

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

Facultad de Ciencias

Sección de Posgrado y Segunda Especialización
Profesional



TESIS PARA OPTAR EL GRADO ACADEMICO DE MAESTRO
EN CIENCIAS CON MENCIÓN EN ENERGIA NUCLEAR

**“Películas delgadas de Zn–Sn–O fabricadas por rociado pirolítico asistida
con radiación gamma y su aplicación como sensor de gas natural”**

Presentado por:

Alex Manuel Jiménez Romero

Lima – Perú

2009

Dedicado a mi familia

AGRADECIMIENTOS

Esta tesis ha sido desarrollada bajo un convenio de colaboración entre la Universidad Nacional de Ingeniería y el Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN). Es necesario agradecer al Dr. Walter Estrada y al Dr. Modesto Montoya por brindarme las facilidades para desarrollar este trabajo de tesis.

A mi asesor José Solís por su confianza, apoyo y dedicación.

Al grupo de investigadores del IPEN, Dr. Julio Santiago, Dr. Alcides López, Dr. Justo Rojas, Dr. Juan Rodríguez, Ing. Javier Gago, Ing. Paula Olivera, Ing. Mario Mendoza, Lic. Marco Linares y Jury Hernández por haberme acogido y ayudarme a sobrellevar las complicaciones presentadas durante el desarrollo de esta tesis.

A mis compañeros de la maestría por su apoyo desinteresado e incondicional.

RESUMEN

Se caracterizaron películas delgadas obtenidas por la técnica de rociado pirolítico usando soluciones precursoras de acetato de cinc y cloruro de estaño (IV) mezcladas en diferentes proporciones sobre sustrato de vidrio y alúmina. Se estudió el efecto de la radiación gamma sobre las soluciones precursoras y como esta modifica la morfología, composición cristalográfica y propiedades eléctricas de las películas.

Imágenes obtenidas mediante microscopia electrónica de barrido (MEB) demuestran que la irradiación gamma de las soluciones precursoras afecta a la morfología final de las películas. En función a la proporción de cinc y estaño en la solución precursora y a la dosis entregada a ésta; se pueden fabricar películas con superficies lisas o rugosas, con partículas esféricas, anillos o láminas incrustadas. Las diferentes morfologías se explican mediante un modelo de reacciones entre las especies químicas de los precursores y los productos primarios de la radiólisis del agua.

El análisis de difracción de rayos X (DRX) revela que las películas se componen principalmente de mezclas ZnO , SnO_2 y Zn_2SnO_4 ; esta última solo es apreciable cuando la temperatura de sinterizado es mayor a 920 K. La deconvolución de los picos en los difractogramas y la aplicación de la ecuación de Scherrer muestran que el tamaño promedio de los granos de SnO_2 se encuentra entre 4.0 y 13.5 nm, el tamaño de los granos se incrementa con la temperatura de sinterizado y la proporción de estaño en la solución precursora. Una disminución en la cristalinidad y la ausencia de la fase de Zn_2SnO_4 son los principales efectos de la irradiación gamma.

Para evaluar las propiedades eléctricas se obtuvieron las películas sobre un sustrato de alúmina con electrodos de oro. El estudio de la dependencia de la conductancia con la temperatura en presencia de aire, revela que la conductividad eléctrica de los sensores varía en función a la composición cristalina, temperatura de operación y dosis entregada a la solución precursora. Diversos patrones de respuesta han sido hallados cuando el sensor fue expuesto al gas natural, respuestas típicas de sensores semiconductores tipo n, tipo p y duales han sido encontrados en sensores fabricados a partir de soluciones precursoras irradiadas. Las diferencias en la conductividad eléctrica y patrones de respuesta han sido asociadas con la proporción y densidad de portadores de carga extrínsecos e intrínsecos en el semiconductor.

Se han encontrado sensibilidades de hasta 22 cuando la temperatura de operación se eleva hasta 790 K; sensibilidades de 5, constante para temperaturas de operación entre 550 y 790 K.

INDICE

1	Introducción	1
1.1	Antecedentes	2
1.2	Objetivos	3
2	Fundamentos Teóricos	4
2.1	Interacción de la radiación con la materia.....	4
2.1.1	Tipo de radiación	4
2.1.2	Transferencia lineal de energía.....	7
2.1.3	Radiólisis del agua	10
2.1.4	Rendimientos radiolíticos	14
2.2	Sensores de gases de estado sólido.....	17
2.2.1	Conductividad eléctrica en semiconductores	17
2.3	Óxidos de cinc y estaño	23
2.3.1	Óxido de cinc	23
2.3.2	Óxido de estaño.....	23
2.3.3	Aplicaciones como sensores de gases	24
2.4	Gas natural vehicular (GNV)	24
3	Técnicas experimentales	26
3.1	Facilidades de irradiación	26
3.1.1	Gammacell 220Excel.....	26
3.1.2	Cálculo de dosis	27
3.2	Fabricación de películas delgadas de Zn–Sn–O	27
3.2.1	Descripción general	27
3.2.2	Procedimiento y condiciones de fabricación	28
3.3	Técnicas de caracterización	29
3.3.1	Difracción de rayos X	29
3.3.2	Microscopia Electrónica de Barrido	31
3.4	Determinación de la sensibilidad para GNV	31
3.4.1	Fabricación de sensores.....	31
3.4.2	Determinación de la sensibilidad.....	32
4	Resultados y discusión.....	34
4.1	Efecto de la radiación gamma en la morfología de las películas	34
4.2	Composición cristalina.....	40

4.2.1	Mezclas de cinc y estaño sin irradiar	40
4.2.2	Mezclas de cinc y estaño irradiadas.....	44
4.3	Sensibilidad para GNV	45
4.3.1	Muestras de cinc y estaño sin irradiar	45
4.3.2	Muestras de cinc y estaño irradiadas	49
5	Conclusiones y recomendaciones	56
5.1	Mezclas de cinc y estaño sin irradiar	56
5.2	Mezclas de cinc y estaño irradiadas	56
6	Anexos.....	57
6.1	Anexo 1: Decaimiento del ^{60}Co	57
6.2	Anexo 2: Distribución típica de la dosis absorbida del Gammacell 220Excel	57
6.3	Anexo 3: Patrones de difracción ICDD	58
6.3.1	ZnO (ICDD 36-1451).....	58
6.3.2	SnO ₂ (ICDD 41-1445).....	58
6.3.3	Zn ₂ SnO ₄ (ICDD 24-1470)	59
6.3.4	Al ₂ O ₃ (ICDD 46-1212)	59
7	Bibliografía	60

1 Introducción

La química de radiaciones estudia las modificaciones químicas producidas por el paso de la radiación ionizante en la materia. Bajo la acción de la radiación ionizante se pueden romper uno o más enlaces químicos, a este fenómeno se le denomina radiólisis. La radiólisis del agua fue descubierta por Giesel en 1903 luego de observar el desprendimiento de gases de hidrógeno y oxígeno de una solución de bromuro de radio. La importancia del estudio de la radiólisis del agua radica en que esta se produce en todos los sistemas que contienen agua, es decir sistemas biológicos; en ese sentido áreas como la radiobiología, la radioterapia, la radioesterización, además del diseño y mantenimiento de los reactores nucleares que utilizan agua como agente refrigerante son afectadas.

La radiólisis del agua conduce a la formación de productos radicalarios (e_{aq}^- , H^\bullet , OH^\bullet , OH_2^\bullet) y moleculares (H_2 , H_2O_2). La concentración de especies radiolíticas formadas a partir de una cantidad de energía determinada se define como el rendimiento radiolítico. El rendimiento varía en función a la tasa de dosis, el pH y la transferencia lineal de energía (TLE).

En las últimas décadas, el estudio así como el desarrollo de nuevas técnicas de síntesis de materiales se han desarrollado considerablemente. Este avance se ha logrado principalmente por la aparición de materiales nanoestructurados que exhiben propiedades interesantes en función de su tamaño y composición cristalina.

La técnica de rociado pirolítico se puede describir como un proceso de atomización y termalización de un precursor para obtener una fase determinada. Esta técnica destaca por ser versátil y de bajo costo de implementación. Mezclas de óxidos metálicos, metales, cerámicos y materiales compósitos de tipo sólido, hueco, poroso y fibroso pueden ser obtenidos por la modificación de alguno de los parámetros de esta técnica.

Entre los sensores de gas de estado sólido, los sensores semiconductores de óxidos metálicos son los dispositivos más prometedores debido a que tienen una alta sensibilidad y un tiempo de respuesta corto. El proceso de sensado está controlado por la difusión del gas y las reacciones que tienen lugar en la superficie del sólido. De esta manera, los sensores nanoestructurados tienen la ventaja de tener una gran área superficial y una alta porosidad, las cuales conllevan a una mayor y mejor difusión del gas en el sensor.

1.1 Antecedentes

Las interacciones de la radiación ionizante con materiales han sido ampliamente estudiadas [1-26]. Para sistemas sólidos, en función de la energía de partículas pesadas y del poder de frenado del medio, se ha reportado el desplazamiento de iones así como un aumento en la movilidad de defectos en diversos materiales [1-5].

Para sistemas líquidos, se ha reportado la síntesis radiolítica de diversos materiales nanoestructurados. La síntesis de metales como el oro, plata, paladio y cobre [6-13] han sido llevadas a cabo usando radiación gamma o electrones acelerados, la síntesis por radiólisis se basa principalmente en la reducción de estos metales por efecto del electrón acuoso producido durante la radiólisis del agua. El uso de alcoholes como captosres de radicales así como el uso de redes poliméricas o surfactantes como agentes estabilizadores han sido necesarios para la síntesis de estos materiales.

La síntesis de semiconductores mediante radiólisis gamma ha sido estudiada en menor medida, pudiéndose encontrar reportes de síntesis de CdS, CdSe, CuX (X=Cl, Br, I), MnO₂, SbO₃, NiO_x, ZnO, ZnS, BaZrO₃ entre otros [14-26]. Para el caso específico de sistemas ternarios de Zn-Sn-O la síntesis por radiólisis no ha sido reportada hasta el momento.

El gas natural es una fuente de energía cuyo consumo en el país se ha ido incrementando en los últimos años, según la Cámara Peruana del Gas Natural Vehicular el número de vehículos que ha implementado este sistema de combustible se ha incrementado de 59 733 a 73 839 unidades entre enero y agosto del 2009 (Argentina tiene 1 750 339 vehículos convertidos) [27]. La ampliación de la red de distribución de Cálidda Gas Natural del Perú, empresa que tiene a su cargo la distribución del Gas Natural en el departamento de Lima y Provincia Constitucional del Callao prevé un aumento de la demanda de este hidrocarburo. El gas natural está compuesto principalmente por metano; si bien su uso conlleva un menor peligro que el uso del propano (principal componente del Gas Licuado de Petróleo, GLP), es necesario el desarrollo de dispositivos para su detección a fin de disminuir los riesgos de fuga y explosión durante su uso.

Los óxidos semiconductores de cinc, estaño y sus mezclas han sido evaluados como sensores de diversos gases entre ellos el GLP y metano [28, 29], los resultados indican que la sensibilidad de estos sensores para el metano es mucho menor que para el GLP. En el presente trabajo se evaluarán sensores modificados mediante radiación gamma durante su proceso de fabricación.

1.2 Objetivos

- Estudiar los efectos de la radiación gamma en la fabricación de películas de Zn–Sn–O.
- Fabricar películas delgadas con la fase mixta de Zn_2SnO_4 .
- Evaluar la sensibilidad de las películas de Zn–Sn–O en el sensado de gas natural.

2 Fundamentos Teóricos

En este capítulo se presentan los conceptos teóricos sobre la interacción de la radiación gamma con la materia, en particular se muestra como el tipo y la energía de la radiación incidente influyen en la estructura de depósito de energía, se presentarán las diferentes etapas del mecanismo de la radiólisis del agua, los diferentes productos radiolíticos primarios y las reacciones químicas que tienen lugar durante el proceso de difusión.

Seguidamente se presentan los conceptos teóricos de los sensores de gas de estado sólido, en particular los mecanismos que se desarrollan en la interfaz gas-sólido y su influencia en el comportamiento de los óxidos semiconductores.

Finalmente se presentará el estado del arte de los óxidos semiconductores de cinc y estaño haciendo énfasis en su aplicación como sensores de gas. Definiremos el concepto del gas natural vehicular (GNV) y su composición química.

2.1 Interacción de la radiación con la materia

2.1.1 Tipo de radiación

La interacción con las partículas del medio difiere en función al tipo de radiación ionizante que la atraviesa. Se puede dividir las radiaciones en tres tipos:

- Los fotones
- Los electrones
- Las partículas pesadas cargadas

2.1.1.1 Fotones

La radiación gamma es una radiación electromagnética emitida por los núcleos radioactivos. Los fotones gamma pierden gran parte de su energía a través de interacciones con los átomos del medio atravesado. En función de la energía inicial de los fotones y el número atómico del medio (Z), se puede observar en la Figura 2-1, la interacción puede darse por efecto fotoeléctrico, dispersión Compton o por producción de pares.

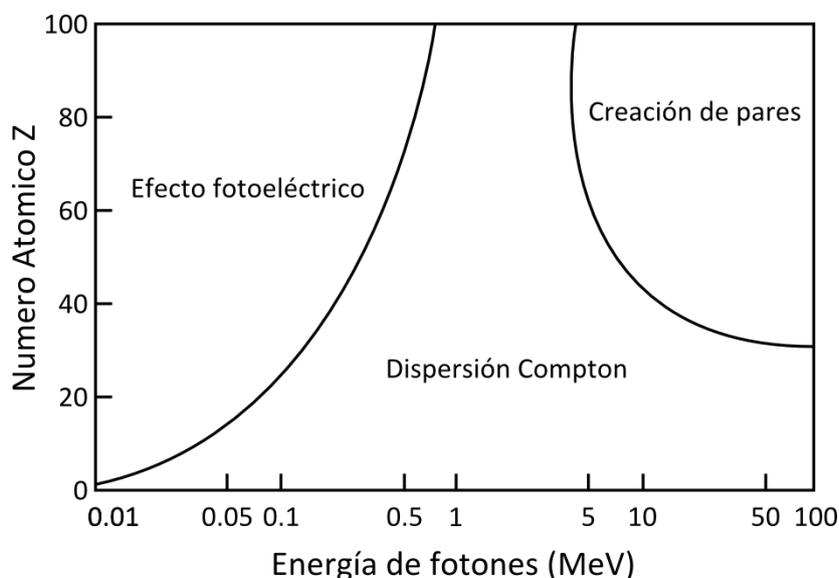


Figura 2-1 Contribución de diferentes interacciones en función del número atómico del medio y de la energía del fotón.

Los fotones de baja energía interactúan principalmente por efecto fotoeléctrico en un medio de Z elevado. En este tipo de interacción la energía del fotón es cedida en parte al electrón enlazado y en parte al átomo. Seguidamente el electrón es eyectado con una energía (E_e) igual a la diferencia entre la energía del fotón (E_o) y la energía de enlace (B_e).

El efecto Compton es la dispersión inelástica de un fotón por un electrón libre o débilmente enlazado. Solo una parte de la energía del fotón es cedida al medio. El electrón es acelerado y el fotón es desviado. La dispersión Compton se esquematiza en la Figura 2-2b.

La producción de pares consiste en la completa absorción del fotón en la cercanías de un núcleo atómico (raramente de un electrón) seguido de la materialización de un par electrón-positrón.

En el caso del agua formada por elementos ligeros y de la radiación gamma con una energía de 1.17 MeV (caso del ^{60}Co usado en nuestros experimentos), como se puede observar en la Figura 2-1, la interacción por dispersión Compton es mayoritaria.

2.1.1.2 *Electrones*

Los electrones atraviesan el medio generando ionización y excitación. Ellos pierden su energía a lo largo de su recorrido mediante diferentes procesos: emisión de radiación de frenado para el caso de electrones con alta energía, colisiones inelásticas y elásticas predominantemente para electrones con energías más bajas.

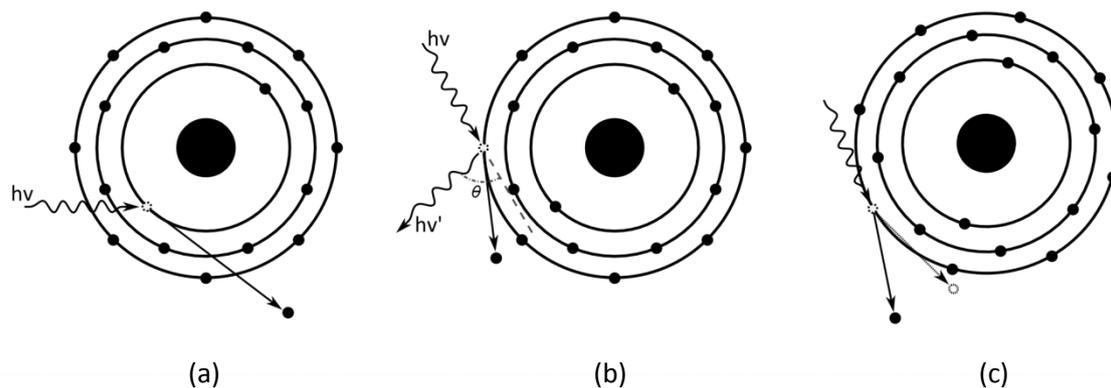


Figura 2-2 Interacción del fotón con la materia: (a) Efecto fotoeléctrico; (b) Dispersión Compton; (c) Producción de pares.

Cuando las partículas cargadas que poseen una energía cinética elevada pasan cerca de un núcleo atómico, estas son ralentizadas a costa de la emisión de una radiación electromagnética de frenado (bremsstrahlung). La sección eficaz de este modo de pérdida de energía aumenta con la energía de los electrones y el número atómico del medio. El espectro de energía de la radiación de frenado se encuentra comprendido entre 0 y la energía del electrón incidente.

Los electrones también experimentan colisiones inelásticas. Ellos pierden una parte de su energía por interacción coulombiana con los electrones del medio atravesado, esto conlleva a la ionización y excitación electrónica de las moléculas.

En el caso de electrones de baja energía, la dispersión elástica es otro mecanismo importante en la pérdida de energía esencialmente en medios con número atómico elevado. Los electrones son desviados de su trayectoria sin pérdida notable de energía.

2.1.1.3 Partículas pesadas cargadas

Las partículas pesadas cargadas (protones, partículas α ,...) interactúan con el medio por los mismos procesos que los electrones. Ellas transfieren su energía mediante ionizaciones y excitaciones de moléculas a lo largo de su trayectoria. La transferencia se realiza mediante colisiones inelásticas con los electrones del medio. La radiación de frenado interviene únicamente a grandes energías (del orden de 1000 MeV).

La diferencia entre la masa de electrón y de las partículas cargadas conduce a que tengan trayectorias diferentes. Mientras que un electrón puede ceder más de la mitad de su energía en una colisión con otro electrón, las partículas cargadas pierden únicamente una parte de su

energía cinética. Estas atraviesan el medio sin ser desviadas de su trayectoria. En efecto, cuando la masa de una partícula aumenta, la dispersión elástica es despreciable puesto que esta es proporcional a la razón m/M , donde m es la masa del electrón y M es la masa del ion.

2.1.2 Transferencia lineal de energía

2.1.2.1 Formula de Bethe

La absorción de energía en un medio está caracterizada por la transferencia lineal de energía (TLE). El TLE es la pérdida de energía, dE , de una partícula cargada por unidad de longitud, dx , en un medio atravesado [30].

La aproximación de Born–Bethe es válida para iones y electrones incidentes de gran velocidad, el TLE debido a la interacción con los electrones está dado por:

$$-\left(\frac{dE}{dx}\right) = \frac{4\pi e^4 Z_I^2 n N}{m v_i^2} \ln\left(\frac{2m v_i^2}{I}\right) \quad \text{E(2.1)}$$

Donde m y e son la masa y la carga del electrón;

Z_I es la carga de la partícula incidente

N es el número de átomos o de moléculas en el medio por unidad de volumen

n es el número de electrones en el átomo o en la molécula

v_i es la velocidad de la partícula incidente

I es el potencial medio de ionización

El TLE se expresa en el S.I. en $\text{J}\cdot\text{m}^{-1}$, pero se le encuentra comúnmente expresada en $\text{keV}\cdot\text{m}^{-1}$.

Tabla 2-1 Valores de TLE en el agua para diferentes partículas ionizantes.

Partícula (Energía)	TLE (keV/ μm)
Rayos γ de ^{60}Co (1.17 MeV)	0.23 (de electrones Compton)
Protones (100 MeV)	0.65
Deuterones (18 MeV)	5.2
Partículas α (5.3 MeV)	92
Iones carbono (25 MeV)	520

Como se puede constatar en la fórmula de Bethe, el TLE varía con el cuadrado de la carga de la partícula incidente y es inversamente proporcional al cuadrado de la velocidad. El TLE es independiente de la masa de la partícula. En la Tabla 2-1 se muestran los valores de TLE en agua para diferentes partículas ionizantes.

