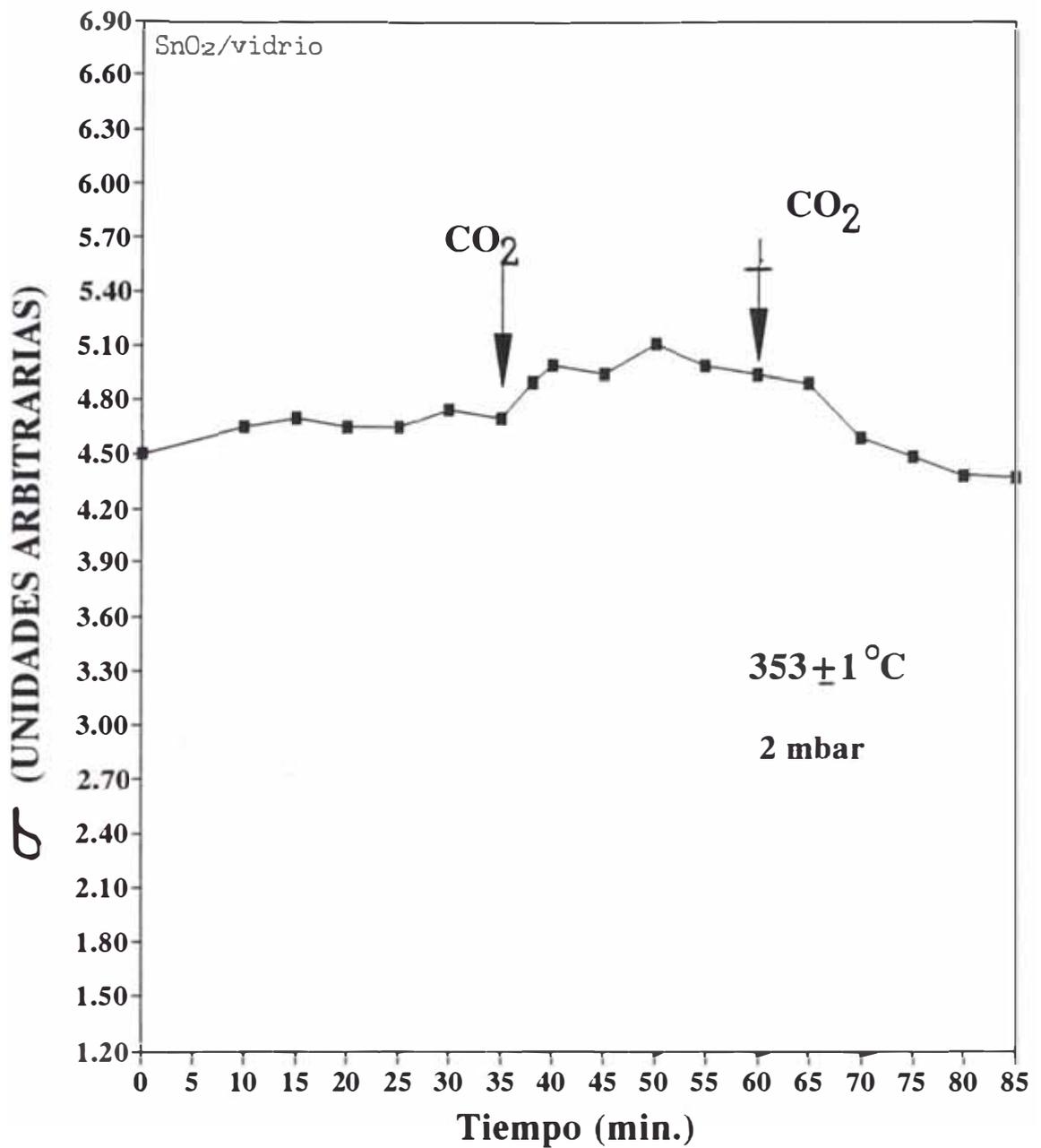


Fig 4.5 Variación de la conductividad eléctrica de la película A, durante el proceso de detección del CO₂
 Flujo CO₂ = 77-88 ml/min, P_{sistema} = 2mbar, T = 353±1°C
 ↓: Ingreso de gas, †: Extracción de gas.

4.2 PELICULAS DE SnO₂ EN SUSTRATO DE OXIDO DE SILICIO

Previo al estudio de la interacción gas-película, las muestras del tipo B fueron sometidas a envejecimiento, realizando 4 ciclos de calentamiento-enfriamiento (4 horas/ciclo) hasta obtener una conductividad reproducible con la temperatura. El proceso de envejecimiento se realizó con un flujo continuo de aire seco según las condiciones especificadas en la tabla 4.1.

TABLA N°4.1 CONDICIONES DE ENVEJECIMIENTO DE LA MUESTRA B

Flujo del Aire (ml/min)	Presión (mbar)	Temperatura (°C)
111.7	2.0	510

4.2.1 Detección de CO₂

Cuando la muestra envejecida alcanza una conductividad estable a una temperatura dada se realiza el proceso de detección en flujo continuo de aire seco. La fig. 4.6 muestra una respuesta típica de la variación de σ cuando se hace ingresar/extraer CO₂ a la cámara de detección, para un valor de $p=6\text{mbar}$. Los parámetros del sistema empleado para las muestras B fueron:

Flujo del Aire antes del ingreso
de CO₂ en la cámara de detección : 111.7 ml/min
Valores de los parámetros eléctricos: $R_s=10\text{K}\Omega$, $E=2.0\text{V}$ (c.c)

4.2.1.1 Detección de CO₂ a diferentes temperaturas

Las muestras fueron sometidas a diferentes valores de temperatura manteniendo los mismos valores de flujo de aire, flujo de CO₂ y presión total de la cámara, según se especifica en la tabla 4.2.

