

UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERIA

FACULTAD DE CIENCIAS

ESCUELA PROFESIONAL DE QUIMICA



INFORME DE SUFICIENCIA

PARA OPTAR EL TITULO PROFESIONAL DE:

LICENCIADO EN QUIMICA

TITULADO

**ESTUDIO DE SENSORES
DE GAS PARA SU APLICACIÓN MEDIOAMBIENTAL**

PRESENTADA POR:

PEDRO MARTIN ROBLES DONAYRE

ASESOR:

Dr. GINO PICASSO ESCOBAR

LIMA -- PERU

2009

CONTENIDO

| | |
|---|-----------|
| CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN | 5 |
| 1.1 Definición de Sensor | 6 |
| 1.2 Tipos de Sensores: Biosensores, Sensores Físicos y Sensores Químicos | 6 |
| 1.3 Tipos de Transductores | 7 |
| 1.4 Métodos Generales de Deposición del Material del Sensor | 8 |
| 1.5 Aplicaciones | 8 |
| 1.5.1 Cuidado de la Salud | 8 |
| 1.5.2 Control de Procesos Industriales | 8 |
| 1.5.3 Monitoreando el Medio Ambiente | 9 |
| CITAS BIBLIOGRAFICAS | 16 |
| CAPÍTULO 2. SENSORES DE GAS TIPO SEMICONDUCTOR | 18 |
| 2.1 Tipo de semiconductores | 20 |
| 2.2 Sensores de estado sólido | 22 |
| 2.3 INTERACCIÓN SÓLIDO-GAS | 23 |
| 2.4 ADSORCION | 24 |
| 2.5 Monitoreo de Gases en aire | 25 |
| 2.6 Catalizadores | 28 |
| 2.6.1 Difusión del Metal dentro del Bulk | 29 |
| 2.6.2 Agrupamiento Superficial | 29 |
| a.- Sensibilización Química | 30 |
| b.- Sensibilización Electrónica | 31 |

| | |
|---|----|
| a. Temperatura de Operación | 32 |
| b. Curva de Calibración | 32 |
| c. Línea Base | 32 |
| d. Sensibilidad | 32 |
| e. Tiempo de Respuesta | 33 |
| f. Selectividad | 33 |
| g. Estabilidad | 34 |
| 2.8 Técnicas para la Síntesis de Óxidos | 34 |
| 2.8.1 Deposición Física a partir de la Fase Vapor | 35 |
| 2.8.2 Deposición Vapor Química (CVD) | 36 |
| 2.8.3 Técnica Sol Gel | 37 |
| 2.9 Técnicas para la Adición de Catalizadores | 38 |
| 2.10 Substratos (Alúmina Al_2O_3) | 38 |
| CITAS BIBLIOGRAFICAS | 39 |
| CAPÍTULO 3. PROPIEDADES DEL SnO_2 COMO MATERIAL SENSOR | 40 |
| 3.1 Estructura cristalina | 41 |
| 3.2 Propiedades conductoras del SnO_2 | 43 |
| 3.3 Estructura superficial del SnO_2 | 46 |
| a) Superficie oxidada | 47 |
| b) Superficie reducida o parcialmente reducida | 47 |
| c) Superficie defectuosa | 47 |
| 3.4 Descripción de algunos modelos de detección | 47 |
| A.- BARRERA SCHOTTKY | 47 |
| B.- CONDUCTIVIDAD ENTRE GRANOS | 49 |

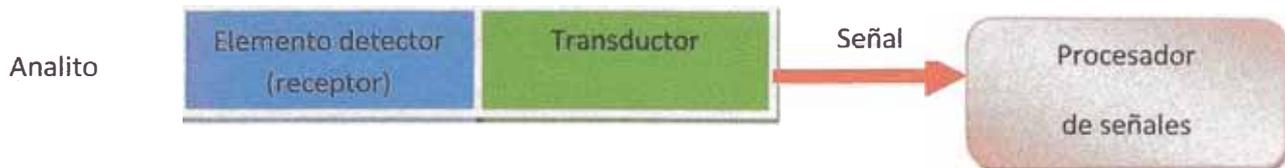
| | |
|--|-----------|
| C.- EFECTO DE LA TEMPERATURA DE DETECCIÓN | 50 |
| D.- EFECTO DE ADITIVOS EN EL ÓXIDO DE ESTAÑO | 51 |
| Sensibilización química (“spill-over”) | 51 |
| Sensibilización electrónica | 52 |
| E.- EFECTO DE LA HUMEDAD | 52 |
| CITAS BIBLIOGRAFICAS | 55 |
| CAPÍTULO 4. ALGUNOS EJEMPLOS DE DETECCIÓN CON SENSORES BASADOS EN SnO₂ CON APLICACIONES EN EL MEDIO AMBIENTAL. | 57 |
| 4.1 DETECCIÓN DE GASES INDIVIDUALES EN AIRE | 58 |
| 4.1.1 OBTENCIÓN DE CURVAS S (T) PARA DISTINTOS GASES | 58 |
| 4.1.2 Calibrado de T (V) | 61 |
| 4.1.2.1 Calibrado en sensores Pd-SnO₂ sobre alúmina | 61 |
| CITAS BIBLIOGRAFICAS | |
| CAPÍTULO 5. ALGUNOS ARTICULOS REFERIDOS A SENSORES Y SU APLICACIONES EN EL MEDIO AMBIENTAL | 66 |
| CITAS BIBLIOGRAFICAS | 78 |
| CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y COMENTARIOS FINALES | 83 |

CAPITULO I. INTRODUCCIÓN

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1 Definición de Sensor

Los Sensores son dispositivos capaces de traducir información electroquímica en una respuesta eléctrica la cual puede ser leída por un procesador de señales en una determinada de escala de medición.



1.2 Tipos de Sensores

Existen tres clases de sensores que se clasifican según el tipo de información que sean capaces de transformar.

- **Físicos**, dispositivos que detectan cambios en parámetros físicos: distancia, masa, temperatura, presión, etc.
- **Químicos**, dispositivos que detectan cambios de pH, concentración, composición, etc.
- **Biosensores**, dispositivos que detectan cambios usando un elemento biológico.

Todo sensor consta de dos componentes básicos, un sistema de reconocimiento o receptor y un transductor cuya señal puede ser usada para la determinación cualitativa o cuantitativa del analito.

El receptor reconoce selectivamente la información química presente en la muestra y la convierte de forma que pueda ser reconocida por el transductor, que lo transforma a su vez de una señal primaria a una señal secundaria procesable fácilmente, generalmente eléctrica u óptica.

Existen tres tipos de receptores:

- **Físicos**, cuando no hay reacciones químicas involucradas en la detección, un ejemplo son los materiales piezoeléctricos utilizados para detectar cambios de masa.

- **Químicos**, cuando la señal proviene de una reacción química, por ejemplo los agentes quelantes, ionoforos, etc.
- **Biológicos**, cuando el material receptor tiene una procedencia biológica. Por ejemplo, enzimas, anticuerpos, ADN, células, etc. En este caso los sensores químicos son denominados biosensores.

La clasificación de los sensores y biosensores se puede realizar atendiendo a diferentes criterios, como son el tipo de receptor utilizado, la metodología empleada para inmovilizar este receptor o el tipo de transductor utilizado, siendo esta la más aceptada.

1.3 Tipos de Transductores

Los Transductores se pueden clasificar de la siguiente manera:

- **Ópticos**, transforman los cambios producidos en una señal óptica por la interacción de un analito con el receptor.
- **Electroquímicos**, la señal transformada es debida a una interacción electroquímica entre el analito y el electrodo.
 - i) **Potenciométrico**, este tipo de transductor nos da una fuerza electromotriz (potencial) de una celda, esta es proporcional al logaritmo de la concentración de la sustancia que se esta determinando.
 - ii) **Voltamétrico**, una diferencia de potencial es aplicada a una celda hasta oxidación o reducción de la sustancia para ser analizada.
 - iii) **Conductométrico**, unas reacciones involucran un cambio en la composición de la solución , esto normalmente resultaría en un cambio en la conductividad eléctrica de la solución,
- **Piezoeléctricos**, dispositivos que transforman un cambio de masa que se da sobre el electrodo modificado con materiales con propiedades piezoeléctricas.
- **Térmicos**, dispositivos capaces de medir el cambio de calor sobre la superficie del electrodo.

1.4 Métodos Generales de Deposición del Material del Sensor

- i) **Método Simple**, es por adsorción en la interfase.
- ii) **Microencapsulación**, es el término usado para el recubrimiento por membranas del sensor.
- iii) **Empaquetamiento**, donde el elemento selectivo es empaquetado en una matriz de un gel, pasta o polímero.
- iv) **Adjunmiento Covalente**, donde el adherente covalente esta entre el componente selectivo y el transductor.
- v) **Conexión cruzada**, donde un agente bifuncional es usado para unir químicamente al transductor y al componente selectivo, este es usado a menudo en otro métodos como de adsorción o microencapsulación.

1.5 Aplicaciones

1.5.1 Cuidado de la Salud

En esta área son aplicados los Biosensores y los Sensores Químicos para detectar gases iones y metabolitos que regularmente necesitaría ser mostrados por los estados de los pacientes especialmente en hospitales y lugares donde fuese necesario.

1.5.2 Control de Procesos Industriales

Los sensores son usados en varios aspectos de procesos de fermentación en tres diferentes caminos: i) fuera de línea en un laboratorio, ii) fuera de línea pero cerrado en el sitio de la operación, iii) en línea en un tiempo real. Esto se hace para monitorear el cambio de la temperatura, pH, dióxido de carbono y oxígeno en el proceso, sin embargo hay biosensores los cuales monitorean el rango de los reactantes y productos si varían o no, tales como el azucar, maltas alcoholes, componentes fenolicos, etc. En general hay un gran rango de aplicaciones en la industria de alimento y bebidas.

1.5.3 Monitoreando el Medio Ambiente

La polución atmosférica puede definirse como una condición de la atmósfera en la que hay sustancias presentes con concentraciones suficientemente altas respecto sus valores ambientales normales para producir efectos medibles sobre el hombre, animales, vegetación o materiales. Estas sustancias pueden ser elementos o compuestos naturales o producidos por el hombre.

Probablemente la eliminación de la contaminación atmosférica en las áreas más pobladas del mundo requerida una inversión sustancial y, seguramente, cambios importantes en la forma de vivir y en el uso de la energía. De todas formas sería imposible eliminar por completo toda la emisión de sustancias de origen humano en la atmósfera. Un objetivo más realista es la reducción de la emisión de contaminantes hasta el punto que los efectos adversos asociados con éstos sean eliminados. Los esfuerzos realizados hasta ahora en la formulación de una estrategia coherente para el control de la polución han sido en gran parte infructuosos debido, principalmente, a la incapacidad de demostrar con claridad la relación entre niveles de emisión y concentración en el aire y entre concentración en el aire y efectos adversos (sobre todo para la salud humana) de la contaminación atmosférica.

La polución atmosférica es un fenómeno característico de los grandes centros urbanos y de las áreas industrializadas donde las concentraciones de contaminantes pueden alcanzar valores varios órdenes de magnitud mayores que los niveles del ambiente normal. Sin embargo, en un sentido más amplio, la polución atmosférica es un problema global ya que, al final, los contaminantes se dispersan en la totalidad de la atmósfera. El origen de la polución del aire está en las fuentes de emisión. Las mayores fuentes de emisión son [1]:

- 1) Medios de transporte
- 2) Generación de energía eléctrica
- 3) Incineración de residuos
- 4) Combustión industrial y doméstica
- 5) Procesos industriales

Asociados con las fuentes de emisión existen unos dispositivos (dispositivos de control de las fuentes) o procedimientos de operación que previenen que algunos de los contaminantes producidos por la fuente alcancen la atmósfera. Ejemplos típicos son los filtros, la sustitución de combustibles muy contaminantes, como el carbón, por otros menos contaminantes, como el gas natural y la modificación del mismo proceso. Los contaminantes son emitidos hacia la atmósfera que actúa como medio de transporte, de dilución y de transformación física y química. Estos contaminantes pueden ser detectados posteriormente por instrumentos o por seres humanos, animales, plantas o materiales. La detección por estos sensores se manifiesta en una respuesta como la irritación. Finalmente, como consecuencia de estas respuestas, las fuentes de emisión pueden ser modificadas bien mediante sistemas de control automáticos o mediante acciones legislativas.

La figura 1.2 describe el diagrama de bloques del sistema de contaminación del aire.

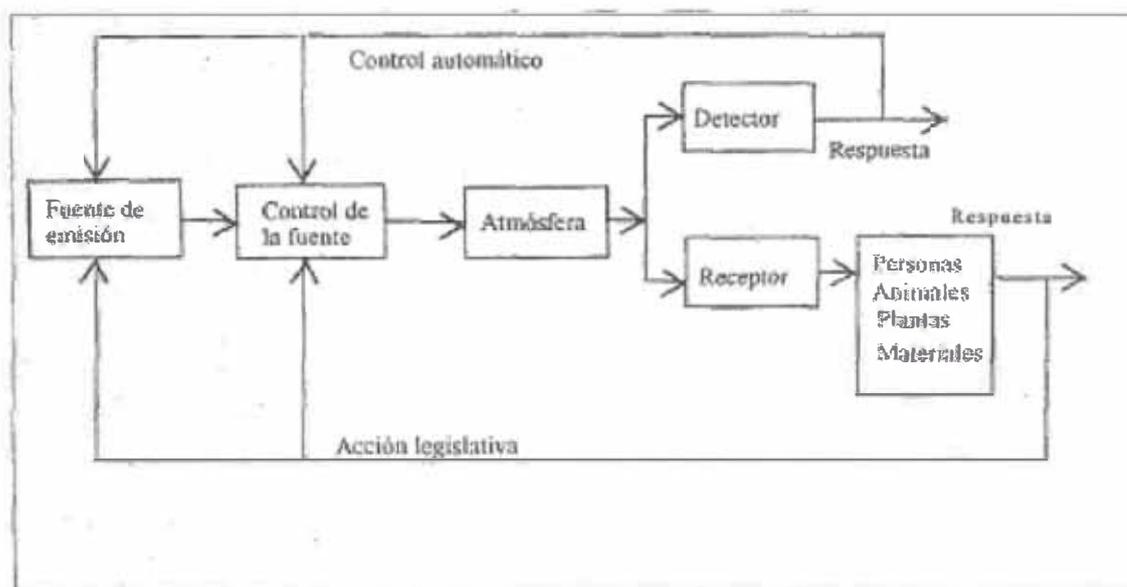


Figura 1.2. Sistema de polución del aire

Los contaminantes atmosféricos pueden clasificarse asimismo de acuerdo a la forma con la que llegan a la atmósfera:

1. Contaminantes primarios. Son aquellos emitidos directamente por las fuentes.

2. Contaminantes secundarios. Son aquellos que se forman en la atmósfera por reacciones químicas entre los contaminantes primarios y los constituyentes atmosféricos normales.

La aplicación de los sensores depende de muchos factores incluyendo los externos. Por ejemplo, en el caso de la humedad, las condiciones de operación no ideales afectan de alguna manera hasta el sistema más preciso, estas condiciones incluyen los siguientes factores:

Efectos de la temperatura: Casi todos los higrómetros son calibrados a una temperatura ambiente fija usualmente esta temperatura es de $25^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ por lo tanto las variaciones en la temperatura pueden afectar los resultados de la medición. Muchos sistemas compensan este efecto ya sea electrónicamente o controlando la temperatura del sensor.

Electrónica: La instrumentación electrónica moderna es inmune a la temperatura ambiente en los rangos normales. Sin embargo grandes oscilaciones de temperatura pueden causar errores en diversos componentes electrónicos.

Presión: Los efectos de la presión son más fáciles de cuantificar y por lo tanto más fáciles de corregir que los efectos de la temperatura. Si se conoce el valor de la presión en el punto de medición su efecto puede corregirse totalmente a condición de que la naturaleza del gas y su comportamiento con la presión sean conocidos.

Caudal de gas: En teoría el caudal no debería afectar el nivel de humedad medida, pero en la práctica así ocurre. El excesivo caudal de gas en sistemas entubados puede producir gradientes de presión. Se debe tener cuidado para asegurar que el sistema de muestreo pueda acomodarse a las distintas condiciones de trabajo.

Un sensor que ha adquirido mucha importancia en los últimos años el sensor electroquímico de estado sólido cuyo esquema se muestra en la figura 1.3.

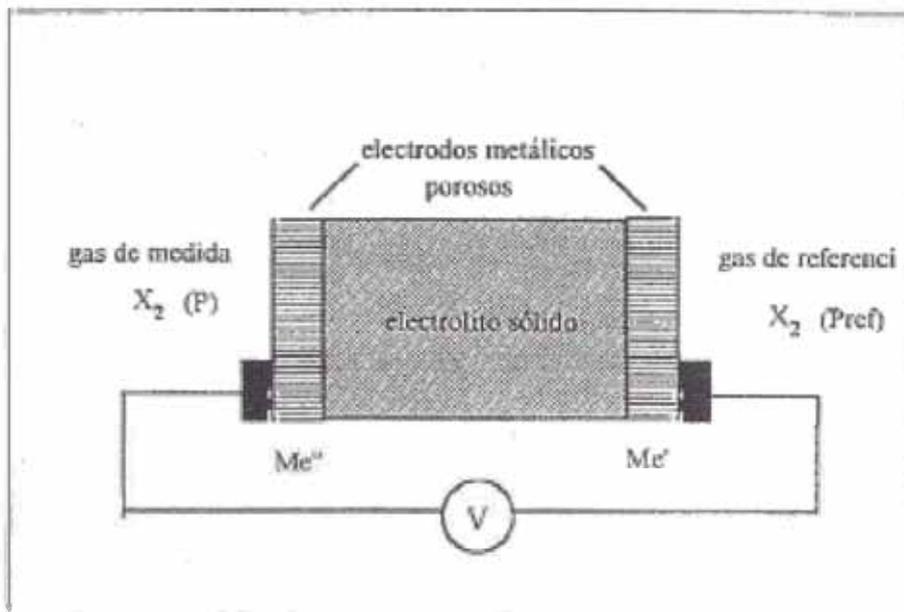


Figura 1.3. Celda electroquímica de electrolito sólido

Los electrolitos sólidos más utilizados son los basados en los óxidos refractarios del grupo IVB (ZrO_2 , HfO_2 , CeO_2 , ThO_2) con adición de óxidos alcalinos (CaO_2 , MgO) u óxidos de tierras raras (Sc_2O_3 , MgO), aunque para los óxidos de nitrógeno se utilizan otros tipos menos comunes. En la tabla 1,1 se presentan los principales tipos de sensores para óxidos de nitrógeno.

Tabla 1,1 Sensores de electrolito sólido para óxidos de nitrógeno

| Celda | Temperatura | Gas | Referencia |
|---------------------------------------|-------------|---------------|------------|
| Ag/ $Ba(NO_3)_2$ -AgCl/Pt, NO_2 | 500 | NO_2 | [1] |
| Al, Cr/ LaF_3 /Au+Ag, NO , NO_2 | ambiente | NO , NO_2 | [2] |

Además existen otros tipos de sensores electroquímicos basados en conductores protónicos poliméricos como el Nafión, que es un copolimero de tetrafluoroetileno y éter vinílico sulfofluorado. Los dispositivos realizados tienen una configuración de tres electrodos (sensores amperimétricos) y funcionan generalmente a temperatura ambiente [3]. El electrodo de trabajo se elige entre distintos materiales electrocatalíticos dependiendo del gas a detectar. En la tabla 2 se sumaria los diversos tipos de sensores amperimétricos que trabajan a temperatura ambiente

junto con el límite de detección. Nótese que ninguno de ellos consigue determinar el primer nivel de alarma para el NO₂.

Tabla 2. Sensores electroquímicos amperimétricos

| Gas | Electrodo de trabajo | Electrólito | Límite de detección (ppm) | Referencia |
|-----------------|----------------------|-----------------------------------|---------------------------|------------|
| NO | Oro-teflón | 4M H ₂ SO ₄ | 0,3 | [4] |
| NO | Grafito-teflón | Nafión | 0,8 | [5] |
| NO ₂ | Grafito-teflón | Nafión | 0,7 | [5] |
| NO ₂ | Oro-teflón | 4M H ₂ SO ₄ | 0,25 | [4] |

El desarrollo de la tecnología planar en la electrónica ha permitido la construcción de dispositivos de electrolito sólido basados en películas delgadas. Las estructuras microiónicas se basan en una película delgada de electrolito sólido en contacto con electrodos de referencia y de medida. La aplicación más conocida de estas estructuras son las llamadas sondas lambda que miden la relación entre el aire y el combustible en los automóviles.