El TLE no está definido para radiaciones electromagnéticas. En ese sentido se considera el TLE de las partículas secundarias: los electrones Compton.

2.1.2.2 Curva de Bragg

En la Figura 2.3, se muestra el TLE en función de la energía de protones en el agua. El TLE ha sido calculado por el programa TRIM (Transport of Ion in Matter) [32].

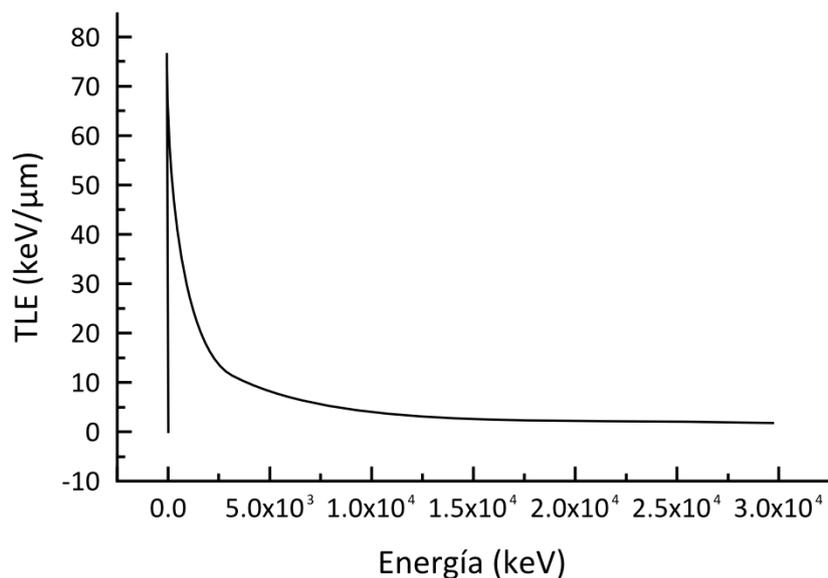


Figura 2-3 Transferencia lineal de energía en el agua en función de la energía del protón.

A medida que la partícula atraviesa el medio, la pérdida de energía por unidad de longitud aumenta por lo tanto el TLE aumenta. La curva pasa por un máximo y luego disminuye bruscamente por unidad de longitud. A bajas energías la carga efectiva de la partícula disminuye por el efecto de la captura de electrones, esto resta importancia a las interacciones coulombianas. En esta región, la dispersión elástica con los núcleos es la que adquiere preponderancia. El pico obtenido en el máximo valor de TLE se denomina pico de Bragg.

A medida que una partícula se ralentiza en la materia, el TLE varía a lo largo de su recorrido. En el caso de protones de 30 MeV, el TLE varía en un factor de 30. Ahora bien la densidad de ionización aumenta con el TLE como se puede constatar en la Figura 2.4 [33]. El efecto resultante es que el depósito de energía no será el mismo sobre toda la trayectoria.

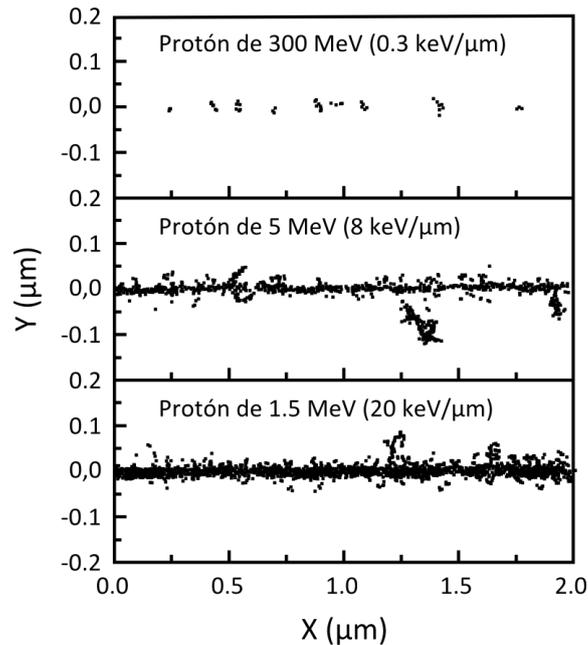


Figura 2-4 Proyección en el plano de las posiciones de las especies producidas por protones de diferentes energías, simuladas mediante Montecarlo [Frongillo, et al., 1996].

2.1.2.3 Estructura del depósito de energía

Como se mencionó en los párrafos anteriores, cuando la radiación pasa se producen ionizaciones y excitaciones. Estas se localizan de forma heterogénea en zonas situadas a lo largo de la trayectoria de las partículas ionizantes. Según la naturaleza de la radiación, la geometría de estas zonas difiere. Se puede distinguir dos tipos de radiaciones: los fotones y electrones de una parte, y las partículas pesadas cargadas.

2.1.2.3.1 Constituyentes de las trazas

Las zonas de ionización resultantes del paso de fotones o de electrones son relativamente distantes las unas de las otras. Según la cantidad de energía depositada (E) por la radiación, las zonas de heterogeneidad son divididas en tres grupos:

- $E < 100$ eV: formación de racimos esféricos separados los unos de los otros.
- 100 eV $< E < 500$ eV: formación de gotas, donde los depósitos de energía se encuentran más próximos que en el caso de los racimos.
- 500 eV $< E < 5000$ eV: trazos cortos provenientes de la superposición de racimos próximos y formación de trazos cilíndricos.

En la Figura 2.5, se muestra la distribución de las distintas zonas en función de la energía inicial de los electrones [34]. Para electrones de altas energías, la energía se deposita esencialmente en racimos aislados. A bajas energías la creación de trazas cortas es mayoritaria.

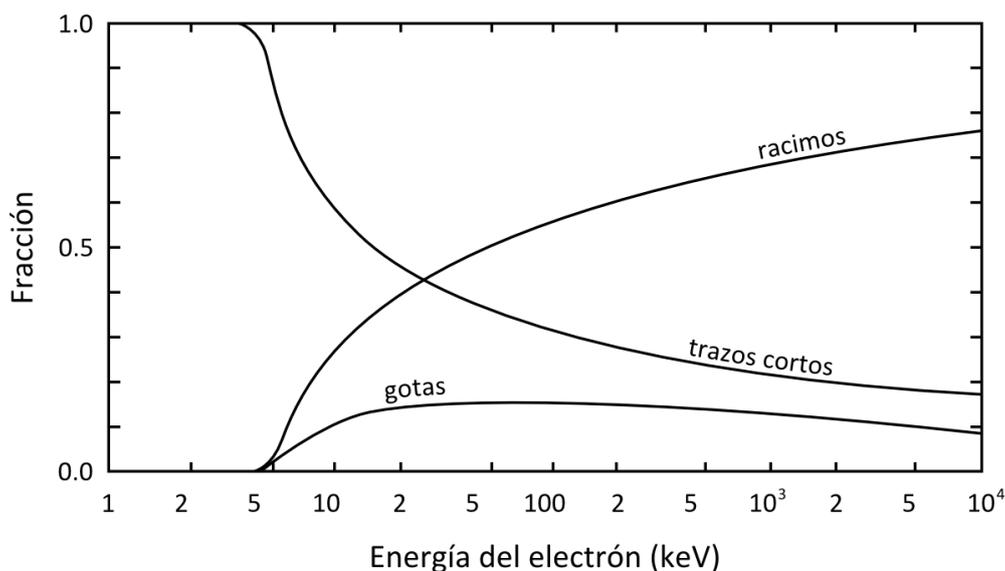


Figura 2-5 Fracción de energía depositada en racimos, gotas y trazos cortos por electrones sobre agua líquida en función de la energía inicial de los electrones. [Mozumder 1969].

2.1.3 Radiólisis del agua

El modelo de difusión está particularmente bien adaptado para describir los procesos que tienen lugar durante la radiólisis del agua. Se pueden distinguir varias fases. En un primer momento, las especies son creadas localmente alrededor de las trazas de las partículas formando una distribución espacial muy heterogénea. Se pueden distinguir tres etapas:

- Etapa física
- Etapa físico – química
- Etapa química heterogénea

Una vez que todas las especies se han difundido en la masa de la solución tiene lugar la etapa química homogénea.

2.1.3.1 Etapa física

En la etapa física, la energía es transferida al sistema. Seguido al depósito de energía, las moléculas de agua son ionizadas,



excitadas,



En las reacciones R(2.2) y R(2.4), e^- representa al electrón eyectado en la reacción R(2.1). La etapa física se termina alrededor de 10^{-15} s. En este punto, las especies presentes son los electrones de subexcitación electrónica e_{se}^- , H_2O^+ y H_2O^* .

2.1.3.2 Etapa físico - química

En el transcurso de la etapa físico – química, el equilibrio térmico se establece en el sistema. En los párrafos siguientes se describen los diferentes procesos de esta etapa para los electrones de subexcitación, las moléculas de agua ionizadas y excitadas [35]. Esta etapa tiene lugar entre 10^{-15} y 10^{-12} s.

2.1.3.2.1 Electrones de subexcitación

Los electrones eyectados en la ionización del agua se ralentizan ionizando y excitando las moléculas vecinas. Cuando disminuyen su energía, ellos se ralentizan mediante colisiones de excitación vibracional o rotacional. Una vez que los electrones son termalizados su energía se encuentra en el orden de 0.025 eV a 298 K, en este punto se sitúan alrededor de las moléculas de agua.



Según la posición del electrón termalizado, en particular si su energía cinética es baja, este puede ser atraído por efecto coulombiano por un catión H_2O^+ que se encuentre a una distancia no muy grande [36]. De tal manera que el electrón se recombina con su ion padre, a esto se denomina recombinación germinal.



Los electrones de subexcitación, antes de ser termalizados, pueden unirse temporalmente a una molécula de agua que se disocia inmediatamente para formar hidrógeno molecular y el radical OH^\bullet .





Este proceso denominado unión disociativa ha sido propuesto como una fuente potencial de hidrógeno molecular no captable [37].

2.1.3.2.2 H_2O^+

El ion H_2O^+ no es estable y reacciona rápidamente con una molécula de agua para formar el ion H_3O^+ y el radical OH^\bullet .



En consecuencia, puesto que el OH^\bullet y H_3O^+ son creados por la misma reacción, la distribución espacial inicial de H_3O^+ y OH^\bullet es la misma. Igualmente, la posición de estas especies es cercana a la del H_2O^+ . Esta difiere con la distribución del electrón hidratado que durante su termalización puede alejarse algunos nanómetros de su ion padre, antes de solvatar. Si se considera que estas especies se crean en un volumen esférico, el radio inicial de distribución de radicales OH^\bullet y de iones H_3O^+ es tres veces menor que el de los electrones hidratados [38].

2.1.3.2.3 H_2O^*

Para el caso del agua líquida, el rol de las moléculas tiene poca importancia comparada con el de las moléculas ionizadas [39]. La reacción principal de disociación de las moléculas de agua excitadas es la producción de radicales OH^\bullet y H^\bullet por ruptura homolítica.



Existen otros dos modos que se describen en la literatura. El primero conduce a la formación de hidrógeno molecular y $O(^1D)$ que reacciona rápidamente con una molécula de agua para formar OH^\bullet .



El rendimiento de peróxido de hidrógeno que se puede obtener a partir de esta vía es muy bajo y no sobrepasa las 0.033 moléculas/100 eV.

También se pueden formar $O(^3P)$ y H^\bullet a través de la siguiente vía:



Sin embargo el rendimiento de $O(^3P)$ parece ser despreciable para el caso del agua líquida [40].

2.1.3.3 Etapa química

La etapa química consiste en la difusión de especies radiolíticas en la masa de la solución. En el transcurso de la difusión, tienen lugar diversas reacciones químicas. Esta etapa conduce al establecimiento de un equilibrio químico. Esta se puede dividir en dos fases: la cinética heterogénea y la cinética homogénea.

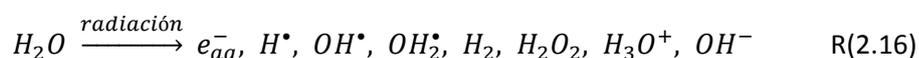
La fase química heterogénea tiene lugar entre 10^{-11} y 10^{-8} s. En el transcurso de esta fase ocurren las reacciones entre radicales en el interior de los racimos. Puesto que la concentración de radicales en esta zona de pequeño tamaño es elevada, las reacciones de recombinación son favorecidas. Estas conducen a la formación de productos moleculares.



A las especies que salen de los racimos se les denomina especies primarias.

La fase química homogénea comienza cuando las especies salen de los racimos y se difunden en la masa de la solución. En esta fase tienen lugar las reacciones entre los radicales de trazas diferentes y las reacciones entre los radicales y el soluto. Se considera que la distribución de especies radiolíticas es homogénea a partir de 10^{-6} s.

Luego de todas estas etapas, se puede resumir el resultado de la radiólisis del agua en la siguiente reacción:



El radical OH_2^{\bullet} presentado en la reacción como producto primario de la radiólisis. En efecto, se forma en la fase heterogénea de la reacción sin embargo su mecanismo de formación no está claramente establecido.

Tabla 2-2 Rendimientos primarios de la radiólisis del agua en moléculas/100 eV.

Radiación	$G(-H_2O)$	$G(e_{aq}^-)$	$G(OH^*)$	$G(H^*)$	$G(H_2)$	$G(H_2O_2)$	$G(OH_2^*)$
Rayos γ de ^{60}Co	4.08	2.63	2.72	0.55	0.45	0.68	0.008

2.1.4 Rendimientos radiolíticos

En esta sección serán tratados los rendimientos radiolíticos y la influencia de diversos parámetros sobre estos.

2.1.4.1 Definición general

El rendimiento radiolítico se define como la cantidad de especies formadas o destruidas por unidad de energía depositada. Se expresa en mol/J (unidades S.I.). Corrientemente se expresa en moléculas/100 eV, es decir el número de moléculas formadas o destruidas por cada 100 eV de energía depositada ($1 \text{ molécula}/100 \text{ eV} = 1.036 \times 10^{-7} \text{ mol/J}$). G_x representa el rendimiento radiolítico primario. Los rendimientos primarios son los rendimientos de radicales y productos moleculares formados dentro de los racimos. En la Tabla 2.2 se puede observar los rendimientos primarios de la radiólisis del agua producidos por radiación gamma del ^{60}Co .

2.1.4.2 Influencia del TLE

Los rendimientos radiolíticos evolucionan con el TLE. Cuando el TLE aumenta, el depósito de energía aumenta a lo largo de la trayectoria de la partícula ionizante. La densidad de ionizaciones es entonces más importante y conduce a la formación de racimos que son más próximos entre sí. Estos racimos terminan recombinándose formando una única traza cilíndrica. La densidad de radicales dentro de la traza se eleva. La probabilidad de recombinación de radicales entre si es ahora más importante que la probabilidad de difusión de estos a la masa de la solución. Por consiguiente, el rendimiento de productos moleculares (H_2 , H_2O_2) aumenta con el TLE puesto que ellos provienen de la recombinación de los radicales H^* y OH^* entre sí. Los rendimientos radicalarios (e_{aq}^- , H^* , OH^*) por lo contrario disminuyen con el aumento del TLE. La Figura 2.6 se puede observar la evolución de los productos radiolíticos en función del TLE.

Una excepción a la regla anunciada anteriormente es el caso del radical (OH_2^*) que aparece a altos TLE como producto primario de la radiólisis del agua. Su rendimiento aumenta con el TLE.

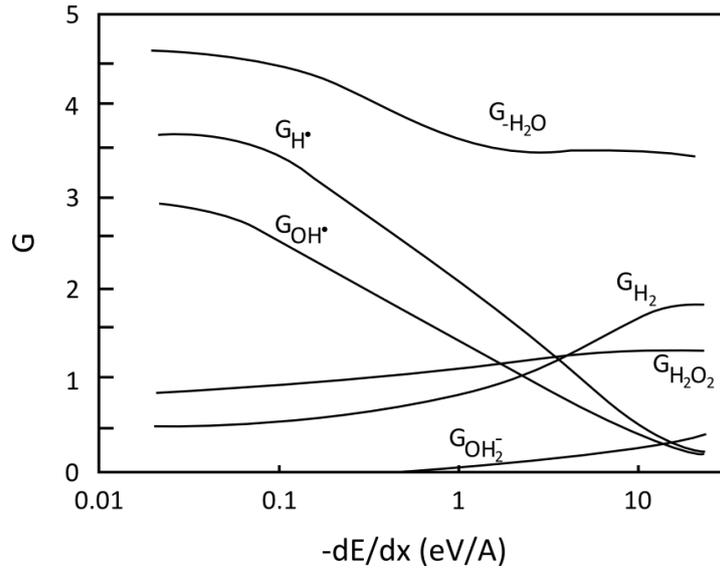


Figura 2-6 Evolución de los rendimientos de los productos radiolíticos en función del TLE [Allen, 1961] [Tabata, et al., 1991].

2.1.4.3 Influencia del pH

A medida que el pH varia, se establecen distintos equilibrios ácido-base. Estos se pueden describir por las siguientes ecuaciones.



Se puede observar que según el valor del pH, las especies presentes son diferentes. En este sentido diversas propiedades físicas y químicas se verán afectadas, en efecto, la constante de difusión y las reactividades de estas especies son diferentes. Por ejemplo el radical $H\cdot$ se difunde a mayor velocidad que el e_{aq}^- . El $O^{\cdot-}$ es menos reactivo que el $OH\cdot$. A pH extremos, se observa un cambio en la abundancia relativa de radicales en los racimos y una diferencia en la reactividad en comparación con un medio neutro [38].

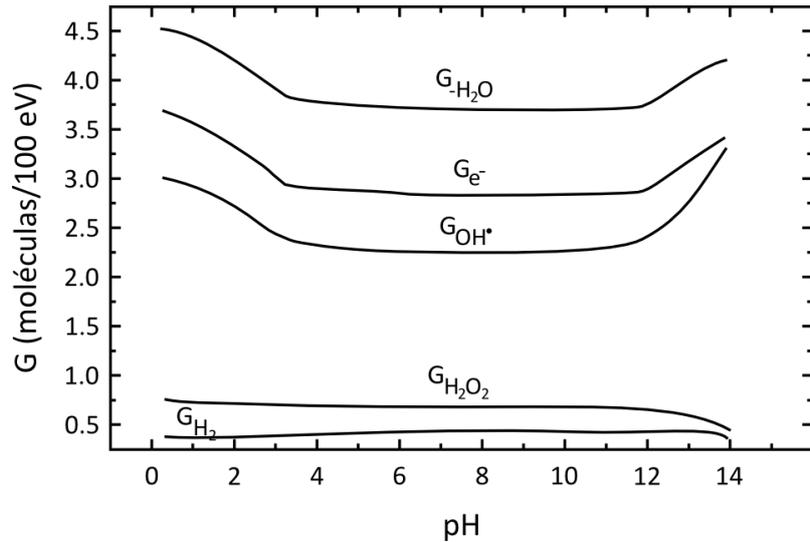


Figura 2-7 Evolución de los rendimientos radiolíticos en función del pH [Hayon, 1965].

En la Figura 2.7 se presentan los rendimientos de diferentes especies radiolíticas en función del pH [41]. A pH entre 3 y 12, el rendimiento de descomposición del agua se mantiene constante. A $pH < 3$ y $pH > 12$, el rendimiento de descomposición del agua aumenta.

A $pH < 3$, el e_{aq}^- reacciona en los racimos para formar H^* . Puesto que el H^* se difunde a mayor velocidad que el e_{aq}^- , el tamaño de los racimos aumenta. Así también aumenta la probabilidad de que el H^* escape sin reaccionar con los radicales de los racimos, y por consecuencia el rendimiento de estos aumenta. La reactividad del radical H^* es menor en comparación con la del OH^* para la formación H_2O . En ese sentido el rendimiento de descomposición del agua aumenta y la probabilidad de recombinación de radicales OH^* es ahora más importante, lo que conduce a un aumento en el rendimiento de H_2O_2 .

2.1.4.4 Influencia de la concentración de captores

Si un soluto S reacciona con un radical R^* , producido durante la radiólisis del agua, para formar un producto P . Entonces S capta los radicales R^* que se escapan de la recombinación dentro de los racimos y se difunden dentro de la masa de la solución.



El poder de captura caracteriza la eficacia con la cual un soluto reacciona con el radical. Se define como el producto de la constante de la velocidad de reacción $R^* + S$, y la concentración

del soluto $[S]$: $k_{RS} \times [S]$ en s^{-1} . La inversa de este producto da una estimación de los tiempos de vida del radical en presencia del soluto. Cuando la concentración de captosres aumenta, el radical es captado cada vez más pronto por el soluto en los racimos, esto ocurre a costas de su recombinación consigo mismo. Esto conduce a la disminución de productos radicalarios.