TABLA N°4.2 CONDICIONES DE DETECCION DE CO₂ A T=VARIABLE

Flujo del Aire ml/min	Flujo del CO ₂ ml/min	Presión mbar	Temperatura °C
36.5	77 - 82	2.0	393 ± 1
36.5	77 - 82	2.0	453 ± 1
36.5	77 - 82	2.0	500 ± 2

La Fig. 4.7 muestra los resultados de la variación de σ con la temperatura, siendo notable esta variación a 500 °C.

4.2.1.2 Detección de CO₂ a diferentes presiones

Las muestras también fueron estudiadas sometiéndolas a diferentes niveles de presión, manteniendo constantes los otros parámetros del sistema, según se especifica en la tabla 4.3. La temperatura que se fijó fue aquella de mayor sensibilidad, según el resultado obtenido en el caso anterior, esto es 500 °C.

TABLA N° 4.3 CONDICIONES DE DETECCION DE CO₂ A p=VARIABLE

Flujo del Aire ml/min	Flujo del CO ₂ ml/min	Temperatura °C	Presión mbar
36.50	77 - 82	500 ± 2	2.0
36.50	84 - 88	500 + 2	10.0
36.50	84 - 88	500 ± 2	40.0

La Fig. 4.8 muestra los resultados de la variación de σ para los diferentes niveles de presión, y en ella se puede observar el incremento de la sensibilidad a menores valores de p.

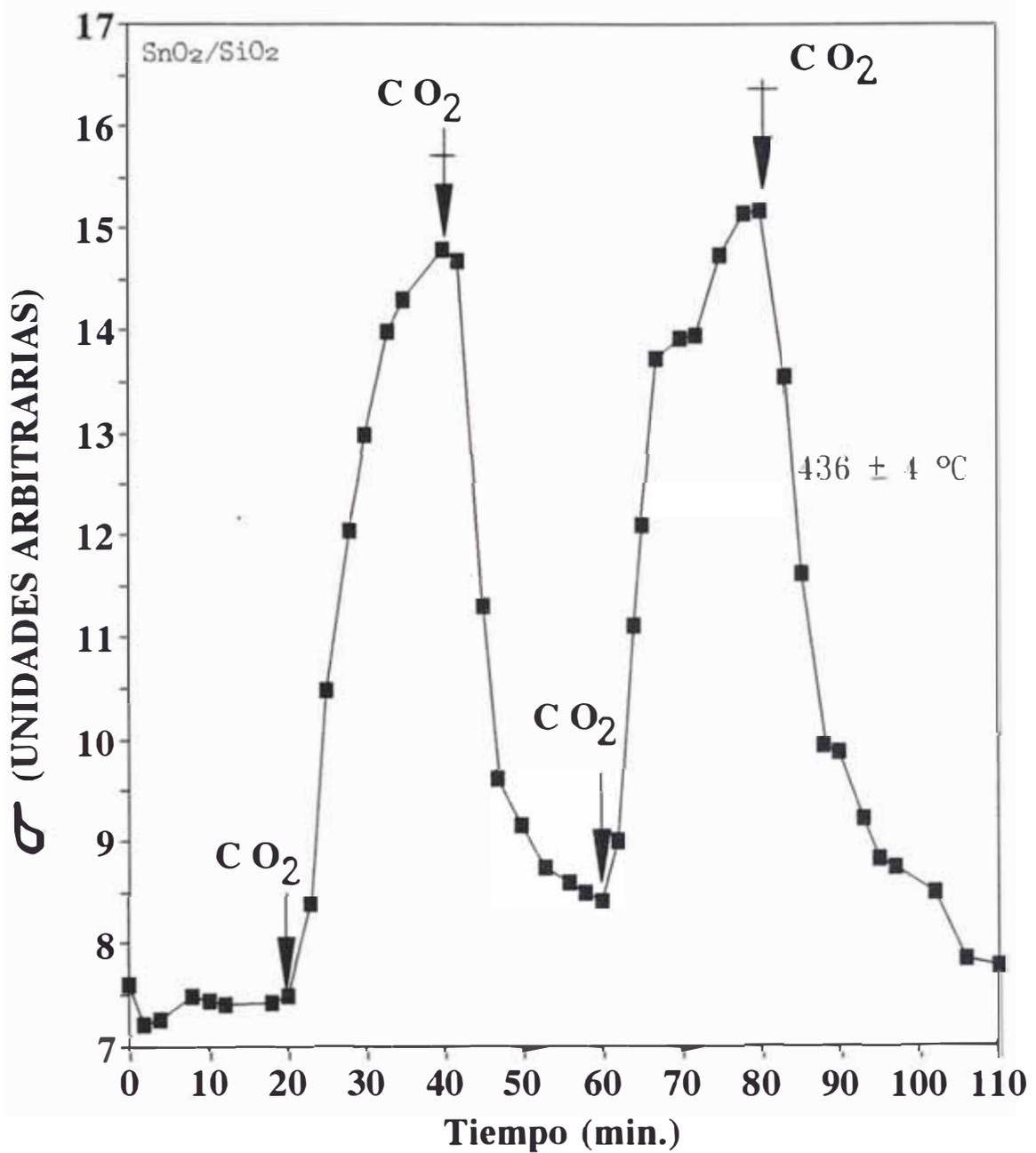


fig 4.6 Variación de la conductividad eléctrica de la película B durante la detección de CO₂. Flujo CO₂=78-83ml/min, Aire=36.5ml/min, P_{sistema}=6mbar
 ↓: Ingreso de gas, †: Extracción de gas.