Para los óxidos de nitrógeno dispositivos multisensores microlónicos han sido construidos basándose en LaF₃ como electrolito sólido [6, 7].

Los sensores basados en materiales semiconductores (óxidos metálicos) como ZnO, SnO₂, TiO₂, V₂O₅, etc., tienen en la actualidad una amplia aplicación pues son materiales que no se oxidan en aire y son bastante inertes químicamente. En el siguiente capítulo se profundizará en el tema.

En la figura 3 se muestra un esquema de un sensor resistivo.

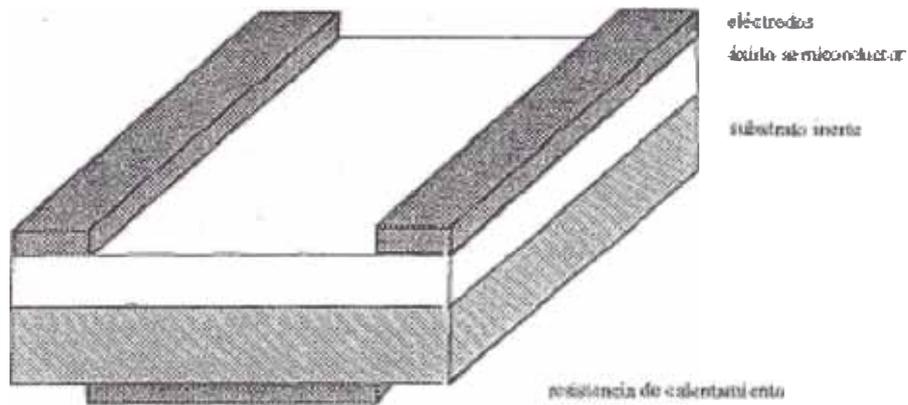


Figura 4. Esquema de un sensor resistivo

La clasificación más general de los materiales en los que se basan los sensores de gases es en tipo n y tipo p dependiendo de la conductividad del semiconductor. Los materiales de tipo n reaccionan a los gases oxidantes disminuyendo su conductividad y a los gases reductores aumentando la misma. Lo contrario sucede a los sensores de tipo p [8].

La mayoría de los sensores de gases utilizados actualmente están basados en el SnO₂ [9] debido a su gran sensibilidad, a pesar de su falta de selectividad. Una cierta selectividad se puede conseguir mediante el uso de catalizadores [10], diferentes configuraciones geométricas del sensor [11] o diferentes temperaturas de operación [12].

En el caso de los óxidos de nitrógeno no existen sensores comerciales de este tipo. Los trabajos realizados sobre estos gases hasta la fecha centran el estudio en concentraciones de gas muy por encima de las concentraciones típicas (incluso máximas) de estos contaminantes en las áreas urbanas [13-16].

El principal inconveniente de estos sensores, aparte la selectividad, es la estabilidad a largo plazo debido a la progresiva eliminación de defectos, vacantes de oxígeno,

cerca de la superficie [16]. Entre sus mayores ventajas cabe destacar el amplio rango de utilización, su alta sensibilidad, su facilidad de operación y su bajo coste.

Referencias bibliográficas

- 1) M. Gauthier, A. Belanger, Y. Meas and M. Kleitz, "Solid Electrolytes: General Principles, Characterization, Materials, Applications", 1'. Hagenmuller and W. Van Gool eds., Academic Press, 497-517, New York (1978).
- 2) 20. O. Berthet, J. P. Blanc, J. E. Germain, A. Larci, C. Marleysson and H. Roben, Synthetic Metals, 18, 715 (1987)
- 3) 21. R.M. Dempsey, A. B. Laconti and M.E. Nolan, US. Patent 4227984 (1980).
- 4) 22. J. M. Sedlak and K. F. Blurton, Electrochem. Soc., 123(10), 729 (1976).
- 5) SC. LaRoy, A. C. Lilly and CO. Tiller, J. Electrochem. Society, 120(12), 1668 (1973).
- 6) 25. A. Yamaguchi and I. Matsuo, Automatic Measurement and control, Academic Journal (Japan), 17(3) (1981).
- 7) P.T. Moseley, A. Nl. Stoneham and D. E. Williams, "Oxide Semiconductors: Patterns of Gas Response Behaviour according to Material Type", in Techniques and Mechanisms in Gas Sensors, P. T. Moseley, J. O. W. Norris and D.E. Williams eds., Adam Hilger, New York (1991).
- 8) N. Taguchi, U.K. Patent 280809 (1970).
- 9) S.J. Gentry and I. A. Jones, Sensors & Actuators, 4, 581 (1983).
- 10) D.E. Williams, "Solid State Gas Sensors", P.T. Moseley and B. C. Tofield eds., Adam Hilger, Bristol (1987).
- 11) G. Barbi, J.P. Santos, P. Serrini, P. Gibson, M.C. Horrillo and L. Manes, Sensors and Actuators B, (1995) in press.
- 12) S.C. Chang, JEF E Trans. Electron. Devices, ED-26, 12, 1875-1880 (1979).
- 13) G. Sverbeglieri, S. Gropelli and P. Nelli, Sensors and Actuators 3, 1, 79-82 (1990).

15) O. Sverbeglieri, Benussi, U. Coccol. Groppelli and P. Nelli, *Thin Solid Films*, 186, 349-360 (1990).

16) K.D. Schierbaum, H. D. Wiemhöfer and W. Göpel, *Solid State Ionics*, 28-30, 1631-1636 (1988).

CAPÍTULO 2. SENSORES DE GAS TIPO SEMICONDUCTOR

CAPÍTULO 2. SENSORES DE GAS TIPO SEMICONDUCTOR

Un semiconductor es una sustancia que se comporta como conductor o como aislante dependiendo de la temperatura del ambiente en el que se encuentre. Los elementos químicos semiconductores de la tabla periódica se indican en la tabla siguiente.

El elemento semiconductor más usado es el silicio, aunque idéntico comportamiento presentan las combinaciones de elementos de los grupos II y III con los de los grupos VI y V respectivamente (AsGa, PIn, AsGaAl, TeCd, SeCd y SCd). De un tiempo a esta parte se ha comenzado a emplear también el azufre. La característica común a todos ellos es que son tetravalentes, teniendo el silicio una configuración electrónica s^2p^2

Tabla 2.1. Elementos químicos que forman semiconductores

| Elemento | Grupo | Electrones en la última capa (e-) |
|---------------|-------|-----------------------------------|
| Cd | IIB | 2 |
| Al, Ga, B, In | IIIA | 3 |
| Si, Ge | IVA | 4 |
| P, As, Sb | VA | 5 |
| Se, Te, (S) | VIA | 6 |

Para que la conducción de la electricidad sea posible es necesario que haya electrones que no estén ligados a un enlace determinado (banda de valencia), sino que sean capaces de desplazarse por el cristal (banda de conducción). La separación entre la banda de valencia y la de conducción se llama banda prohibida, porque en ella no puede haber portadores de corriente. Así podemos considerar tres situaciones:

Los metales, en los que ambas bandas de energía se superponen, son conductores. Los aislantes (o dieléctricos), en los que la diferencia existente entre las bandas de energía, del orden de 6 eV impide, en condiciones normales el salto de los electrones. Los semiconductores, en los que el salto de energía es pequeño, del orden de 1 eV, por lo que suministrando energía pueden conducir la electricidad; pero además, su conductividad puede

regularse, puesto que bastará disminuir la energía aportada para que sea menor el número de electrones que salte a la banda de conducción; cosa que no puede hacerse con los metales, cuya conductividad es constante, o más propiamente, poco variable con la temperatura.

2.1 Tipo de semiconductores

Semiconductores intrínsecos: Un cristal de silicio forma una estructura tetraédrica similar a la del carbono mediante enlaces covalentes entre sus átomos, en la figura representados en el plano por simplicidad. Cuando el cristal se encuentra a temperatura ambiente, algunos electrones pueden, absorbiendo la energía necesaria, saltar a la banda de conducción, dejando el correspondiente hueco en la banda de valencia (1). Las energías requeridas, a temperatura ambiente son de 1,12 y 0,67 eV para el silicio y el germanio respectivamente.

Obviamente el proceso inverso también se produce, de modo que los electrones pueden caer desde el estado energético correspondiente a la banda de conducción, a un hueco en la banda de valencia liberando energía. A este fenómeno, se le denomina recombinación. Sucede que, a una determinada temperatura, las velocidades de creación de pares e-h, y de recombinación se igualan, de modo que la concentración global de electrones y huecos permanece invariable. Siendo "n" la concentración de electrones (cargas negativas) y "p" la concentración de huecos (cargas positivas), se cumple que:

$$n_i = n = p$$

siendo n_i la concentración intrínseca del semiconductor, función exclusiva de la temperatura. Si se somete el cristal a una diferencia de tensión, se producen dos corrientes eléctricas. Por un lado la debida al movimiento de los electrones libres de la banda de conducción, y por otro, la debida al desplazamiento de los electrones en la banda de valencia, que tenderán a saltar a los huecos próximos (2), originando una corriente de huecos en la dirección contraria al campo eléctrico cuya velocidad y magnitud es muy inferior a la de la banda de conducción.

Semiconductores extrínsecos: Si a un semiconductor intrínseco, como el anterior, se le añade un pequeño porcentaje de impurezas, es decir, elementos trivalentes o pentavalentes, el semiconductor se denomina extrínseco, y se dice que está dopado. Evidentemente, las impurezas deberán formar parte de la estructura cristalina sustituyendo al correspondiente átomo de silicio.

Semiconductor tipo N: Un Semiconductor tipo N se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso negativas o electrones).

Cuando el material dopante es añadido, éste aporta sus electrones más débilmente vinculados a los átomos del semiconductor. Este tipo de agente dopante es también conocido como material donante ya que da algunos de sus electrones.

El propósito del dopaje tipo n es el de producir abundancia de electrones portadores en el material. Para ayudar a entender cómo se produce el dopaje tipo n considérese el caso del silicio (Si). Los átomos del silicio tienen una valencia atómica de cuatro, por lo que se forma un enlace covalente con cada uno de los átomos de silicio adyacentes. Si un átomo con cinco electrones de valencia, tales como los del grupo VA de la tabla periódica (ej. fósforo (P), arsénico (As) o antimonio (Sb)), se incorpora a la red cristalina en el lugar de un átomo de silicio, entonces ese átomo tendrá cuatro enlaces covalentes y un electrón no enlazado. Este electrón extra da como resultado la formación de "electrones libres", el número de electrones en el material supera ampliamente el número de huecos, en ese caso los electrones son los portadores mayoritarios y los huecos son los portadores minoritarios. A causa de que los átomos con cinco electrones de valencia tienen un electrón extra que "dan", son llamados átomos donadores. Nótese que cada electrón libre en el semiconductor nunca está lejos de un ion dopante positivo inmóvil, y el material dopado tipo N generalmente tiene una carga eléctrica neta final de cero....

Semiconductor tipo P: Un Semiconductor tipo P se obtiene llevando a cabo un proceso de dopado, añadiendo un cierto tipo de átomos al semiconductor para poder aumentar el número de portadores de carga libres (en este caso positivos o huecos).

Cuando el material dopante es añadido, éste libera los electrones más débilmente vinculados de los átomos del semiconductor. Este agente dopante es también conocido como material aceptor y los átomos del semiconductor que han perdido un electrón son conocidos como huecos.

El propósito del dopaje tipo P es el de crear abundancia de huecos. En el caso del silicio, un átomo tetravalente (típicamente del grupo IVA de la tabla periódica) de los átomos vecinos se le une completando así sus cuatro enlaces. Así los dopantes crean los "huecos". Cada hueco está asociado con un ion cercano cargado negativamente, por lo que el semiconductor

se mantiene eléctricamente neutro en general. No obstante, cuando cada hueco se ha desplazado por la red, un protón del átomo situado en la posición del hueco se ve "expuesto" y en breve se ve equilibrado por un electrón. Por esta razón un hueco se comporta como una cierta carga positiva. Cuando un número suficiente de aceptores son añadidos, los huecos superan ampliamente la excitación térmica de los electrones. Así, los huecos son los portadores mayoritarios, mientras que los electrones son los portadores minoritarios en los materiales tipo P. Los diamantes azules (tipo IIb), que contienen impurezas de boro (B), son un ejemplo de un semiconductor tipo P que se produce de manera natural.

2.2 Sensores de estado sólido

Los sensores de estado sólido tienen grandes ventajas respecto a otros porque son pequeños, por lo tanto pueden ser portables, ellos consumen baja energía, son de bajo costo. Además estos sensores son capaces de trabajar sin la necesidad de un operador especialmente entrenado. Se basan en el cambio de las propiedades físicas y/o químicas de los receptores cuando ellos son expuestos a diferentes atmosferas.

Un número inmenso de materiales pueden ser usados para implementar estos dispositivos, generalmente el material receptor que se usa para este tipo de sensores son los óxidos semiconductores. La conductividad de los materiales receptores en los sensores de estado sólido de gas cambia según la presencia de las partículas de gas.

Estos dispositivos pueden mejorar su eficiencia variando diferentes parámetros como la temperatura de trabajo la cual depende del gas de la atmosfera y las propiedades del receptor; generalmente estas temperaturas oscilan de 200-800°C, por tanto un sistema de *calentamiento debe ser implementado* en el dispositivo del sensor.

Un sensor de gas basado en un semiconductor (n o p) consiste de: **un sustrato** (donde el receptor es soportado) **electrodos interdigitados** (para la medida del cambio de conductividad), una **medidor de resistencia** (para controlar la temperatura) y **un calentador** (para que la temperatura optima pueda ser alcanzada).

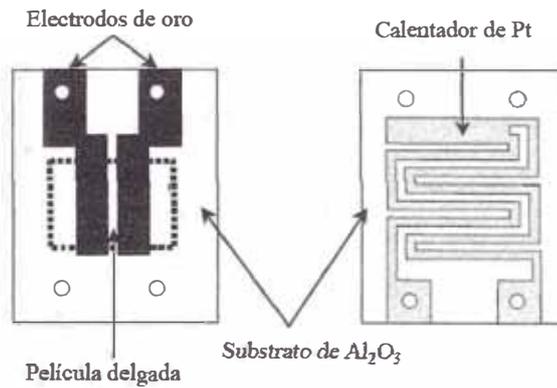


Figura 2.1. Esquema de las partes de un sensor de gas de óxido semiconductor resistivo

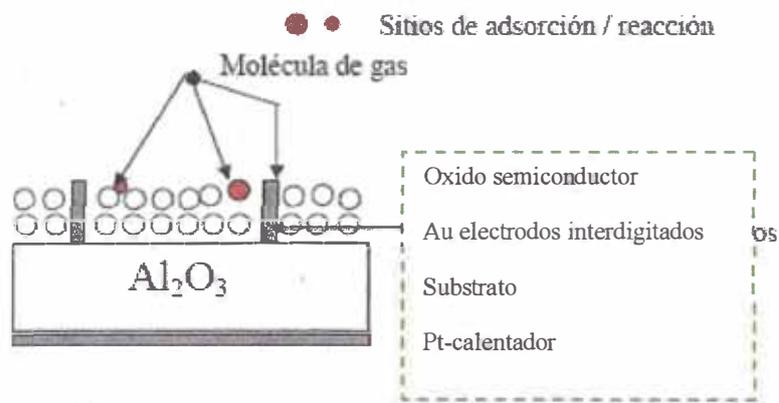


Figura 2.2. Esquema de un sensor de gas de tipo resistivo que muestra sus componentes

Los campos industriales en el cual se han implementado los sensores de gases se observa en la siguiente tabla 2.1 [2].

Tabla 2.1. Aplicaciones industriales más habituales de los sensores de gases.

| CAMPO | APLICACIÓN |
|--------------------|---|
| Automóvil | Control de calidad del aire en coches, emisiones, etc. |
| Aeroespacial | Control de calidad del aire en cabinas, emisiones, etc. |
| Agricultura | Control de pesticidas y fertilizantes. |
| Seguridad | Detección de incendios, de humo, etc. |
| Medioambiental | Detección de la polución en el aire. |
| Alimentación | Olores y sabores en comidas y bebidas, etc. |
| Control industrial | Control de procesos: petroquímicos, calidad de agua, etc. |

2.3 INTERACCIÓN SÓLIDO-GAS

Esta interacción se basa en la adsorción del oxígeno en la superficie del semiconductor lo cual genera un cambio en sus propiedades eléctricas.

Esta interacción se da mediante el fenómeno de la Adsorción.

2.4 Adsorción:

Se distinguen dos tipos de adsorción que dependen del tipo de fuerza que una molécula adsorbida interaccione con la superficie.

Estas fuerzas pueden ser de tipo electrostático, como las fuerzas de Van der Waals debidas a la polarización electrostática, por tales fuerzas se le denomina **Adsorción Física** o **Fisiadsorción** o por el contrario, puede ser de naturaleza química (combinación química de las moléculas con el sólido) por lo cual se denomina **Adsorción Química** o **Quimiadsorción** [3].

En la figura 2.3 se representa una curva de adsorción, en la que se expresa la energía del sistema W en función de la Distancia r entre la superficie del solido (**adsorbente**) y la partícula que se adsorbe (**adsorbato**). El calor de adsorción (energía de enlace) es q y r_0 es la distancia de equilibrio. En otras palabras, en la quimiadsorción la molécula esta enlazada más firmemente a la superficie que en el caso de la fisiadsorción. Las energías de enlace q son del orden de 0.1-1 eV para la fisiadsorción y 1eV para la quimiadsorción. Al mismo tiempo el valor r_0 es considerablemente menor para la quimiadsorción que para la fisiadsorción.

El mecanismo de adsorción generalmente se explica como la cooperación de la fisiadsorción y la quimiadsorción tal como se mostro en la figura (b), con dos mínimos separados por una barrera de energía. El primer mínimo en $r=r_1$ correspondería a la fisiadsorción, mientras que el segundo $r=r_2$ se considera quimiadsorción. La transición del sistema desde el punto A al punto B a través de la barrera de energía C, se atribuye a la transferencia de la partícula de un estado de fisiadsorción a un estado de quimiadsorción.

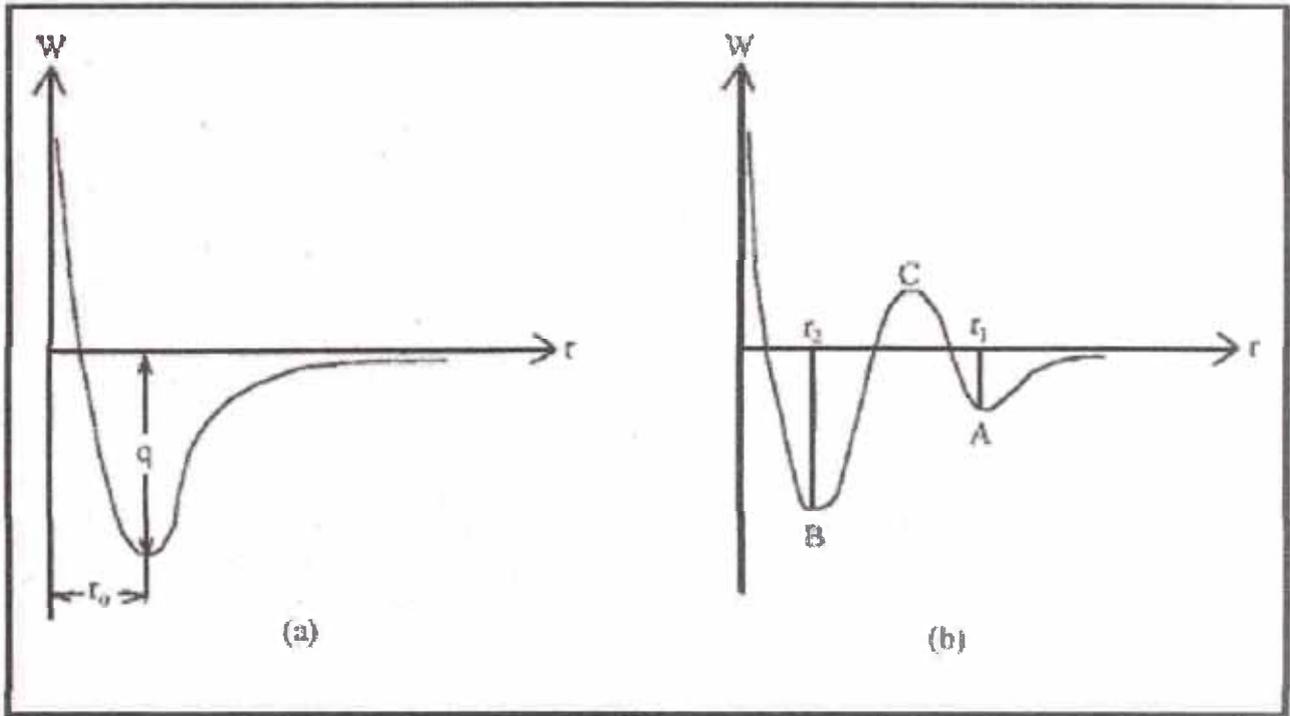
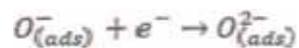
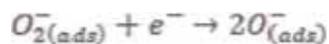
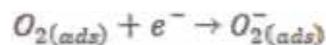


Figura 2.3. Curvas típicas de adsorción: (a) Quimiadsorción, (b) Fisiadsorción y quimiadsorción.