La captura de los e_{aq}^- acarrea una disminución del rendimiento de H_2 por competición con la reacción R(2.15) al igual que la captura del radical OH^* influye en el rendimiento de H_2O_2 por competición con la reacción R(2.13).

2.1.4.5 Efecto de la tasa de dosis

La tasa de dosis se define como la dosis entregada por unidad de tiempo, esta se expresa en Gy/s. El aumento en la tasa de dosis tiene efectos similares a la del aumento del TLE sobre los rendimientos radiolíticos. Cuando la tasa de dosis aumenta, la densidad de eventos primarios crece. Los racimos generados por el depósito de energía de un número mayor de partículas se superponen.

El aumento de la densidad de ionización conduce a la formación de radicales en concentraciones elevadas. La posibilidad de recombinación de estos radicales es grande. Cuando la tasa de dosis aumenta, los rendimientos radicalarios disminuyen en beneficio de los rendimientos moleculares.

2.2 Sensores de gases de estado sólido

2.2.1 Conductividad eléctrica en semiconductores

En un semiconductor la banda de energía prohibida, E_g , entre las bandas de valencia y de conducción es pequeña. Algunos electrones poseen suficiente energía térmica para saltar ese gap y alcanzar la banda de conducción. Los electrones excitados dejan atrás niveles de energía no ocupados, es decir huecos, en la banda de valencia. Cuando se mueve un electrón para llenar un hueco, se crea otro hueco en la fuente original del electrón; en consecuencia, los huecos parecen actuar como electrones cargados positivamente y conducen una carga eléctrica. Cuando se aplica un voltaje a este material, los electrones de la banda de conducción se aceleran hacia la terminal positiva, en tanto que los huecos de la banda de valencia se mueven hacia la negativa. Por tanto se conduce una corriente eléctrica debida al movimiento tanto de los electrones como de los huecos.

La conductividad eléctrica, σ , de un sólido semiconductor es función de la densidad de los portadores de carga y de la movilidad de estos dentro del volumen del semiconductor,

$$\sigma = n \cdot q \cdot \mu_n + p \cdot q \cdot \mu_p \quad \text{E(2.2)}$$

donde n es la concentración de electrones en la banda de conducción, p es la concentración de huecos en la banda de valencia, μ_n y μ_p son las movilidades de los electrones y los huecos, respectivamente.

En un semiconductor intrínseco por cada electrón que se promueve a la banda de conducción se deja un hueco en la banda de valencia. La cantidad de portadores de carga, y como consecuencia, la conductividad eléctrica se puede controlar con la temperatura. Conforme aumenta la temperatura existe una mayor probabilidad de que se ocupe un nivel de energía en la banda de conducción. El número de electrones en la banda de conducción está dado por la siguiente ecuación:

$$n = n_i = p_i = n_0 \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) \quad \text{E(2.3a)}$$

donde n_0 esta relacionada con la densidad de los estados y con las masas efectivas de los electrones y huecos por:

$$n_0 = 2 \left(\frac{2\pi k_B T}{h^2}\right)^{3/2} (m_n^* m_p^*)^{3/4} \quad \text{E(2.3b)}$$

donde, k_B y h son las constante de Boltzmann y de Plank, m_n^* y m_p^* son las masas efectivas de los electrones y de huecos en el semiconductor.

El efecto que ejerce la temperatura sobre la conductividad de un semiconductor intrínseco está dada por:

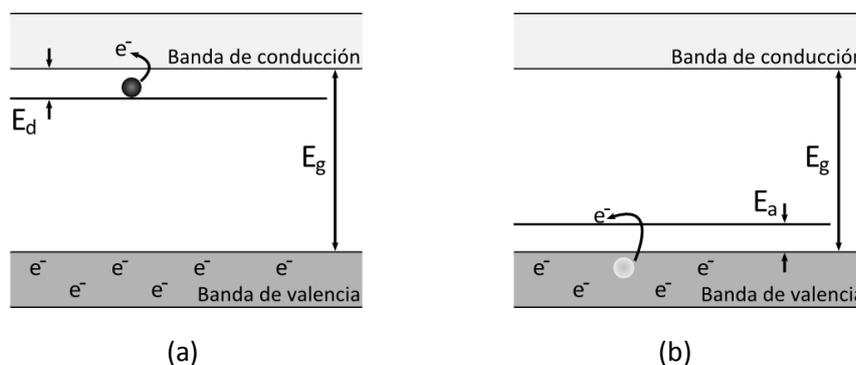


Figura 2-8 Esquema de niveles de energía en semiconductores (a) tipo n y (b) tipo p.

$$\sigma = n_0 q (\mu_n + \mu_p) \exp\left(\frac{-E_g}{2k_B T}\right) \quad E(2.4)$$

En un semiconductor extrínseco, la conductividad del semiconductor depende principalmente del número de átomos de impurezas, es decir de los dopantes.

En un semiconductor tipo n el electrón adicional, que no participa en la formación de enlaces covalentes se coloca en un nivel de energía de estado donador, E_d , justo por debajo de la banda de conducción (Figura 2.8a). Dado que este electrón adicional no está unido fijamente a los átomos, solo se requiere un pequeño incremento de energía, E_d , para que este electrón entre en la banda de conducción. Cuando los electrones donadores entran en la banda de conducción, no se crean huecos correspondientes en la banda de valencia.

En un semiconductor tipo p el electrón faltante en los enlaces covalentes, crea un hueco en la banda de valencia, debido a que el nivel aceptor, E_a , está libre y es ocupado por un electrón de la banda de valencia (Figura 2.8b). Un electrón necesita ganar una energía de solo E_a , a fin de crear un hueco en la banda de valencia.

En un semiconductor extrínseco, debe existir una neutralidad eléctrica general, es decir que el número de átomos donadores (N_d) y huecos por unidad de volumen (p_0) debe ser igual al número de átomos aceptores (N_a) y electrones por unidad de volumen (n_0).

$$p_0 + N_d = n_0 + N_a \quad E(2.5)$$

Si un semiconductor del tipo n se encuentra altamente dopado (es decir, $N_d \gg n_i$) y por tanto $n_0 \sim N_d$. De manera similar, si un semiconductor tipo p se encuentra altamente dopado con

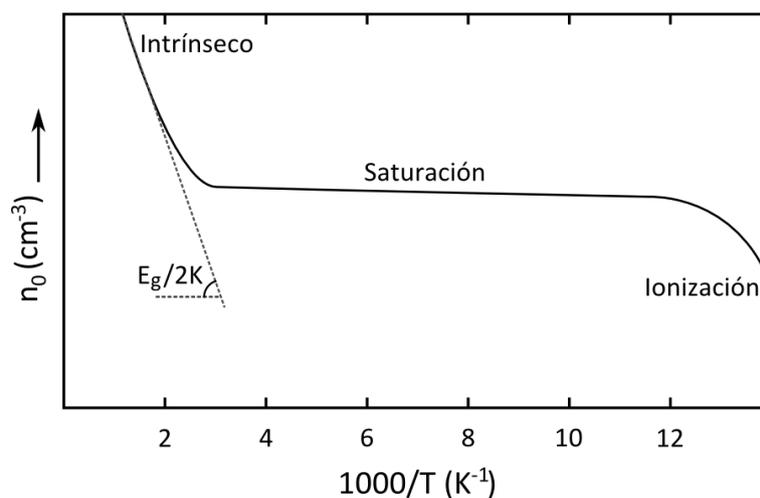


Figura 2-9 Efecto de la temperatura sobre la concentración de portadores de un semiconductor tipo n.

En el caso de un semiconductor tipo n, inicialmente los electrones capturados provienen de los donadores ionizados a través de la banda de conducción, en consecuencia la densidad de portadores de carga en la interfaz se reduce y se desarrolla una barrera potencial para el transporte de cargas, $\Delta\phi_s$ [43].

$$\Delta\phi_s = \frac{Q_s^2}{2\epsilon\epsilon_0 e N_d e} \quad \text{E(2.6)}$$

donde Q_s es la carga asociada a la superficie de iones oxígeno y N_d es la densidad de donadores de carga. Una vez cargada la superficie del sólido, la adsorción de moléculas de oxígeno lejanas se inhibe y la tasa de adsorción disminuye debido a que la carga debe ser transferida a través de la barrera superficial recientemente creada. En la unión de los granos se genera una región empobrecida de ancho d_{sc} , y una barrera de potencial asociada que crean una gran resistencia en los contactos de los granos, la cual domina la resistencia total del sólido (Figura 2.11).

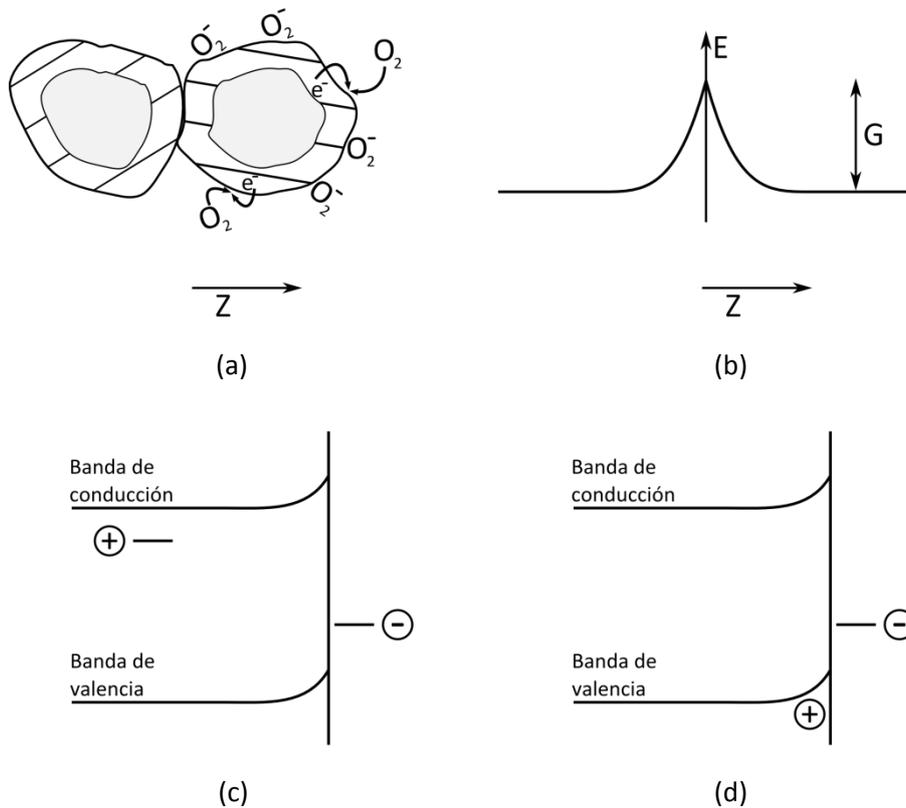


Figura 2-11 (a) Representación del intercambio de carga con el oxígeno adsorbido; (b) distribución del potencial en las uniones de los granos. Esquema de balances de cargas en semiconductores (c) tipo n y (d) tipo p.

$$d_{sc} = \frac{Q_s}{N_{de}} \quad \text{E(2.7)}$$

En el caso de un semiconductor tipo p, el oxígeno de la superficie actúa como un aceptor de electrones, extrayendo electrones de la banda de valencia y como consecuencia genera un incremento en la concentración de portadores de carga, huecos, en la superficie. La unión de los granos tiene por lo tanto una menor resistividad. En contraste con los materiales tipo n, cualquier disminución en la superficie de iones oxígeno, tiende a disminuir la concentración de portadores de carga en las uniones de los granos y por lo tanto incrementa la resistencia del material. Igualmente, pareciera que ninguna barrera para el transporte de cargas se desarrollara, por lo tanto la adsorción de iones oxígeno no está limitada por el suministro de electrones y por lo tanto esta puede llegar a valores mayores antes de saturarse.

En consecuencia, la conductancia (G) de un semiconductor policristalino en presencia de oxígeno se puede expresar por la ecuación [43]:

$$G = G_0 \exp\left(-\frac{e\Delta\phi_s}{K_B T}\right) \quad \text{E(2.8)}$$

Donde G_0 es un factor independiente de la adsorción superficial y la temperatura.

2.2.1.2 Interacciones químicas

Todos los óxidos adsorben y disocian el oxígeno en cierto grado; siempre y cuando un gas blanco modifique el equilibrio de iones oxígeno en la superficie del sólido y que este cambio sea detectable, se puede decir que existe una relación entre el gas blanco y la conductancia del semiconductor.

Cualquier expectativa de selectividad se basa en la selectividad de la reacción de oxidación catalizada en la superficie. Sin embargo, la catálisis en la superficie y la respuesta eléctrica no están necesariamente relacionadas, para que la reacción provea una respuesta eléctrica esta se debe asociar a un cambio en la concentración de portadores de carga. Para el caso de iones oxígeno en la superficie se puede expresar como:



Si bien el modelo es simple, es útil para explicar las dos condiciones necesarias para la sensibilidad y por ende la conductividad en presencia de un gas reactivo.

$$k_{-1} \ll k_2 p_R^2 \quad \text{R(2.26a)}$$

$$k_1 p_{O_2} \ll k_2 p_R^2 \quad \text{R(2.26b)}$$

Esto quiere decir que las constantes de adsorción y desorción tienen que ser bajas en comparación con la constante de reacción.

2.3 Óxidos de cinc y estaño

2.3.1 Óxido de cinc

El óxido de cinc es un semiconductor tipo n, en su estado natural se le encuentra en el mineral de Cincita en forma de cristales hexagonales [$P6_3mc$ (186)], tiene un gap de energía próximo a 3.3 eV. Estudios recientes en estos materiales han logrado el uso del mismo como un emisor de luz de onda corta y como dispositivo electrónico transparente [44-47]. De igual manera la red cristalina del óxido de cinc concuerda con la red de otros compuestos lo cual hace posible la integración con otros materiales, permitiendo una mejora en sus funciones, tal es el caso del ZnO-InGaN [49, 50]. El gap ancho del ZnO posibilita su uso como conversor en optoelectrónica de estado sólido y su desarrollo como laser [51]. Entre las aplicaciones más importantes estarían su uso en sistemas de almacenamiento de alta densidad, emisores de estado sólido, comunicaciones seguras y biodetección [52, 53]. También es posible encontrarlo como componente en catálisis en la oxidación de compuestos orgánicos y como sensor de gases [54 - 57].

2.3.2 Óxido de estaño

El óxido de estaño es un semiconductor tipo n, en su estado natural se le encuentra en el mineral de Casiterita en forma de cristales tetragonales [$P4_2/mnm$ (136)], tiene un gap de energía próxima a 3.6 eV. Posee propiedades interesantes como una alta conductividad eléctrica, una alta transparencia en la región visible y una alta reflectancia en la región infrarroja, es particularmente estable a altas temperaturas. A temperatura ambiente tiene una alta resistencia a ácidos y bases fuertes, posee buenas propiedades mecánicas al igual que una buena adhesión a muchos sustratos [58-59]. La determinación de sus propiedades ha sido posible gracias a que se ha estudiado este material en décadas pasadas [60-65], en la actualidad es posible encontrarlo en dispositivos optoelectrónicos, pantallas de cristal líquido, sensores de gases, microelectrónica híbrida y como componente en celdas solares.

2.3.3 Aplicaciones como sensores de gases

Los sensores basados en óxidos de cinc y estaño al igual que sus mezclas han sido ampliamente estudiados, en la literatura se puede encontrar su utilización como sensores de monóxido de carbono, hidrógeno, dióxido de nitrógeno, sulfuro de hidrógeno, amonio, tolueno, benceno, petróleo, metano, eteno entre otros combustibles, vapores de etanol, formaldehído, humedad entre otros [66-76]. Óxidos binarios de CuO–ZnO, WO₃–ZnO han demostrado tener una mayor sensibilidad para NO debido a la formación de una capa neutra de tipo p–n [66]. Mezclas de La₂O₃–ZnO y CaO–ZnO así como el uso de dopantes como Al, In, Cu, Fe y Sn han mostrado tener una influencia en la sensibilidad y selectividad de vapores de etanol [67-70]. El uso de Pt y Au como dopantes del ZnO y SnO₂ incrementa la sensibilidad y selectividad para formaldehído así como el tiempo de respuesta/recuperación de los sensores, dicho comportamiento se atribuye a la acción catalítica del Pt y Au [75]. El ZnO dopado con Al se usa actualmente para detectar trimetilamina, un componente asociado a la frescura de especies marinas [77].

2.4 Gas natural vehicular (GNV)

El gas natural vehicular, GNV, es el gas natural seco proveniente de Camisea o de cualquier otro yacimiento gasífero. Si bien la normativa nacional define al GNV de manera amplia, se puede aproximar su composición química según los estándares que la misma establece para su análisis por cromatografía de gases [78]. En la Tabla 2.3 se muestran la composición química del GNV según la NTP 111.004:2003.

Tabla 2-3 Composición química del Gas Natural Vehicular [NPT 111.004:2003]

Componente	Rango (% molar)	Gas pobre (% molar)	Gas rico (% molar)
Helio	0.01 - 10	1.0	0.5
H₂	0.01 - 10	3.0	0.5
O₂	0.01 - 20	--	--
N₂	0.01 - 100	4.0	0.5
CO₂	0.01 - 20	1.0	1.0
CH₄	0.01 - 100	85	74
C₂H₆	0.01 - 100	6.0	10
H₂S	0.3 - 30	--	--
C₃H₈	0.01 - 100	4.0	7.0
i-butano	0.01 - 20	2.0	3.0
neo-pentano	0.01 - 2	--	--
i-pentano	0.01 - 2	--	--
n-pentano	0.01 - 2	--	--
Isómeros de hexano	0.01 - 2	--	--
Heptano a más	0.01 - 1	--	--

3 Técnicas experimentales

En este capítulo se presentará la facilidad de irradiación gamma del Instituto Peruano de Energía Nuclear (IPEN). Igualmente, se explicará la técnica de rociado pirolítico usada para la fabricación de películas delgadas así como las diferentes técnicas de caracterización. Finalmente se explicará el método usado para la evaluación de la sensibilidad de las películas sobre gas natural vehicular.

3.1 Facilidades de irradiación

La irradiación gamma se realizó en el IPEN. Se utilizó un irradiador de investigación Gammacell 220 Excel (GC-220E) de MDS Nordion. La radiación gamma provino de una fuente de ^{60}Co cuyos fotones tienen una energía de 1.17 MeV. En el Anexo 1 se puede encontrar el esquema de decaimiento del ^{60}Co .

3.1.1 Gammacell 220Excel

El irradiador consta de una celda de irradiación cilíndrica de 3.7 l (20.47 cm de altura y 15.48 cm de diámetro interno), la fuente de rayos gamma está compuesta por pellets de ^{60}Co confinados en 12 lapiceros de acero inoxidable (19.63 cm de altura y 2.40 cm de diámetro) distribuidas alrededor de la celda de irradiación. La Figura 3.1 muestra un esquema del

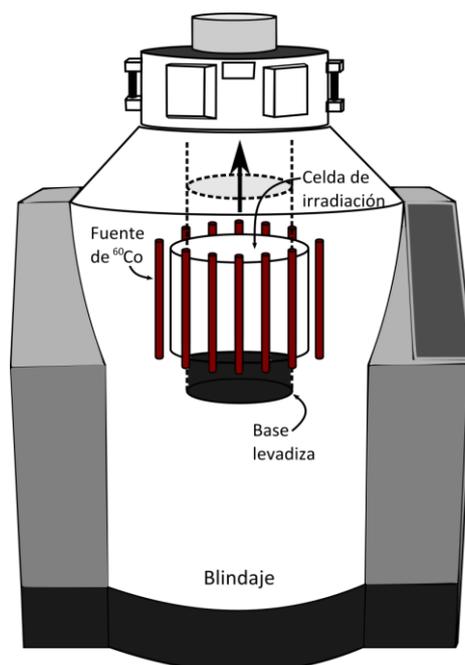


Figura 3-1 Esquema del irradiador de investigación Gammacell 220Excel (IPEN).

irradiador gamma [79].

3.1.2 Cálculo de dosis

La dosis adsorbida por la muestra, D_{ad} , se calcula mediante la ecuación.

$$D_{ad} = \frac{\Gamma A}{d^2} \cdot t_i \quad E(3.1)$$

Donde Γ es la constante de la fuente ($\Gamma = 1.3 R m^2 Ci^{-1} h^{-1}$ para ^{60}Co)

A es la actividad de la fuente

d es la distancia de la fuente al blanco

t_i es el tiempo de irradiación

La distribución de la dosis absorbida en la celda de irradiación tiene una variación del 36% con máximos en los bordes de la celda. El Anexo 2 muestra la distribución típica de la dosis adsorbida en el GC-220E.