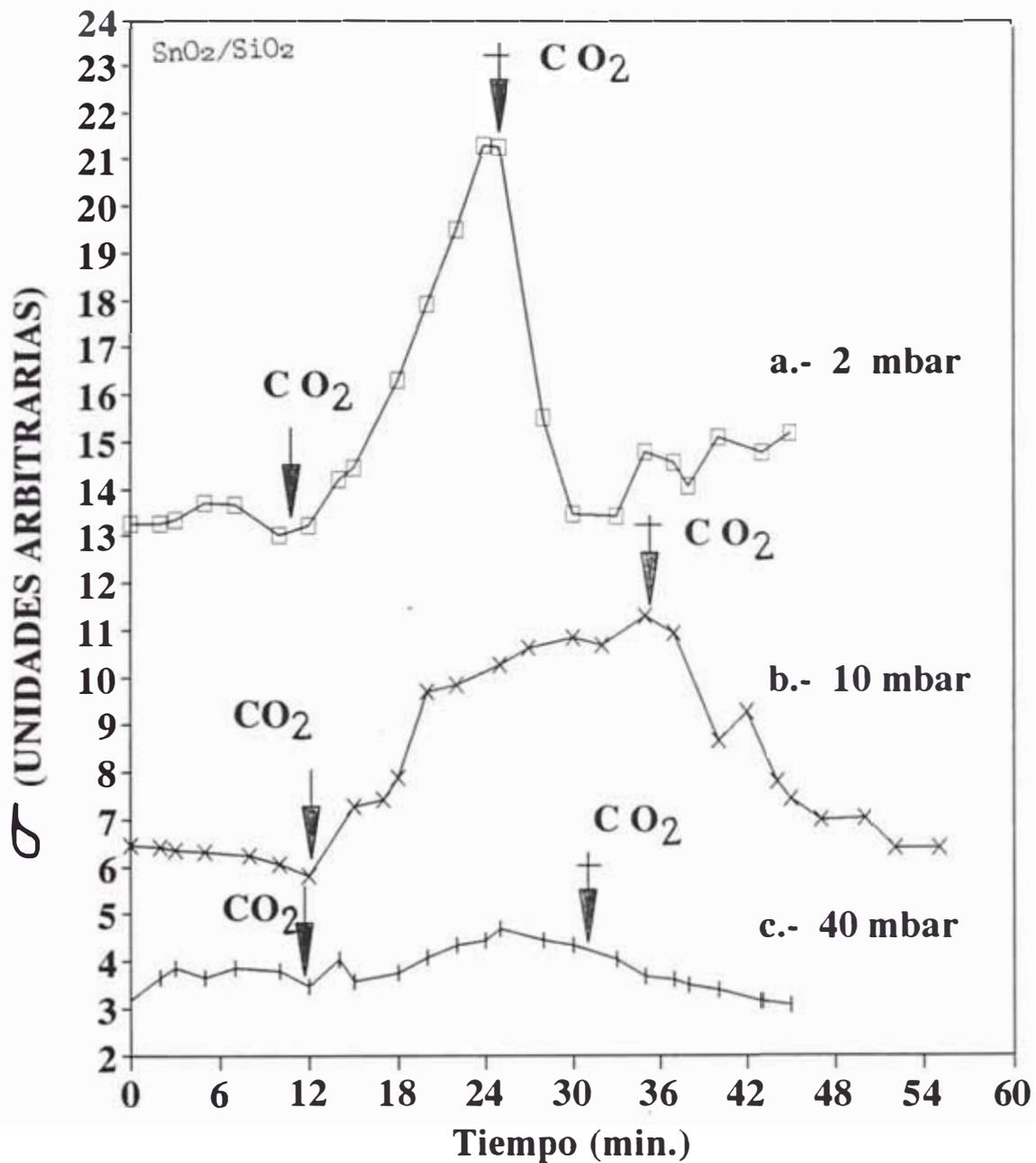


Fig 4.8 Variación de la conductividad eléctrica de la película B, durante la detección del CO₂ a diferentes presiones. a) 2mbar, b)10mbar, c)40mbar
 Flujo CO₂: a) 77-82 ml/min, b)84-88ml/min, c) 84-88ml/min
 Aire = 36.50 ml/min, Tpelícula = 500±2°C
 ↓ : Ingreso de gas, †: Extracción de gas

4.2.2 Detección de O₂

Bajo condiciones similares al caso del CO₂, se procedió a estudiar el efecto del O₂ en la conductividad de la muestra. La fig. 4.9 muestra un resultado típico para una temperatura de 492 °C y a un nivel de presión de 4mbar.

En este caso también se procedió a analizar el efecto de la temperatura y la presión en los valores σ , y por consiguiente del fenómeno de la detección.

4.2.2.1 Detección de O₂ a diferentes temperaturas

Para este caso se usaron tres niveles de temperatura, bajo las condiciones de flujo de aire y O₂, y presión total, según se especifica en la tabla 4.4.

TABLA N° 4.4 CONDICIONES DE DETECCION DE O₂ A T=VARIABLE

Flujo del Aire ml/min	Flujo del O ₂ ml/min	Presión mbar	Temperatura °C
36.50	68 - 72	4.0	389 ± 2
36.50	68 - 72	4.0	452 ± 2
36.50	68 - 72	4.0	500 ± 2

La fig. 4.10 muestra los resultados de la variación de σ para los niveles de temperatura señalados, observándose que las variaciones de σ no son mayormente afectadas con la temperatura.