2.5 Monitoreo de Gases en aire [4]:

La reacción en la superficie que se da para controlar la respuesta del sensor de gas de óxidos semiconductores operando a altas temperaturas dan cambios en la concentración de las especies de oxígeno en la superficie tales como:



La formación de tales iones por el oxígeno adsorbido en la interface solido/ gas son producidos por que reciben electrones del bulk del sólido, (en el caso de un semiconductor tipo *n*; tal como el α -Fe₂O₃) por tanto la densidad de carga en la superficie es reducida y una barrera de potencial para traspasar la carga; ΔG , es desarrollada.

Como la carga superficial incrementa, la adsorción de futuros oxígenos es inhibida y la velocidad de adsorción se vuelve lenta.

En los cruces del grano del sólido, la capa de la barrera de potencial asociada genera una resistencia como muestra, la cual llamaremos la resistencia del sólido.

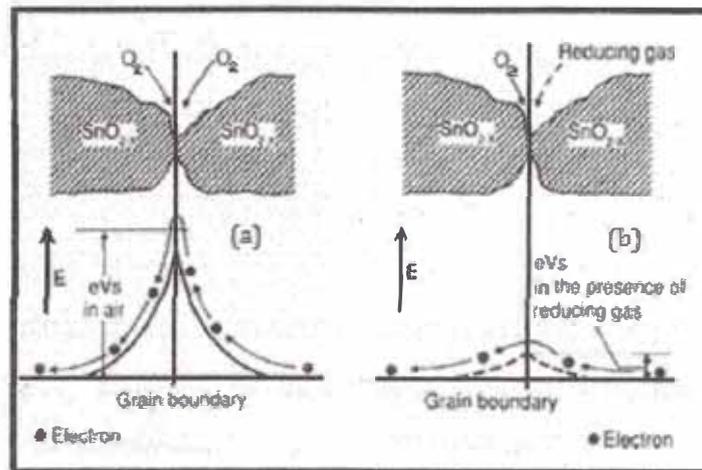


Figura 2.4. Barrera de potencial asociado con la quimiadsorción de oxígeno en la superficie del semiconductor (a) ausencia de gas (b) presencia del gas

Como ya sabemos a altas temperaturas (300-500°C) los óxidos semiconductores pueden ser usados como sensores de gas resistivo para monitorear impurezas en aire; estas impurezas que pueden ser gases reductores pueden alterar la cantidad de carga atrapada en la superficie.

Puede ocurrir por lo tanto que los iones de oxígeno adsorbido decrezcan. Así mismo, la resistencia decrece como consecuencia de la reducción en la barrera de potencial en la superficie como muestra la figura (b).

Si tuviéramos un óxido tipo *p*, el oxígeno adsorbido actúa como un estado aceptor, extrayendo electrones de la banda de valencia y incrementando la concentración carga-portador (agujeros) en la interface. Cualquier disminución de iones de oxígeno adsorbido en la superficie decrece la relación carga-portador por tanto incrementa la resistencia.

Por tanto los materiales pueden ser clasificados como tipo-*n* y tipo-*p*, de acuerdo si su resistencia incrementa o decrece cuando ellos son expuestos a un gas reductor en una atmósfera que contenga oxígeno (aire). La resistencia de algunos óxidos semiconductores es también modificada para responder con gases oxidantes.

Tabla 2.2. Relación de la resistencia con el tipo de semiconductor

| MATERIAL | GASES REDUCTORES | GASES OXIDANTES |
|----------|---------------------|---------------------|
| Tipo-n | Resistencia baja | Resistencia aumenta |
| Tipo-p | Resistencia aumenta | Resistencia baja |

La barrera de potencial anteriormente descrita se origina debido a que el oxígeno adsorbido sobre la superficie del cristal extrae electrones del semiconductor, dejándole con cargas positivas en un espacio de la capa superficial, esto crea un potencial superficial, el cual sirve como una barrera potencial contra los electrones que fluyen dentro del semiconductor.

La resistencia eléctrica del sensor es atribuida a esta barrera de potencial, en presencia de un gas reductor la densidad de superficie de los oxígenos cargados negativamente decrece, por tanto la barrera en la frontera de grano se reduce.

Antes que todo definiremos que es un grano, un sólido está formado por pequeñas colonias, de estructuras cristalinas, pero sin orientación determinada. Estas colonias se denominan granos, la unión de dos granos hace inevitable que, en la interfase entre los mismos presentan los átomos una distribución menos compacta que en el seno de los granos. Esto hace que estas interfases o límites de granos, posean propiedades diferentes de los restos de los granos ^[15].

La relación entre la resistencia del sensor y la concentración del gas reductor se puede expresar de la siguiente manera:

$$R = AC^{-\alpha}$$

Donde R es la resistencia A, α son constantes y C es la concentración del gas.

- Gases reductores pueden reaccionar con los iones oxígenos de la superficie del semiconductor.
- Gases oxidantes pueden reaccionar directamente.

El mecanismo de respuesta del sensor depende de una óptima combinación de sus propiedades catalíticas (superficie) y propiedades eléctricas (bulk), estas propiedades se pueden mejorar con diferentes materiales.

Dopando las estructuras de los óxidos con iones metálicos, pueden hacer esto posible, es decir dar mayor sensibilidad y hasta dar mayor selectividad.

2.6 Catalizadores

Los catalizadores incrementan la reacción química sin cambios en sí mismo. No cambia la energía libre de la reacción pero disminuye la energía de activación. Si el sensor depende de una reacción, el catalizador reducirá el tiempo de respuesta ayudando a mejorar la eficiencia del sensor.

El catalizador escogido influye en la selectividad del sensor. El caso ideal es cuando el catalizador cataliza la oxidación del gas en estudio pero no otros gases presentes.

Para aumentar la sensibilidad y selectividad algunos metales más usados son Pt y Pd o incluso el Au añadiéndolo catalíticamente.

En la tabla muestra como el dopaje de los semiconductores con algunos metales nos ayuda en la selectividad [6].

Tabla 2.3. Dopaje de algunos semiconductores y sus gases selectivos sensores

| GAS A DETECTAR | METAL ADITIVO USADO |
|-------------------------------------|---|
| CO | <i>Ag/WO₃, Fe₂O₃, Pd/SnO₂, Pt/SnO₂</i> |
| CH₄ | <i>Pt/SnO₂, Pd/SnO₂</i> |
| H₂ | <i>Pt/SnO₂, Pd/SnO₂, Pt/TiO₂, Nb/TiO₂</i> |
| NH₃ | <i>WO₃, Ag/WO₃, Cr_{1.8}Ti_{0.2}O₃, Pt/TiO₂</i> |
| O₂ | <i>In₂O₃, Pd/SnO₂, Nb/TiO₂, TiO₂</i> |
| C₂H₅OH | <i>Pt/TiO₂, Pd/SnO₂, Nb/TiO₂</i> |
| NO₂ | <i>WO₃, In₂O₃, LaFeO₃, Pd/SnO₂, Pt/SnO₂</i> |

Los semiconductores responden a varios gases reductores es decir no son muy selectivos, un método para poder solucionar este problema sería según Clifford, ensamblar varios sensores con diferentes sensibilidades para diferentes gases y luego resolver una serie de ecuaciones para hallar su concentración de todas las especies.

La dispersión de los aditivos pueden influenciar en la sensibilidad del gas por ejemplo para el SnO₂ dopado con Pt, Pd y Au muestra existe una diferencia de cómo estos se dispersan en su superficie así como se muestran en la figura siguiente:

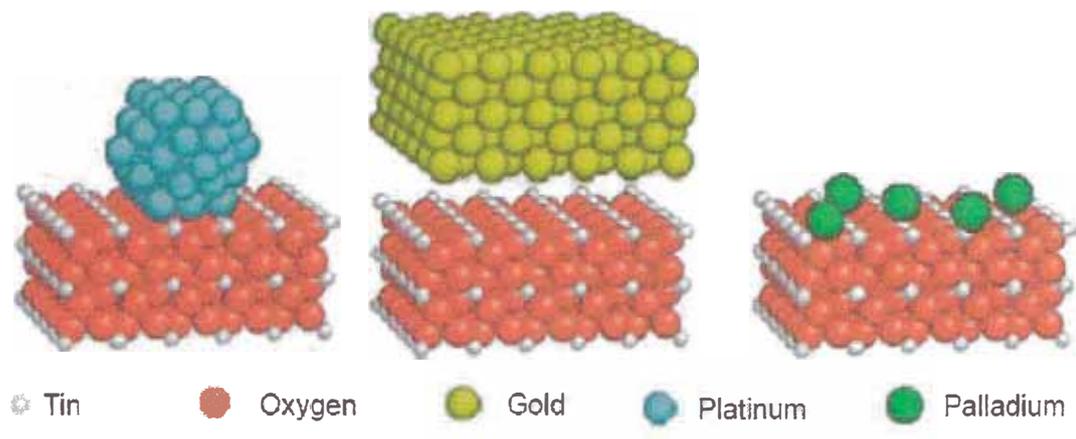


Figura 2.5. Representación esquemática de los aditivos distribuidos sobre la estructura del material receptor

2.7 Difusión del Metal dentro del Bulk:

Lo primero sería para que la difusión del metal dentro del bulk del sólido se de, es ocupar posiciones intersticiales o posiciones sustituyentes o induciendo cambios de estructura en la estructura del óxido metálico.

Agrupamiento superficial

En los catalizadores generalmente se tiene previsto que el metal aditivo envuelva la formación de nano estructuras sobre la superficie del óxido metálico, esto se ha observado que sucede en el caso de metales nobles. El diámetro de estos nanoclusters están en el rango de 1-8 nm como por ejemplo los metales de Pt y Pd proveen sitios de adsorción para el oxígeno y gases reductores también una nucleación sobre la superficie óxido metálico. La principal diferencia entre el Pt y Pd es que el Pd forma un compuesto estable con el oxígeno y que el Pt no; como resultado parte del Pt metálico proporciona no solo sitios de adsorción por oxígenos también ayuda a especies de oxígeno a extenderse en toda la superficie del óxido metálico donde ellos consiguen ionoadsorberse por captura de los electrones de los óxidos metálicos.

Este incremento en la densidad de especies oxígeno ióno adsorbidos explica la gran resistencia observada por la película de Pt-SnO₂.

El Pt provee sitios de adsorción para el gas reductor. Además disocia dentro su superficie estas especies a una velocidad más rápida que en la superficie del óxido

metálico, para que luego estas reaccionen con el oxígeno ionoasorbido. Esto explica el aumento en la sensibilidad y el tiempo de respuesta bajo para películas Pt-SnO₂.

Por otra parte para Pd forma un óxido estable en el aire, varios estudios demuestran que el paladio puede oxidarse a temperaturas menores que 300°C y consecuentemente a temperaturas altas también. Esta especie es la responsable y la predominante para la actividad catalítica, ya que este actúa aceptando electrones del semiconductor generando así una alta resistencia, para que luego esta carga atrapada en el paladio sea traspasada a los oxígenos ionoadsorbidos.

Hay dos tipos de mecanismo de sensibilización [5]:

a.- Sensibilización Química:

Sobre el clúster presente las moléculas de gas son disociadas, y transferidas al soporte; es decir consiste en la adsorción sobre el catalizador seguido por difusión del catalizador al soporte, esto es debido a que la energía de desorción es mucho más alta que la de difusión, el soporte puede actuar como una fuente de suministro de reactantes, aunque el caso opuesto de ambos también puede ocurrir. Sin embargo, normalmente el soporte se asume para ser catalíticamente inactivo, pero no siempre es así.

Es evidente que la selectividad y la baja temperatura de operación son obtenidas por este mecanismo. En este caso por ejemplo para el H₂, los óxidos no son muy activos para la activación del hidrógeno, pero el gas es activado por el metal depositado y los fragmentos activados migran hacia la superficie del semiconductor por un mecanismo spill-over (desbordamiento), reaccionando así con el oxígeno adsorbido. De esta manera, las reacciones que se producen en la superficie del óxido y la necesidad de hidrógeno puede proceder a temperaturas más bajas, y están a favor de más de reacciones que no consumen hidrógeno. Este tipo de mecanismo se produce por ejemplo en óxido de estaño, donde el Pt se sabe que permanecen en forma metálica en la mayoría de las condiciones de reacción.

b. Sensibilización Electrónica

En este caso existe una interacción electrónica entre las partículas y el elemento dopante de los semiconductores a través de la carga espacio creado en el semiconductores por la presencia de clústeres en la superficie.

Estos aditivos en la superficie de los semiconductores actúan como receptores, mientras que los semiconductores se comportan como un transductor de los cambios que se producen en la superficie de adsorción del gas. Este tipo de sensibilización hasta la fecha se ha observado en SnO_2 elementos impregnados con Ag, Cu y Pd, que forman óxidos metálicos estables cuando se exponen al aire.

El estado de oxidación de las partículas cambia en contacto con el gas, por tanto inducen al cambio correspondiente en el estado electrónico del semiconductor.

La evolución del estado químico del aditivo dependerá, en todo caso, de los gases presentes, lo que puede inferir un comportamiento dinámico del catalizador.

Es decir estos aditivos al formar óxidos estables en el aire, son reducidos por el gas a pensar. Los óxidos metálicos producen un fuerte agotamiento del electrón en la capa del semiconductor, este óxido formado reacciona con el gas reductor y debido a que la es más fácil que el gas reaccione con el óxido del aditivo que el oxígeno adsorbido la sensibilidad aumenta.

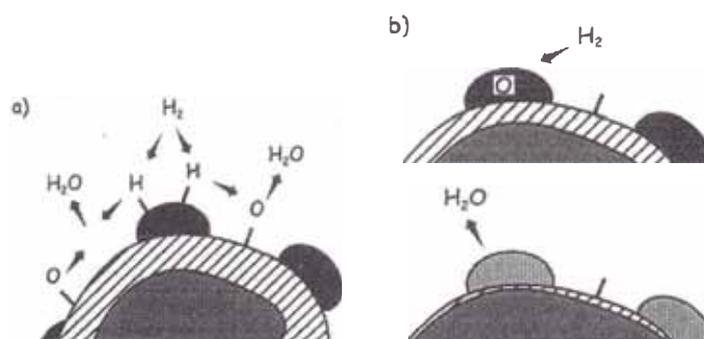


Figura 2.6. Mecanismo de sensibilización: (a) química; (b) electrónica

2.5 Característica de los Sensores

Debido a cambios en la temperatura ambiente causa cambios en el sensor, también la humedad causa variación en la conductancia, por lo tanto un sensor tiene que caracterizarse antes de su uso y establecer las condiciones óptimas de operación, la reproducibilidad y su exactitud.

a. Temperatura de Operación:

Las características de estos sensores semiconductores es de que probablemente son dependientes de la temperatura, todas las mediciones podrían realizarse a diferentes temperaturas. El rango de temperatura de interés tiene que ser determinado durante el trabajo experimental y es distinta para los diferentes óxidos y para y diferentes gases (tesis de sensores).

Para varios dispositivos, en temperaturas bajas generalmente la conductancia toma largo tiempo en estabilizarse, por tanto se debe esperar para realizar las medidas cuando la conductancia tiene un valor estable.

b. Curva de Calibración:

Esta curva se realiza para determinar la sensibilidad de un gas en función de la concentración y poder así determinar la concentración de una muestra problema. Para ello debemos fijar la temperatura de operación por las conclusiones de selectividad y sensibilidad.

c. Línea Base:

Está definida como la conductancia en aire limpio, en esta medición debe ser especificada si se trabaja con aire seco o si la línea base es definida como la conductancia en aire limpio con la cantidad especificada de vapor de humedad.

d. Sensibilidad:

Es la característica del dispositivo que provee la variación en sus propiedades físicas y/o químicas del material receptor cuando son expuestos al gas. Para mejorar esta característica se recomienda utilizar materiales nano-estructurados debido a que proveen una alta área superficial. Tomando en cuenta las reacciones que toman lugar sobre la superficie del sensor el tamaño de la partícula y los dopamientos pueden mejorar esta propiedad.

La sensibilidad para la concentración de un gas es definida como: Resistencia en gas R_g -resistencia en aire R_a (R_a expresado en porcentaje); $(R_g - R_a) / R_a \times 100\%$. La sensibilidad para los gases y mezcla de gases de interés pueden ser medidos durante

todo el rango de temperatura; para poder caracterizar completamente el sensor. Del estudio de sensibilidades, se puede determinar una temperatura óptima.

e. Tiempo de Respuesta:

Usualmente el tiempo de respuesta es definido como el tiempo que toma para lograr 90% del cambio final en la conductancia siguiendo un cambio en la concentración en el sensor.

Este parámetro mide el tiempo que toma para la conductancia alcanza un estado estable, en el aire o en mezcla de gas, después de que el sensor se encuentra conectado a la temperatura de funcionamiento de frío. Este parámetro es importante si el dispositivo es usado de un modo intermitente.

Las formas de las curvas pueden variar de un gas a otro; el tiempo de respuesta es un importante parámetro y este puede determinar la aplicabilidad del sensor.

La velocidad de deposición de especies adsorbidas puede ser lenta y por consiguiente el tiempo que toma para lograr un estado estable también; por tanto esto se opone a una operación intermitente, sin embargo, en altas temperaturas una operación como esta es posible.

f. Selectividad:

La selectividad es la capacidad del sensor para discriminar entre una mezcla de gases, el problema básico de los sensores de óxidos metálicos es que el valor de conductividad puede ser casi el mismo para diferentes gases y concentraciones, esto es bien conocido que estos sensores de gas sufren de la falta de selectividad.

Varias técnicas pueden ser empleadas para mejorar la selectividad, el problema consiste que ellos son muy frecuente influenciados por el vapor de agua, por tanto el cambio en el contenido de humedad en la atmósfera puede causar interferencias drásticas.

La selectividad del sensor de gas semiconductor puede ser la mejora de varias maneras y los más importantes y más utilizados métodos se describen a continuación:

- Uso de nuevos óxidos metálicos que son más sensitivos a gases y menor repuesta para la temperatura.
- Un mejor control de la micro estructura usando óxidos manométricos, para incrementar el área activa.
- Uso de nuevos catalizadores /dopajes.
- Nueva tecnología par la deposición del material.

g. Estabilidad

La estabilidad es una característica que toma en cuenta la reproducibilidad del dispositivo después de un largo uso. Para evitar los efectos de la no reproducibilidad después del uso repetitivo varios sensores de gas presentan un tratamiento térmico. Durante este tratamiento, los sensores son expuestos a altas temperaturas de calcinación 400 a 1000°C por 1 a 24 horas; para prevenir inestabilidades en su vida trabajo, durante cual ellos son continuamente calentados en 200-400°C.

El sensor de gas puede ser estable en un ambiente con atmosfera variable, pero esto puede también ser inestable en presencia de gases para ser detectados.

2.8 Técnicas para la Síntesis de Óxidos:

Como se ha visto anteriormente, tanto la técnica utilizada para la preparación del óxido y la manera en que los catalizadores se añaden son cruciales para la detección y el comportamiento de los materiales.

Son usados para obtener óxidos semiconductores; estos sólidos son fabricados por deposición de los átomos sobre un sustrato. Históricamente Bunsen y Grove fueron los primeros en obtener películas delgadas en un sistema vacío en 1852. Películas delgadas son ahora ampliamente usadas. Variando los procesos de deposición, y modificando las propiedades de las películas durante la deposición se puede obtener propiedades interesantes.

Algunos de los procesos de deposición envuelven tres pasos principales: Producción de los átomos, moléculas o iones, transporte de estas especies al sustrato a través de un medio; y la condensación sobre el sustrato, o directamente por vía química y/o electroquímica.

2.8.1 Deposición física a partir de la Fase Vapor [7]

Esta técnica está basada en la formación de un vapor del material que se pretende depositar en capa delgada. Para ello, el material en forma de sólido es sometido bien sea a un proceso de calentamiento hasta la evaporación (evaporación térmica) o bien se 'pulveriza' mediante un bombardeo intenso con partículas cargadas en forma de iones (**bombardeo catódico o sputtering**). En este último caso, los iones proceden de una descarga eléctrica entre dos electrodos en forma de plasma, utilizando un gas generalmente inerte (argón). También es posible bombardear la muestra con un haz de iones procedentes de una fuente externa de iones. Esta última técnica permite variar la energía y la intensidad de los iones que alcanzan la superficie del material a depositar.