3.2 Fabricación de películas delgadas de Zn-Sn-O

3.2.1 Descripción general

Las películas delgadas se fabricaron usando la técnica de rociado pirolítico. La Figura 3.2 muestra un esquema del sistema de rociado pirolítico, el equipo consta de un nebulizador

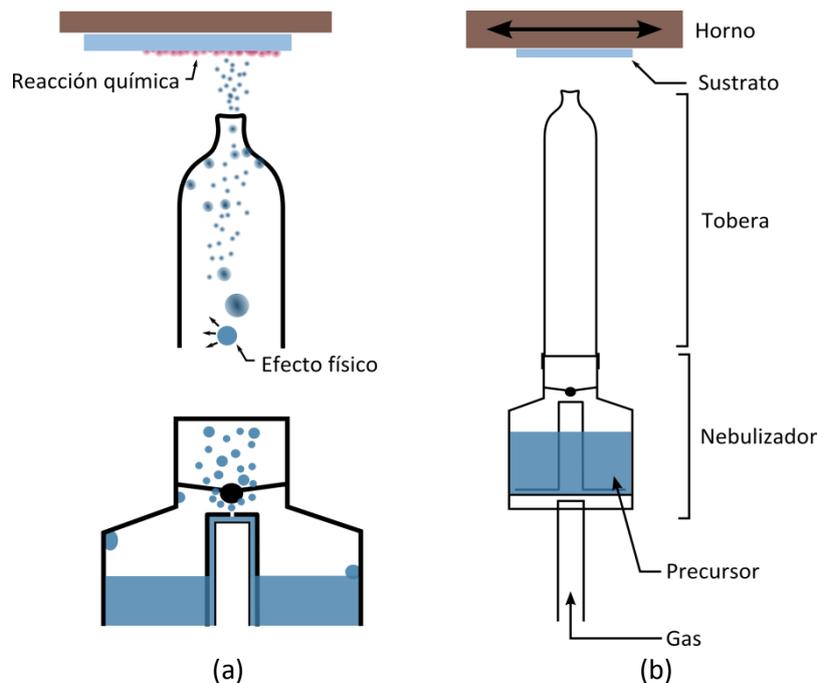


Figura 3-2 (a) Procesos que tienen lugar durante el rociado pirolítico; (b) esquema de un sistema de rociado pirolítico.

Micro Mist TM, una tobera lineal y un horno móvil.

Durante el proceso de rociado pirolítico una solución precursora, que puede ser una solución acuosa, gel, coloide, etc. es nebulizada o atomizada en pequeñas gotas. Un gas a una presión determinada (gas portador) transporta las gotas a través de una tobera de vidrio que sirve de guía hacia un sustrato. Las gotas transportadas se depositan sobre el sustrato que puede ser vidrio, alúmina, etc. que se encuentra acoplado a un horno. El horno se fija a una temperatura determinada para todo el proceso y se mantiene en constante desplazamiento sobre el eje horizontal.

3.2.2 Procedimiento y condiciones de fabricación

3.2.2.1 Películas fabricadas sin irradiación γ

- Solución acuosa 1.0 M de acetato de cinc dihidratado $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) de grado reactivo.
- Solución acuosa 1.0 M de cloruro de estaño pentahidratado ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, Sigma-Aldrich) de grado reactivo.
- A partir de las soluciones acuosas (a) y (b) se prepararon soluciones precursoras de mezclas de cinc y estaño en proporciones atómicas de 2:1; 1:1, 1:2 y 1:4. Los volúmenes usados se muestran en la Tabla 3.1.
- Se fijó el pH de las soluciones precursoras a 1.1. Usando HCl y NH_4OH .
- Se acopló el sustrato sobre el horno, se fijó la temperatura del horno a 470 K y se encendió el motor que mueve oscilantemente el horno.
- Se transvasó 10 ml de la solución precursora dentro del nebulizador.
- Se acopló el nebulizador a la tobera de vidrio y se adaptó el sistema como se muestra en la Figura 3.2b.

Tabla 3-1 Volúmenes de soluciones de acetato de cinc (ZnAc_2) y cloruro de estaño (SnCl_4) usados en la preparación de soluciones precursoras.

Reactivo	Proporción Zn:Sn			
	2:1	1:1	1:2	1:4
ZnAc_2 (1 M)	20 ml	15 ml	10 ml	6 ml
SnCl_4 (1 M)	10 ml	15 ml	20 ml	24 ml
Agua	30 ml	30 ml	30 ml	30 ml

- h. Se ingresó aire al nebulizador a una presión de 10 PSI. A continuación las gotas fueron producidas y transportadas por el aire hacia el sustrato.
- i. Se esperó a que toda la solución precursoras sea nebulizada.
- j. Se apagó el sistema, se esperó a que enfrié el horno y se retiró el sustrato con la película obtenida.
- k. Se sinterizo el sustrato con la película obtenida.

Nebulizador.- El nebulizador Micro Mist TM de Hudson RCI[®] produce gotas con un diámetro promedio de 3.6 μm a una tasa de atomización entre 0.25 y 0.30 ml/min.

Sustratos.- Los sustratos utilizados fueron vidrio, alúmina y alúmina con electrodos de Au. Los sustratos fueron previamente limpiados con agua, propanol y acetona; adicionalmente en el caso de los sustratos de alúmina, estos fueron sinterizados a 1070 K por un periodo de 2 h.

Sinterizado.- los sustratos con las películas fueron sinterizadas en aire a 770, 870, 920 y 970 K durante 4 h respectivamente.

3.2.2.2 Películas fabricadas con irradiación γ

Para la fabricación de películas irradiadas se sigue el procedimiento descrito en la sección 3.2.2.1, la irradiación gamma se lleva a cabo entre los pasos (d) y (e), es decir en las soluciones precursoras.

Para las pruebas desarrolladas en este trabajo se utilizó el irradiador de investigación Gammacell 220 Excel descrito en la sección 3.1. Las dosis entregadas a las muestras fueron de 15, 30, 50 y 100 kGy respectivamente.

3.3 Técnicas de caracterización

3.3.1 Difracción de rayos X

La difracción de rayos es una técnica ampliamente usada en la caracterización de materiales, puede emplearse para determinar la estructura cristalina de un nuevo material, o utilizar una base de datos de estructuras cristalinas como fuente de identificación química.

En un difractómetro, un haz de rayos X que es producido por el bombardeo de electrones acelerados sobre un blanco de Mo o Cu incide en un ángulo θ sobre el material y un detector ubicado a un ángulo 2θ respecto al plano de la muestra registra la radiación dispersada (Figura 3.3).

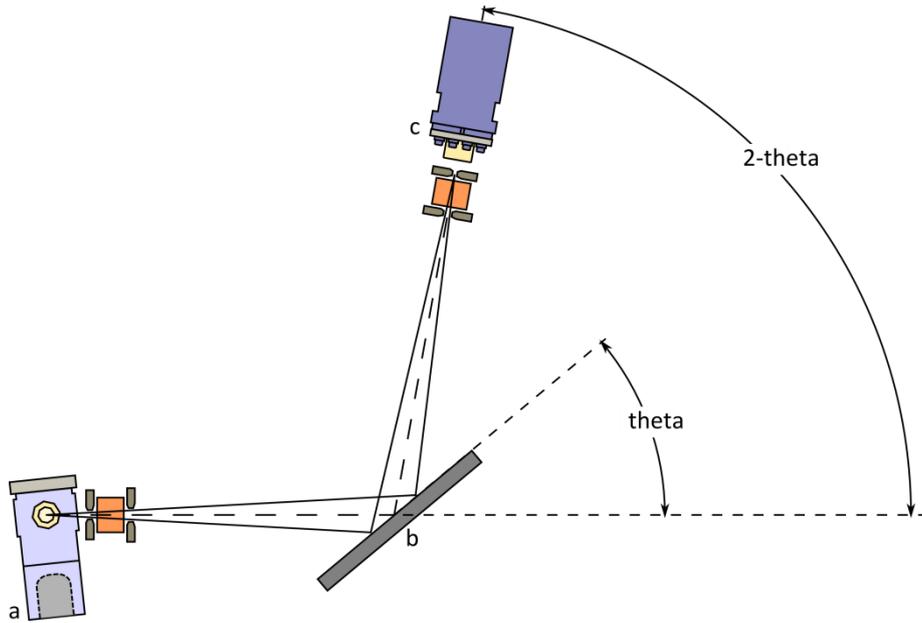


Figura 3-3 Esquema de un difractómetro de rayos X con arreglo Bragg-Brentano 2theta-theta. (a) fuente de rayos x, (b) muestra y (c) detector.

La geometría precisa para que se produzca una interferencia constructiva, es decir se genere los máximos de intensidad está definida por la ley Bragg.

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \text{sen } \theta \quad \text{E(3.2)}$$

Donde n es el orden de difracción

λ es la longitud de onda de la radiación incidente

θ es el ángulo incidente del haz

d_{hkl} es la distancia interplanar.

Cuando los cristales son muy pequeños se produce un ensanchamiento de los máximos de difracción. El ensanchamiento de los picos se relaciona con el tamaño del cristal según la ecuación de Scherrer [80].

$$\beta = \frac{k\lambda}{t \cos \theta} \quad \text{E(3.3)}$$

Donde β es el ancho a media altura del pico de difracción

k es el factor de corrección de forma de partícula

λ es la longitud de onda de la radiación incidente

t es el tamaño del cristal

θ es el ángulo incidente del haz.

La caracterización cristalina de las películas se realizó usando el difractómetro Rigaku MiniFlex II del IPEN. El equipo tiene una configuración Bragg-Brentano 2Theta-Theta y opera con una fuente de radiación $\text{CuK}\alpha$ (1.5405 Å). Para la identificación de las fases cristalinas se trabajó con la base de datos del International Center Diffraction Data (ICDD).

3.3.2 Microscopia Electrónica de Barrido

El principio de esta técnica se basa en el barrido de la superficie de una muestra por un haz focalizado de electrones monocromáticos (acelerados con una tensión entre 10 y 30 kV). Los electrones interactúan con la materia, produciendo electrones secundarios. El haz de electrones secundarios es colectado por un detector que se encuentra sincronizado con el haz de electrones de barrido. La señal procesada del detector se muestra en una pantalla, el contraste depende de la tensión seleccionada y la naturaleza de los átomos presentes en la muestra.

La morfología de las películas fabricadas se analizó usando el microscopio electrónico de barrido Hitachi S-500 de la Facultad de Ciencias de la Universidad Nacional de Ingeniería (UNI). El microscopio se operó con una tensión de 15 kV.

3.4 Determinación de la sensibilidad para GNV

3.4.1 Fabricación de sensores

El sensor es una placa de alúmina con dimensiones de 8.5 x 6.5 mm con un espesor de 1 mm. Mediante la técnica de serigrafía se han impreso en una de sus caras un par de electrodos de oro mientras que en la cara opuesta se encuentra impresa una resistencia de platino que actúa como calentador, en la Figura 3.4 se puede observar un esquema del mismo.

En la cara que contiene los electrodos se obtiene mediante la técnica de rociado pirolítico una capa delgada de la muestra a analizar, de tal manera que la corriente fluya a través esta. A la resistencia de platino que se encuentra en la cara opuesta se le aplica un voltaje, como consecuencia del efecto Joule la temperatura en la resistencia se elevará 40 K por cada voltio que se le aplique.

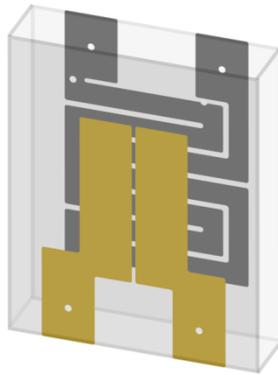


Figura 3-4 Esquema de un sensor de gas. En dorado los electrodos de Au y en gris la resistencia de platino.

3.4.2 Determinación de la sensibilidad

La evaluación de la sensibilidad (S) de un semiconductor se lleva a cabo midiendo la variación de la conductancia del semiconductor en presencia de un gas (G_{gas}) y relacionándola con su valor en ausencia de esta (G_{aire}).

$$S = \frac{G_{gas}}{G_{aire}} \quad E(3.4)$$

Las mediciones de sensibilidad se realizaron en la Universidad Nacional de Ingeniería. A continuación se describe el sistema usado para la determinación de la sensibilidad de los sensores.

Un gas diluido y calentado a 310 K por un mezclador de gases Signal Instrument modelo 852S es introducido a una cámara de evaluación. Dentro de la cámara se encuentra montado un arreglo de sensores precalentados. Los sensores se comportan como una resistencia (R_s) y forman parte de un circuito electrónico. El circuito es alimentado por una fuente de voltaje V , y se compone de dos resistencias en serie: R_s que es la resistencia del sensor y una resistencia de referencia (R_r). El cambio en la resistencia de R_s (debido a la adsorción del gas) genera un cambio en el voltaje que pasa a través de R_r . El voltaje que pasa a través de la resistencia de referencia (V_{Rr}) es constantemente monitoreado y registrado mediante una tarjeta de adquisición National Instruments modelo PCI-6023E, la cual es controlada por un programa creado en LabView. La Figura 3.5 muestra el esquema del sistema de evaluación de la sensibilidad.

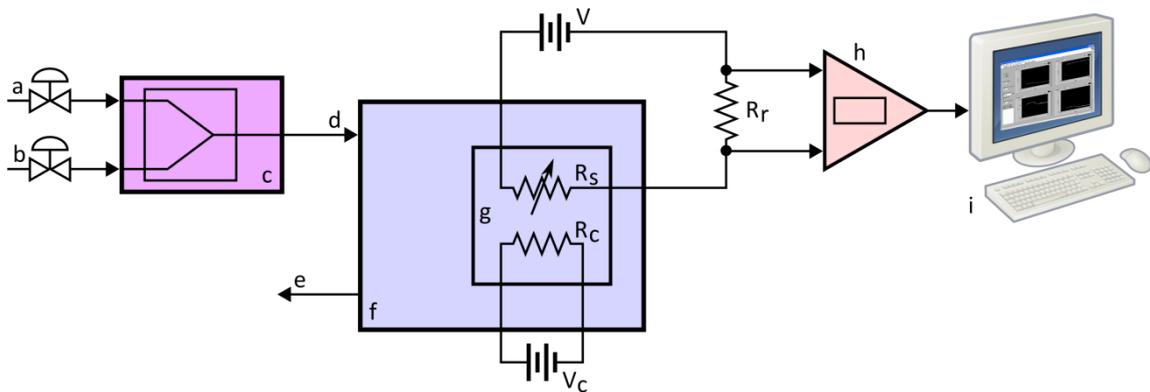


Figura 3-5 Esquema del sistema usado para la determinación de la sensibilidad. (a)(b) entradas de gases; (c) mezclador de gases; (d)(e) entrada/salida de gases para la cámara de evaluación; (g) arreglo sensor/resistencia calentadora; (h) tarjeta de adquisición de datos; (i) salida grafica de datos.

La conductancia (G) de los sensores, se relaciona con el voltaje del circuito (V), el valor de la resistencia de referencia (R_r) y el voltaje que fluye a través de esta (V_{Rr}). Según la siguiente ecuación:

$$G = \frac{V}{R_r (V_{Rr} - V)} \quad E(2.4)$$

Se determinó la sensibilidad de las muestras preparadas en la sección 3.2 para GNV usando aire como diluyente, el flujo de ingreso de la mezcla de gases a la cámara de evaluación se mantuvo en 5 l/min a una presión de 5 PSI. Los sensores fueron precalentados entre 510 y 870 K. El circuito se alimentó con un voltaje de 2 V.

4 Resultados y discusión

4.1 Efecto de la radiación gamma en la morfología de las películas

Las Figuras 4.1 y 4.2 muestran las micrografías MEB de películas delgadas preparadas a partir de soluciones precursoras de cinc y estaño en proporciones 1:1 y 1:4 respectivamente. Las soluciones precursoras fueron irradiadas con dosis de 15, 30, 50 y 100 kGy.

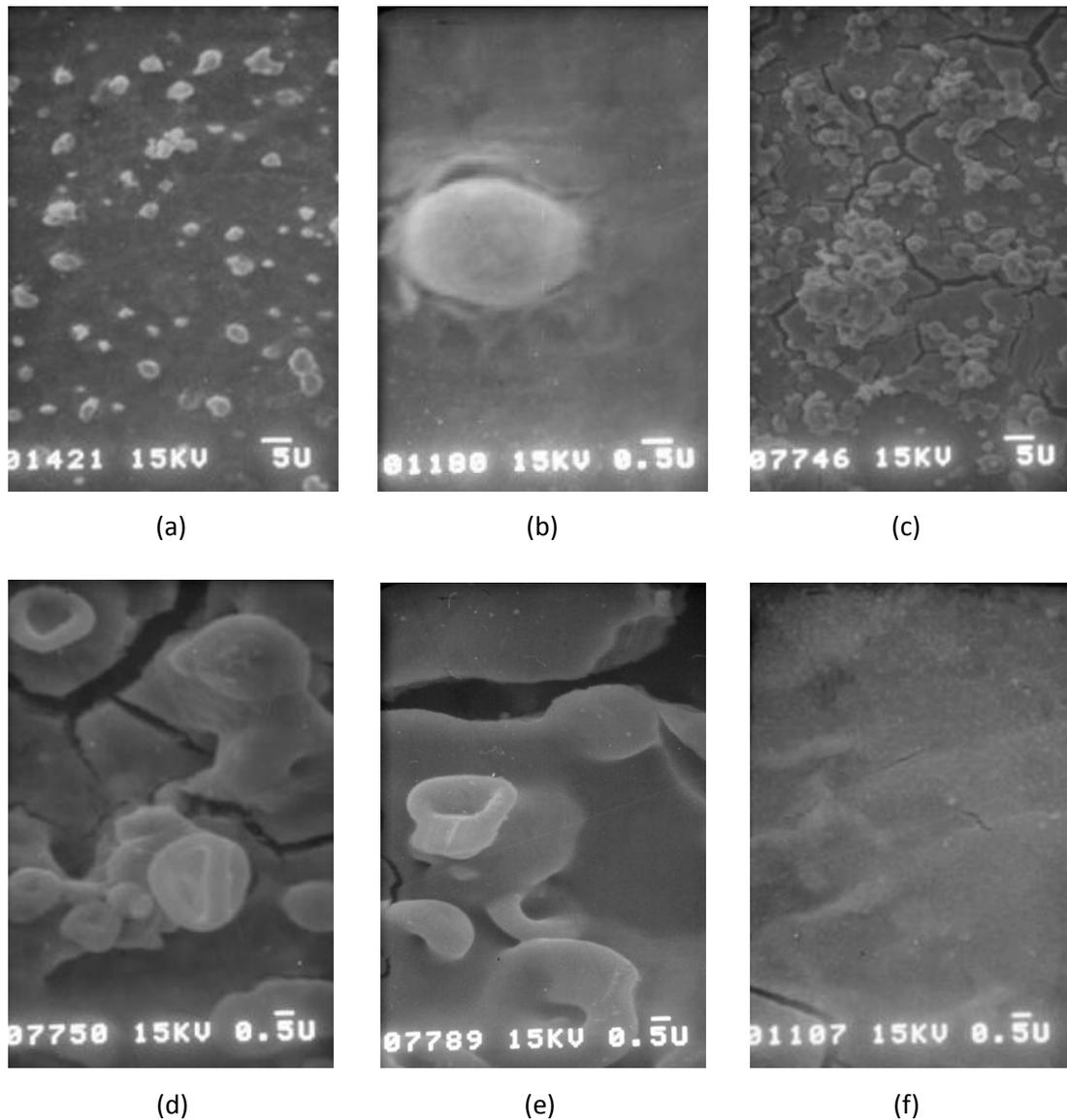


Figura 4-1 Micrografías MEB de películas delgadas de Zn:Sn en proporciones 1:1; (a)(b) sin irradiación, (c)(d)(e) irradiadas con 30 kGy, (f) irradiadas con 100 kGy.

En la Figura 4.1, se observa cómo varía la morfología de las películas delgadas en función de la dosis adsorbida por una solución precursora de Zn:Sn en proporción 1:1. Las soluciones precursoras sin irradiación producen películas que tienen una superficie lisa con pequeñas partículas esféricas estrelladas, el tamaño de las partículas esféricas está en el orden de los micrómetros. Cuando la solución precursora es irradiada con 30 kGy, la superficie de la película se mantiene lisa y presenta incrustaciones de partículas esféricas huecas o en forma de anillo, el tamaño de las partículas incrustadas está en el orden de los micrómetros. Cuando la solución precursora es irradiada con 100 kGy, la superficie de la película es lisa y no presenta partículas en su superficie.