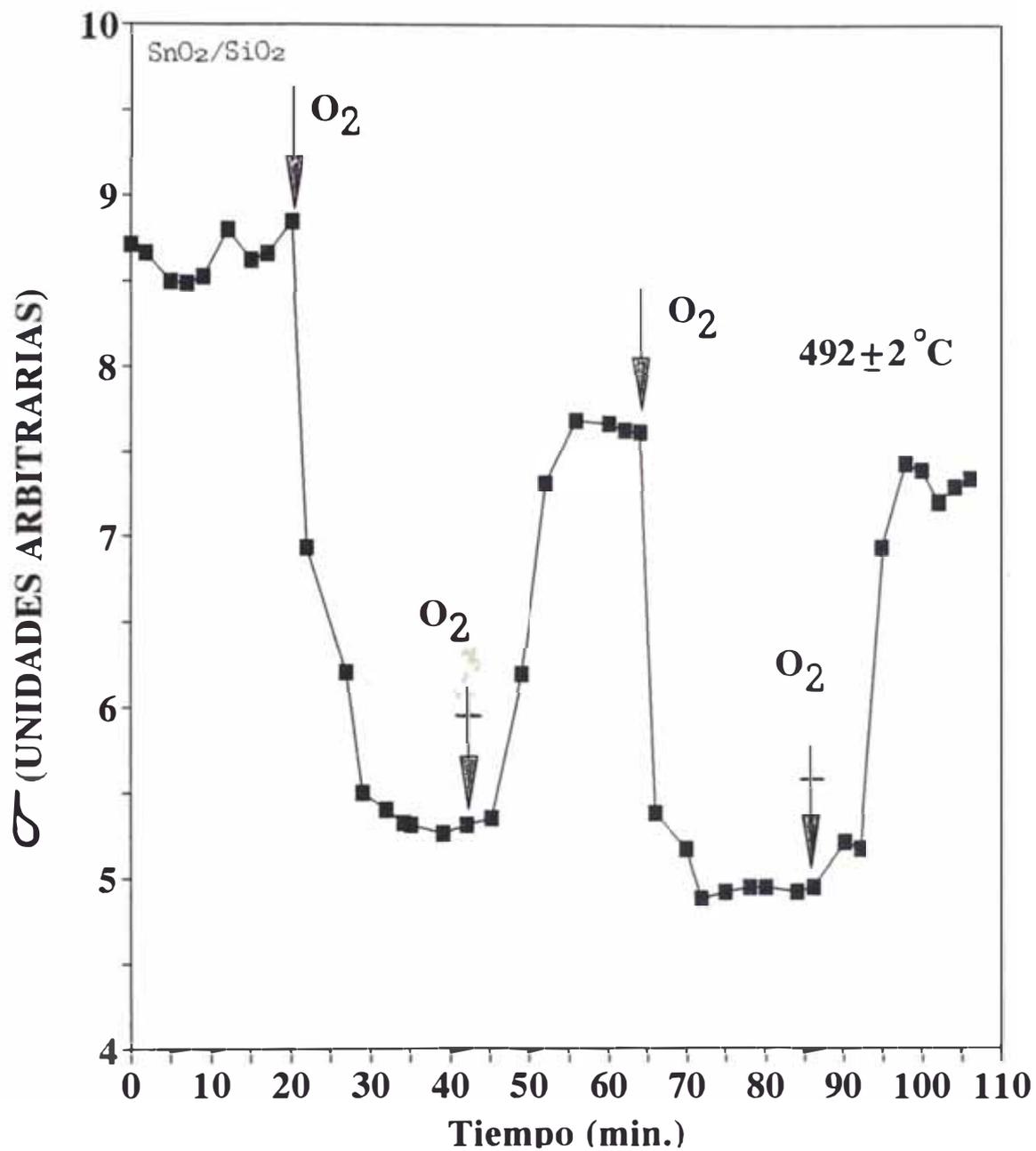


Fig 4.9 Variación de la conductividad eléctrica de la película B durante la detección de O₂
 Flujo O₂=68-72ml/min, Aire=36.50ml/min, P_{sistema}=4mbar
 ↓: Ingreso de gas, †: Extracción de gas