Alternativamente, es posible utilizar la fuente de iones para bombardear directamente la superficie del sustrato durante el proceso de evaporación, con objeto impartir más energía a los átomos evaporados y mejorar con ello las propiedades de la capa depositada (adherencia, densidad, etc.). Esta técnica, denominada 'deposición asistida mediante haces de iones' o IBAD ha sido utilizada convenientemente para depositar capas de carbono (DLC) y de compuestos binarios y ternarios de la familia carbono-boro-nitrógeno.

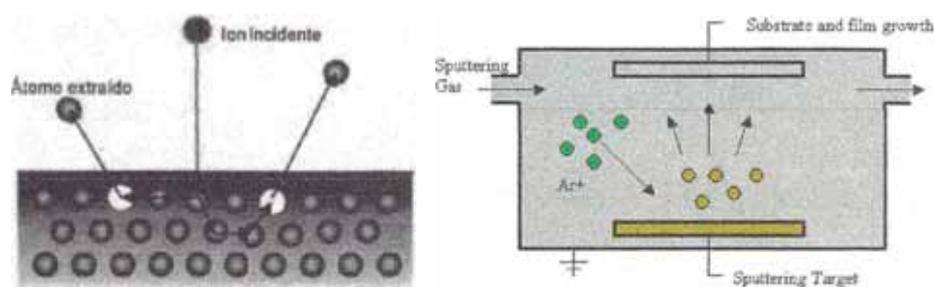


Figura 2.7. Proceso de sputtering

2.8.2 Deposición Vapor Química (CVD) [8]:

La técnica de CVD consiste en la reacción de una mezcla de gases en el interior de una cámara de vacío (reactor) para dar lugar a la formación de un material en forma

de capa delgada. Los subproductos de la reacción son evacuados hacia el exterior mediante un sistema de alta velocidad de bombeo (bomba 'roots' apoyada con rotatoria).

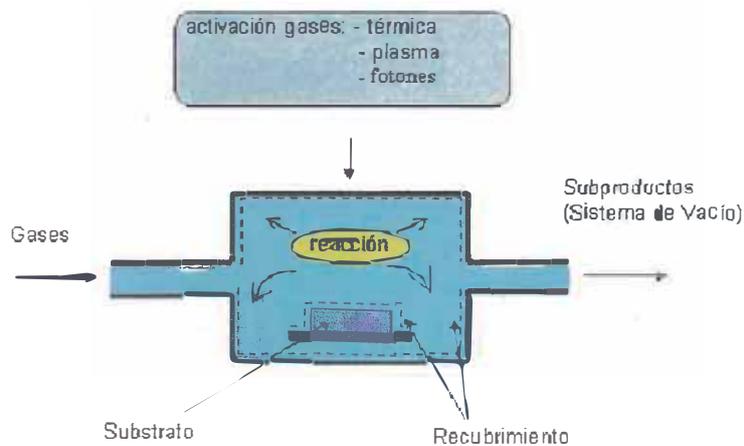


Figura 2.8. Deposición química en Fase de Vapor

El desarrollo de la técnica de CVD a baja presión (LPCVD) el trabajo en el reactor se mantiene habitualmente por debajo de 1 Torr, (aunque en ocasiones se utilizan presiones algo mayores) con objeto de aumentar la difusión de los gases a las regiones del sustrato no directamente expuestas (cavidades, poros, etc.). Con ello se favorece la reacción en superficie (reacción en fase heterogénea) y mejora también la homogeneidad en espesor del recubrimiento.

2.8.3 Técnica Sol Gel [9]:

El método sol gel es empleado para obtener nanopartículas de óxidos metálicos, el cual es un método económico y relativamente fácil.

Un sol es una suspensión estable de partículas coloidales solidas dentro de un líquido. Para que un sol exista, las partículas solidas, más densas que el liquido que las rodea, deben ser lo bastante pequeñas para que las fuerzas responsables de la dispersión sean mayores que aquellas de la fuerza de gravedad. Un gel es una red solida tridimensional interconectada y porosa que se expande de forma estable por un medio líquido y esta solamente limitada por el tamaño del recipiente que la contiene. Si la red solida está formada por las partículas de sol coloidal, se dice que

el gel es coloidal. Si la red está formada por unidades químicas subcoloidales entonces el gel es polimérico

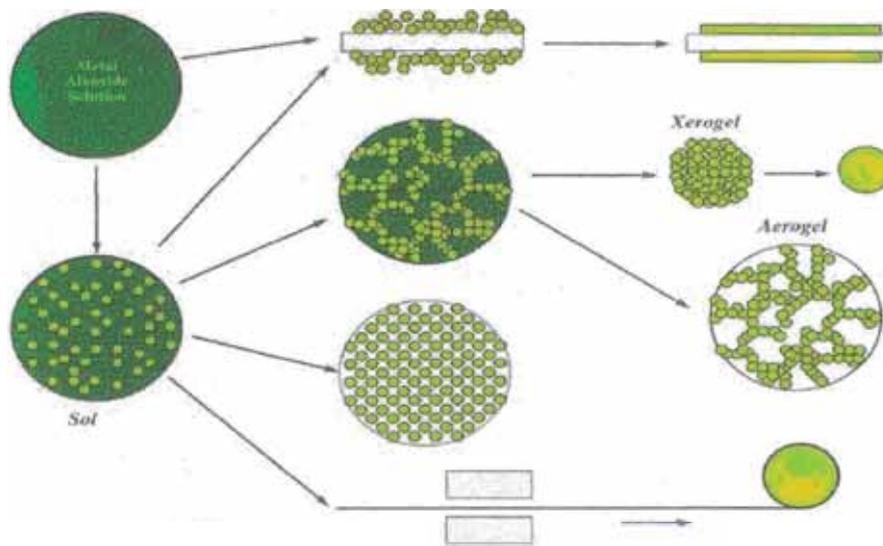


Figura 2.9. Rutas del proceso sol gel

El proceso sol gel se puede categorizar en:

- Un sol coloidal es preparado y las partículas coloidales (polvos) son precipitadas del sol (usualmente por cambio de pH).
- Se prepara un sol, al igual que en el primer método, las partículas se enlazan para formar un gel (en lugar de precipitarse), posteriormente, el gel se seca, para formar una cerámica porosa y se calcina para cristalizar o densificar el material.
- En este método, el gel se forma por la polimerización de unidades oligoméricas (en lugar de partículas coloidales).

Tanto en el segundo como en el tercer método, las soluciones coloidales pueden ser lanzadas, rociadas o sumergidas encima de los sustratos antes de la gelación. El segundo método se conoce como el proceso de “sol-gel dip-coating”. Una vez que se formó el sol, el sustrato (previamente tratado para asegurar una buena adherencia) es sumergido en la solución coloidal y se retira de manera uniforme en un ambiente específico.

Para poder formar las películas del óxido se puede proceder a la obtención de las nano partículas las cuales son luego dispersadas sobre el sustrato utilizando un pegamento orgánico.

Luego de adherir estas nanopartículas se procede a exponerlas a altas temperaturas para lograr una mejor adherencia.

2.9 Técnicas para la Adición de los Catalizadores.

El aditivo se añade por lo general ya sea en la misma solución que se utilice para la obtención de la película de óxido (el dopaje se tiene en la estructura) o en una solución que sea rociado después de la formación de óxido (por el dopaje de superficie).

2.10 Substrato (Alúmina Al_2O_3)

El sustrato es un importante parte del sensor, el material necesita ser robusto ya que tiene que servir como soporte mecánico y tener una alta conductividad térmica y su conductividad eléctrica baja.

Referencias bibliográficas

- 1) <http://es.wikipedia.org/wiki/Semiconductor> (28.09.09)
- 2) Eggins Brian, Chemical sensors and biosensors, John Wiley and sons, LTD, England 2005.
- 3) Levine, Ira. Fisicoquímica, vol. 2. Quinta edición, Madrid 2004.
- 4) Yang Wang, Yanmei Wang, Jianliang cao, Fanhong Kong, College of Chemistry Nankay University, Tianjin 300071, China Low- Temperature H_2S sensors based on Ag-doped $\alpha-Fe_2O_3$ nanoparticles, Sensors and Actuators B 125, 79-84 (2007).
- 5) Fierro J.J.G (Editor). Metal oxides. Chemistry and applications, Taylor and Francis Group 2006.

- 6) Javier Gonzalo Ruiz, Desarrollo de Biosensores enzimáticos minutarización para la industria alimentaria, Tesis Doctoral, universidad Autónoma de Barcelona, 2006.
- 7) René Ferro Fernández, Contribución al desarrollo de óxidos semiconductores depositados por rocío químico pirolítico para uso en celdas solares y sensores de gases, M. Sc., Universidad de la Habana Facultad de Física Departamento de Física General.
- 8) Jesús Miguel Sánchez Barricarte, Deposición de capas constituyentes de estructuras multicapa con funciones controlables eléctricamente, , Universidad de Zaragoza Departamento de Física aplicada
- 9) J. Livage, M. Henry and C. Sánchez, Sol-gel Chemistry of transition metal oxides, Laboratorio de Chimie de la Matière condensée, Université Pierre et Marie Curie, 4 Place Jussieu, Pag.21-25.

CAPÍTULO 3. PROPIEDADES DEL ÓXIDO DE ESTAÑO COMO MATERIAL SENSOR

CAPÍTULO 3. PROPIEDADES DEL ÓXIDO DE ESTAÑO COMO MATERIAL SENSOR

El material para construir un sensor es escogido basando en las propiedades termodinámicas de dicho material, a bajas temperaturas pueden dar una larga escala de medición a un bajo costo de un óxido de un metal noble para un nano para microestructuras. La técnica de tres dimensiones se basa en la construcción en bloques de este material formando como un edificio, cada placa de un mismo tamaño y orientación para controlar su morfología y también su ingeniería molecular para nano, meso, o micróscopica escalas generando varios sustratos.

SnO₂

3.1 Estructura cristalina

El óxido de estaño SnO₂ en el estado sólido tiene una estructura cristalina tetragonal del tipo rutilo (figura 3.1). La celda unitaria contiene seis átomos: dos de estaño y cuatro de oxígeno. Cada átomo de estaño se coloca al centro de seis átomos de oxígeno que están situados en los vértices de un octaedro regular, mientras que cada átomo de oxígeno se encuentra rodeado por tres átomos de estaño situados en los vértices de un triángulo equilátero.

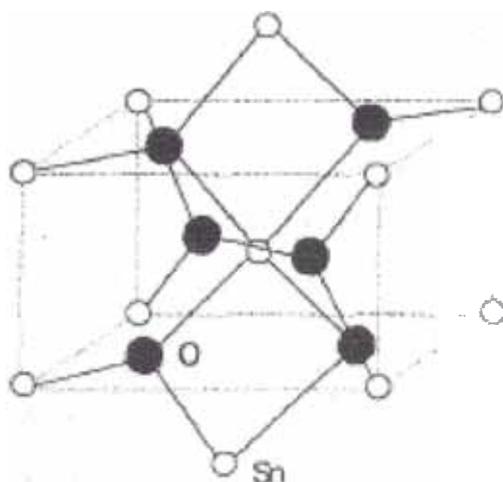


Figura 3.1. Celda unidad de la estructura cristalina del SnO₂ (rutilo)

Los parámetros principales cristalográficos del SnO₂ se presentan en la Tabla 3.1.

| | |
|---------------|------------|
| Simetría | Tetragonal |
| Grupo puntual | P4/mnm |
| a=b | 4,7372 Å |
| c | 3,1864 Å |
| c/a | 0,67 |
| O – Sn - O | 77° 20 m |

Tabla 3.1. Parámetros estructurales del SnO₂

Aunque la coordinación del estaño con el oxígeno es muy próxima a la octaédrica regular, medidas precisas de las distancias Sn-O muestran que el estaño está más cerca de 4 de los seis átomos de oxígeno con una distancia igual a 2,03 Å mientras que los 2 oxígenos restantes distan 2,07 Å. Estas dos distancias son comparables a la suma de los radios iónicos del O⁻² y del Sn⁺⁴, que son respectivamente 1,4Å y 0,71Å. Las distancias O-O son 2.53, 2.90 y 3.16 Å. La estructura de coordinación es 6:3 [1].

Se pueden subrayar, resumiendo, tres puntos importantes para el desarrollo de esta memoria:

- 1.- El gap de energía relativamente bajo y la alta movilidad de los electrones en la banda de conducción hacen del SnO₂ un semiconductor de tipo n.
- 2.- La pequeña masa eficaz de los electrones en la banda de conducción permite una fácil ionización de los niveles donadores (como las vacantes de oxígeno) con el consiguiente aumento de la conductividad eléctrica de tipo n (conductividad extrínseca).
- 3.- La naturaleza del enlace Sn-O, importante para el tipo de adsorción superficial de moléculas y para la fuerza del mismo, no está completamente clara. Se acepta, sin embargo, el uso del mecanismo de ionsorción, [2].

El diagrama de fase de los óxidos de estaño se ilustra en la figura. 3.3 [3].

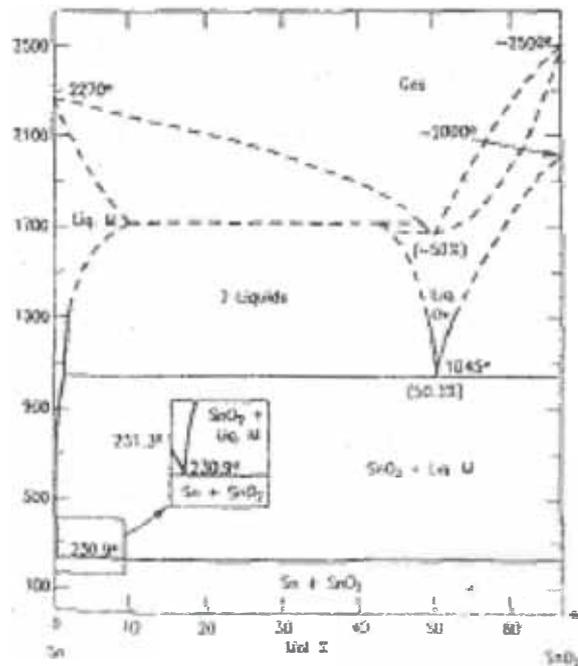


Figura 3.3. Diagrama básico del óxido de SnO_2

Se puede observar que:

a) El SnO existe solo en un estado metaestable por encima de 400°C el SnO se descompone en $\text{Sn} + \text{Sn}_3\text{O}_4$

- Las únicas fases estables en el intervalo de temperatura $300 - 1127^\circ\text{C}$ son el Sn líquido, el SnO_2 sólido y el SnO gaseoso.

Esto hace posible la creación de la fase estable SnO_2 en el intervalo de temperaturas: $300-400^\circ\text{C}$, que es generalmente la temperatura de trabajo de los sensores resistores.

3.2 Propiedades conductoras del SnO_2

El óxido de estaño es un sólido no estequiométrico: en el diagrama de fases, para ciertos valores de temperatura y presión, existen fases estables con contenido de oxígeno inferior al de la estequiometría del óxido. En el caso del SnO_2 el compuesto SnO_x es normalmente estable con $x < 2$. La falta de estequiometría se puede asociar con vacantes de oxígeno o con intersticiales catiónicos.

La distinción entre los diferentes tipos de defectos es importante para la discusión de la

conductividad iónica y la difusión química. Por lo que respecta a los fenómenos de transporte eléctrico las dos especies tienen el mismo efecto, es decir, introducen portadores de carga negativos en exceso (electrones).

El estado defectivo predominante en el SnO, son las vacantes de oxígeno [4]. Desde el punto de vista de la génesis del defecto se pueden encontrar dos situaciones [5]:

- 1- Pérdida del oxígeno reticular en los estratos superficiales.
- 2- Cambio de la estequiometría del “bulk”.

En el primer caso la extracción del oxígeno puede ser debida a agentes reductores o por la simple disociación del óxido [6]. Las vacantes de oxígeno, como se ha dicho anteriormente, se comportan como donadores: cuando se elimina un átomo de oxígeno se pierden los orbitales enlazantes entre el oxígeno y los cationes adyacentes. Los electrones correspondientes pueden pasar fácilmente a la banda de conducción.

Del mismo modo la vacante catiónica sería un aceptor. De hecho los átomos de oxígeno adyacentes tienen un orbital libre atractivo para los electrones. De esta forma los electrones de la banda de valencia pueden ser capturados por un estado localizado al interno del gap generando un hueco.

El balance de los portadores en la banda de conducción viene determinado por las vacantes de oxígeno mediante la pérdida o captura de electrones:



La conductividad depende de todos los portadores móviles, electrones, huecos y los propios defectos. A las temperaturas de trabajo de este material la movilidad de estos últimos es despreciable por lo que la conductividad vendrá dada por:

$$\sigma = ne\mu_e + p\mu_p$$

donde:

e: carga del electrón

n, p: concentración de electrones, huecos

μ_e , μ_p : movilidad de electrones, huecos

La concentración de portadores en un semiconductor intrínseco viene dada por [7]:

$$n_i = p_i = \sqrt{N_c N_v} \exp((-E_g)/2kT)$$

con:

N_c y N_v : densidad efectiva de estados en la banda de conducción, valencia

E_g =gap de energía

En el caso de un semiconductor extrínseco de tipo n, en presencia de una concentración de centros donadores que exceda la concentración de huecos, la concentración de electrones libres, en el límite de temperaturas bajas será:

$$n_e = \sqrt{N_c N_v} \exp((- \Delta E) / 2kT)$$

donde:

N_D = concentración de donadores

ΔE = energía del centro donador ($E_C - E_D$)

La densidad efectiva de estados en la banda de conducción viene dada por la expresión:

$$N_C = 2 \left(\frac{2\pi m^* K T}{h^2} \right)^{3/2} M_e$$

donde m^* es la masa efectiva en la banda de conducción y M_e es el número de mínimos equivalentes en la banda de conducción. Sustituyendo los valores para el SnO_2 se obtiene un valor de $5 \times 10^{18} \text{ cm}^{-3}$ a 300 K.

El óxido de estaño corresponde a este caso ya que la concentración de vacantes de oxígeno es muy alta y el gap es lo suficientemente elevado para que la concentración de huecos sea despreciable frente a éstas.

Por tanto la conductividad en el SnO_2 viene dada por:

$$\sigma = n_e e \mu_e$$

$$\mu_e = e\tau / m^*$$

donde:

μ_e = movilidad del electrón

m^* = masa efectiva del electrón

τ = tiempo de vida medio del electrón

3.3 Estructura superficial del SnO₂

La estructura superficial y la presencia de defectos superficiales son críticos para las propiedades eléctricas y de adsorción de este material [8]. La comprensión atómica de la superficie es la base para la comprensión de los fenómenos químicos e interacción gas-superficie y los mecanismos de transducción de estos fenómenos a los cambios de conductividad del material [9]. Debido a la doble valencia del estaño el material pierde fácilmente oxígeno superficial dando lugar a distintas reconstrucciones superficiales. La habilidad de este material para mostrar distintas estequiometrias en la superficie es importante para explicar los cambios que experimenta la conductividad del SnO₂ en respuesta a gases oxidantes o reductores y que hace que sea un material ideal para detectar gases [10].

Se puede encontrar la cara (110) en diferentes estados de oxidación, según las condiciones experimentales utilizadas para su preparación: oxidada (estequiométrica), reducida parcialmente, reducida y defectuosa.

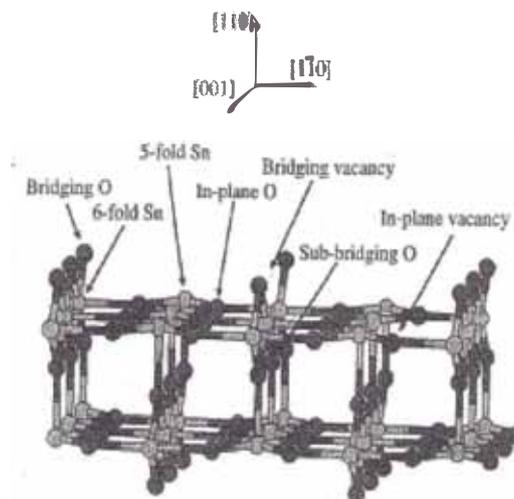


Figura 3.4 Superficie (110) con la terminología utilizada para los distintos tipos de iones superficiales. El estaño y el oxígeno están representados mediante esferas grises y negras, respectivamente

Descripción de las distintas superficies [11-12]:

a) Superficie oxidada: La capa atómica más externa está ocupada por oxígenos con coordinación 2 que ocupan posiciones “bridging” entre estaños con coordinación 6, que se encuentran en la segunda capa atómica.

b) Superficie reducida o parcialmente reducida: La eliminación de los oxígenos de la capa atómica externa da lugar a la cara reducida, donde el estaño presenta coordinación 5 o 4 y un cambio de estado de oxidación de Sn^{4+} a Sn^{2+} .

c) Superficie defectuosa: Cuando se forman vacantes de oxígenos en el plano la coordinación de los cationes vecinos disminuye a 4 o 3 (la designación de superficie reducida y defectuosa es inexacta puesto que las dos superficies son reducidas y defectuosas comparadas con la estequiométrica).