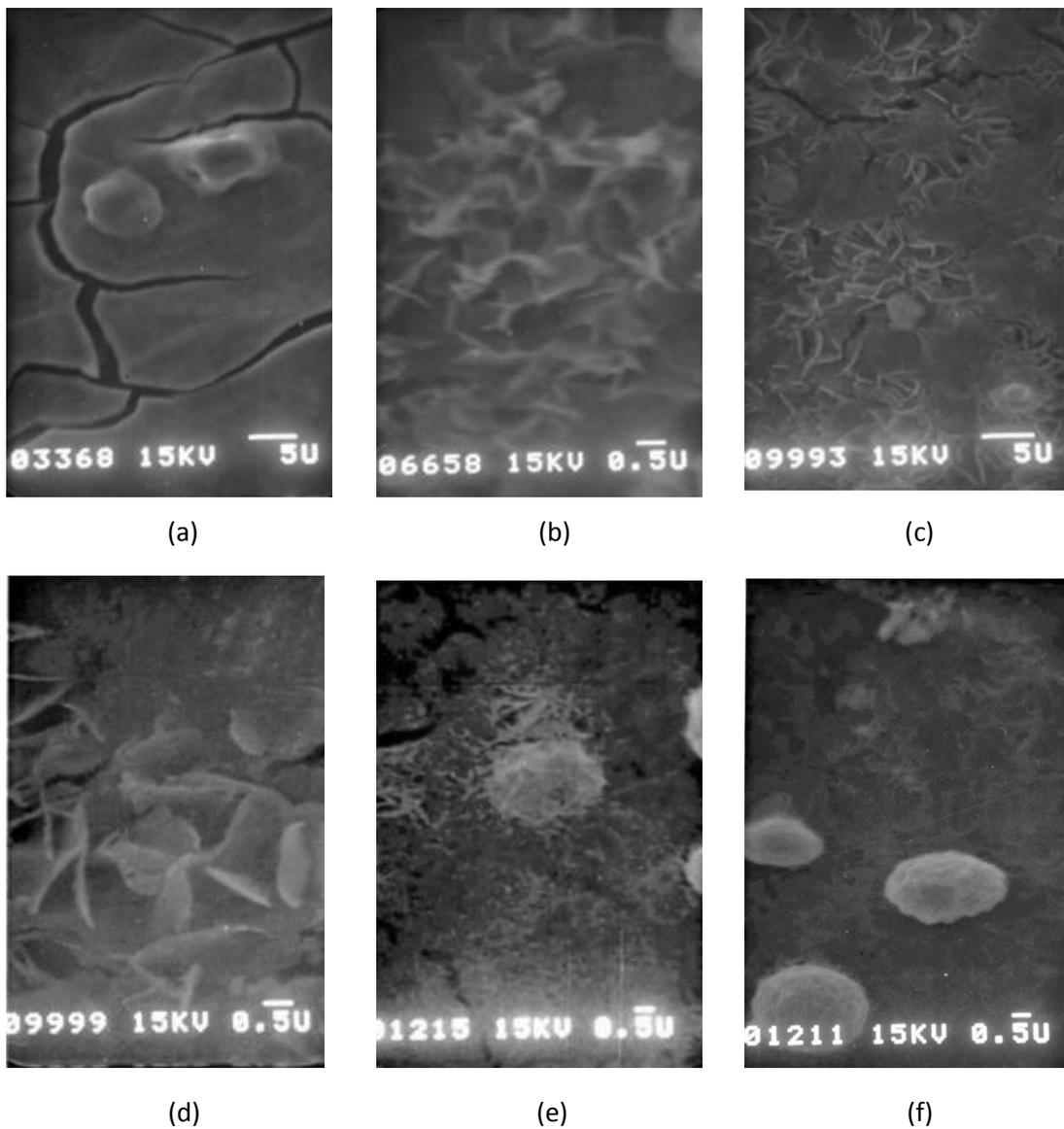


Figura 4-2 Micrografías MEB de películas delgadas de Zn:Sn en proporciones 1:4; (a) sin irradiación, (b) irradiadas con 15 kGy; (c)(d) irradiadas con 30 kGy, (e)(f) irradiadas con 100 kGy.

En el caso de soluciones precursoras de Zn:Sn en proporción 1:4. La Figura 4.2 muestra que las soluciones precursoras sin irradiación producen películas lisas en cuya superficie se han incrustado pequeñas partículas esféricas, el tamaño de las partículas esféricas está en el orden de los micrómetros. Cuando las soluciones precursoras son irradiadas con 15 y 30 kGy, la superficie de la película se vuelve rugosa por la incrustación de láminas delgadas, el espesor de las láminas es aproximadamente 100 nm. Un incremento en la rugosidad, asociado a la formación de láminas mucho más pequeñas es observado cuando la solución precursora es irradiada con 100 kGy.

Resultados similares se obtienen para las películas preparadas con soluciones precursoras en donde la proporción de Zn:Sn es 2:1 y 1:2. Un resumen de las características morfológicas se presenta en la Tabla 4.1.

Tabla 4-1 Características morfológicas de películas preparadas con soluciones precursoras con y sin irradiación; (n.d.) no disponibles.

Muestra	Dosis				
	Sin irradiación	15 kGy	30 kGy	50 kGy	100 kGy
ZnSn 2:1	n.d.	Superficie lisa	Superficie lisa	n.d.	Superficie lisa
		Pequeñas partículas amorfas en la superficie.	Anillos y partículas huecas incrustadas en la superficie.		
ZnSn 1:1	Superficie lisa Partículas esféricas en la superficie.	n.d.	Superficie lisa	n.d.	Superficie lisa
			Anillos y partículas huecas incrustadas en la superficie.		
ZnSn 1:2	Superficie lisa Anillos en la superficie.	n.d.	n.d.	Superficie lisa	n.d.
				Anillos incrustados en la superficie	
ZnSn 1:4	Superficie lisa Algunas partículas incrustadas en la superficie.	Superficie rugosa	Superficie rugosa	n.d.	Superficie altamente rugosa Partículas rugosas en la superficie.
		Láminas delgadas incrustadas en la superficie.	Láminas delgadas incrustadas en la superficie.		

Bajo las mismas condiciones de fabricación, la morfología de las películas delgadas obtenidas por la técnica de rociado pirolítico varía en función de las propiedades de la solución precursora [81]. Bajo ciertas condiciones de concentración y equilibrio químico, las diferentes especies presentes en la solución precursora se verán afectadas por la radiación gamma en función a la estructura del depósito de energía y a los compuestos primarios creados durante la radiólisis de agua (Capítulo 2.1).

A $pH = 1.1$, las soluciones precursoras tienen una consistencia viscosa debido a la formación de bases de estaño inducidas por la presencia de acetato de cinc ($pK_a = 4.82$) en la mezcla [82].

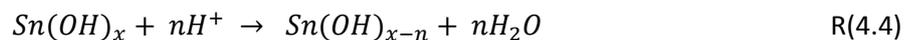


La formación de anillos en algunas películas preparadas a partir de precursores sin irradiación está asociada al aumento de la viscosidad producto de la reacción R(4.1).

El equilibrio creado en R(4.1) es muy susceptible a la variación del pH . Este equilibrio fue creado intencionalmente a manera de potenciar la acción de los compuestos primarios creados durante la radiólisis del agua.

A un pH ácido los compuestos primarios de la radiólisis del agua son el H^+ , e_{aq}^- y el OH^\bullet . Los rayos gammas emitidos por el ^{60}Co y los electrones Compton generados por estos, tienden a depositarse en una estructura de traza corta. Esto quiere decir que los radicales producidos en la radiólisis del agua se distribuyen en un volumen relativamente grande. La concentración de los radicales es proporcional a la dosis entregada a la muestra.

Cuando las soluciones precursoras son irradiadas con dosis de 15 kGy. La distribución espacial de los radicales dentro de las trazas es alejada y la concentración de estos es baja. En estas condiciones las reacciones entre los radicales producidos en la radiólisis del agua y las especies de cinc y estaño de las soluciones precursoras es favorecida a costa de la recombinación radicalaria.



Los hidróxidos producidos en las reacciones R(4.2) y R(4.3) así como la ruptura de la red de estaño por la reacción R(4.4) tienden a disminuir la solubilidad de las especies presentes en la solución precursora; sin embargo no tienen un carácter determinante en la solución por encontrarse en concentraciones muy bajas.

A medida que se aumenta la dosis, la concentración de los productos de la radiólisis del agua aumenta y su distribución espacial es ahora más próxima. Bajo estas condiciones las reacciones de recombinación se ven favorecidas generando productos moleculares.



En las soluciones precursoras empiezan a tener lugar las reacciones entre los productos moleculares y las especies precursoras.



Los productos formados en R(4.10) y R(4.11) se aglomeran durante las reacciones formando clústeres. Parte del H_2 formado in-situ en R(4.9) es capturado en el interior de los clústeres. El H_2 escapa de los clústeres al elevarse la temperatura durante el proceso de fabricación, produciendo de esta manera las partículas huecas o anillos observadas cuando las soluciones precursoras son irradiadas con 30 y 50 kGy.

Las superficies lisas producidas con soluciones irradiadas con 100 kGy, pueden deberse a la alta concentración de iones OH^{-} producidos en las reacciones R(4.6) y R(4.7). Los iones OH^{-} actúan como una barrera surfactante que impide el crecimiento de los clústeres creados en R(4.10) y R(4.11).

La morfología de las películas producidas a partir de soluciones precursoras cuyas proporciones de Zn:Sn es igual a 2:1, 1:1 y 1:2 comparten ciertas similitudes. Las variaciones en sus morfologías se han podido explicar gracias a las reacciones producidas en la zona

denominada traza larga. En el caso de películas producidas a partir de soluciones precursoras cuya proporción de Zn:Sn es igual a 1:4, la radiación gamma produce un efecto totalmente diferente en la morfología.

En las soluciones precursoras con alto contenido de estaño, el $Sn(OH)_x$ viene a ser el componente mayoritario en la solución. Como se mencionó anteriormente esta molécula aumenta la viscosidad de la solución gracias a su gelación. La presencia de e_{aq}^- producidos en la radiólisis del agua tiene una acción estabilizadora sobre los geles.

Como se explicó anteriormente los productos de la radiólisis del agua reaccionan con las especies de cinc y estaño presentes en la solución, formando hidróxidos de cinc y estaño que tienden a aglomerarse. Si los mismos productos de la radiólisis del agua reaccionan con un gel estable de estaño los productos serán totalmente diferentes. Las reacciones R(4.2), R(4.3), R(4.4), R(4.10) y R(4.11) actuarán como tijeras en la red del gel. Como resultado segmentos del gel precipitan. Cuando la dosis aumenta, aumenta la cantidad de productos de la radiólisis del agua y aumenta el número de sitios cortados en la red (Figura 4.3). En consecuencia, el tamaño de los segmentos es inversamente proporcional a la dosis absorbida por la muestra. Cuando la dosis es elevada, los segmentos más pequeños tienden a aglomerarse formando esferas de alta rugosidad.

Los párrafos anteriores explican la variación en la morfología de las películas mostradas en la Figura 4.2. Estas películas han sido preparadas a partir de soluciones precursoras de Zn: Sn en proporciones 1:4.

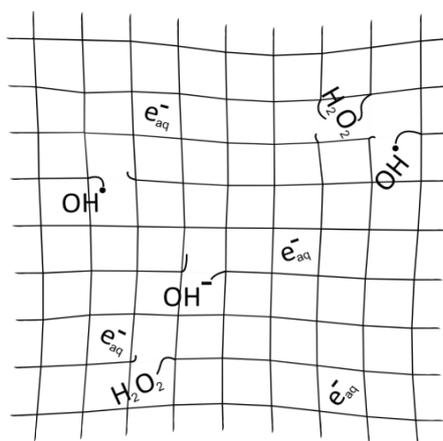


Figura 4-3 Esquema de ruptura de red en gel de $Sn(OH)_x$ en soluciones precursoras de ZnSn 1:4.

4.2 Composición cristalina

4.2.1 Mezclas de cinc y estaño sin irradiar

4.2.1.1 Composición cristalina

La composición cristalina de las películas delgadas varía en función de (1) la composición química de las soluciones precursoras a partir de la cuales estas son preparadas y (2) la temperatura de sinterizado a las cuales estas son sometidas. En las Figuras 4.4, 4.5, 4.6 y 4.7 se muestran los difractogramas de las películas depositadas sobre un sustrato de alúmina.

La Figura 4.4 muestra los difractogramas de las películas fabricadas a partir de soluciones precursoras de cinc y estaño en proporciones de 2:1. Las películas se componen por una mezcla de ZnO y SnO₂. La presencia de la fase de ZnO es clara y bien definida para todas las temperaturas de sinterizado, en comparación, la fase de SnO₂ se define mejor a medida que se incrementa la temperatura de sinterizado.

La Figura 4.5 muestra los difractogramas de las películas fabricadas a partir de soluciones precursoras de cinc y estaño en proporciones de 1:1. A temperaturas de sinterizados menores a 920 K, las películas se componen por una mezcla de ZnO y SnO₂. Cuando la temperatura de sinterizado se incrementa por encima de los 920 K, se empieza a formar la fase binaria de Zn₂SnO₄.

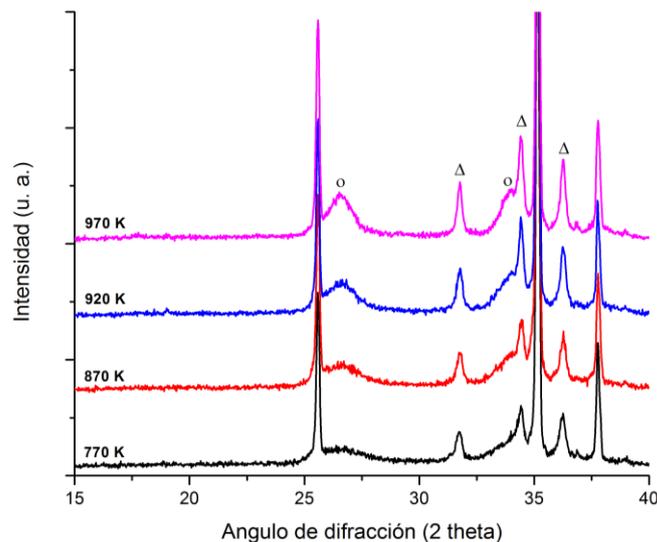


Figura 4-4 Difractogramas de películas preparadas a partir de soluciones ZnSn 2:1 sinterizadas entre 770 y 970 K. (o) SnO₂ (ICDD 41-1445); (Δ) ZnO (ICDD 36-1451).

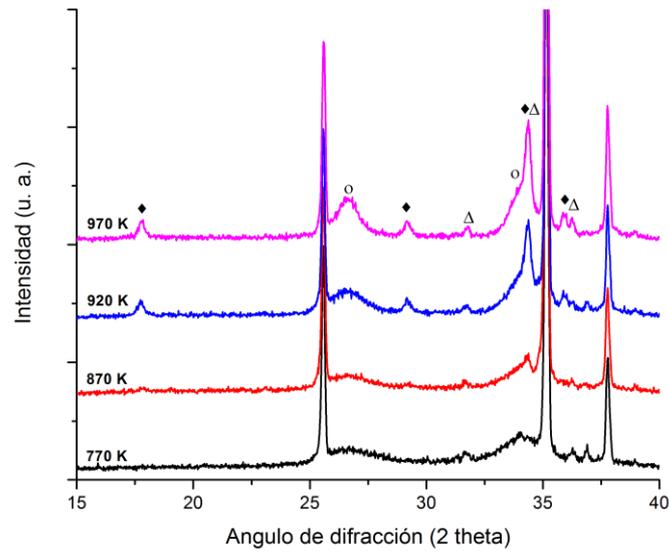


Figura 4-6 Difractogramas de películas preparadas a partir de soluciones ZnSn 1:1 sinterizadas entre 770 y 970 K. (o) SnO_2 (ICDD 41-1445); (Δ) ZnO (ICDD 36-1451); (\blacklozenge) Zn_2SnO_4 (ICDD 241470).

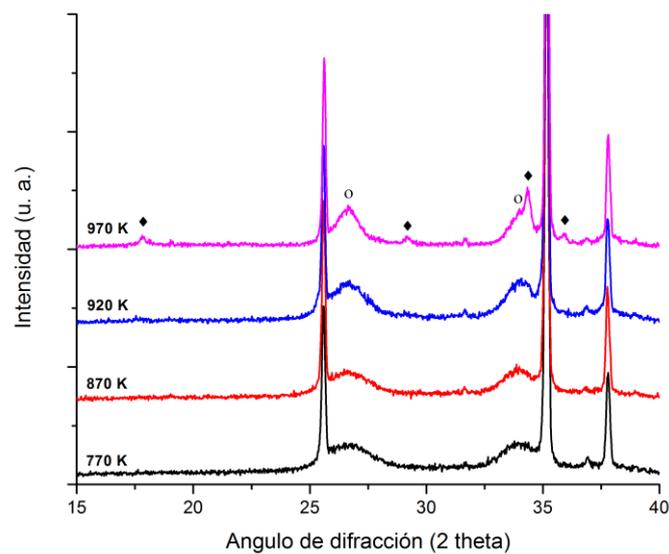


Figura 4-5 Difractogramas de películas preparadas a partir de soluciones ZnSn 1:2 sinterizadas entre 770 y 970 K. (o) SnO_2 (ICDD 41-1445); (\blacklozenge) Zn_2SnO_4 (ICDD 241470).

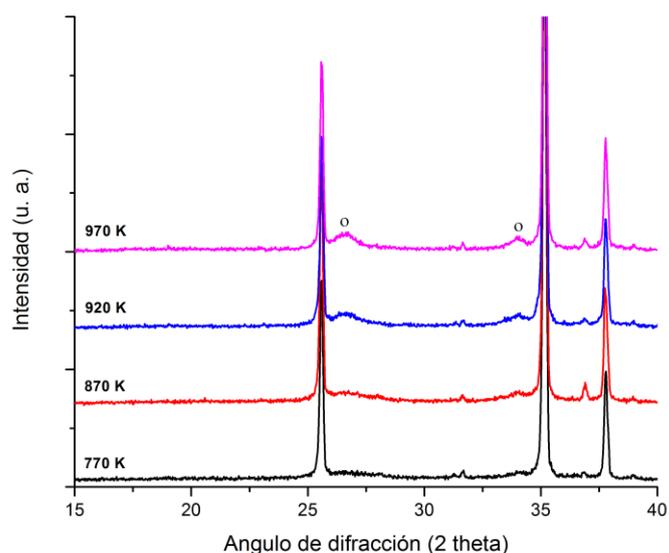


Figura 4-7 Difractogramas de películas preparadas a partir de soluciones ZS 1-4 sinterizadas entre 770 y 970 K. (o) SnO₂ (ICDD 41-1445).

La Figura 4.6 muestra los difractogramas de las películas fabricadas a partir de soluciones precursoras de cinc y estaño en proporciones de 1:2. Para temperaturas de sinterizado entre 770 y 920 K, las películas se componen principalmente por SnO₂. Si bien se asume que la fase binaria Zn₂SnO₄ se forma a partir de 920 K, está recién es apreciable luego de un sinterizado a 970 K. Finalmente, las películas fabricadas a partir de soluciones precursoras de cinc y estaño en proporciones de 1:4 (Figura 4.7) están formadas por SnO₂.

Los picos no asignados en los difractogramas corresponden a la alúmina, Al₂O₃. La Tabla 4.2 se resume la composición cristalina de las películas fabricadas. En el Anexo 3 se puede encontrar las fichas de los patrones de difracción del ICDD correspondientes a las fases de ZnO, SnO₂ y Zn₂SnO₄ usadas en el análisis de los difractogramas.

4.2.1.2 Tamaño de grano

Los difractogramas de las películas fabricadas, presentados en la sección anterior, muestran un ensanchamiento en los picos correspondientes a la fase SnO₂. El tratamiento de los difractogramas y la aplicación de la ecuación de Scherrer, E(2.3) revelan que el tamaño promedio de los granos de SnO₂ se encuentra entre 4.0 y 13.5 nm, asimismo el tamaño se incrementa cuando la temperatura de sinterizado varía de 770 a 970 K. La Tabla 3.3 muestra los tamaños promedios de los granos de SnO₂ calculados a partir de la deconvolución de los picos en los difractogramas y la aplicación de la ecuación de Scherrer.

El tamaño de los granos de SnO₂ está asociado a la presencia de cinc en la muestra. Durante el proceso de sinterizado, el rápido crecimiento de ZnO tiende a restringir el crecimiento de los granos de SnO₂ [74, 83].

Tabla 4-2 Composición cristalina de películas delgadas sinterizadas entre 770 K y 970 K.

Muestra	Temperatura de sinterizado (K)			
	770	870	720	970
ZnSn 2:1	ZnO, SnO ₂	ZnO, SnO ₂	ZnO, SnO ₂	ZnO, SnO ₂
ZnSn 1:1	ZnO, SnO ₂	ZnO, SnO ₂	ZnO, SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄	ZnO, SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄
ZnSn 1:2	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂ , Zn ₂ SnO ₄
ZnSn 1:4	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂	SnO ₂

Tabla 4-3 Tamaño promedio de granos de SnO₂ en películas sinterizadas entre 770 y 970 K.