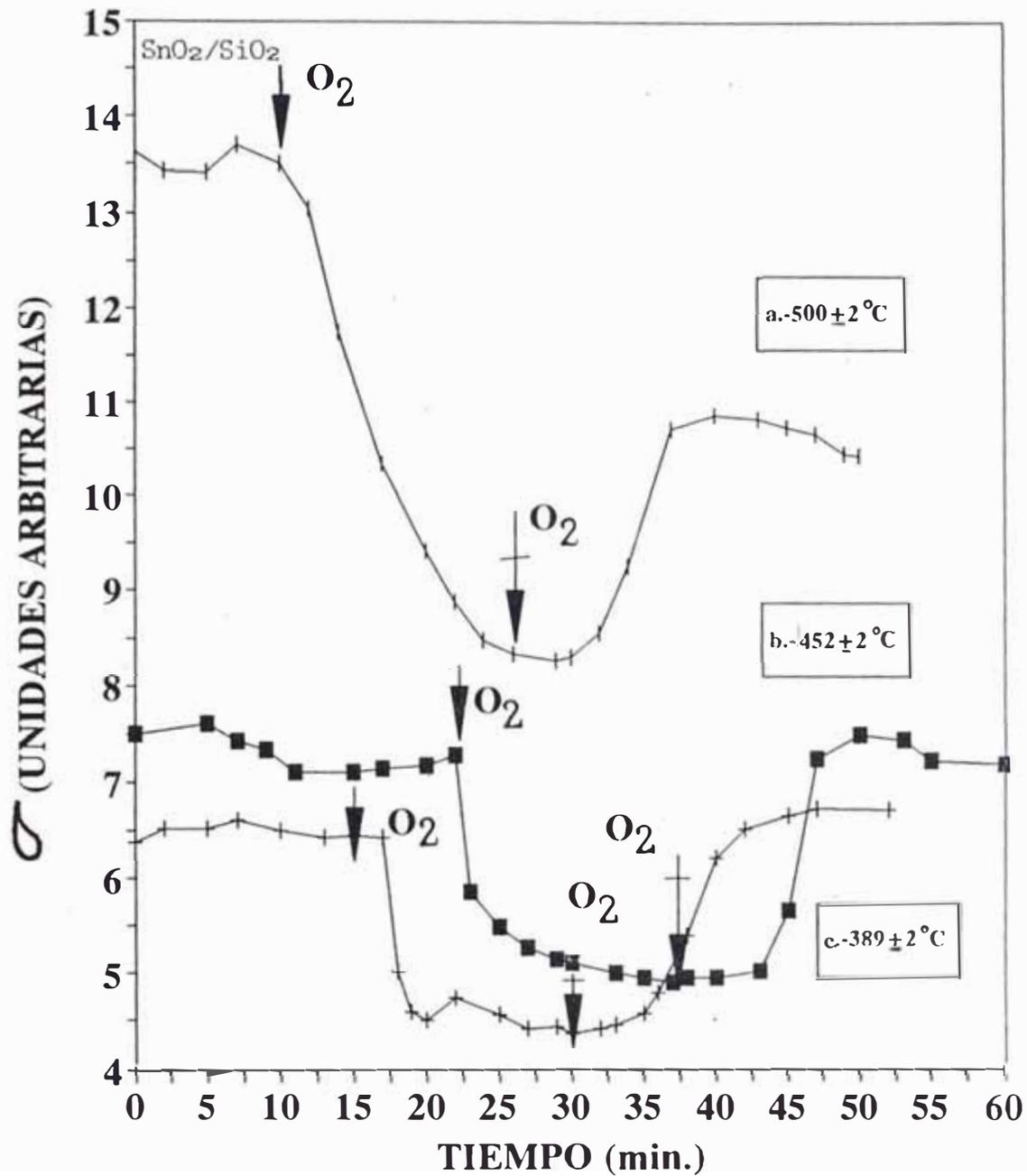


fig. 4.10 Variación de la conductividad eléctrica de la película B durante la detección de O_2 a diferentes temperaturas. a) $500 \pm 2^\circ\text{C}$ b) $452 \pm 2^\circ\text{C}$ c) $389 \pm 2^\circ\text{C}$; Flujo: $\text{O}_2 = 68-72 \text{ ml/min}$, Aire = 36.50 ml/min , $p_{\text{sistema}} = 4 \text{ mbar}$
 \downarrow : Ingreso de gas, \uparrow : Extracción de gas

4.2.2.2 Detección de O₂ a diferentes presiones

Las pruebas a diferentes presiones se realizaron según los datos que se especifican en la tabla 4.5. Los resultados sobre σ se indican en la Fig. 4.11, observándose una notable sensibilidad para niveles bajos de presión del oxígeno.

TABLA N° 4.5 CONDICIONES DE DETECCIÓN DE O₂ A p=VARIABLE

Flujo del Aire ml/min	Flujo de O ₂ ml/min	Temperatura °C	Presión mbar
36.50	68 - 72	500 ± 1	4.0
36.50	66 - 70	500 ± 1	10.0
36.50	65 - 70	500 ± 1	40.0

4.2.3 Detección de CO₂ y O₂ en diferentes tiempos

En esta prueba se utilizó la película del tipo B. Primero ingresa el CO₂ para el proceso de detección, después de un determinado tiempo se extrae este gas y enseguida ingresa el O₂ para ser detectado. Esta prueba se realizó con los mismos parámetros de las pruebas anteriores.

Las condiciones de presión, flujo y temperatura se especifican en la tabla 4.6.

TABLA N° 4.6 CONDICIONES DE DETECCION DE CO₂ Y O₂

FLUJO DE AIRE ml/min	FLUJO DE CO ₂ ml/min	FLUJO DE O ₂ ml/min	PRESION mbar	TEMPERATURA °C
36.50	76-80	68-72	4.0	394 ± 2
36.50	76-80	68-72	4.0	494 ± 2

La fig. 4.12 muestra los resultados, siendo ellos coherentes con los resultados obtenidos anteriormente, como se indican en las figuras 4.6 y 4.9

4.2.4 Detección de la mezcla CO₂ y O₂, y el efecto de N₂

Para esta prueba, con los resultados de las pruebas anteriores se escogieron las condiciones para la detección de la mezcla (M) CO₂ 50% y O₂ 50%. Para el mismo se utilizaron los parámetros según se especifica en la tabla 4.7, utilizando un valor R_S=3.0 kΩ y ε=2.0 V.

TABLA N° 4.7 CONDICIONES DE DETECCION DE LA MEZCLA CO₂ y O₂

FLUJO DE AIRE ml/min	FLUJO DE M ml/min	PRESION mbar	TEMPERATURA °C
36.5	122 - 125	6.0	392 ± 2
36.5	122 - 125	6.0	503 ± 1

La fig. 4.13 muestra el resultado de la variación de σ de la película cuando es sometida a esta mezcla CO₂-O₂ para las temperaturas de 392 °C y 503 °C, observándose el carácter selectivo de la temperatura. A altas temperaturas predomina la detección de CO₂ (curva a) y a bajas temperaturas la del O₂ (curva b).

Las figuras 4.14 y 4.15, son los resultados de la variación de σ con CO₂ y O₂ respectivamente ante la presencia de N₂†. La proporción de N₂† respecto a los gases en estudio en ambos casos fue aproximadamente de 1:2. Las temperaturas y las presiones elegidas para estos casos corresponden a las de mayor sensibilidad de detección de CO₂ y O₂†.

CAPITULO 5

DISCUSION

De los resultados obtenidos con la muestra A (fig. 4.5) se concluye que para estas pruebas de interacción gas-superficie los substratos de vidrio ordinario no son apropiados.