Hay distintas formas de preparar las distintas superficies y cada superficie tiene sus propiedades electrónicas [11-13]. La conducción en la superficie del SnO_2 depende de la distribución de los electrones en los estados electrónicos del salto de banda inducidos por las vacantes de oxígeno: al ir reduciendo la superficie el nivel de Fermi se desplaza hacia valores de energía más elevados. Así la superficie reducida es menos resistiva (más conductora) que la oxidada.

3.4 Descripción de algunos modelos de detección

A.- BARRERA SCHOTTKY

Hay en general un gran desconocimiento de los mecanismos particulares por los cuales interactúan el O_2 y el SnO_2 [11]. El oxígeno atmosférico se adsorbe exotérmicamente sobre la superficie del óxido de estaño. Según la temperatura, pueden encontrarse distintas especies fisisorbidas y quimisorbidas [14], como se puede observar en la siguiente figura:

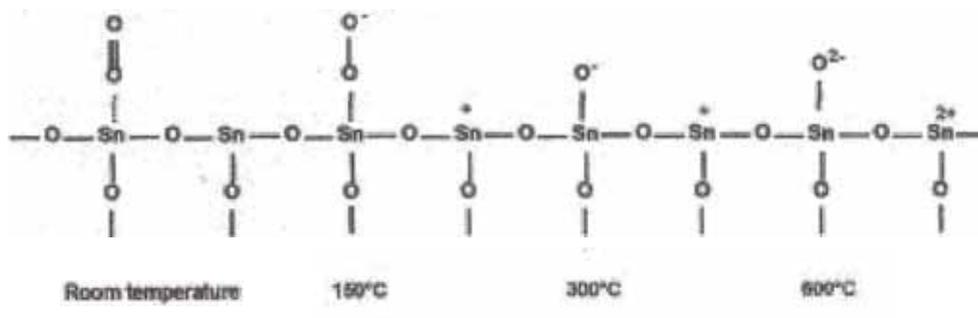


Figura 3.5. Pasos de fisisorción y quimisorción involucrados en la formación de especies iónicas de oxígeno en la superficie de SnO_2 .

En la tabla 3.3 se describe las temperaturas en las que se producen cambios en la superficie del SnO₂ poroso [15]:

Tabla 3.3 Cambios en la superficie de SnO₂ con la temperatura

| T (°C) | Cambio físico |
|--------|---|
| 150 | Desorción de O ₂ ⁻ |
| 160 | Transformación O ₂ ⁻ → O ⁻ |
| 280 | Empieza la desorción de agua |
| 400 | Desorción de OH ⁻ |
| 450 | Acaba la desorción de agua |
| 520 | Desorción de O ⁻ y O ²⁻ |

En el proceso de quimisorción las distintas especies de oxígeno atrapan electrones reduciendo la concentración de electrones en la parte interior de la superficie del material. Esta separación de cargas es la responsable de la formación de una barrera de potencial en la *interfase entre granos* de óxido conocida como **barrera de Schottky**, las características de la cual controlan el comportamiento electrónico del material. La adsorción de oxígeno no reconstruye la superficie oxidada.

B.- CONDUCTIVIDAD ENTRE GRANOS

En la superficie policristalina del sensor a una temperatura adecuada y en una atmósfera de aire limpia (sin gases detectables ni humedad):



Cuando se adsorbe el oxígeno captura electrones y el material sensor los localiza en su superficie. En presencia de un gas reductor (R), este gas se oxidará con el oxígeno quimiadsorbido, liberando los electrones atrapados, y se liberará una nueva molécula:



En el esquema descrito por la reacción 3.1 hay una densidad de carga superficial que da origen a la barrera de Schottky. Cuando ocurre la reacción 3.2 esta barrera disminuye, debido a la disminución de la carga superficial (figura 3.6). De esta forma, después de exponer el sensor a un gas, la barrera es más pequeña en la superficie policristalina y la conducción entre granos es más fácil. De forma macroscópica, esto implica una disminución en la resistencia en presencia de gases reductores.

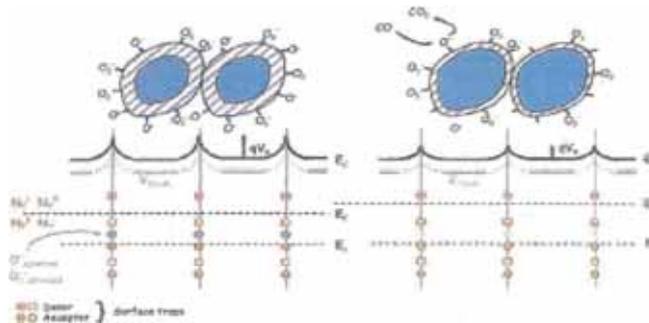


Figura 3.6. Representación esquemática de la adsorción del gas, formación de la barrera de Schottky (izquierda) y detección de un gas reductor (derecha). El oxígeno adsorbido crea niveles aceptores y los gases reductores introducen niveles donantes, dan electrones al SnO₂ creando vacantes de oxígeno

En el caso de gases oxidantes, como el NO₂, la barrera de Schottky aumenta debido a la fijación de mayor número de moléculas en la superficie. La carga iónica de estas moléculas es mayor que la del oxígeno y la resistencia aumenta.

C.- EFECTO DE LA TEMPERATURA DE DETECCIÓN

Existe una temperatura de máxima respuesta para cada gas: el cambio en la resistencia frente a la introducción de un gas combustible aumenta cuando aumenta la temperatura, pero cae a cero a temperaturas suficientemente altas [16].

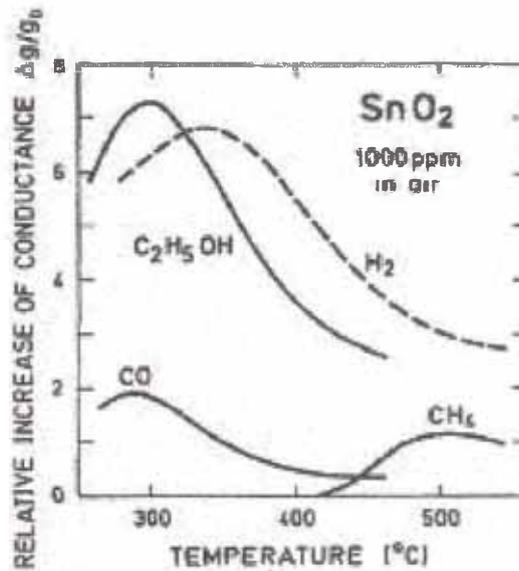


Figura 3.7. Respuesta de un sensor de SnO₂ frente distintos gases en función de la temperatura. En este caso, $S = \Delta G/G_0 = \Delta R/R_0$

La aparición de un máximo es universal, pero ocurre a distintas temperaturas para distintos gases y distintos óxidos (ver figura 3.7). A bajas temperaturas la respuesta es baja debido a la velocidad de las reacciones catalíticas, mientras que a temperatura más altas aumentan la velocidad de reoxidación de la superficie [17].

Estudios detallados de especies de oxígeno adsorbidas en función de la temperatura explican el origen del máximo de temperatura en la curva de sensibilidad/temperatura [18]. Hay varias especies involucradas: los iones O₂⁻ son la especie dominante a temperaturas inferiores a 200°C (temperaturas inferiores a las temperaturas de trabajo de estos sensores), aumentando la temperatura se disocia en O⁻. Alrededor de los 350°C disminuye la cantidad ocupada por el oxígeno y la especie dominante es O²⁻. Al aumentar más la temperatura se puede producir la interacción del gas reductor con oxígeno de red, pero este proceso no necesariamente resulta en la donación de electrones a la banda de conducción. Así el comportamiento general observado en la forma de la curva de sensibilidad/temperatura se explica mediante los cambios en la naturaleza y la ocupación de las especies de oxígeno en función de la temperatura.

Durante la detección de gases el estado de la superficie se identifica mediante las especies de oxígeno adsorbido. El gas combustible, R, reacciona con el oxígeno quimiadsorbido y establece un estado estacionario en la ocupación de la superficie que es inferior que la

ocupación de equilibrio en aire. La condición que debe cumplirse para detectar un gas (ver reacciones 3.1 y 2), [15]:

$$k_{-1} \ll k_2 P_R; k_1 P_{O_2}^{1/2} \gg k_2 P_R$$

Y la ocupación superficial:

$$\theta = \frac{k_1 P_{O_2}^{1/2}}{k_{-1} + k_1 P_{O_2}^{1/2} + k_2 P_R} \quad (\text{Eq. 3.1})$$

Las barreras de potencial de Schottky dependen de las especies de oxígeno adsorbido. Se pueden obtener distintas curvas de sensibilidad con la temperatura para distintos valores de desorción [19].

D.- EFECTO DE ADITIVOS EN EL ÓXIDO DE ESTAÑO

Es conocido que la adición de pequeñas cantidades de metales al óxido de estaño aumenta la sensibilidad y también la velocidad de respuesta [16]. Los sensores de SnO₂ convencionales llevan casi siempre Pd o Pt. Los efectos que fomenta este aditivo están relacionados con la actividad catalítica de los metales en la oxidación de gases inflamables. De todas formas los mecanismos por los cuales aumenta la sensibilidad no son los mismos para los distintos metales. Hay dos mecanismos de sensibilización: química y electrónica.

Sensibilización química (“spill-over”):

El metal facilita la oxidación en la superficie del semiconductor, no afecta la resistencia del material. El mecanismo de detección es el mismo que sin el metal. El metal aumenta la sensibilidad al gas aumentando la velocidad de las reacciones dando lugar a una disminución de la concentración de oxígeno quimiadsorbido.

Sensibilización electrónica:

Hay una interacción electrónica directa entre el metal y la superficie del semiconductor. Cuando cambia el estado de oxidación del metal con la atmósfera de alrededor, los estados electrónicos del semiconductor también cambian. Algunos metales típicos que producen este tipo de efectos son Pd y Ag. Forman óxidos estables en aire y se reducen fácilmente a metales cuando interactúan con los gases inflamables. El PdO o AgO producen una zona de separación de carga en la superficie del semiconductor que disminuye cuando se reducen a metales. No hay interacción electrónica entre el Pt y el SnO₂ porque el Pt no forma óxidos estables en estas condiciones.

Como se ha descrito en la introducción general se aprovechan los efectos de los aditivos para potenciar la selectividad de los sensores, así según el metal o aditivo el sensor puede ser más selectivo a unos gases u a otros. En este caso los sensores están dopados con un 1% de Pd, normalmente se utiliza este dopante para aumentar la sensibilidad a CO y CH₄ [13]. Se ha aprovechado este efecto para detectar estos gases de forma selectiva puesto que el efecto catalítico de los dopantes permite detectar el CO a bajas temperaturas y el CH₄ a altas temperaturas.

E.- EFECTO DE LA HUMEDAD

El vapor de agua está presente en el ambiente e influencia el estado de la superficie. Durante la detección de algunos gases también se produce agua en la reacción de combustión que puede afectar a la detección.

La adsorción de agua tiene importantes consecuencias en los procesos superficiales, y por lo tanto, también en la detección de gases. El agua se adsorbe sobre la mayoría de las superficies de óxidos debido a la atracción de su dipolo por las cargas iónicas, pero los mecanismos por los cuales se da la adsorción disociativa aún no están claros [20].

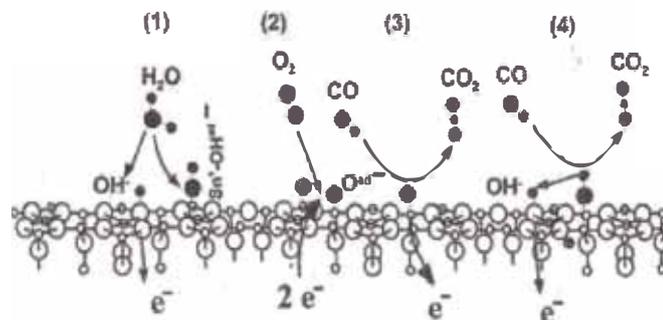


Figura. 3.8. Esquema de adsorción de agua sobre la superficie (110) del SnO₂. (1) Reacción disociativa de agua dando lugar a dos grupos hidroxilo. (2) Quimisorción de oxígeno como O⁻. (3) Combustión de CO con este ion. (4) Combustión de CO con un grupo hidroxilo.

El agua se puede adsorber sobre la superficie del SnO₂ como molécula o como grupo hidroxilo. Fisisorción como molécula no tiene efecto en la conducción y por encima de 400°K se disuelve por completo. La quimisorción de grupos hidroxilo disminuye la

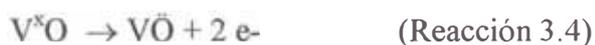
resistencia y estos grupos no se disuelven por encima de 600°K. Se sugieren dos mecanismos de interacción [20]:

(1) El hidrógeno resultante de la disociación de la molécula de agua en la superficie, se fija en un átomo de oxígeno de red superficial, actúa como donante.

(2) Hay dos grupos hidroxilos enlazados a átomos de estaño (Sn_{xred}), uno resulta de la disociación de agua y el otro de la reacción entre el hidrógeno y un oxígeno de red (Ox_{red}): su presencia en la superficie del óxido de estaño está probada de forma experimental (ver las siguientes reacciones). Se crea una vacante de oxígeno superficial (V_{xO}).



La ionización de la vacante de oxígeno:



Podría decirse que la presencia de agua en el ambiente favorece la interacción entre el oxígeno atmosférico y la superficie del óxido de estaño. Como consecuencia la interacción con los gases reductores también se ve favorecida. Esto sugiere que el agua actúa como catalizador.

Mediante métodos computacionales se muestra que tanto la adsorción de agua molecular como OH⁻ es favorable sobre las superficies (110) de SnO₂ y TiO₂ [21-22]. Ambas formas están estabilizadas por enlaces de hidrógeno. La adsorción de OH⁻ tiene una energía mayor. También aumenta la energía de adsorción para la formación de media monocapa, esto indica la existencia de una interacción repulsiva entre especies adsorbidas y sugieren que las configuraciones más estables son las que corresponden a coberturas bajas. Las moléculas que no tienen otras moléculas adsorbidas cercanas se disocian. La fuerza del enlace de hidrógeno depende del modo de adsorción (molecular o hidroxilo) de la molécula y de sus vecinos. Así la disociación ocurre cuando la cobertura es baja. La proporción de moléculas disociadas también depende de la temperatura.

Korotchenkov y cols. [23] (1999) estudian la influencia de la humedad en sensores de capa fina de SnO₂. Se observan máximos e histéresis en las curvas R (T) en ambiente húmedo. Este comportamiento puede explicarse mediante la desorción de agua molecular a T = 20-

100°C, quimisorción disociativa de agua a $T > 160^\circ\text{C}$ y desorción de grupos OH^- a $T > 400^\circ\text{C}$.

El agua influye en la carga superficial. Al igual que los gases reductores la humedad produce un aumento de conductividad en los sensores semiconductores de tipo n, y estos son muy sensibles a variaciones de humedad. Al aumentar la temperatura hay menos dependencia a la humedad [24]. Según McAleer (1987) [15] a los 450°C finaliza la desorción de agua.

Referencias bibliográficas

1. Z.M. Jarzebski and J.P. Marton, *J. electrochem. Soc.*, 123, 1990 (1976).
2. Fierro, J.L.G. *Metal oxides. Chemistry and applications.*
3. U. Kuxmann and I. Dobner, *Metall (Berlin)*, 34(9), 821-827 (1980).
4. J. Robertson, *Phys. Review B*, 30, 3520 (1984).
5. Aso, M.; Nakao, N.; Yamazoe, T.; Seiyama, T. *J. Catal.*, 57, 287 (1979).
6. M.J. Madou, S.R. Morrison, "Chemical Sensing with Solid State Devices", Academic Press, Inc., Boston, (1989).
7. S.M. Sze, "Physics of Semiconductor Devices", John Wiley & Sons, New York (1981).
8. Cox, D.F.; Fryberger, T.B.; Semancik, S.; Surface reconstructions of oxygen deficient SnO_2 (110), *Surface Science* 224 (1989) 121-142.
9. Lantto, V.; Rantala, T.T.; Rantala, T.S.; Atomistic understanding of semiconductor gas sensors. *Journal of the European Ceramic Society* 21 (2001) 1961-1965.

10. Batzill, M.; Katsiev, K.; Diebold, U.; Surface morphologies of SnO₂(110), *Surface Science* 529 (2003) 295-311.
11. Sensato, F.R.; Custódio, R.; Calatayud, M.; Beltrán, A.; Andrés, J.; Sambrano, J.R.; Longo, E. Periodic study on the structural and electronic properties of bulk, oxidized and reduced SnO₂ (110) surfaces and the interaction with O₂. *Surface Science* 511 (2002) 408-420.
12. Gercher, V.A.; Cox, D.F., Water adsorption on stoichiometric and defective SnO₂(110) surfaces, *Surface Science*, 322, 1995, 177-184.
13. Schierbaum, K.D.; Wiemhöfer, H.D.; Göpel, W.; Defect structure and sensing mechanism of SnO₂ gas sensors: comparative electrical and spectroscopic studies, *Solid State Ionics* 28-30, 1988, 1631-1636.
14. Ruhland, B.; Becker, Th.; Müller, G.; Gas-kinetic interactions of nitrous oxides with SnO₂ surfaces, *Sensors and Actuators B* 50, 1998, 85-94.
15. McAleer, J.F.; Moseley, P.T.; Norris, J.O.W.; Williams, D.E., Tin dioxide gas sensors, *J.Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 83, 1987, 1323-1346.
16. Yamazoe, N.; New approaches for improving semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 5, 1991, 7-19.
17. Heiland, G.; Kohl, D., Problems and possibilities of oxidic and organic semiconductor gas sensors, *Sensors and Actuators* 8, 1985, 227-233.
18. Gentry, S.J.; Jones, T.A.; The role of catalysis in solid-state gas sensors, *Sensors and Actuators*, 10, 1986, 141-163.
19. Botter, R.; Aste, T.; Beruto, D., Influence of microstructure on the functional properties of tin-oxide gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 22, 1994, 27-35.
20. Bârsan, N.; Ionescu, R.; The mechanism of the interaction between CO and an SnO₂ surface: the role of water vapour. *Sensors and Actuators B*, 12, 1993, 71-75.
21. Goniakowski, J.; Gillan, M.J.; The adsorption of H₂O on TiO₂ and SnO₂ (110) studied by first-principles calculations. *Surface Science* 350, 1996, 145-158.

22. Lindan, P.J.D.; Harrison, N.M.; Gillan, M.J.; Mixed dissociative and molecular adsorption of water on the rutile (110) surface. *Physical Review Letters*, 80, 4, 1998, 762-765.
23. Korotchenkov, G.; Brynzari, V.; Dmitriev, S.; Electrical behavior of SnO₂ thin films in humid atmosphere, *Sensors and Actuators B*, 54, 1999, 197-201.
24. Romppainen, P.; Lantto, V.; Leppävuori, S.; Effect of water vapour on the CO response behaviour of tin dioxide sensors in constant temperature and temperature-pulsed modes of operation, *Sensors and Actuators*, B1, 1990, 73-78

**CAPÍTULO 4. ALGUNOS EJEMPLOS DE
DETECCIÓN CON SENSORES BASADOS EN SnO₂
CON APLICACIONES EN MEDIOAMBIENTALES**

CAPÍTULO 4. ALGUNOS EJEMPLOS DE DETECCIÓN CON SENSORES BASADOS EN SnO_2 CON APLICACIONES EN MEDIOAMBIENTALES

En este último capítulo se expondrá brevemente la aplicación de sensores basados en SnO_2 dopados con Pd usando como soporte alúmina para la detección de diferentes gases como CO, hidrógeno, propano, alcohol, entre otros tomado de diferentes trabajos de la literatura.