Muestra	Temperatura de sinterizado (K)			
	770	870	720	970
ZnSn 2:1	4.9 nm	6.1 nm	6.3 nm	9.5 nm
ZnSn 1:1	4.0 nm	4.5 nm	6.7 nm	10.3 nm
ZnSn 1:2	5.1 nm	5.5 nm	9.2 nm	10.7 nm
ZnSn 1:4	4.9 nm	5.6 nm	8.0 nm	13.5 nm

4.2.2 Mezclas de cinc y estaño irradiadas

La Figura 4.8 muestra los difractogramas de las películas preparadas a partir de soluciones precursoras de cinc y estaño irradiadas con 15, 30, 50 y 100 kGy. Las películas fueron sinterizadas a 920 K durante 3 h, salvo las películas preparadas a partir de las soluciones precursoras de cinc y estaño en proporciones de 1:2 donde el sinterizado se realizó a 970 K.

La composición cristalina de las películas fabricadas a partir de soluciones precursoras irradiadas no presenta la fase Zn_2SnO_4 incluso para sinterizados a 970 K.

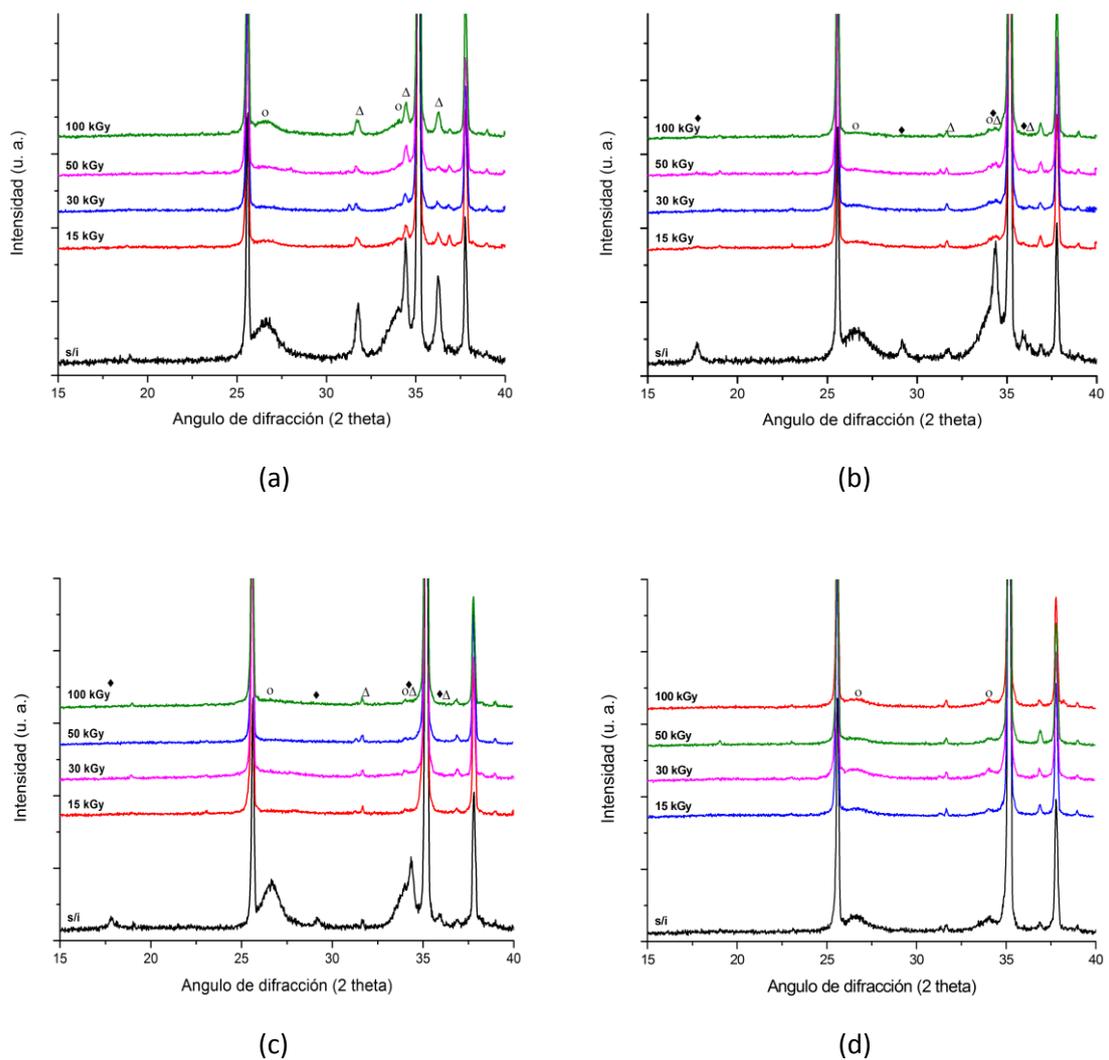


Figura 4-8 Difractogramas de películas fabricadas a partir de soluciones precursoras de cinc y estaño irradiadas. Proporción de Zn:Sn (a) 2:1; (b) 1:1; (c) 1:2; (d) 1:4. Temperatura de sinterizado (a) (b) (d) 920 K; (c) 970 K.

4.3 Sensibilidad para GNV

4.3.1 Muestras de cinc y estaño sin irradiar

En los siguiente párrafos se presentan los resultados obtenidos durante la evaluación de la sensibilidad de sensores fabricados a partir de soluciones precursoras de cinc y estaño en proporciones 2:1, 1:1, 1:4 sinterizadas a 920 K, y 1:2 sinterizada a 970 K. La selección de estas muestras se realizó en base al aprovechamiento del tamaño de los granos de SnO_2 y a la presencia de la fase Zn_2SnO_4 .

4.3.1.1 Conductividad eléctrica

La Figura 4.9 muestra la evolución de la conductancia de los sensores a medida que se eleva la temperatura en un ambiente con aire.

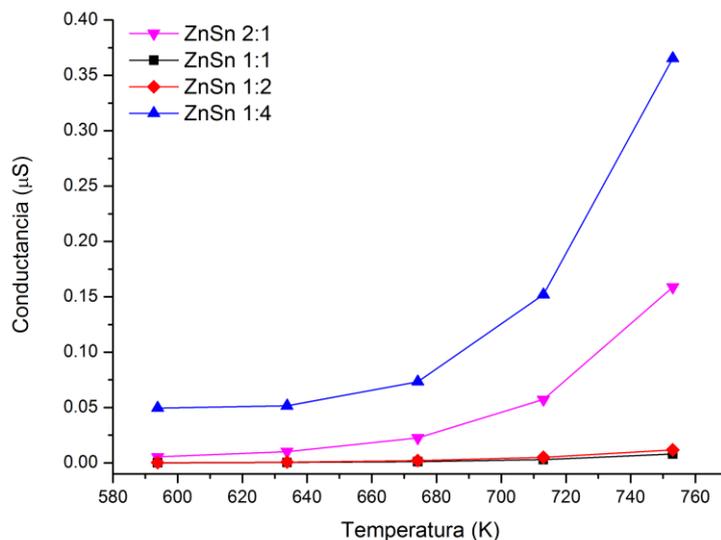


Figura 4-9 Evolución de la conductancia en función a la temperatura de operación para sensores de $\text{ZnO} - \text{SnO}_2 - \text{Zn}_2\text{SnO}_4$.

En un semiconductor intrínseco, según la ecuación E(2.4) la conductividad aumenta de forma exponencial con la inversa de la temperatura, debido a la activación térmica de portadores de carga. La Figura 4.10 muestra la variación de la conductancia en la forma lineal de la ecuación E(2.4); se pueden observar dos comportamientos. En el caso de los sensores ZnSn 1:2 y ZnSn 4:1, la conductancia tiene un comportamiento lineal para todo el rango de temperaturas; mientras que en el caso de los sensores ZnSn 2:1 y ZnSn 1:1, se observa una desviación del comportamiento lineal cuando se trabaja a bajas temperaturas.

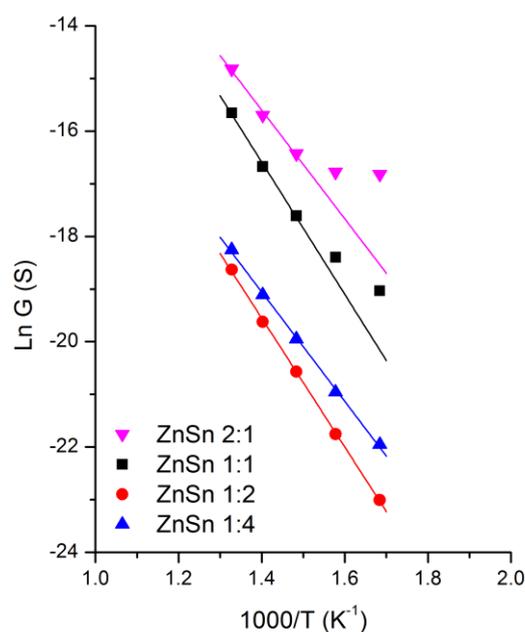


Figura 4-10 Relación conductancia - temperatura para los sensores de ZnO – SnO₂ – Zn₂SnO₄.

La conductividad de los sensores ZnSn 1:2 y ZnSn 4:1 se debe principalmente a la contribución de portadores de carga activados térmicamente.

En el caso de los sensores ZnSn 2:1 y ZnSn 1:1, la desviación en la linealidad se debe a la presencia de portadores de carga extrínsecos. A bajas temperaturas los portadores de carga extrínsecos contribuyen mayoritariamente a la conductividad total del sensor. A medida que la temperatura aumenta, el número de portadores de carga activados térmicamente aumenta y su contribución a la conductividad total del sensor tiende a ser más significativa, en este punto es donde se recupera la linealidad.

4.3.1.2 Patrones de respuesta

En la Figura 3.11 se presentan las respuestas eléctricas de los sensores evaluados a diferentes temperaturas de operación. De manera general, todos los sensores presentan el comportamiento típico de un sensor semiconductor tipo n. El tiempo de respuesta de los sensores varía entre 14 y 62 s, mientras que el tiempo de recuperación varía entre 66 y 90 s.

Los sensores ZnSn 2:1 y ZnSn 1:1 presentan las mejores respuestas y su temperatura de operación óptima se encuentra entre 670 y 710 K. Para el caso del sensor ZnSn 1:2, la respuesta disminuye; mientras que la temperatura de operación óptima aumenta. Por último

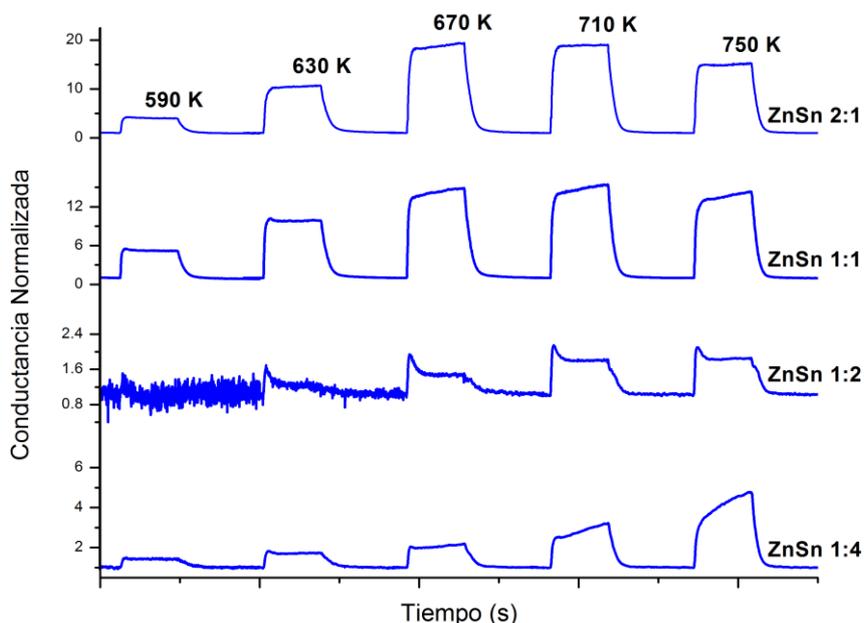


Figura 4-11 Respuesta eléctrica de sensores semiconductores de ZnO - SnO₂ - Zn₂SnO₄.

el sensor ZnSn 1:4 muestra un comportamiento similar al sensor ZnSn 1:2; la única diferencia es que su respuesta no se mantiene estable.

4.3.1.3 Sensibilidad

La Figura 4.12 muestra la evolución de la sensibilidad en función a la temperatura de operación de los sensores. En función a la sensibilidad, los sensores se pueden dividir en dos grupos: (1) sensores ZnSn 2:1 y ZnSn 1:1; (2) sensores ZnSn 1:2 y ZnSn 1:4.

El primer grupo presenta las mejores respuestas para el GNV, su respuesta se eleva bruscamente a medida que la temperatura de operación alcanza los 670 K, entre 670 y 710 K los sensores alcanzan sus respuestas máximas con sensibilidades de 19.2 y 15.2 para los sensores ZnSn 2:1 y ZnSn 1:1, respectivamente. Cuando la temperatura de operación se eleva por encima de los 710 K la respuesta de los sensores empieza a disminuir.

En el segundo grupo, la respuesta de los sensores es menor en comparación con el primer grupo, la respuesta se incrementa continua y lentamente con la temperatura. Cuando la temperatura de operación se lleva hasta 750 K, los sensores ZnSn 1:2 y ZnSn 1:4 alcanzan sensibilidades de 1.8 y 4.6, respectivamente.

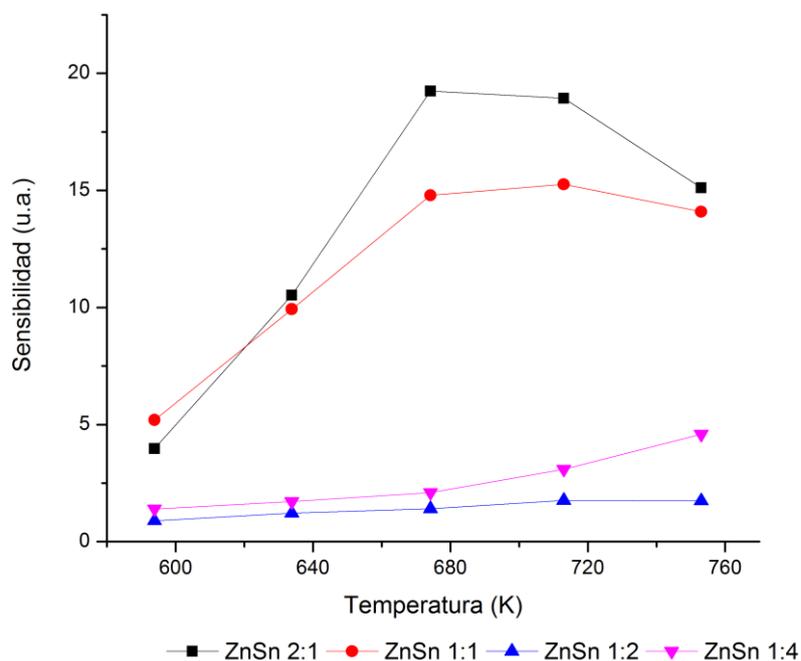


Figura 4-12 Evolución de la sensibilidad con la temperatura de operación para sensores de ZnO – SnO₂ – Zn₂SnO₄.

4.3.1.4 Resumen

Del estudio de la conductividad, patrón de respuesta y sensibilidad, los sensores analizados hasta este punto se pueden dividir en dos grupos.

4.3.1.4.1 Sensores basados en ZnO

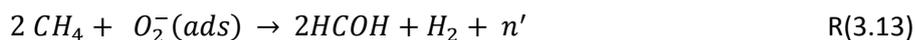
En el primer grupo se encuentran los sensores ZnSn 2:1 y ZnSn 1:1. Los resultados de difracción de rayos X indican que estos sensores se componen principalmente de ZnO – SnO₂ – Zn₂SnO₄. Estos sensores tienen una gran cantidad de defectos, producidos por el crecimiento acelerado de los granos de ZnO, que repercute en el crecimiento del óxido de estaño (Tabla 4.3). Estos defectos se reflejan en un incremento de la conductividad de los sensores cuando estos operan a bajas temperaturas (Figura 4.10), en ese sentido se les denomina portadores de carga extrínsecos.

Cuando el sensor se encuentra en presencia de oxígeno los portadores de carga son capturados en la superficie, creando iones oxígeno.



La captura de portadores conlleva al desarrollo de una barrera potencial para el transporte de cargas, así como la creación de una región neutra, ecuaciones E(2.6) y E(2.7). En consecuencia la conductividad del sensor disminuye.

Cuando el sensor entra en contacto con el metano, principal componente del GNV, este reacciona con el O_2^- adsorbido en la superficie produciendo formaldehído y liberando al portador de carga (n'). En consecuencia la conductividad del sensor aumenta (Figura 4.11).



Según las reacciones R(4.12) y R(4.13), una mayor cantidad de portadores de carga extrínsecos implicaría una mejor respuesta del sensor. Esto explicaría por qué los sensores de este grupo presentan las mejores sensibilidades.

4.3.1.4.2 Sensores basados en SnO₂

El segundo grupo lo conforman los sensores ZnSn 1:2 y ZnSn 1:4. Los resultados de difracción de rayos X indican que estos sensores se componen principalmente de SnO₂ – Zn₂SnO₄. La ausencia de ZnO sugiere que estas películas presentan una menor cantidad de defectos, en ese sentido, la contribución de los portadores de carga extrínsecos a la conductividad total del sensor se podría considerar despreciable (Figura 4.10). La conductividad de estos sensores se basa principalmente en la activación de portadores de carga activados térmicamente. El comportamiento del sensor frente al oxígeno y al GNV es el mismo que para los sensores basados en ZnO; sin embargo como la cantidad de portadores de carga es ahora menor, la respuesta disminuye (Figura 4.12).

4.3.2 Muestras de cinc y estaño irradiadas

De manera comparativa se evaluó la sensibilidad de sensores fabricados a partir de soluciones precursoras de cinc y estaño en proporciones 2:1, 1:1, 1:4 sinterizadas a 920 K, y 1:2 sinterizada a 970 K. Todas las soluciones precursoras fueron irradiadas con dosis de 15, 30, 50 y 100 kGy respectivamente.

4.3.2.1 Conductividad eléctrica

En la Figura 4.13 se presenta la conductancia en función de la temperatura de operación de los sensores, la gran mayoría de las líneas trazadas corresponden a las mismas energías de activación de los sensores no irradiados. El análisis de estas gráficas nos indica que la conductividad de la gran parte de los sensores irradiados se debe principalmente a la

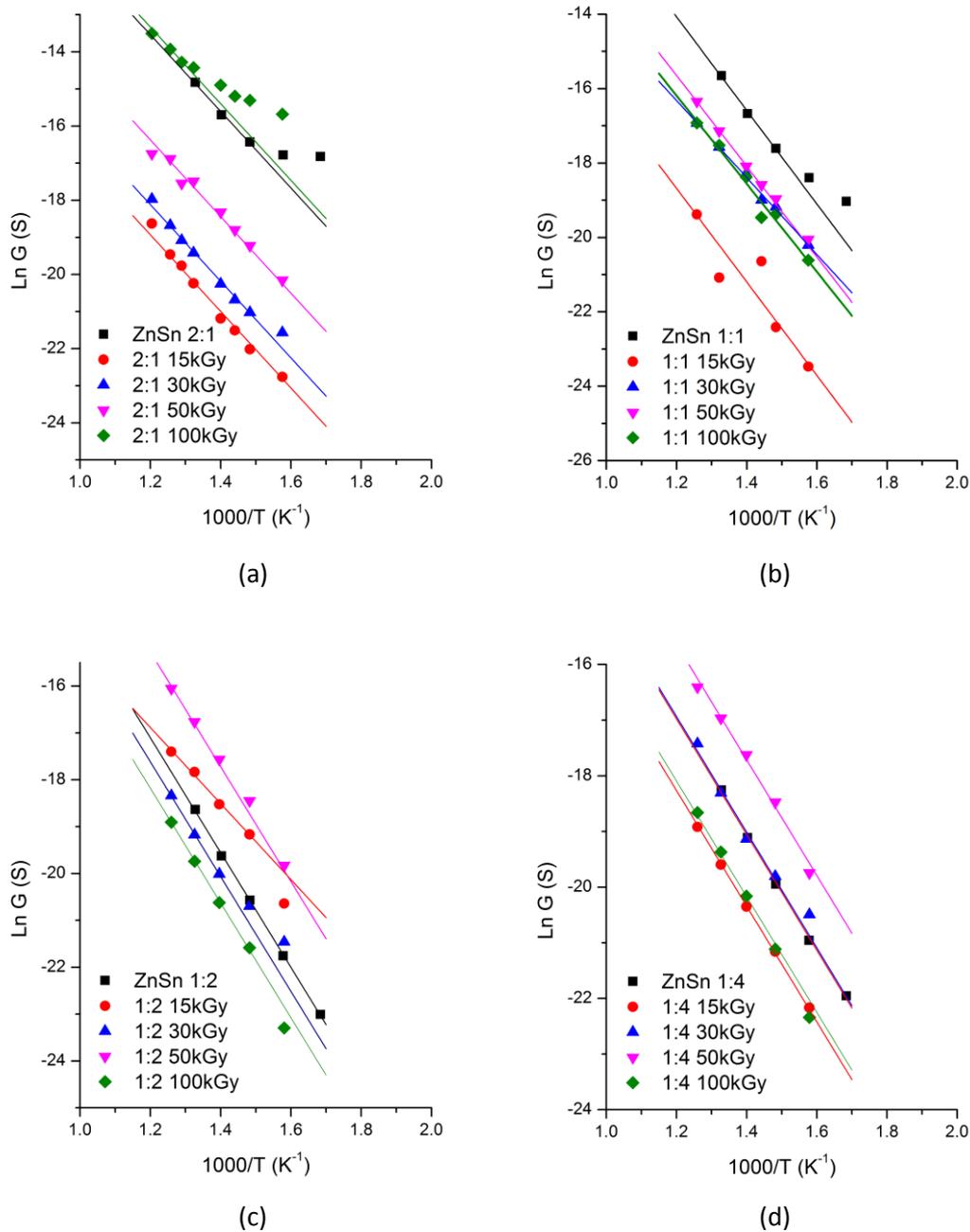


Figura 4-13 Dependencia conductancia-temperatura de sensores preparados a partir de soluciones precursoras de cinc y estaño irradiadas a 15, 30, 50 y 100 kGy. Proporción Zn:Sn; (a) 2:1; (b) 1:1; (c) 1:2; (d) 1:4.

activación térmica de los portadores de carga, en consecuencia los sensores presentarán una menor respuesta frente a un gas reductor.