Desde que estas películas poseen una alta sensibilidad para detectar CO_2 y O_2 a $500\text{ }^\circ\text{C}$ y $400\text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente, y el vidrio ordinario en estos niveles de temperatura se ablandan, no es posible obtener valores confiables de la conductividad eléctrica. Por consiguiente no se insistió mayormente el estudio de estas películas depositadas en substratos de vidrio. Según los resultados en la fig. 4.5 para el CO_2 a la temperatura de $353\text{ }^\circ\text{C}$, se obtiene una variación de σ del orden del 5%, lo cual es relativamente bajo respecto a la variación aproximadamente del 60% que se obtiene a 500°C (fig. 4.7).

Para los análisis posteriores solo se estudian las muestras del tipo B, esto es un substrato de SiO_2 , el cual no experimenta ninguna variación física en estos niveles de temperatura.

5.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA

La fig. 4.7 muestra los cambios de σ con el ingreso de CO_2 para los diferentes valores de temperatura del substrato, $393\text{ }^\circ\text{C}$, $453\text{ }^\circ\text{C}$ y $500\text{ }^\circ\text{C}$, manteniendo $p=2\text{mbar}$. De la figura podemos observar en primer término que la conductividad aumenta sensiblemente con el ingreso de CO_2 , y disminuye

recobrando los niveles originales, cuando se extrae nuevamente el gas de la cámara de detección. Se puede observar que la variación se hace notablemente mayor cuando aumenta la temperatura, así de un valor de $\Delta\sigma/\sigma = 14\%$ a 393°C se incrementa a $\Delta\sigma/\sigma \approx 60\%$ para 500°C . El tiempo de respuesta del sistema es relativamente grande (del orden de 15 minutos), pero esto es de esperarse debido a las dimensiones de la cámara de detección. En dispositivos más realistas las dimensiones son notablemente más pequeñas, lograndose las condiciones optimas de detección en tiempos más cortos siendo posible disminuir los tiempos de respuesta a varios ordenes de magnitud.

Por otro lado con los experimentos realizados con O_2 los resultados indican un comportamiento diferente. La Fig. 4.10 representa los valores de la conductividad de la película para las temperaturas del sustrato de 452°C , 389°C y 500°C , a $p=4\text{mbar}$. De ellas se puede concluir que en primer lugar la conductividad disminuye conforme se incrementa la cantidad de oxígeno sobre la muestra, y por otro lado la variación de la conductividad prácticamente no es sensible con el cambio de la temperatura.

5.2 EFECTO DE LA PRESION

A fin de estudiar el efecto de la presión sobre la conductividad de las muestras, se hicieron pruebas a diferentes niveles de presión a la temperatura de mayor sensibilidad. Así en la fig. 4.8 para la detección del CO_2 se muestra la variación de σ para las presiones de 2, 10mbar para la temperatura de 500°C del sustrato. De ellas podemos observar que el grado de respuesta no experimenta cambios apreciables, oscilando los valores de $\Delta\sigma/\sigma$ entre 40-

60 %, para valores de $p > 10$ mbar se estaría llegando a los niveles de saturación. Una situación prácticamente similar se obtuvieron para la interacción oxígeno-superficie, en el cual los niveles de disminución de la conductividad no varían con la presión, según se observa en la fig. 4.11.

Los resultados obtenidos nos indican claramente que la temperatura puede actuar como un parámetro selectivo ante la presencia de una mezcla de CO_2 y O_2 , desde que las condiciones de optimización térmica son diferentes para ambos gases, y siendo este de un amplio rango ($\approx 100^\circ\text{C}$). En efecto, de la fig. 4.13 podemos deducir que a 503°C prácticamente el sensor acusa la presencia de CO_2 , mientras que a 392°C es relevante la presencia de O_2 . En cambio la presión no es un parámetro de selectividad, pero es importante determinar su valor umbral ya que debajo de este valor se puede establecer una relación entre p y el grado de recubrimiento de la superficie según la relación (1.9) de Langmuir, y valores mayores que el umbral sólo implicaría saturación del recubrimiento sin ningún efecto positivo en la intensidad de detección.

Para bajas presiones podemos aplicar el modelo de Langmuir, esto es $\theta = Kp / (1 + Kp)$ (ecuación 1.9) en donde θ indica el grado de recubrimiento y p la presión del gas. Para el caso $Kp \ll 1$ podemos establecer que $\theta \propto p$; como $\sigma \propto \theta$ entonces podemos concluir que $\sigma \propto p$, para bajas presiones. Esto explicaría el carácter casi lineal de la σ con el tiempo t en los primeros estadios cuando se hace ingresar el gas dentro de la cámara, ya que este ingreso se efectuó a flujo constante siendo por consiguiente razonable asumir que en los primeros estadios $p \propto t$, y por consiguiente $\sigma \propto t$.

A medida que p crece, θ tiende a la saturación; esto es cuando $Kp \gg 1$, θ tiende a 1. Este efecto es claramente visible en el comportamiento de σ (ver fig. 4.6) que tiende a ser constante cuando p llega al valor máximo pre-fijado, para un tiempo prolongado de detección.

En el caso de la mezcla de dos gases (a bajas presiones) también podemos aplicar el modelo anterior. Entonces según las ecuaciones 1.23 y 1.24,

$$\theta_{CO_2} = \frac{Kp_{CO_2}}{1 + Kp_{CO_2} + K'p_{O_2}} \quad \text{y} \quad \theta_{O_2} = \frac{K'p_{O_2}}{1 + Kp_{CO_2} + K'p_{O_2}}$$

donde θ_{CO_2} , p_{CO_2} y θ_{O_2} , p_{O_2} se refieren al recubrimiento y presión de cada gas (en este caso oxígeno y dióxido de carbono). Entonces:

$$\frac{\theta_{CO_2}}{\theta_{O_2}} = \frac{K}{K'} \frac{p_{CO_2}}{p_{O_2}} \quad \rightarrow \quad \frac{\theta_{CO_2}}{\theta_{O_2}} = K \frac{p_{CO_2}}{p_{O_2}}$$

esto es que el grado de recubrimiento depende directamente de la presión parcial del gas en consideración. Por consiguiente el grado de adsorción (y por lo tanto σ) dependerá de la presión parcial de cada gas.