4.1 DETECCIÓN DE GASES INDIVIDUALES EN AIRE

4.1.1 OBTENCIÓN DE CURVAS $S(T)$ PARA DISTINTOS GASES [1]

Para cada gas existe una temperatura (T_M) donde la detección es máxima (S_M). Para poder comparar las respuestas de sensores modificados con zeolita y sensores sin modificar se han realizado medidas a varias temperaturas para establecer donde se encuentra el máximo de detección en cada caso. En la Figura 4.1 se muestra un experimento realizado con sensores de Pd- SnO_2 (450°C) donde se dejan estabilizar durante 2 horas en aire sintético seco y seguidamente se introduce un escalón que contiene una concentración de 500 ppm de propano. Esto se repite a 4 temperaturas distintas ($T_1 < T_2 < T_3 < T_4$) donde $T_1 \sim 175^\circ\text{C}$ y $T_4 \sim 500^\circ\text{C}$ [2].

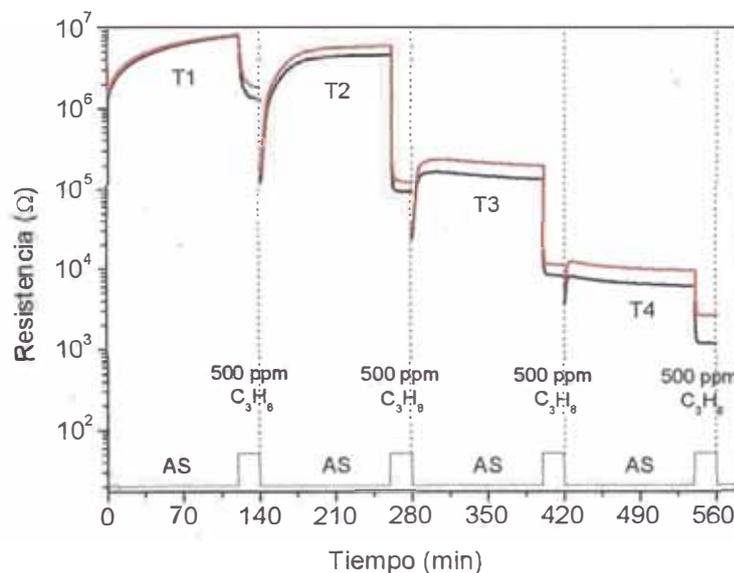


Figura 4.1. Resistencia de dos sensores de Pd- SnO_2 (450°C) en aire sintético seco y a 500 ppm de propano, para 4 temperaturas distintas.

A partir de la resistencia en aire y después de la exposición a un gas se calcula la **respuesta del sensor** (para sensores tipo n y gases reductores) de la siguiente forma [3]:

$$S = \frac{R_a}{R_g} \quad (\text{Ec. 4.1})$$

Donde R_a corresponde a la resistencia del sensor en aire y R_g a la resistencia del sensor en el gas analizado, ambas resistencias medidas a la misma temperatura. Todas las respuestas de los sensores se han obtenido con el promedio de 15 valores de resistencia en aire y en el gas de medida [4].

Así, sabiendo a qué temperatura se ha calentado cada sensor, mediante un calibrado que se muestra en el siguiente apartado, puede obtenerse la curva que se muestra en la Figura 4.2. Para sensores Pd-SnO₂ tratado térmicamente a 450 °C se obtiene una respuesta máxima a propano alrededor de 300°C [5].

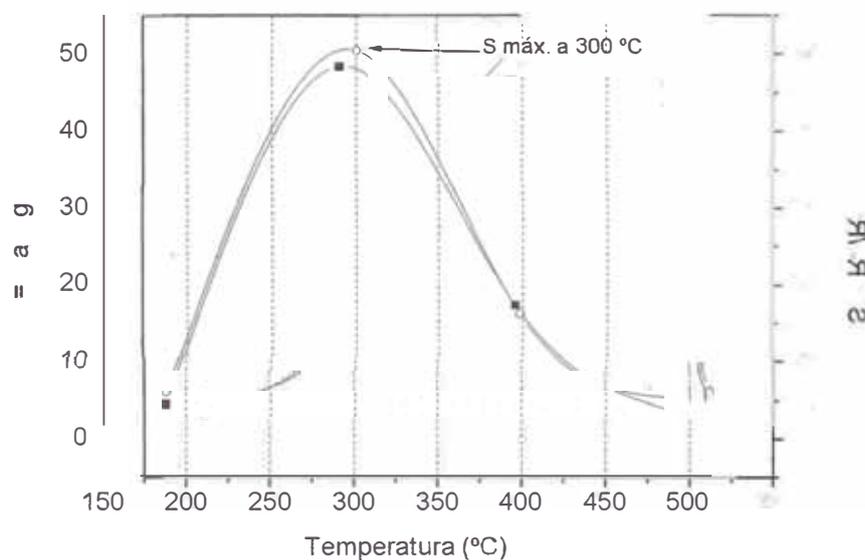


Figura 4.2. Respuesta de dos sensores de Pd-SnO₂ (450°C) a 500 ppm de propano en función de la temperatura.

En la Tabla 4.1 se indican las concentraciones de los distintos gases y vapores analizados con sensores Pd-SnO₂ tratados térmicamente a 450, 600 y 800°C sin modificar y modificados con zeolitas [6].

Tabla 4.1. Concentraciones de los gases/vapores analizados en aire sintético seco

| Gas / vapor | Concentración (ppm) | Diámetro cinético (Å) |
|----------------------------------|---------------------|-----------------------|
| CO | 250 | 3,690 |
| H ₂ | 500 | 2,827 |
| CH ₄ | 1000 | 3,758 |
| C ₃ H ₈ | 500 | 5,118 |
| C ₂ H ₅ OH | 20 | 4,53 |
| H ₂ O | 30% HR | 2,641 |

En la Figura 4.3 se muestra como ejemplo la respuesta a estos gases y vapores de sensores de Pd-SnO₂ tratados a 450°C sin modificar aun con zeolita. A una temperatura de 300°C la respuesta a la mayoría de gases y/o vapores es importante. En una mezcla gaseosa no sería posible distinguir a qué gas corresponde la respuesta.

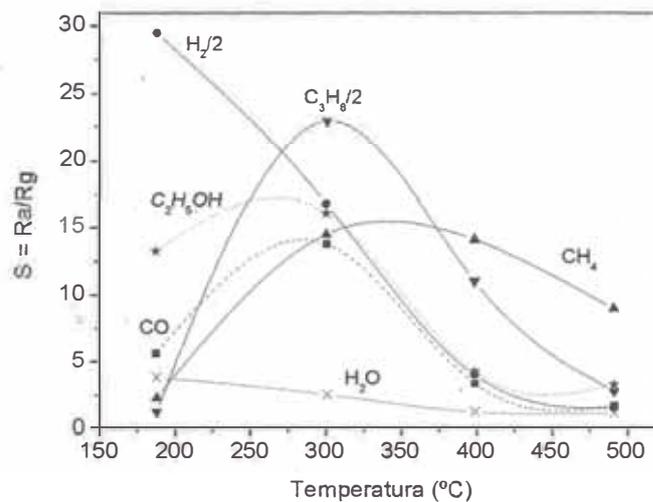


Figura 4.3. Curvas respuesta/temperatura de un sensor Pd-SnO₂ (450°C) a CO, H₂, CH₄, C₃H₈, C₂H₅OH y H₂O.

Las curvas de respuesta/temperatura se obtuvieron también para sensores modificados con zeolita para los tres tipos de sensores disponibles, es decir, tratados térmicamente a 450, 600 y 800°C [7].

4.1.2 Calibrado del sistema de medición de la T en correspondencia con el voltaje suministrado: T (V) [8]

Es importante conocer la temperatura de trabajo de los sensores, sobre todo, cuando se van a comparar respuestas de sensores a los que se les ha sintetizado una capa de zeolita con otros sin modificar (para evitar que haya otras variables que influyan en los resultados). Como se ha descrito en el sistema experimental los sensores se calientan mediante una resistencia calefactora de platino, que se encuentra en la parte posterior de los soportes de alúmina donde están fabricados los sensores, para los sensores de Pd-SnO₂ alúmina y mediante una resistencia de polisilicio en sensores micromecanizados. Ambos sistemas se alimentan con una diferencia de potencial que permite a estos dispositivos alcanzar su temperatura de trabajo. Con el objetivo de conocer con la mayor precisión posible la temperatura adquirida con un determinado voltaje, T (V), se realizó un calibrado que consta de dos partes:

- Calibrado R (V): Se introducen varios voltajes y se registra la intensidad que circula por la resistencia, obteniéndose el valor de la resistencia para cada voltaje alimentado. Este calibrado se hizo en la misma cámara donde se realizaron los experimentos.
- Calibrado R (T): Se calentaron los sensores en un horno y simultáneamente se registraron las resistencias de los calefactores.

Combinando estos dos calibrados se obtiene la relación T (V). A continuación se detalla este proceso de calibrado en sensores fabricados sobre alúmina y micromecanizados y el efecto de la modificación con zeolita [9]

4.1.2.1 Calibrado en sensores Pd-SnO₂ sobre alúmina [10]

Calibrado R (V): En la Figura 4.4 se representa la intensidad que circula por la resistencia calefactora con los distintos voltajes para sensores sin modificar y modificados con zeolita. Las curvas se han obtenido con un promedio de 18 sensores en cada caso. Se observa por las

desviaciones estándar que la dispersión de datos es similar en los dos casos y la diferencia entre los promedios entra dentro de esta desviación estándar, si bien, en sensores modificados esta intensidad es ligeramente inferior. También se observa que la forma de las curvas no es lineal indicando una dependencia de la resistencia con el voltaje, como se muestra en la Figura 4.4.

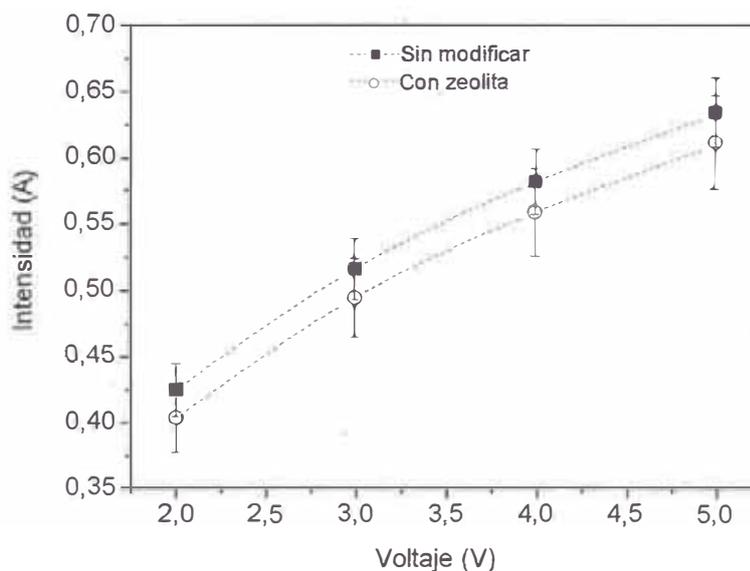


Figura 4.4. Curva $I(V)$ para sensores sin modificar y modificados con zeolita. Promedio entre 18 sensores para ambos casos.

Respresentando en la Figura 4.5 la variación de la resistencia con el voltaje se obtiene como cabía esperar una resistencia ligeramente superior para sensores modificados con zeolita. Durante la síntesis con zeolita se cubrieron los electrodos de platino de la resistencia calefactora con cinta de Teflón™ para evitar que se dañaran y evitar problemas de contacto eléctrico durante la calefacción, pero aún así se podrían haber dañado ligeramente y por eso son más resistivos [11].

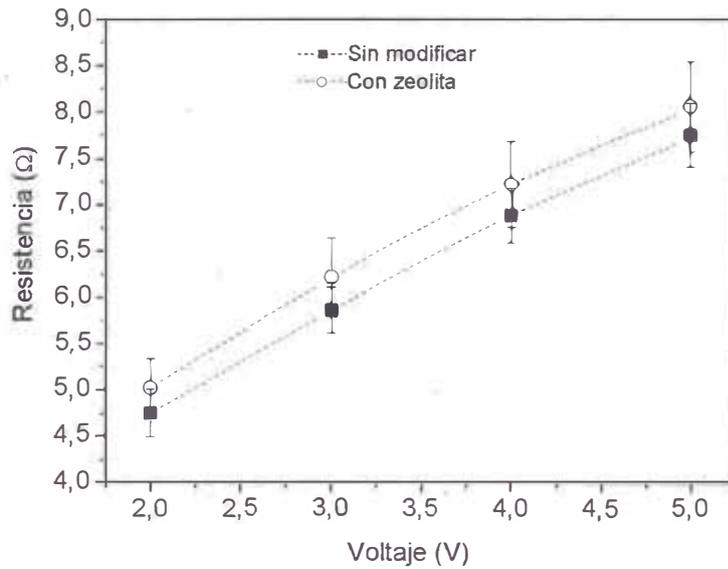


Figura 4.5. Curva $R(V)$ para sensores sin modificar y modificados con zeolita. Promedio entre 18 sensores para ambos casos.

Calibrado $R(T)$: En la Figura 4.6a se muestra el promedio de dos medidas realizadas en el mismo sensor, la desviación es muy pequeña y los datos se ajustan con un elevado coeficiente de regresión a una resta. Por eso se calibraron el resto de sensores con sólo 3 puntos, como puede observarse en la Figura 4.6b. De nuevo hay pequeñas diferencias entre el promedio de sensores con zeolita y sin modificar, que entran dentro de la desviación estándar [12].

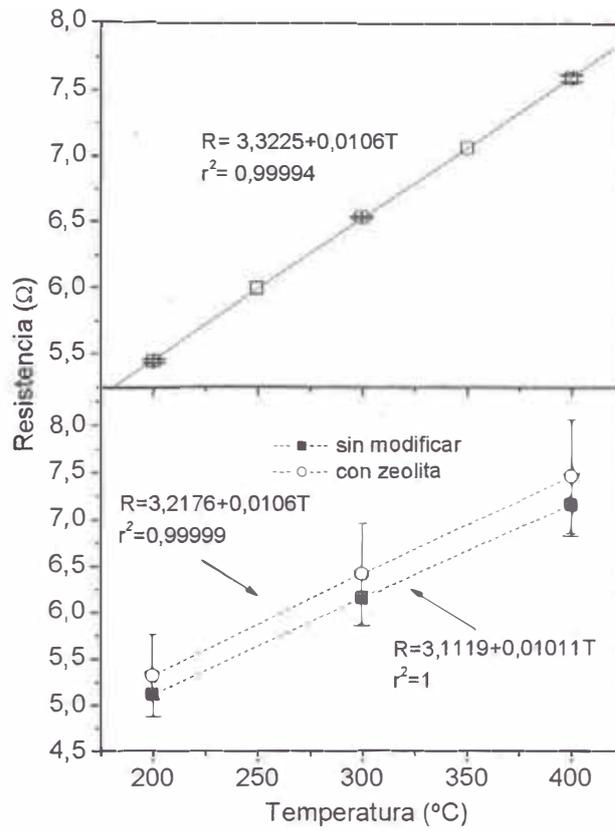


Figura 4.6. (a) promedio de dos medidas realizadas en el mismo sensor; (b) resto de sensores con sólo 3 puntos

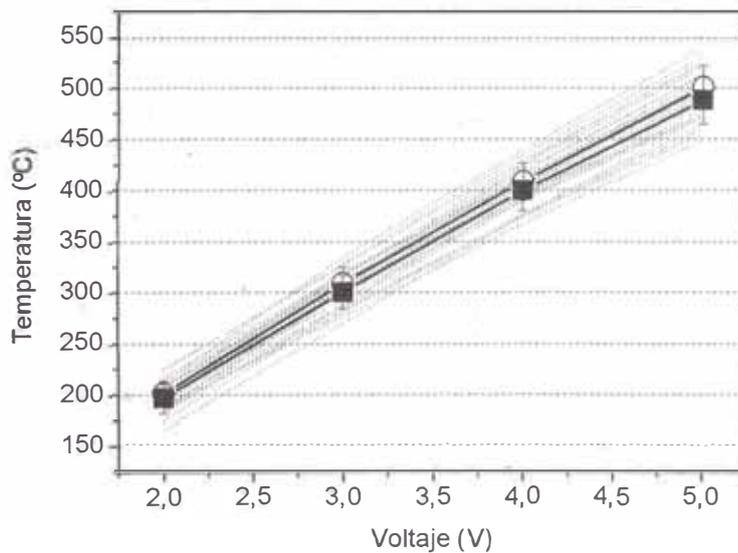


Figura 4.7. Curva $R(V)$ para sensores sin modificar y modificados con zeolita. Promedio entre 18 sensores para ambos casos.

Referencias bibliográficas

1. Streetman, B.G.; Banerjee, S.; "Solid State Electronic Devices", fifth edition (2000), Prentice Hall Series in Solid State Physical Electronics.
2. Enciclopedia Ullman's, 1994.
3. Dimitrijević, S.; "Understanding Semiconductor Devices", Oxford University Press 2000.
4. Bârsan, N.; Ionescu, R.; The mechanism of the interaction between CO and a SnO₂ surface: the role of water vapour. *Sensors and Actuators B*, 12, 1993, 71-75.
5. Batzill, M.; Katsiev, K.; Diebold, U.; Surface morphologies of SnO₂(110), *Surface Science* 529 (2003) 295-311.
6. Botter, R.; Aste, T.; Beruto, D., Influence of microstructure on the functional properties of tin-oxide gas sensors, *Sensors and Actuators B*, 22, 1994, 27-35.
7. Cabot, A.; Arbiol, J.; Morante, J.R.; Weimar, U.; Bârsan, N.; Göpel, W., Analysis of the noble metal catalytic additives introduced by impregnation of as obtained SnO₂ sol-gel nanocrystals for gas sensors. *Sensors and Actuators B*, 70, 2000, 87-100.
8. Cirera, A.; Cabot, A.; Cornet, A.; Morante, J.R., CO-CH₄ selectivity enhancement by in situ Pd-catalysed microwave SnO₂ nanoparticles for gas detectors using active filter. *Sensors and Actuators B*, 78, 2001, 151-160.
9. Cox, D.F.; Fryberger, T.B.; Semancik, S.; Surface reconstructions of oxygen deficient SnO₂ (110), *Surface Science* 224 (1989) 121-142.
10. Diéguez, A.; Romano-Rodríguez, A.; Morante, J.R.; Weimar, U.; Schweizer-Berberich, M.; Göpel, W., Morphological analysis of nanocrystalline SnO₂ for gas sensor applications, *Sensors and Actuators B*, 31, 1996, 1-8.
11. Dimitrijević, S.; "Understanding Semiconductor Devices", Oxford University Press 2000.
12. Gentry, S.J.; Jones, T.A.; The role of catalysis in solid-state gas sensors, *Sensors and Actuators*, 10, 1986, 141-163.

CAPÍTULO 5. ALGUNOS ARTICULOS REFERIDOS A SENSORES Y SU APLICACIONES

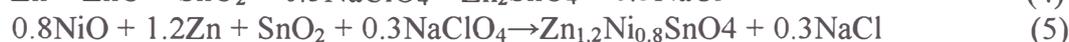
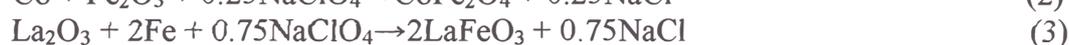
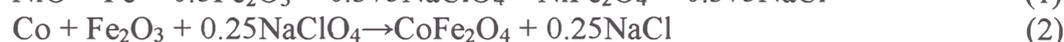
A.- The gas sensing properties of some complex metal oxides prepared by self-propagating high-temperature synthesis

1. Introduction

There is a need for new materials for chemiresistive gas sensors. Current materials suffer from significant cross sensitivity issues. Complex metal oxides such as ferrites have not been extensively explored. Heterogeneous combustion (or self-propagating high-temperature synthesis (SHS)) is a relatively new, but widely used synthetic method for the production of functional oxide ceramics, cermets and composites. An SHS synthesis involves the rapid reaction of the starting mixture in a combustion wave with the direct formation of the product occurring almost instantly. Here we report the SHS synthesis of nickel and cobalt spinel ferrites (NiFe_2O_4 , CoFe_2O_4), orthorhombic lanthanum ferrite (LaFeO_3) as well as zinc–nickel stannate ($\text{Zn}_{2-x}\text{Ni}_x\text{SnO}_4$ with $x=0$ and 0.8). We have fabricated gas sensors from these materials and have evaluated their resulting gas sensing properties.

2. Experimental

The combustion process was carried out in air with mechanically ground mixtures of appropriate metal (Fe, Co or Zn), metal oxides (used as diluents) and NaClO_4 . All the reagents were obtained from the Aldrich Chemical Company and used as supplied. Precursor materials were combined in stoichiometric quantities according to the following reactions:



The SHS reaction was driven by the exothermic oxidation of Fe, Zn or Co metal. Sodium perchlorate was used as the internal oxidizing agent in the reaction. Appropriate metal oxides act as a heat sink. This starting material (~1–2 g) was pressed isostatically with a pressure of 1 t into pellets with diameter of 13 mm and thickness of 2 mm.