Aplicando un análisis similar al realizado a los sensores sin irradiar, se puede predecir que los sensores con mayor respuesta serán ZnSn 2:1 irradiado con 100 kGy, ZnSn 1:2 irradiado con 30 kGy y ZnSn 1:4 irradiado con 30 kGy. En la Figura 4.13 se puede observar que estos sensores presentan una pequeña desviación en la línea que relaciona la conductancia con la

temperatura. Como se vio anteriormente esta desviación se atribuye a la presencia de portadores de carga extrínsecos, los cuales mejoran la respuesta en los sensores.

4.3.2.2 Patrones de respuesta

En la Figura 4.14 se muestran las respuestas eléctricas de los sensores evaluados, los resultados se resumen en la Tabla 4.4.

Según el patrón de respuesta eléctrica de los sensores, estos se pueden dividir en tres grupos:

4.3.2.2.1 Sensores semiconductores tipo n

Estos sensores disminuyen su resistencia cuando el GNV se encuentra en la atmósfera, son los casos más comunes dentro de nuestro set de muestras. En este tipo de sensores la sensibilidad se incrementa con la temperatura de operación; sin embargo se presentan casos en donde la

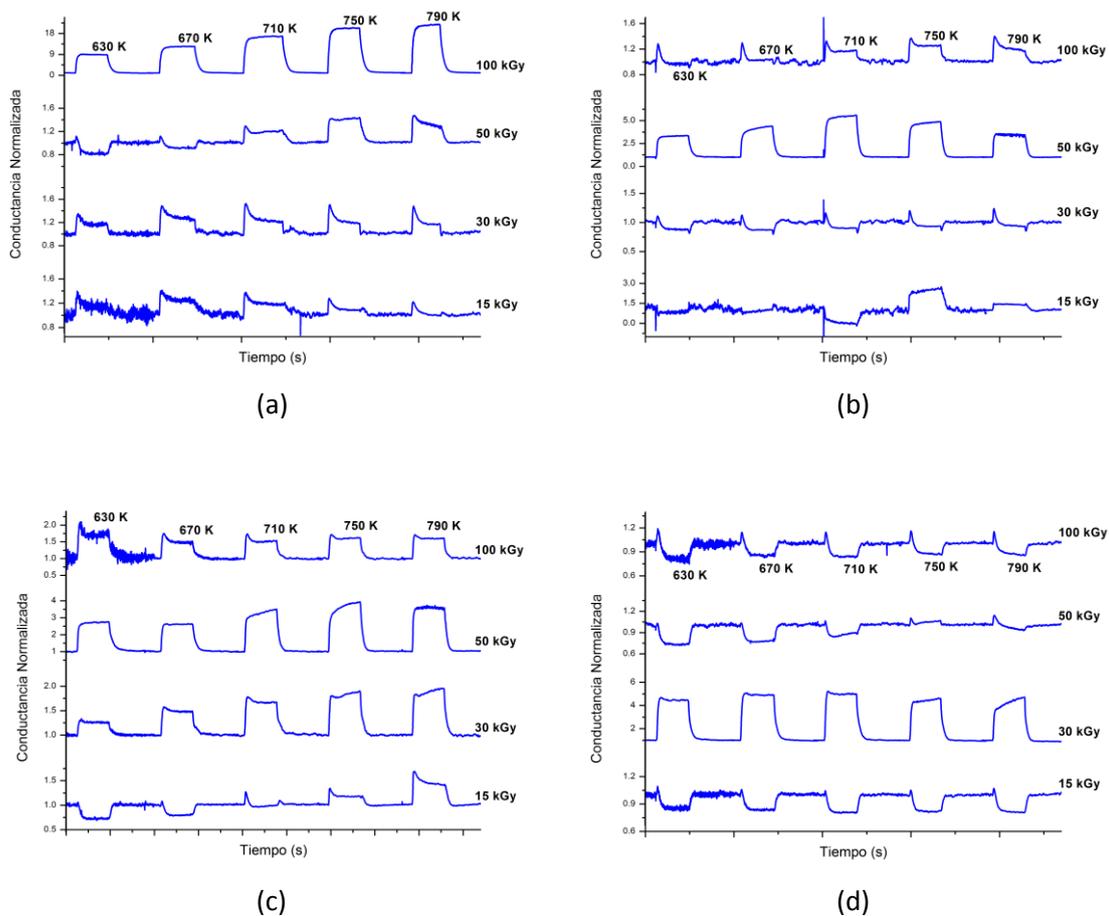


Figura 4-14 Respuesta eléctrica de sensores semiconductores de ZnO - SnO₂ - Zn₂SnO₄ irradiados a 15, 30, 50 y 100 kGy. Proporción Zn:Sn (a) 2:1; (b) 1:1; (c) 1:2; (d) 1:4.

Tabla 4-4 Patrones de respuesta eléctrica de sensores para gas GNV: -, disminuye la resistencia (respecto a la resistencia en aire); +, aumenta la resistencia (respecto a la resistencia en aire).

Muestra	Dosis entregada (kGy)				
	s/i	15	30	50	100
ZS 2-1	-	-	-	+ ; -	-
ZS 1-1	-	+ ; -	+	-	+ ; -
ZS 1-2	-	+ ; -	-	-	-
ZS 1-4	-	+	-	+ ; -	+

respuesta se mantiene constante cuando la temperatura de operación varía entre 630 y 790 K, tal es el caso de los sensores ZnSn 1:2 irradiado con 100 kGy y ZnSn 1:4 irradiado con 30 kGy.

4.3.2.2.2 Sensores semiconductores tipo p

Estos sensores aumentan su resistencia al entrar en contacto con el GNV. Este tipo de sensores son los que menos se presentan en nuestro set de muestras, únicamente 3 de los 16 sensores la expresan. Si bien la respuesta es baja, esta se mantiene constante para todo el rango de temperaturas de operación. Un buen ejemplo de este tipo de sensores es el ZnSn 1:4 irradiado con 15 kGy.

4.3.2.2.3 Sensores duales

Es el segundo tipo de comportamiento más común en nuestro set de muestras, 5 de los 16 sensores la presentan. A bajas temperaturas de operación se comportan como un sensor semiconductor tipo p, a medida que aumenta la temperatura de operación su comportamiento cambia al típico de un sensor semiconductor tipo n. Ejemplos de este comportamiento se pueden observar en los sensores ZnSn 2:1 irradiado con 50 kGy y ZnSn 1:2 irradiado con 15 kGy. Bârsan et al. (1988) asocia este tipo de comportamiento con la contribución de los huecos en la conductividad del sensor. Cuando la generación de la zona neutra supera la capacidad de los electrones activados térmicamente, la contribución de los huecos en la conductividad del sensor se vuelve significativa y por ende el comportamiento del sensor se asemeja a la de un sensor semiconductor tipo p. En este punto se puede describir la conductividad del sensor como [84]:

$$g_s = \frac{g_{si}}{2} \left[\frac{\exp\{e(V_{so}-V_s)/kT\}}{\exp\{e(V_{so}-V_{si})/kT\}} + \frac{\exp\{e(V_{so}-V_{si})/kT\}}{\exp\{e(V_{so}-V_s)/kT\}} \right] \quad E(4.1a)$$

$$g_s = \frac{g_{si}}{2} \left(\frac{\exp y}{\exp a} + \frac{\exp a}{\exp y} \right) \quad E(4.1b)$$

donde eV_{si} , eV_{so} y eV_s son las barreras potenciales del semiconductor intrínseco, del sensor en presencia de oxígeno y del sensor en presencia de un gas reductor respectivamente. La Figura 4.15 muestra la evolución de la conductividad en función de a y $\exp y$.

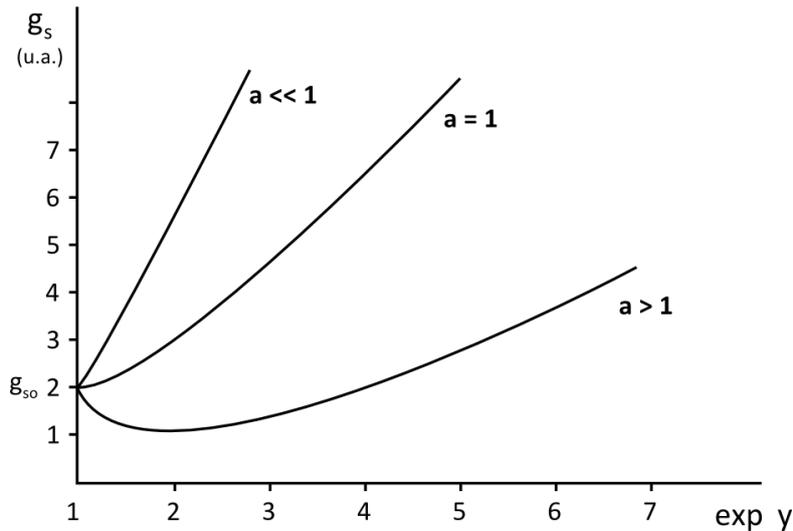


Figura 4-15 Evolución de la conductividad eléctrica en función de $\exp y$. [Bârsan et al., 1988]

En la Figura 4.15 se puede observar que el comportamiento dual de los sensores se manifiesta cuando $a > 1$, es decir que cuando $eV_{so} > eV_{si}$. Esto se cumple cuando la densidad de portadores de carga generados térmicamente es baja.

4.3.2.3 Sensibilidad

La Figura 4.16 muestra la evolución de la sensibilidad en función a la temperatura de operación. La mayoría de los sensores fabricados a partir de soluciones precursoras irradiadas tienen sensibilidades menores que sus similares sin irradiar.

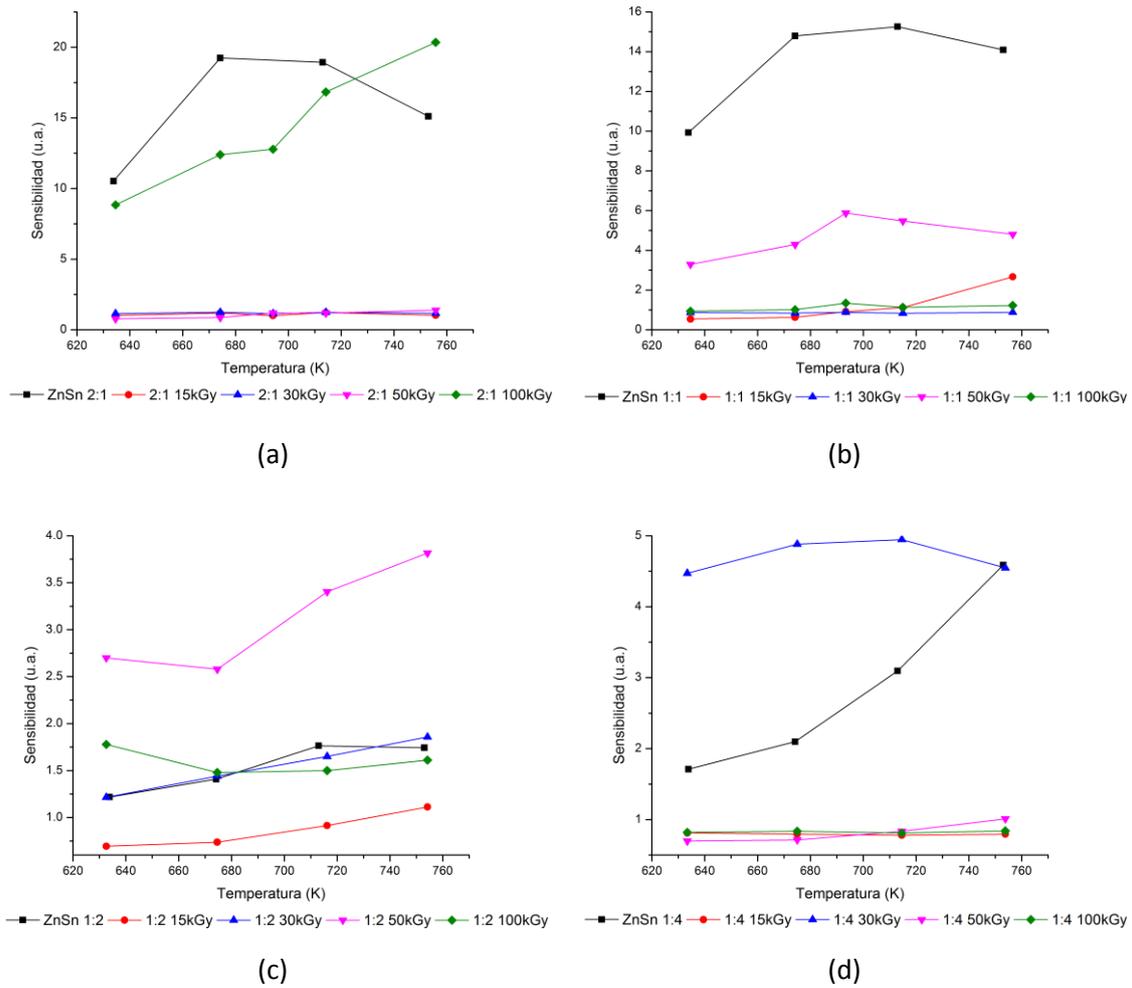


Figura 4-16 Sensibilidad en función de la temperatura de operación para sensores fabricados a partir de soluciones precursoras irradiadas con 15, 30, 50 y 100 kGy. Proporción Zn:Sn; (a) 2:1; (b) 1:1; (b) 1:2; (c) 1:4.

La disminución en la respuesta es más brusca para los sensores ZnSn 2:1 y ZnSn 1:1. Esto va en concordancia con el análisis de la Figura 4.13a y 4.13b en donde la densidad de portadores de carga extrínsecos disminuye cuando las soluciones precursoras son irradiadas, lo cual conlleva a una disminución en la respuesta.

Los sensores ZnSn 1:4 irradiado con 30 kGy y ZnSn 1:2 irradiado con 50 kGy son los que presentan una mejora en la respuesta frente al GNV en comparación con sus similares sin irradiar. En el caso de ZnSn 1:4 irradiado con 30 kGy, el incremento de la respuesta se puede explicar con la aparición de portadores de carga extrínsecos en el semiconductor (Figura 4.13d), un efecto similar se puede atribuir al sensor ZnSn 1:2 irradiado con 50 kGy.

4.3.2.4 Resumen

Los sensores fabricados a partir de soluciones precursoras irradiadas, en general presentan una disminución en la sensibilidad. En el caso de los sensores basados en ZnO, esta disminución puede asociarse a la disminución de portadores de carga extrínsecos (Figura 4.13) y esta a su vez a una disminución en la cantidad de defectos en el sensor. Como se mencionó anteriormente los defectos son producidos por el crecimiento acelerado de ZnO durante el proceso de sinterizado. Durante el estudio de la morfología de las películas delgadas se advirtió de la formación de bases de cinc y estaño como consecuencia de la irradiación gamma (reacciones R(3.2), R(3.3) y R(3.10)), estas bases tienden a aglomerarse formando clústeres. La distribución del cinc y del estaño dentro de los clústeres es homogénea lo cual beneficia a la formación de cristales más homogéneos durante el proceso de sinterizado.

En el caso de los sensores basado en SnO₂, se observa una mejora en la respuesta de algunos sensores. Las reacciones que tienen lugar durante la irradiación gamma de las soluciones precursoras con alto contenido de estaño, tienden a destruir la redes de $Sn(OH)_x$ generando partículas dispersas. La creación de estas partículas dispersas y su crecimiento durante el proceso de sinterizado generan un incremento en la cantidad de defectos en el sensor. Esto explicaría el aumento de la sensibilidad en algunos sensores basados en SnO₂.

Se han observado cambios en el patrón de respuesta de los sensores. Sensores que cambian de un comportamiento tipo p a tipo n cuando la temperatura de operación se incrementa y sensores que mantienen un comportamiento típico de los sensores semiconductores tipo p. Este cambio en el comportamiento está asociado con el aumento de la contribución de los huecos en la conductividad de los sensores, es decir cuando la mayoría de los electrones intrínsecos o extrínsecos son capturados por el oxígeno en la superficie. En ese sentido, se espera que este comportamiento se presente cuando se disminuya la tasa de producción de portadores de carga o cuando aumente la cantidad de sitios activos en la superficie del sensor.

Se han encontrado sensores que presentan una respuesta independiente de la temperatura de operación. Tal es el caso de los sensores ZnSn 2:1 irradiado con 100 kGy y ZnSn 1:4 irradiado con 15 kGy. Este comportamiento puede atribuirse a la saturación del sensor.

5 Conclusiones y recomendaciones

5.1 Mezclas de cinc y estaño sin irradiar

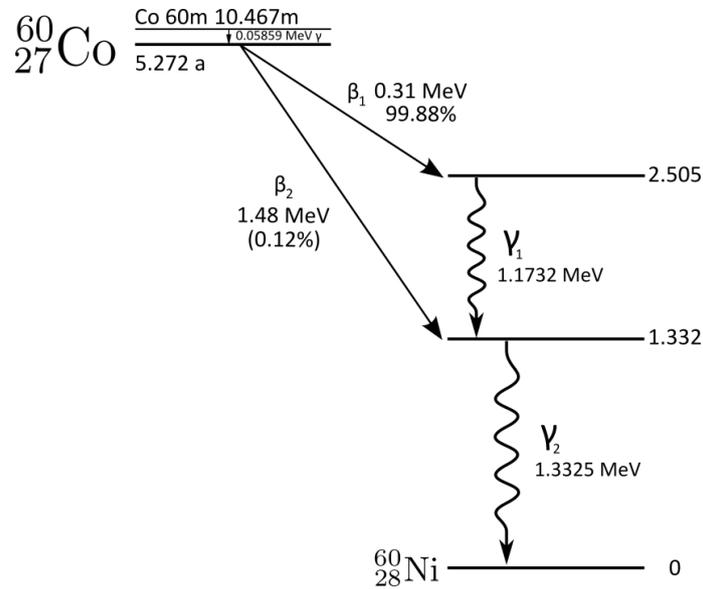
- Se obtuvo la fase de Zn_2SnO_4 a partir de soluciones precursoras de cinc y estaño en proporciones de 1:1 y 1:2 para temperaturas de sinterizado superiores a 920 K.
- En función de la concentración de cinc en la solución precursora y la temperatura de sinterizado se modificó el tamaño promedio de los granos de SnO_2 entre 4 y 13.5 nm.
- Se evaluó la sensibilidad de sensores de mezclas de $ZnO-SnO_2$, $ZnO-SnO_2-Zn_2SnO_4$, $SnO_2-Zn_2SnO_4$ y SnO_2 para GNV, obteniéndose sensibilidades óptimas de 19.3, 15.3, 1.8 y 4.6 respectivamente.