5.3 MECANISMO DE DETECCION

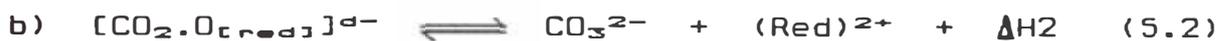
Para explicar el mecanismo de detección del CO_2 en el SnO_2 usaremos la hipótesis de Wopel [5] que después de analizar un conjunto de experimentos fotoemisivos concluyó la existencia de una pseudo especie química CO_3^{2-} en la superficie de un óxido semiconductor tipo n.

La presencia de la pseudo especie CO_3^{2-} implicaría el siguiente mecanismo de adsorción:



esto es, un proceso de fisisorción en el cual el CO_2 interacciona con el oxígeno de la red

El segundo mecanismo sería el de quimisorción:



de este modo la formación de la pseudo especie CO_3^{2-} en la superficie de la película implicaría el incremento de las vacancias de oxígeno $(\text{Red})^{2+}$ en el dióxido de estaño. Este incremento de las vacancias de oxígeno es un mecanismo ampliamente conocido en la generación de portadores libres en la banda de conducción del SnO_2 , y por consiguiente del incremento de la conductividad del material.

La desorción es detectado cuando disminuye la concentración de CO_2 en la atmósfera de la película; el

primer proceso que debe ocurrir es el inverso a la quimisorción,



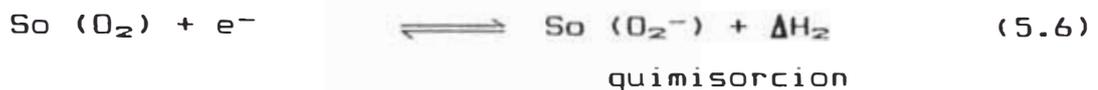
Según esta ecuación de equilibrio la especie CO_3^{2-} debe disminuir ya que el oxígeno del carbonato retorna a la red cristalina; en este proceso la cantidad de vacancias disminuye y por lo tanto la conductividad eléctrica disminuye.

Finalmente conforme disminuye la concentración de CO_2 en la atmósfera ocurre la desorción física, y la conductividad eléctrica de la película tiende a retornar a su valor inicial.



El mecanismo de detección del O_2 es esencialmente diferente al caso del CO_2 . Según la hipótesis más aceptada es que la película de SnO_2 posee una estructura no estequiométrica, con vacancias de oxígeno. Estos defectos posibilitan la adsorción del oxígeno en sus formas O_2^- , O^- ó O^{2-} [16,18].

El proceso de adsorción se realizaría en dos pasos fundamentales,



Aquí S_o son los centros de adsorción sensibles al oxígeno en donde después de una fisisorción en (5.5) se produce una quimisorción (5.6), necesitando este último mecanismo incorporar electrones de la red. De este modo disminuye el número de portadores libres produciéndose una disminución de la conductividad eléctrica del material.

La desorción es detectada cuando la concentración de O_2 disminuye en la atmósfera de la película; en primer lugar debe ocurrir el proceso inverso a la quimisorción,



En esta etapa el electrón debe retornar a la banda de conducción, y finalmente cuando disminuye la concentración de oxígeno en la atmósfera de la película el O_2 presente en la superficie, debe pasar a la atmósfera según la ecuación inversa a la fisisorción.

$$S_o(O_2) = S_o() + O_{2(g)} \quad \dots - \Delta H_2 \quad (5.8)$$

de esta manera la conductividad de la película tiende a regresar a su valor inicial.

CAPITULO 6

CONCLUSIONES Y SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

6.1 CONCLUSIONES

En concordancia con nuestro objetivo general se ha iniciado una nueva línea de investigación en Físico química de superficie, a partir de este trabajo se puede plantear nuevos temas de investigación, sobre todo en el aspecto de la cuantificación.

Las conclusiones particulares del presente trabajo son:

Se ha diseñado y construido un equipo que nos permite realizar detecciones cualitativas de CO_2 y O_2 en flujo continuo de aire seco.

El SnO_2 empleado como sensor depositado sobre sustrato de SiO_2 da mejores resultados respecto al depositado sobre vidrio, debido a que el SiO_2 no sufre deformación a temperaturas altas mientras que el vidrio sufre una deformación superficial implicando la pérdida de efectividad de los contactos eléctricos para la medición de σ .

La temperatura es un parámetro importante en la detección, la de CO_2 es efectiva a temperaturas altas (próximas a 500°C) y presiones bajas ($p < 10\text{mbar}$); el oxígeno puede detectarse a temperaturas relativamente menores (400°C) y a presiones en el orden de 4-40mbar, la temperatura es un parámetro determinante para

estimular el caracter selectivo de la película de SnO_2 para las mezclas de O_2 y CO_2 .

El CO_2 y O_2 pueden ser detectados en el aire por el metodo empleado; la sensibilidad dependerá entre otras, de las características geometricas del sistema de detección. Las detecciones realizadas son cualitativamente reproducibles implicando que se puede emplear este método en el futuro como analizador de CO_2 y O_2 .

6.2 SUGERENCIAS PARA TRABAJOS FUTUROS

El equipo está construido para realizar estudios de detección, sin embargo hay detalles que se debe tener en cuenta para un caso más eficiente.

La entrada del gas al equipo debe ser medido por un flujómetro calibrado en medidas absolutas, para el gas en estudio. Teniendo las variaciones del caudal de entrada del gas se puede obtener variaciones de concentración respecto al aire y así determinar la sensibilidad del equipo.