A REKROW RK-2060 Micro Torch (UK) was used to ignite the pellets. This promoted an orange-yellow propagation wave, which traveled at a velocity between 1.0 and 1.5 mm s⁻¹ and reached a maximum temperature of 1350–1500 K. The products from the reaction were ground and washed with deionized water to remove sodium chloride

from the product. The resulting powders were sintered at 1420 K–2 h (1)–(2) and at 1670 K–36 h (3) respectively (4 and 5 were not sintered). The powders were then sieved through a 150 μm sieve and mixed into an ink using a previously reported method. The as prepared inks were printed directly on gold inter-digitated patterned electrodes on 3×3 mm alumina chips and calcined in a furnace at 600 °C for 2 h to burn out the organic phase of the ink and fix the powders to the sensor chip surface. The fired chips had 50 μm platinum wire spot-welded onto the gold contacts of the chip, which are used to suspend the sensor on stainless steel pins in molded polyphenylene sulfide housings.

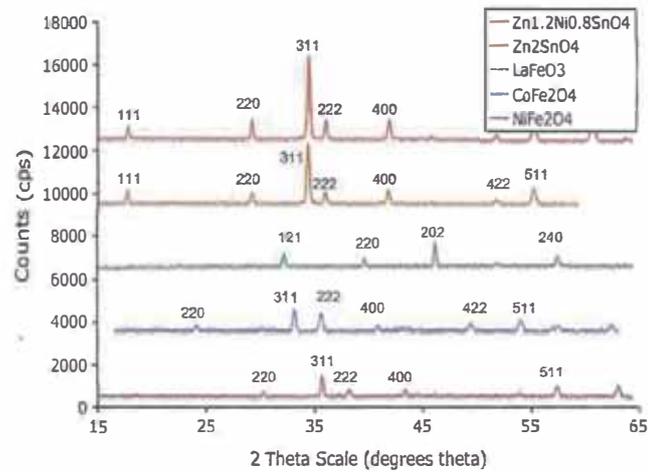


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the sensor materials.

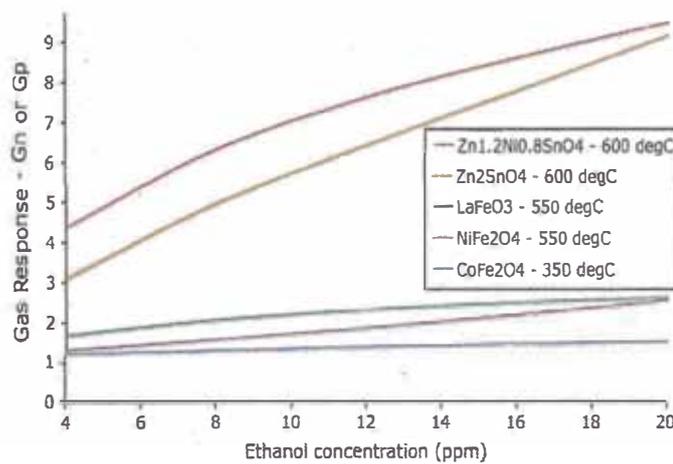


Fig. 3. Gas response (G_n or G_p for LaFeO_3) of the sensors to ethanol at their optimal operating temperatures.

3. Results and discussion

The prepared sensors were then analyzed by X-ray powder diffraction and scanning electron microscopy (SEM). X-ray powder diffraction (Fig. 1) showed that single phase cubic spinel structures were produced for the sintered ferrites (1)–(2) as well as for pure and substituted

stannates (4)–(5). The lanthanum ferrite (3) was found to be orthorhombic with the following lattice parameters: $a=5.560$, $b=5.551$, $c=7.854$ Å. The cubic spinels had the following lattice parameters: (1) — 8.331 Å; (2) — 8.339 Å; (4) — 8.657 Å and (5) — 8.608 Å. These lattice parameters were identical to those reported in the literature within experimental error. Scanning electron microscope imaging of the samples (Fig. 2) indicated an open porous morphology with an average particle size of 1 μm for the CoFe_2O_4 , Zn_2SnO_4 and $\text{Zn}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{SnO}_4$ samples (Fig. 2B, D and E respectively). The NiFe_2O_4 and LaFeO_3 samples (Fig. 2A and C respectively) had significantly different morphologies and larger crystallite sizes. The NiFe_2O_4 morphology consisted of large (several microns) multifaceted crystals densely packed on top of each other.

The LaFeO_3 morphology consisted of large crystals with extended layer growth, leading to the production of a large number of step and kink sites (Fig. 2C).

Gas sensing experiments on the screen-printed sensors were performed on an *in-house* test-rig designed to maintain up to six sensors at constant operating temperature (varied between 300 and 600°C) via a heater driver circuit connected to each sensor's heater track. Resistance measurements were taken using a Keithley multimeter. The sensors were tested with a range of gases (ethanol, ethane, ethene, propane, propylene, ammonia and carbon monoxide, all from BOC gases) in environmentally relevant concentrations, all diluted using synthetic air.

Fig. 3 shows the five sensors concentration dependent responses to ethanol gas at their optimum operating temperatures. All of the sensor materials gave n-type responses to ethanol (Gas response, $G_n = \text{Resistance in test mixture} / \text{Resistance in air}$) with the exception of the LaFeO_3 sensor, which gave a p-type response (Gas response, $G_p = \text{Resistance in air} / \text{Resistance in test mixture}$). All of the sensors gave measureable responses to ppm levels of ethanol gas, although in the case of the Zn_2SnO_4 and $\text{Zn}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{SnO}_4$ sensors this was appreciably higher in magnitude than the others; responses of ~ 9 to 20 ppm ethanol rather than 2 or less. The CoFe_2O_4 , NiFe_2O_4 and LaFeO_3 sensors show only a limited dynamic range, while the Zn_2SnO_4 and $\text{Zn}_{1.2}\text{Ni}_{0.8}\text{SnO}_4$ sensors have an extended dynamic range, with gas responses of almost ten being achieved on exposure to 20 ppm ethanol.

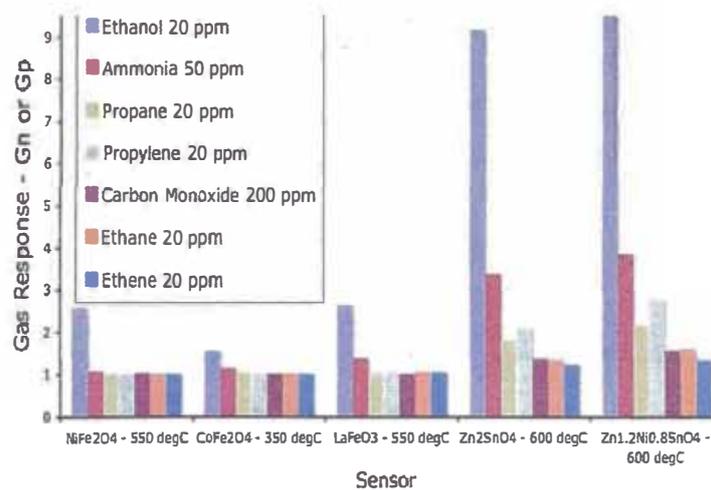


Fig. 4. Gas responses (Gn or Gp for LaFeO₃) of the sensors to a variety of reducing gases at the sensors optimal operating temperatures.

Fig 4 shows the response of the sensors to a variety of gases in environmentally important concentrations. In all cases the sensors show some selectivity toward ethanol, in the case of the Zn₂SnO₄ and Zn_{1.2}Ni_{0.8}SnO₄ sensors this was especially significant with gas responses at least double that of 50 ppm ammonia. The enhanced response of the Zn₂SnO₄ and Zn_{1.2}Ni_{0.8}SnO₄ sensors can be attributed in part to the open and porous microstructure of the as prepared sensors (Fig. 2). The responses of the CoFe₂O₄, NiFe₂O₄ and LaFeO₃ sensors were broadly similar despite the samples having significantly different microstructures. Interestingly the LaFeO₃ sensor gave significant gas responses, particularly to ethanol gas, in spite of the poor porosity of the sample. The relatively high sensitivity in this case is attributed to the large number of step and kink sites that may allow for the preferential adsorption and ionization of oxygen at the material interface. Only a small amount of gas sensing work on NiFe₂O₄, LaFeO₃ and Zn₂SnO₄ has been previously reported; in all cases a limited number of gases were examined and poor sensitivity and selectivity were found. Where sensors were found to be selective toward a particular gas, large concentrations were examined, far in excess of what can be reasonably expected as environmental pollutants, typically in the region of 200–1000 ppm. The complex metal oxide sensors prepared here by an SHS route give far greater sensitivity and selectivity (Fig. 4) than those previously prepared.

4. Conclusion

A novel self-propagating high-temperature synthesis of these materials has been performed and their application as gas sensors for environmental monitoring has been demonstrated. SHS gives good control over phenomena such as particle size and morphology that allows

gas sensor performance and gas selectivity to be greatly improved. This route shows great promise for the production of complex oxide materials for gas sensing applications that show improved selectivity and sensitivity.

B.- Modeling and optimization of diffusive layers in potentiometric and amperometric electrochemical gas sensors

1. Introduction

We have previously developed some basic physicochemical models on the behavior of solid-state electrochemical-based oxygen sensors attending to the diffusivity of their porous layers and phenomenological descriptions on the diffusive filter-effect of these layers in multi-component gas mixtures. We propose a generalization of the previous models to multi-component gases both in steady-state and transient conditions in potentiometric and amperometric measurements. The objective of this work is to model, verify and optimize the behavior of conventional solid-state electrochemical gas sensors in terms of the diffusion layer covering one of their catalytic electrodes.

2. Experimental

Several ceramic-based sensors with the structure (diffusive layer) / electrode / electrolyte / electrode have been designed. Fig.1 shows a schematic view of the prepared samples. Electrodes are made of platinum with a 30%wt. loading of Y_2O_3 -doped ZrO_2 (yttria-stabilized zirconia, YSZ). The electrolyte is a solid-state O^{2-} ion conducting ceramic (YSZ). Both electrodes are exposed to the same atmosphere, but one of them is covered by a porous, diffusive material. Details on monolithic ceramic technology for the preparation of this kind of sensors, including tape casting, screen printing and ceramics cofiring, can be found elsewhere. Sensors with this structure are very usual in the context of oxygen and exhaust gas detection. When exposed to a multi-component gas mixture at high temperatures (between $\sim 400^\circ C$ and $800^\circ C$), these sensors provide an equilibrium Nernst voltage in terms of the ratio of oxygen partial pressures between each electrode.

Several families of sensors have been prepared by introducing differences in the diffusivity of porous layers. The layers were initially made of Al_2O_3 and a sacrificial material. As the ceramic process included ceramic firing at $1450^\circ C$, the sacrificial material was burnt and pores were generated. Table 1 indicates the kind of sacrificial material (conventional graphite or carbon nanofibers) and its concentration in the layers. This has led to a set of

almost identical sensors but with different expected pores size and density (i.e. different diffusivity) in their porous layers covering one of the electrodes.

Fig.2 shows an example of two very different porous layers, with different morphologies.

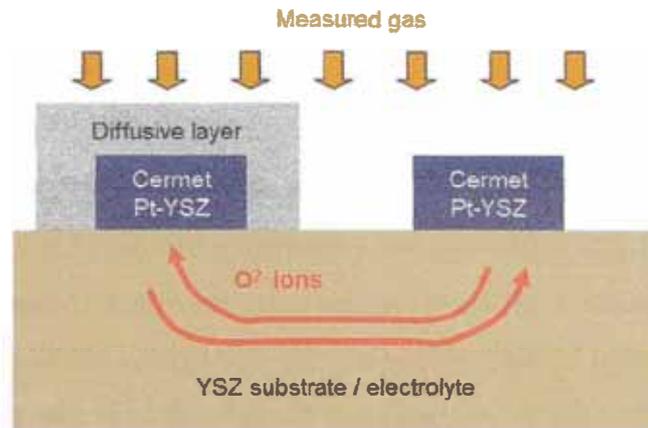


Fig.1. Schematic cross-sectional view of the designed structure. Both electrodes were exposed to the same atmosphere. However, the steady-state gas composition in the nearby of the three phase boundary reaction sites of each electrode was not necessarily the same, as one of the was covered by a diffusive layer.

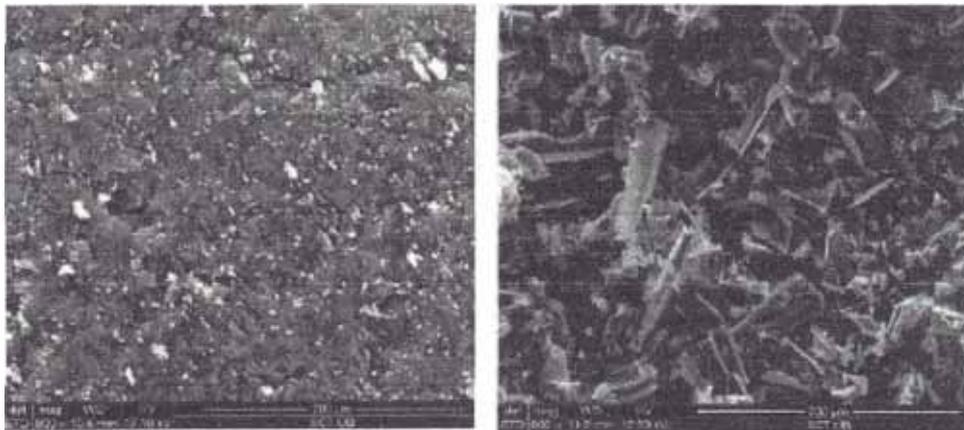


Fig.2. Porous YSZ, with two very different morphologies of diffusion layers: (left) pores generated by carbon nanofibers, (right) pores generated by graphite micropowders.

Table 1. List of groups of sensors with the differences between their diffusive layers.

| Sensors family | Pore density | Sacrificial material | Qualitative behavior |
|----------------|--------------|------------------------|----------------------------|
| A | 40% | Graphite powder <100µm | Almost 'transparent' layer |
| B | 40% | Graphite powder <20µm | High molecular diffusivity |
| C | 20% | Graphite powder <20µm | High molecular diffusivity |
| D | 5% | Graphite powder <20µm | Low diffusivity |
| E | 1% | Graphite powder <20µm | Low diffusivity |
| F | 1% | Carbon nanofibers | Extremely low diffusivity |

Sensors were allocated in a synthetic gas testing chamber at a controlled temperature of 700°C to different O₂-N₂ binary gas mixtures and O₂-N₂-CO mixtures. Their temporary

open circuit voltage was registered while exposing to these mixtures, in order to calculate their equilibrium response and their transient behavior as well. Sensors were measured as amperometric sensors as well, by carrying out different cyclic voltammeteries.

3. Results

Fig.3 shows different behaviors for some of the prepared gas sensors families. The positive voltage is for the electrode which was not covered by the diffusive layer (i.e. directly exposed to the measured gas).

Two main qualitative differences can be pointed. First, some groups of sensors (families A and C, in the case of Fig.3) showed a stationary voltage which was, in average, zero (sensor A) or almost zero (sensor C) whereas other sensors provided a nonzero steady state voltage. Second, a negative transient voltage was detected in the case of sensors A, D and F, but not in sensors of the C-family. The duration of the transient behavior seemed to correlate with the magnitude of the steady state voltage.

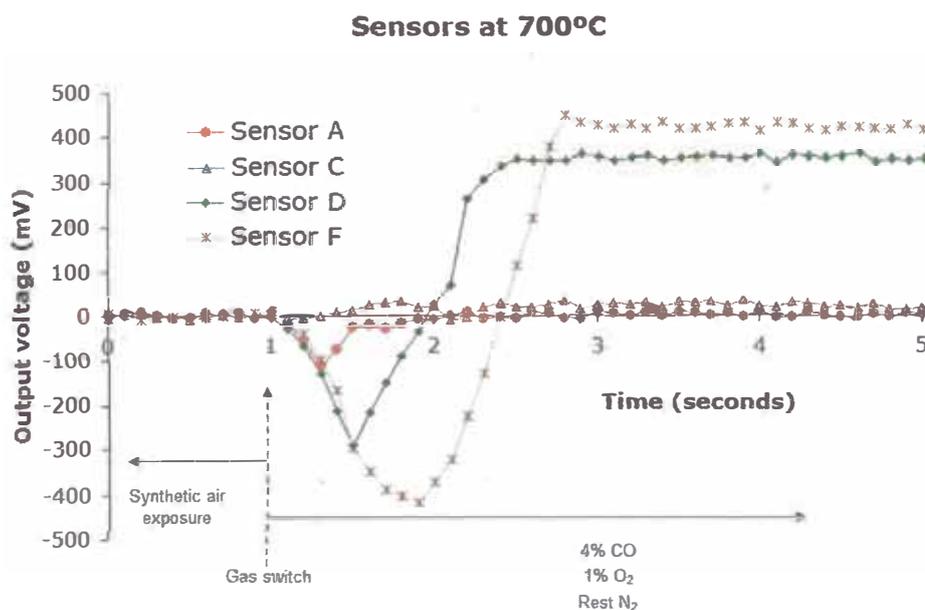


Fig.3. Example of the behavior of sensors belonging to different families.

The observed behaviors can be discussed by separating the electrochemical phenomena in the Nernst Pt/YSZ/Pt cell from the diffusive behavior in the porous layer covering one of the electrodes. Certainly, if the two electrodes are exposed to the same atmosphere, its equilibrium open circuit voltage should be zero as they are made of the same material (cermet Pt-YSZ) and no mixed potential effects can be taken into account. This is the case of

sensor family A, with a 40% porosity in the diffusive layer. A layer with a so high porosity lets the diffusion through the electrodes with almost no blocking effects.

Multi-component gas mixtures may lead to different diffusivities for each molecular species. As the second gas mixture contains carbon monoxide, oxygen and nitrogen, it is possible that the respective molecular partial pressure in the bulk gas is different from the local partial pressure of each gas species in the nearby of the interface electrode-electrolyte, as molecules diffuse through the porous layer. This effect should be more evident as increasing the density of the porous layer (i.e. decreasing the layer porosity). This is in accordance with the observed behaviors, as the highest layer density (Sensor family F) leads to the highest open circuit voltage.

4. Conclusions

Sensors with the lowest porosity (1% porosity with carbon nanofibers as the sacrificial material) led to the most sensitive response due to the filtering effect of the diffusive layer before reaching the catalytic electrode. This made the molecular partial pressures in the nearby of the interface electrode-electrolyte different from the partial pressures in the bulk gas.

C.- Microwave-based gas sensor with phthalocyanine film at room temperature

1. Introduction

The air quality is a multidisciplinary topical subject. Most of the air pollutants are present in urban areas but also in the surrounding rural regions. The variety of the involved chemical species and their interactions induces a complex atmospheric pollution problem and constitute public health dangers. The expensive costs and the regular maintenance of the current analysis installations constitute an obstacle to their expansion. The sensor represents a lever to this problem of cost. Currently, the commercialized gas sensors are based on a conductimetric transduction using non-stoichiometric in oxide, which presents a long lifespan with a ppm resolution at low-costs and times response compatible with environmental monitoring. In the past, the juxtaposition of non-selective sensors, in systems of recognition such as the electronic noses, was often proposed. However, the selectivity represents a stumbling block for the sensor and network of sensors because of the drift in time of individual elements. To solve this problem of selectivity, we propose a complementary point of view with a new

process, based on microwave transduction, which consists in the measurement of the permittivity (ϵ) variation of sensing material consecutive to the adsorption of molecules on the surface of the sensing layer in a wide frequency range. The variation of the permittivity of the environment is the main phenomenon of this technology whereas it only operates in the second order in the case of the conductimetric transducers. Here, the microwave transduction is applied to the detection of ammonia and toluene using metallophthalocyanines as sensing materials. Phthalocyanines and macrocycles are families of sensing molecular materials used in the development of gas sensors, particularly with the acoustic transduction like surface acoustic waves (SAW), but also with optical, electrochemical or conductimetric transductions.