5.2 Mezclas de cinc y estaño irradiadas

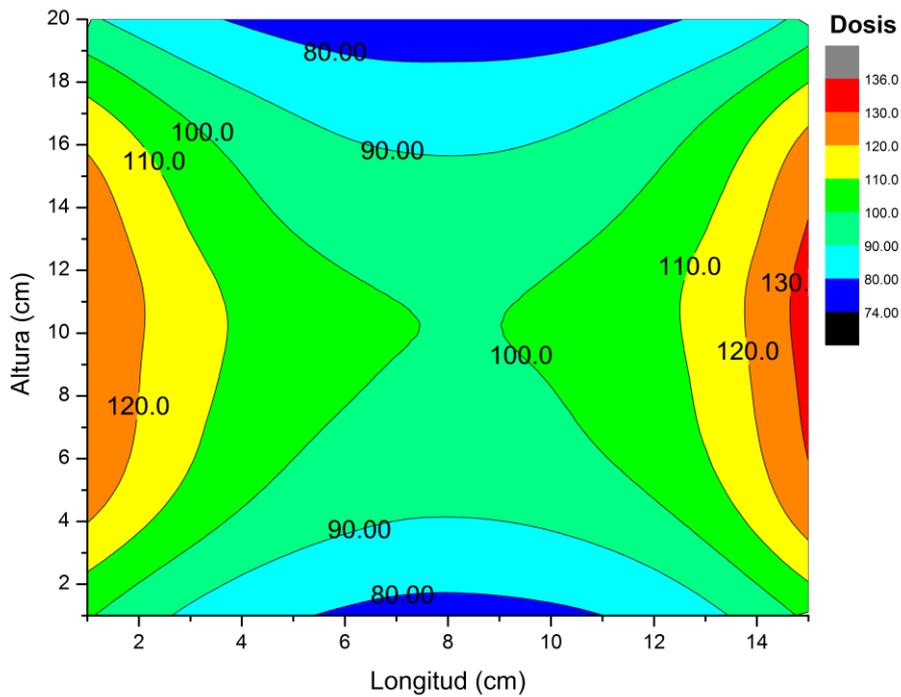
- Se fabricaron películas delgadas de $Zn-Sn-O$ modificadas por irradiación gamma sobre las soluciones precursoras.
- En función de la concentración de estaño y la dosis entregada a la solución precursora, se fabricaron películas delgadas con superficies lisas, rugosas, partículas esféricas, esféricas huecas, anillos y láminas.
- Se modificó la conductancia, patrón de respuesta y sensibilidad para GNV de los sensores basados en $Zn-Sn-O$ mediante la disminución/aumento de los defectos en los cristales, inducidos por la radiación gamma durante el proceso de rociado pirolítico.

6 Anexos

6.1 Anexo 1: Decaimiento del ^{60}Co



6.2 Anexo 2: Distribución típica de la dosis absorbida del Gammacell 220Excel



Datos normalizados al 100% en el centro.

6.3 Anexo 3: Patrones de difracción ICDD

6.3.1 ZnO (ICDD 36-1451)

Angulo de difracción (2θ)	Intensidad (u.a.)	h	k	l
31.77	228	1	0	0
34.422	176	0	0	2
36.253	400	1	0	1
47.539	92	1	0	2
56.603	128	1	1	0
62.864	116	1	0	3
66.38	16	2	0	0
67.963	92	1	1	2
69.1	44	2	0	1

6.3.2 SnO₂ (ICDD 41-1445)

Angulo de difracción (2θ)	Intensidad (u.a.)	h	k	l
26.611	400	1	1	0
33.893	300	1	0	1
37.95	84	2	0	0
39.969	16	1	1	1
42.635	4	2	1	0
51.781	228	2	1	1
54.759	56	2	2	0
57.82	24	0	0	2
61.872	44	3	1	0
62.591	4	2	2	1
64.719	48	1	1	2
65.939	56	3	0	1
69.231	4	3	1	1

6.3.3 Zn₂SnO₄ (ICDD 24-1470)

Angulo de difracción (2θ)	Intensidad (u.a.)	h	k	l
17.721	200	1	1	1
29.14	152	2	2	0
34.29	800	3	1	1
35.906	160	2	2	2
41.683	200	4	0	0
45.642	24	3	3	1
51.657	56	4	2	2
55.114	240	5	1	1
60.44	280	4	4	0
63.51	32	5	3	1
68.491	16	6	2	0

6.3.4 Al₂O₃ (ICDD 46-1212)

Angulo de difracción (2θ)	Intensidad (u.a.)	h	k	l
25.578	180	0	1	2
35.152	400	1	0	4
37.776	84	1	1	0
41.675	8	0	0	6
43.355	264	1	1	3
46.175	4	2	0	2
52.549	136	0	2	4
57.496	356	1	1	6
59.739	4	2	1	1
61.117	8	1	2	2
61.298	56	0	1	8
66.519	92	2	1	4
68.212	108	3	0	0

7 Bibliografía

- [1] S. J. Zinkle, V. A. Skuratov, D. T. Hoelzer, On the conflicting roles of ionizing radiation in ceramics, *Nucl. Instr. and Meth. B* 191 (2002) 758-766.
- [2] N. Itoh, K. Tanimura, Radiation effects in ionic solids, *Radiat. Eff.* 98 (1986) 269-287.
- [3] K. Shawrts, C. Trautmann, T. Steckenreiter, Damage and track morphology in LiF crystals irradiated with GeV ions, *Phys. Rev. B* 58 (1998) 11232-11240.
- [4] S. J. Zinkle, Effect of irradiation on the spectrum microstructural evolution in ceramic insulators, *J. Nucl. Mater.* 219 (1995) 113-127.
- [5] R. Stoenescu et al., Welding-induced microstructure in austenitic stainless steels before and after neutron irradiation, *J. Nucl. Mater.* 360 (2007) 186-195.
- [6] M. Kumar, Study of formation of aqueous Tl, Cu and Cd clusters by γ - and electron irradiation, *Radiat. Phys. Chem.* 64 (2002) 99-105.
- [7] G. R. Dey, Reduction of the cooper ion to its metal and clusters in alcoholic media: A radiation chemical study, *Radiat. Phys. Chem.* 74 (2005) 172-184.
- [8] S. S. Joshi, S. F. Patil, V. Iyer, S. Mahumuni, Radaition induced synthesis and characterization of cooper nanoparticles, *Nanostructured Mater.* 10 (1998) 1135-1144.
- [9] S.P. Ramnani, J. Biswal, S. Sabharwal, Synthesis of silver nanoparticles supported on silica aerogel using gamma radiolysis, *Radiat. Phys. Chem.* 76 (2007) 1290-1294.
- [10] M.Z. Kassae et al., γ -Ray synthesis of starch-stabilized silver nanoparticles with antibacterial activities, *Radiat. Phys. Chem.* 77 (2008) 1074-1078.
- [11] Y. Liu et al., Preparation of high-stable silver nanoparticle dispersion by using sodium alginate as a stabilizer under gamma radiation, *Radiat. Phys. Chem.* 78 (2009) 251-255.
- [12] S. Seino et al., Gamma-ray synthesis of magnetic nanocarrier composed of gold and magnetic iron oxide, *J. Magn. Mag. Mater.* 293 (2005) 144-150.
- [13] S. Seino et al., γ -ray synthesis of composite nanoparticles of noble metals and magnetic iron oxides, *Script. Mater.* 51 (2004) 467-172.
- [14] B. Kang, S. Q. Chang, Y. D. Dai, D. Chen, Synthesis of green CdSe/chitosan quantum dots using a polymer-assisted γ -radiation route, *Radiat. Phys. Chem.* 77 (2008) 859-863.
- [15] X. Ge, Y. Ni, Z. Zhang, A novel route to prepare cadmium sulfide nano-rods, *Radiat. Phys. Chem.* 64 (2002) 223-227.

- [16] B. Mishra, B. Santhosh, K.I. Priyadarsini, Pulse and γ -radiolysis studies on aqueous solution of 1,1'-dimethyl-2-selenourea, *Radiat. Phys. Chem.* 77 (2008) 125-130.
- [17] Y. P. Liu et al., γ -Ray radiation preparation and characterization of nanocrystalline manganese dioxide, *Mater. Res. Bull.* 32 (1997) 1055-1062.
- [18] Zhu Yingjie, Q. Yitai, C. Youfu, γ -Radiation synthesis of nanocrystalline powders of copper (I) halides, *Mater. Sci. Eng. B* 57 (1999) 247-250.
- [19] H. Liu, J. Du, Synthesis and characterization of MoO₂/P(St-co-MMA-co-AA) microspheres via microemulsion by γ -ray radiation, *Solid State Sciences* 8 (2006) 526-530.
- [20] A. A. Athawale et al., Radiation assisted synthesis of nanosized barium zirconate, *Radiat. Phys. Chem.* 75 (2006) 755-759.
- [21] S. Wang, H. Xin, Y. Qian, Preparation of nanocrystalline Fe₃O₄ by γ -ray radiation, *Mater. Lett.* 33 (1997) 113-116.
- [22] Y. Liu et al., Preparation of nanocrystalline antimony oxide powders by use of γ -ray radiation—oxidization route, *Mater. Sci. Eng. B* 49 (1997) 42-45.
- [23] M.C. Rath et al., Investigation of the dynamics of radiolytic formation of ZnO nanostructured materials by pulse radiolysis, *Radiat. Phys. Chem.* 78 (2009) 77-80.
- [24] Y. Yin, X. Xu, X. Ge, Y. Lu, Z. Zhang, Synthesis and characterization of ZnS colloidal particles via γ -radiation, *Radiat. Phys. Chem.* 55 (1999) 353-356.
- [25] Y. Zhao et al, Fabrication and characterization of monodisperse zinc sulfide hollow spheres by gamma-ray irradiation using PSMA spheres as templates, *J. Crystal Growth* 275 (2005) 521-527.
- [26] V. Čuba, T. Gbur, V. Múčka, M. Nikl, R. Kučerková, M. Pospíšil, I. Jakubec, Properties of ZnO nanocrystals prepared by radiation method, *Radiat. Phys. Chem.* 79 (2010) 27-32.
- [27] Corporación Financiera de Desarrollo S.A. (COFIDE S. A.), Sistema de Control de Carga de GNV-INFOGAS (2009).
- [28] Y. S. Sheng, T. S. Zhang, Preparation, structure and gas-sensing properties of ultramicro ZnSnO₃ powder, *Sens. Act. B* 12 (1993) 5-9.
- [29] J. Xu, X. Jia, X. Lou, G. Xi, J. Han, Q. Gao, Selective detection of HCHO gas using mixed oxides of ZnO/ZnSnO₃, *Sens. Act. B* 120 (2007) 694-699.

- [30] Y. Tabata, Y. Ito, S. Tagawa, CRC Handbook of Radiation Chemistry, CRC Boca Raton (1991).
- [31] C. Ferradini, J. P. Jay, La radiolyse de l'eau et des solutions aqueuses : historique et actualité, Can. J. Chem. 77 (1999) 1542-1575.
- [32] J. F. Ziegler, J. P. Bierzack, U. Littmark, Stopping power and ranges of ions in matter, Pergamon New York (1985).
- [33] Y. Frongillo, M. J. Frasser, V. Cobut, T. Goulet, J. P. Jay, J. P. Patau, Evolution des espèces produites par le ralentissement de protons rapides dans l'eau liquide : Simulation fondée sur l'approximation des temps de réaction indépendants, J. Chim. Phys. 93 (1996) 93-102.
- [34] A. Mozumder, Advances in radiation chemistry, Wiley-Interscience, New York (1969).
- [35] D. Swiatla-Wojcik, G. V. Buxton, Modeling of radiation spur process in water at temperatures up to 300 °C, J. Phys. Chem. 99 (1995) 11464-11471.
- [36] A. Bernas, C. Ferradini, J. P. Jay, Électrons en excès dans les milieux polaires homogènes et hétérogènes, Can. J. Chem. 74 (1996) 1-23.
- [37] V. Cobut, J. P. Jay, Y. Frongillo, J. P. Patau, On the dissociative attachment as a potential source of molecular hydrogen in irradiated water, Radiat. Chem. 47 (1996) 247-250.
- [38] Z. D. Draganic, I. G. Draganic, The radiation chemistry of water, Academic Press. INC. New York (1971).
- [39] V. Cobut, Y. Frongillo, J. P. Patau, T. Goulet, M. J. Frasser, J. P. Jay, Monte Carlo simulation of fast and proton tracks in liquid water, Radiat. Phys. Chem. 51 (1998) 229-243.
- [40] W. G. Brown, W. J. Hart, Effects of pH on oxygen (O^3P) atom formation in b-ray irradiated aqueous solution, J. Phys. Chem. 82 (1978) 2539-2544.
- [41] E. Hayon, Radical and molecular yields in the radiolysis of alkaline aqueous solution, Trans. Faraday Soc. 61 (1965) 734-746.
- [42] P. G. Harrison, M. J. Willet. Tin oxide surfaces. Part 20.—Electrical properties of tin(IV) oxide gel: nature of the surface species controlling the electrical conductance in air as a function of temperature, J. Chem. Soc. Faraday Trans. I 85 (1989) 1931-1932.
- [43] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, Solid State Gas Sensing, Springer Sciences New York (2008).

- [44] D. C. Look, Recent advances in ZnO materials and devices, *Mater. Sci. Eng. B* 80 (2001) 383-387.
- [45] P.Zu, Z. K. Tang, G. K. L. Wong, M. Kawazaki, A. Ohtomo, H. Segawa, Ultraviolet spontaneous and stimulated emissions from ZnO microcrystallite thin films at room temperature, *Solid-State Commun.* 103 (1997) 459-463.
- [46] D. M. Bagnall, Y. F. Chen, T. Goto, Optically pumped lasing of ZnO at room temperature, *Appl. Phys. Lett.* 70 (1997) 2230-2233.
- [47] Y. Chen, D. Bagnall, T. Yao, ZnO as a novel photonic material for UV region, *Mater. Sci. Eng. B* 75 (2000) 190-198.
- [48] S. Chu, M. Olmedo, Y. Zheng, J. Kong, J. Liu, Electrically pumped ultraviolet ZnO diode laser on Si, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 181106.
- [49] L. C. Chen et al., InGaN blue light-emitting diodes with ZnO nucleation layers prepared by the sol-gel method, *Semicond. Sci Technol.* 22 (2007) 1178-1182.
- [50] C. Bayram et al., A hybrid green light-emitting diode comprised of n-ZnO/(InGaN/GaN) multi-quantum-wells/p-GaN, *Appl. Phys. Lett.* 93 (2008) 081111.
- [51] L. Cao, B. Zou, C. Li, Z. Zhang, S. Xie, G. Yang, Laser emission of low-threshold excitation from ZnO nanowires, *Europhys. Lett.* 68 (2004) 740-745.
- [52] S. J. Pearton, D. P. Norton, K. Ip, Y. W. Heo, T. Steiner, Recent progress in processing and properties of ZnO, *Prog. Mater. Sci.* 50 (2005) 293-240.
- [53] D. Kekuda, Property modulation of zinc oxide through doping, *AT Indian Institute of Science* (2009).
- [54] M. Quintana, E. Ricra, J. Rodríguez, W. Estrada, Spray pyrolysis deposited zinc oxide films for photo-electrocatalytic degradation of methyl orange: influence of the pH, *Catalysis Today* 2765 (2002) 1-8.
- [55] X. Domenech, J. Peral, Kinetics of the photocatalytic oxidation of N(III) and S(IV) on different semiconductor oxides, *Chemosphere* 38 (1999) 1265-1271.
- [56] M. Bender et al. Production and characterization of zinc oxide thin films room temperature ozone sensing, *Thin Solid Films* 418 (2002) 45-50.
- [57] B. S. Kang et al., Detection of CO using bulk ZnO Schottky rectifiers, *Appl. Phys. A* 80 (2205) 259-261.

- [58] Z. M. Jazebksi, J. P. Marton, Physical properties of SnO₂ materials, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 199C–205C.
- [59] Z. M. Jazebksi, J. P. Marton, Physical properties of SnO₂, *J. Electrochem. Soc.* 123 (1976) 299C–310C.
- [60] M. Sawada, M. Higuchi, S. Kondo, Characteristics of Indium-Tin-Oxide/Silver/Indium-Tin-Oxide sandwich films and their application to simple-matrix liquid-crystal displays, *Jpn. J. Appl. Phys.* 40 (2001) 3332-3336.
- [61] C. Xu, J. Tamaki, N. Miura, Grain size effects on gas sensitivity of porous SnO₂-based elements, *Sens. Actuators B* 3 (1991) 147-155.
- [62] N. Yamazoe, N. Miura, Environmental gas sensing, *Sens. Actuators B* 20 (1994) 95-102.
- [63] S.S. Kim, S.Y. Choi, C.G. Park, H.W. Jin, Transparent conductive ITO thin films through the sol-gel process using metal salts, *Thin Solid Films* 347 (1999) 155-160.
- [64] D. Vaufrey et al., Reactive ion etching of sol-gel processed SnO₂ transparent conducting oxide as a new material for organic light emitting diodes, *Synthetic Metals* 127 (2002) 207-211.
- [65] G. Zhang, M. Liu, Effect of particle size and dopant on properties of SnO₂-based gas sensors, *Sens. Actuators B* 69 (2000) 144-152.
- [66] T. Ishihara, S. Sato, Y. Takita, Sensitive detection of nitrogen oxides based upon capacitance changes in binary oxide mixture, *Sens. Actuators B* 30 (1996) 43-45.
- [67] B. J. P. Costello, R. J. Ewen, N. Guernion, N. M. Ratcliffe, Highly sensitive mixed oxide sensors for the detection of ethanol, *Sens. Actuators B* 87 (2002) 207-210.
- [68] S. Matsushima, T. Maekawa, J. Tamaki, N. Miura, N. Yamazoe, Role of additives on alcohol sensing by semiconductor gas sensor, *Chem. Lett.* 18 (1989) 845-849.
- [69] K. Fukui, K. Komatsu, Alcohol-sensitive gas sensor using SnO₂ ceramics, *Tech. Digest. 4th Conf. Solid-State Sensors and Actuators (Transducers '87)*, Tokyo, Japan, June 2-5, 1987, p. 614.
- [70] F. Paraguay, M. Yoshida, J. Morales, J. Solis, W. Estrada, Influence of Al, In, Cu, Fe and Sn dopands on the response of thin film ZnO gas sensor to ethanol vapour, *Thin Solid Films* 373 (2000) 137-140.
- [71] V. V. Malyshev et al., Gas sensitivity of SnO₂ and ZnO thin-films resistive sensors of hydrocarbons, carbon-monoxide and hydrogen, *Sens. Actuators B* 10 (1992) 11-14.

- [72] Y. S. Shen, T. S. Shang, Preparation, structure and gas-sensing properties of ultramicro ZnSnO₃ powders, *Sens. Actuators B* 12 (1993) 5-9.
- [73] S. Matsushima, NO₂ sensing properties of thick Zn₂SnO₄ film, *J. Ceram. Soc. Jpn.* 103 (1995) 302-203.
- [74] J. H. Yu, G. M. Choi, Electrical and CO gas-sensing properties of ZnO-SnO₂ composites, *Sens. Actuators B* 52 (1998) 251-256.
- [75] J. Xu, X. Jia, X. Lou, G. Xi, J. Han, Q. Gao, Selective detection of HCHO gas using oxides of ZnO/ZnSnO₃, *Sens. Actuators B* 120 (2007) 694-699.
- [76] I. Stambolova et al., Spray pyrolysis preparation and humidity sensing characteristics of spinel zinc stannate thin films, *J. Solid State Chem.* 128 (1997) 305-309.
- [77] H. Nanto, H. Sokooshi, T. Usuda, Smell sensor using aluminium-doped zinc oxide thin film prepared by sputtering technique, *Sens. Actuators B* 10 (1993) 79-83.
- [78] Gas Natural Seco: Análisis de Gas Natural Seco por cromatografía de gases, 1^{ra} Ed. 2003 INDECOPI.
- [79] Manual de Operación: Gammacell® 220 Ecel, MDS Nordion ES1 1984.
- [80] C. Hammond. *The Basics of Crystallography and Diffraction*, 2^{da} Ed. Oxford U. Press (2001).
- [81] G. Messing, S. C. Zhang, V. Gopal, Ceramic powder synthesis by spray pyrolysis, *J. Am. Ceram. Soc.* 76 (1993) 2707-2726.
- [82] A. Smith, Pyrosol deposition of ZnO and SnO₂ based thin films: the interplay between solution chemistry, growth rate and film morphology, *Thin Solid Films* 376 (2002) 47-55.
- [83] J.H. Yu, G.M. Choi, Electrical and CO gas-sensing properties of ZnO/SnO₂ hetero-contact, *Sens. Actuators B* 61 (1999) 59-67.
- [84] N. Bârsan, R. Grigorovici, R. Ionescu, M. Motronea, A. Vancu, Mechanism of gas detection in polycrystalline thick films SnO₂ sensors, *Thin Solid Films* 171 (1989) 53-63.