Se debe realizar pruebas usando corrientes de aire húmedo. La humedad del ambiente afecta en algún grado la detección, y sería útil estudiar su influencia.

Es necesario construir otro sistema de calefacción de tal manera que la resistencia eléctrica incandescente no este en contacto con los gases, y así poder realizar estudios de detección con gases combustibles.

Es necesario un regulador más fino de temperatura en el proceso de detección. La conductividad de la película aumenta con la temperatura, los fenómenos de FISISORCION y QUIMISORCION son exotérmicos y de modo que alteran la temperatura de la muestra durante la prueba.

Las válvulas deben ser fáciles y precisas en calibrar la entrada del aire y gas al equipo. Con una válvula de precisión se puede realizar la detección a diferentes presiones y obtener las isotermas correspondientes a los gases en estudio.

Es necesario la automatización del equipo, se debe colocar una interfase de tal manera que las curvas de detección sean observadas en la computadora en el momento de la detección y de esta manera realizar cambios en menor tiempo.

Se debe realizar pruebas para la detección de gases tóxicos como CO , SO_2 , NH_3 , NO_2 , etc., ya que estos son elementos importantes que contribuyen grandemente a la contaminación ambiental.

Realizar pruebas más detalladas de detección en atmósfera de gas inerte; según nuestras pruebas iniciales, la película pierde su efectividad como sensor al ser expuesta simultáneamente en atmósfera de N_2 .

REFERENCIAS

1. G.N. Advani, P. Kluge - Weiss, R.L. Longini and A.G. Jordan "Oxygen vacancy diffusion in SnO_2 thin films", J. Electronics, 48(5)(1980) 409-411.
2. O.P. Agnihotsi, B.K. Gupta "Solar Selective Surface" A Wiley - Interscience Publication 1981.
3. H. Alarcon, Y. Zenitagoya, "Fabricación de películas delgadas de óxido de estaño IV", Proyecto de Tesis II, UNI, Lima, 1992.
4. C.S. Coles, "Empleo de Oxido de Estaño (IV) como Material Detector Selectivo de Gases", El Estaño y sus Aplicaciones, Nº 158 (1988) 8-10.
5. W. Gopel "Chemisorption and charge transfer at ionic semiconductor surface, implicación in designing gas sensor", Progress in Surface Science, 20(1) (1985) 9-103.
6. A. Gutarra "Obtención de Películas Delgadas de Dioxido de Estaño y su Caracterización Optica, Eléctrica y Estructural", Tesis de Licenciatura, UNI, Lima, 1991.
7. J. Gutiérrez "Transductores para Detección de Gases", Transductores y Medidores Electrónicos, Mundo Electrónico (1983), ed. Morcambo S.A., Barcelona, 144-155.
8. K. Oyabu "Sensing Characteristics of SnO_2 Thin Film Gas Sensor" J. Appl. Phys, 533 (4) (1982) 2785-2787

9. L. Postigo "Química General Aplicada" Tomo I Obtención del CO_2 , Editorial R. Sopena S.A., Barcelona, 1980 295-297.
10. J. Robertson, "Electronic Structure of SnO_2 , GeO_2 , PbO_2 , TeO_2 and MgF_2 ", J. Phys. C: Solid State, 12 (1979) 4767-4776.
11. P. Romppainen "Electrical Studies on The Respanse Characteristics of Tin Dioxide - Based Semiconductor Gas Sensor", Department of Electrical Engineering, University of Oulu, Oulu, Finland 1988.
12. T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi and Nagatani, "A new Detector for Gaseous Components Using Semiconductive Thin Films", Anal. Chem, 34(11)(1962) 1502-1503.
13. J. Solís, "Investigación de Películas Delgadas de SnO_2 Como Sensores de Gas", Tesis de Licenciatura, UNI, Lima, 1992.
14. J. Bazán, "Química de Solidos", Colección de momografias científicas serie de química No 28, Secretaría General de la OEA Programa Regional de Desarrollo Cientifico y Tecnológico, Washington, D.C., 1984.
15. Iran N. Levine "Fisico Quimica", Química de superficies, Editorial Mc. Graw Hill. Inc. Tercera Edición, Madrid, 1991, 434-440.
16. J. Watson "The Tin Oxide Gas Sensor and its Applications" Sensors and actuators, 5 (1984) 29-42.

17. Z.M. Zarzebski, "Oxide Semiconductors" International Series of Monographs in The Science of the Solid State, Ed. B.R. Pamplin, Vol. 4, Pergamon Press, 1973.
18. LL. O. Osipow, "Surface Chemistry Teory and Industrial Aplications", Am. Chem. Soc. (1964) 60-68
19. S.E. Droguett, "Elementos de Catálisis Heterogenea", Colección de monografias científicas, serie de química No 26, Secretaria general de la OEA, Prog. Reg. de Des. Cien. y Tec., Washington, D.C., 1983.
20. F.J. Schmitte and G. Wiegleb, "Conductivity Behavior of Thick Film Tin Dioxide Gas Sensors", Sensors and Actuators, 84 (1991) 473-477.
21. A. Arvia, M.Giordano "Introducción a la Electrocatalisis", Colección de monografias científicas, serie de química No 27, Sec. Gral. de la OEA Prog. Reg. de Des. Cien. y Tec., Washinton, D.C., 1983.
22. R. Caneda, "Cinética Química", Colección de monografias científicas, Serie de química No 18, Sec. Gral. de la OEA, Prog. Reg. de Des. Cien. y Tec., Washinton, D.C., 1978.
23. T. Rabockai, "Fisico Química de Superficies", Colección de monografias científicas, Serie de química No 20, Sec. Gral. de la OEA, Prog. Reg. de Des. Cien. y Tec., Washington, D.C., 1979.