2. Principle

The microwave gas sensing transduction proposed here is based on microwave characterization, which measures the frequency evolution of the sensitive material's permittivity consecutive to the adsorption of molecules on the surface of the sensitive layer at room temperature. The permittivity ϵ of a material is complex $\epsilon = \epsilon' - j\epsilon''$ which, in the range of microwaves, undergoes a strong decrease for its real part (ϵ') whereas its imaginary (ϵ'') part passes by an extremum. The real part of the permittivity (ϵ') is linked to a capacitive effect of molecules whereas the imaginary part of permittivity (ϵ'') is linked to the conductivity. The geometry of the propagative structure is a grounded coplanar waveguide (GCPW) produced on a glass substrate and covered with a sensing material deposited in thin layer. Thus, the permittivity variation modifies the characteristic impedance and the propagation constant of the sensor. This variation, which is specific to a gas and to a sensing material, depends on the working frequency. At each frequency, the wave, reflected by the sensor, is attenuated and out of phase compared to the incident wave, due to specific gas-sensing interaction with the material. With geometry of propagative structure matched to the range of microwaves, like a coplanar circuit, the dimensions were optimized using HFSS simulation to induce a significant variation of the reflected and/or transmitted waves through the sensitive material layer. Using a vector network analyzer (VNA), the sweep in a wide frequency range (30 MHz–20 GHz) gives spectrum of this gas-material interaction. The response of the microwave sensor is the reflected coefficient at each frequency, which is a complex number representing the ratio between the incident electromagnetic wave at the input of the circuit and the reflected wave.

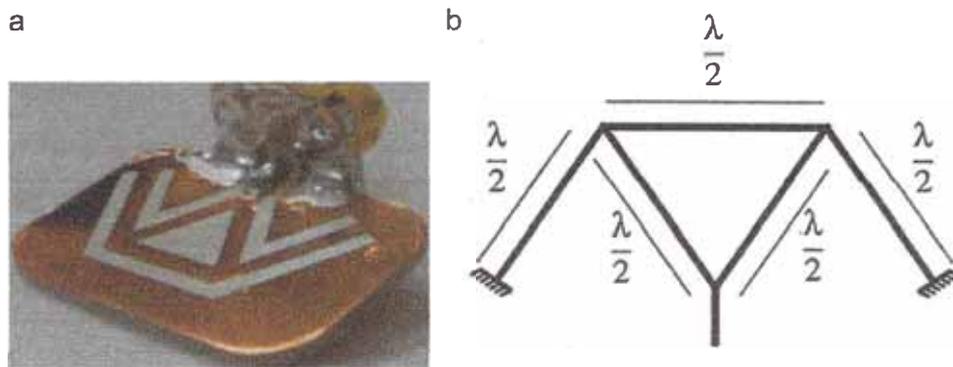


Fig. 1. (a) Picture of the microwave gas sensor without sensitive material layer, the sensor is composed to a copper layer as conductor ($20\mu\text{m}$), a glass substrat (1.6 mm), a copper layer as ground. (b) Schematic of microwave gas sensor with dimension in wavelength

3. Design conception

In respect of the low cost manufacturing, the substrate is a microscope slide with a width around 1.6 mm. Different steps of polishing and photolithography conduct to a copper design on the surface of the substrate. The width of the copper layer is estimated to $20\mu\text{m}$. The Fig. 1 a shows the picture of the sensor before the sensitive layer deposition. The design described with the Fig. 1b is composed by a repetition of half wavelengths. Several experiments were performed to optimize the microwave response profile. The cobalt phthalocyanine was deposited on the surface of the antenna, by means of a thermal evaporation (using system VEECO 770 at Institut Pascal in Clermont-Ferrand) with a pressure of 10^{-6}mbar , and a deposition rate of 2°A s^{-1} . The thickness deposited was 3000°A as controlled by a quartz crystal microbalance. The choice of the CoPc layer is justified by its affinity with ammonia and the weakness of affinity with toluen. Then the specificity of each response is due to the interaction of the sensitive material and the pollutant subjected to microwave excitation.

4. Protocol of measurement

The experimental device is made up with two mass flow meters to regulate the concentration in polluting gas in a constant flow of gas vector. The global flow is fixed at $0.5\text{ L/min} \pm 5\%$. The mixture is created before the introduction in the test cell. The volume of the experimental cell and the global flow induce a renewable of gas mixture around 13 times per minute in the cell and supposed homogeneity of mixture pollutant/vector gas. Thus, experiments were produced with 1 min-long exposure periods under a controlled pollutant concentration in an argon flow with an accuracy of $\pm 7\text{ ppm}$, alternating with 4 min periods under pure argon. In the case of the ammonia exposition, a mass flow meter controls a vector gas, here the argon, and the other one controls a mixture of argon/ammonia with a concentration of 1000 ppm in

NH_3 . The two mass flow meters were controlled in opposition, keeping constant the total flow and pressure within the analytical chamber (cell). It allowed us to monitor the concentration of ammonia in gas vector. The cycle of exposure to ammonia was made by increasing the concentration from 0 to 500 ppm by 100 ppm steps and decreasing the concentration (from 500 to 0 ppm) using the same steps. In the case of the toluene exposition, the controlled evaporation and mixing system (CEM) from Bronkhorst is used to evaporate toluene in an argon flow regulated by two mass flow meters. In case of the toluene exposition, the range of concentration is induced between 0 and 2000 ppm with identical steps of 500 ppm. Each experiment is a suite of cycle. The toluene experiment is obtained by more ten cycles. This continuation of cycle induces an evaluation of the dispersion. To exclude a possible evolution of the response's sensor due to the temperature shift, the temperature is controlled and fixed to the room temperature (25°C). The measurements are developed without humidity to exclude this parameter in the results. However, CoPc is known to give very stable responses to ammonia in relative humidity range [10–70%], as published recently.

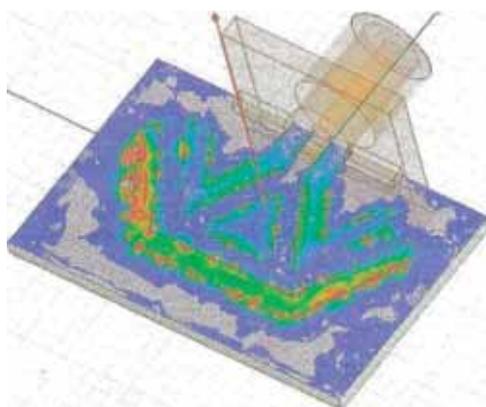


Fig. 2. Electric field mapping at resonant frequency computed using the finite-element solver HFSS.

5. Principle

With geometry of propagative structures matched to the range of microwaves, like a coplanar circuit, dimensions were optimized using HFSS simulation to induce a significant variation of the reflected waves through the sensitive material layer. The Fig. 2 represents the propagation of the electric field on the sensor surface. This modeling takes account of the thin layer of CoPc (300 nm) with a relative permittivity of about 12. This dielectric value represents the optimal correspondence between the experimental sensor and the simulated sensor. The used frequency is the resonant frequency of the antenna. The strongest variation of the electric field is obtained in the thin layer placed on the copper strip. The Fig. 3 represents the experimental and the simulated evolutions of the reflected coefficient (dB) as a function of the frequency

spectrum of the antenna covered by the sensitive material and the experimental antenna without sensitive layer. Experimentally, the influence of the layer is shown by the difference of the reflected coefficient (dB) curves. The resonant frequency is shifted by the addition of the sensitive layer and induces a strong decreasing of the magnitude. However the experimental set of points is in accordance to the simulation in magnitude extrema. The optimization of the antenna is highlighted by the electromagnetic concentration effect of the CoPc dielectric layer. The difference between the curves can be explained by the fixed permittivity in the case of the simulation which can present a variation in relation to the experimental parameters. The series of calculation indicates an optimal correspondence with a fixed permittivity value of about 12. However the difference of the resonant frequency is near 10 MHz, which is explained by the real frequency evolution of the permittivity. By using a VNA (here ZVB Rhodes and Schwarz), the sweep in a wide frequency range (30 MHz–20 GHz) gives a spectrum of this gas-material interaction. The response of the microwave sensor is the reflected coefficient at each frequency, which is a complex number representing the ratio between the incident electromagnetic wave at the input of the circuit and the reflected wave.

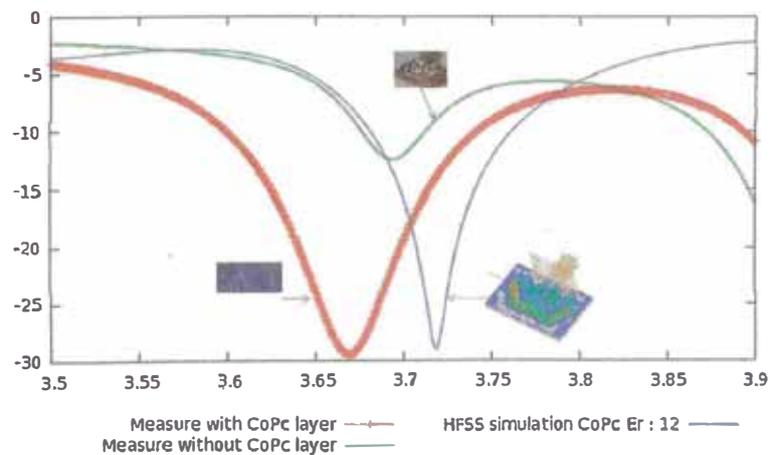


Fig.3. Variation of the amplitude of reflected coefficient in dB as a function of frequency for the experimental sensor (with and without sensitive layer) and the modeled sensor with HFSS (relative permittivity estimated to 12).

6. Protocol of measurement

Before the experiment, a Short-Open-Load calibration is applied at the input of the sensor as the reference plane and excludes the errors due to the (VNA + cable). The exploited signals are the real and imaginary parts of the difference of the reflected coefficient between the presence of the pollutant and without pollutant: $\Delta\Gamma = \Gamma_{(Ar+pollutant)} - \Gamma_{(Ar)}$ for each concentration. The chosen reflected coefficient without pollutant is the value at the beginning

of the experiment after 1 h of argon flux exposition. The $\Gamma_{(\text{Ar}+\text{pollutant})}$ is the reflected coefficient after 1 min of pollutant exposure.

7. Results and interpretation

To summarize, the previous works have demonstrated that the response of the sensor is only due to the presence of the sensitive layer and its interaction with pollutant. The reversibility of the sensor is demonstrated with numerous cycles of increasing and decreasing pollutant concentration steps. The design optimization obtained by using the HFSS modeling of the sensor conducts to present experimental series of results involving argon and two kinds of pollutants: ammonia and toluene. To discriminate the exploited signal for each concentration, the results are presented at the resonant frequency of the antenna with a representation of the imaginary part of the reflected coefficient as a function of its real part. A first observation (Figs. 4 and 5) leads to conclude to the presence of distinct groups of couples (real and imaginary) for each concentration. The experimental dispersion is associated to the group of couples for each concentration. This shift can be associated to the different phenomena at the sensitive layer. The absorption and diffusion effects in the sensitive layer are not excluded as hypothesis. The chosen width of the sensitive layer represents more 10% of the copper width to satisfy a non-negligible electromagnetic propagation through the layer. The used sensitive material is devoted to a significant interaction with ammonia using the conductimetric transduction in the literature. The Fig. 4 represents the couple of values of the exploited signal with ammonia pollutant. The results demonstrate that the microwave transduction follows this case. The intimate relation between the electrical conductivity and the complex permittivity explains these phenomena. Whatever the pollutant is, the evolution of the imaginary part of the exploited signal as a function of the real part shows a set of aligned points. The curves are quasi linear with distinct groups linked to each concentration. However, the results in the Fig. 5 underlie a discriminated response by microwave transduction, which is explained by the influence of the pollutant on the relative dielectric permittivity. According to the results, the microwave transduction demonstrates a quantitative response in presence of each pollutant in argon flux. In the ammonia case, the effect of the conductivity corresponds to the conductimetric transduction. In the toluene case, the effect of the permittivity seems to be an explanation.

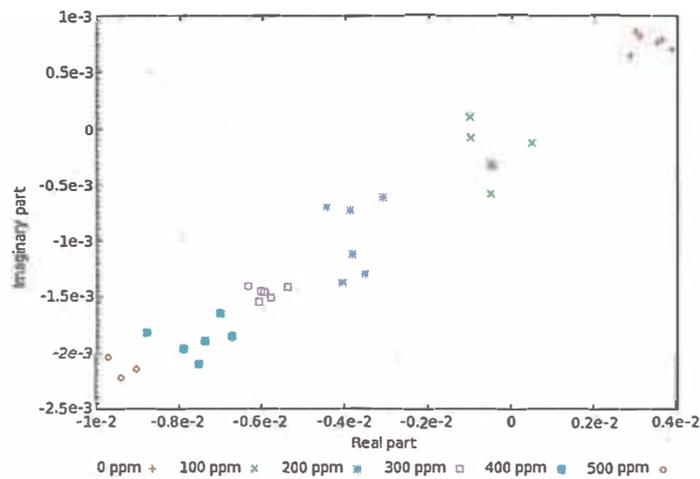


Fig.4. Imaginary part as a function of real part of response sensor in linear scale at resonant frequency, for CoPc sensor. The pollutant is ammonia. The reference reflected coefficient is associated to argon flux during 1 h before the experiment.

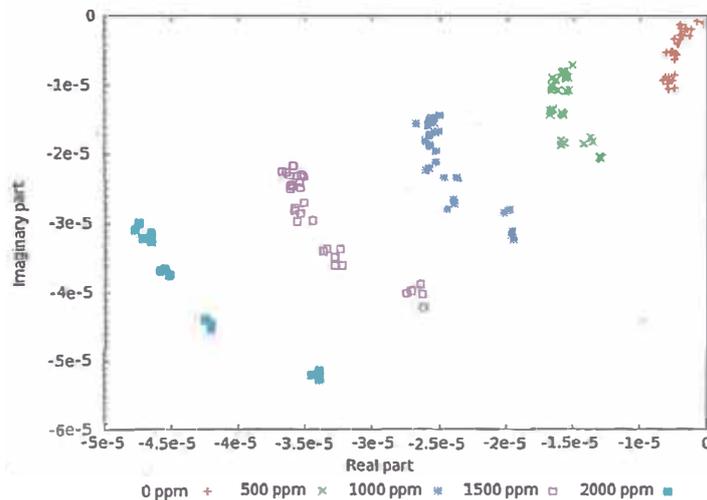


Fig. 5. Imaginary part as a function of real part of response sensor in linear scale at resonant frequency, for CoPc sensor. The pollutant is toluene. The reference reflected coefficient is associated to argon flux during 1 h before the experiment.

8. Conclusion

We present the development of a microwave transduction at room temperature with a CoPc layer as sensitive layer. This work highlights a sensor response to different concentrations of ammonia and toluene in argon flux. The results are the first steps to evaluate the selectivity of the microwave transduction and will be completed by new sensor expositions to different mixes of ammonia and toluene in argon flux. Humidity and temperature effects are the next steps of the work about the microwave gas sensor. The adsorption phenomena at low concentration depend to the used temperature and need to be evaluated in the response sensor.

The authors are also currently working on the interaction mechanism between adsorbed gas molecules and phthalocyanine films and the development of a RFID gas sensor.

References

- [1] N. Yamazoe, Chemical sensors R&D in Japan, *Sensors and Actuators B* 6 (1992) 9–15.
- [2] D.E. Williams, Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors, *Sensors and Actuators B* 57 (1999) 1–16.
- [3] B. Timmer, W. Olthuis, A porous SiC ammonia sensor, *Sensors and Actuators B* 107 (2005) 666–667.
- [4] W. Jakubik, M. Urban Czyk, E. Maciak, Metal-free phthalocyanine and palladium sensor structure with a polyethylene membrane for hydrogen detection in SAW systems, *Sensors and Actuators B* 127 (1) (2007) 295–303.
- [5] Y. Chen, W. Zhang, G. Li, SAW gas sensor with proper tetra sulphonated phthalocyanine film, *Sensors and Actuators B* 20 (2–3) (1994) 247–249.
- [6] B. Holcroft, G. Roberts, Surface acoustic wave sensors incorporating Langmuir–Blodgett films, *Thin Solid Films* 160 (1–2) (1988) 445–452.
- [7] A. Ricco, S. Martin, T. Zipperian, Surface acoustic wave gas sensor based on film conductivity changes, *Sensors and Actuators B* 8 (4) (1985) 319–333.
- [8] C. Müller, T. Nirmaier, A. Rügemer, M. Schickfus, Sensitive NO₂ detection with surface acoustic wave devices using a cyclic measuring technique, *Sensors and Actuators B* 68 (1–3) (2000) 69–73.
- [9] N. Rakow, K. Suslick, A colorimetric sensor array for odour visualization, *Nature* 406 (2000) 710–714.
- [10] F. Filippini, A. Alimelli, C. Di Natale, R. Paolesse, A.D. Amico, I.A. Lundström, Chemical sensing with familiar devices, *Angewandte Chemie-International Edition* 45 (2006) 3800–3803.
- [11] F. Winquist, P. Wide, I. Lundström, An electronic tongue based on voltammetry, *Analytica Chimica Acta* 357 (1–2) (1997) 21–31.
- [12] M.L. Rodríguez-Méndez, A. Alvaro, V. Parra, A. Bernal, A. Vegas, S. Villanueva, R. Gutiérrez-Osuna, J.A. De Saja, Fusion of three sensory modalities for the multimodal characterization of red wines, *IEEE Sensors Journal* 3 (2004) 4.
- [13] M. Bouvet, G. Guillaud, A. Leroy, A. Maillard, S. Spirkovitch, F. Tournilhac, Phthalocyanine-based field-effect transistor as ozone sensor, *Sensors and Actuators B* 73 (1) (2001) 63–70.

- [14] J. Brunet, A. Pauly, C. Varenne, B. Lauron, On-board phthalocyanine gas sensor micro system dedicated to the monitoring of oxidizing gases level in passenger compartments, *Sensors and Actuators B* 130 (2008) 908–916.
- [15] T. Jones, B. Bott, S. Thorpe, Fast response metal phthalocyanine-based gas sensors, *Sensors and Actuators B* 17 (3–4) (1989) 467–474.
- [16] A. Oprea, U. Weimar, M. Simon, E. Fleischer, H.-P. Frerichs, C. Wilbertz, M. Lehmann, Copper phthalocyanine suspended gate field effect transistors for NO₂ detection, *Sensors and Actuators B* 118 (1–2) (2006) 249–254.
- [17] R. Brina, G. Collins, P. Lee, N. Armstrong, Chemiresistor gas sensors based on photoconductivity changes in phthalocyanine thin-films—enhancement of response toward ammonia by photoelectrochemical deposition with metal modifiers, *Analytical Chemistry* 62 (1990) 2357–2365.
- [18] J. Rossignol, D. Stuerger, J. Jouhannaud, Broadband microwave gas sensor: a coaxial design, *Microwave Optical and Technology Letters* 52 (8) (2010) 1739–1741.
- [19] G. Barochi, M. Bouvet, J. Rossignol, Development of microwave gas sensors, *Sensors and Actuators B* 157 (2011) 374–379.
- [20] J. Jouhannaud, J. Rossignol, D. Stuerger, Metal oxide-based gas sensor and microwave broad-band measurements: an innovative approach to gas sensing, *Journal of Physics Conference Series* 76 (2007) 012043.
- [21] J. Jouhannaud, J. Rossignol, D. Stuerger, Développement d'un capteur de gaz basé sur la détection à large bande microonde, *Comptes Rendus Physique* 8 (3–4) (2007) 456–461. [22] R. Moos, Catalysts as sensors—a promising novel approach in automotive exhaust gas after treatment, *Sensors* 10 (7) (2010) 6773–6787.
- [23] R. Moos, M. Wedemann, M. Spörl, S. Reib., G. Fischerauer, Direct catalyst monitoring by electrical means: an overview on promising novel principles, *Topics in Catalysis* 52 (2009) 2035–2040.
- [24] T. Sizun, M. Bouvet, J.M. Suisse, Humidity effect on ammonia sensing properties of substituted and unsubstituted cobalt phthalocyanines, *Talanta* 97 (2012) 318–324.

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y COMENTARIOS FINALES

CAPÍTULO 6. CONCLUSIONES Y COMENTARIOS FINALES

En este trabajo se han presentado algunas de las aplicaciones más importantes de los sensores basados en semiconductores de SnO₂ dopados con Pd de tipo para la detección de diferentes gases: CO, H₂, etanol, hidrocarburos de amplia difusión en el medio ambiente. La detección en los sensores semiconductores de óxido de estaño se basa en el cambio de resistencia que se produce en el material después de exponerlo a un gas con respecto a la resistencia medida en aire.

En esta monografía se han descrito las características de los materiales semiconductores en general, y de forma más concreta del óxido de estaño, SnO₂, que hacen que exhiban estas propiedades de detección, para ver posteriormente el efecto de las capas de zeolita sobre los sensores de SnO₂ dopado con 1% de Pd. Se ha considerado el óxido de Sn en particular por ser el semiconductor más difundido en la literatura.

Además se ha estudiado el la influencia de diferentes efectos en la sensibilidad del sensor como por ejemplo de los defectos de la estructura, la temperatura del sensor, de aditivos, la humedad, del límite de granos, entre otros.

Finalmente, se ha descrito diversas aplicaciones prácticas del sensor de óxido de Sn para la detección de gases que incluye el protocolo experimental usualmente usado en los ensayos con el sensor.