

UNIVERSIDAD DE NAVARRA
NAFARROAKO UNIBERTSITATEA
Escuela Superior de Ingenieros
Ingeniarien Goi Mailako Eskola



***NUEVAS ESTRATEGIAS DE CATALIZADO Y FILTRADO PARA LA
MEJORA DE PRESTACIONES EN SENSORES DE MONÓXIDO DE
CARBONO BASADOS EN NANOPARTÍCULAS DE ÓXIDO DE ESTAÑO***

**MEMORIA que para optar al
Grado de Doctora Ingeniera Industrial
presenta
GEMMA GARCÍA MANDAYO
San Sebastián, Julio de 2002**

Servicio de Publicaciones de la Universidad de Navarra

ISBN 84-8081-146-3

AGRADECIMIENTOS

Quiero aprovechar estas líneas para recordar a todas las personas y entidades que me han ayudado a recorrer este camino y mostrarles mi sincero agradecimiento.

Al Centro de Estudios e Investigaciones Técnicas de Gipuzkoa (CEIT), lugar en el que he trabajado durante todo este tiempo, y a todas las personas que han hecho mi día a día más agradable. A Javier Gracia, sin cuyo empujón inicial no me hubiese decidido a iniciar esta aventura, a Enrique Castaño, que ha supervisado mi trabajo y ha mostrado siempre tanta paciencia para atender mis numerosas cuestiones, a Isabel Ayerdi, compañera casi-permanente de despacho y de la que espero seguir aprendiendo, y como no, a todo el resto de estupendos compañeros de la Sección de Microelectrónica y Microsistemas, siempre dispuestos a echar una mano: Sergio Arana, David Puente, Izaskun Asensio, Isabel Rivas, Pablo de la Fuente y Yago Olaizola. Un recuerdo también para los que han pasado por este departamento durante este tiempo: Jorge García Elizalde, Mikel Aizpurua, Juan Mari Artola y Óscar González. A Guillermo Bistué, por darme ánimos en los momentos críticos. Y por último, a todo el resto de compañeros del CEIT, que harían esta lista interminable, y en especial a Beatriz Aizpurua, por su ayuda con el microscopio óptico.

A la empresa Sociedad de Gas de Euskadi S.A., en las personas de Ángel M. Gutiérrez y Juan A. Díez de Ulzurrun, por su promoción de la investigación en el proyecto “Desarrollo de microsensores micromecanizados de monóxido de carbono”.

Al Ministerio de Ciencia y Tecnología, en especial a la Comisión interministerial de Ciencia y Tecnología (CICYT), tanto por la beca que he disfrutado como por su apoyo a la investigación y desarrollo tanto en el proyecto previamente mencionado como en el titulado “Mecanismos asociados a aditivos catalíticos en sensores semiconductores de gases: sensores de bajo consumo”.

Al *Departament d'electrònica, Enginyeria i Materials Electrònics* de la *Universitat de Barcelona*, concretamente a Joan Ramón Morante, a Albert Cornet y muy en especial a Albert Cirera, por ayudarme a tratar de desentrañar los misterios de la

ciencia, por las ideas con las que ha contribuido a este trabajo, y por su visión siempre optimista de las cosas.

Al *Laboratoire de Microélectronique IXL* de la *Université de Bordeaux*, en especial a Francis Ménil y a Hélène Débéda por su colaboración en los sucesivos proyectos surgidos del Fondo para la Cooperación Euskadi-Aquitania.

He reservado para el final el agradecimiento muy especial a todos mis amigos y a mi familia: a mis padres, Elías y Margari, por su apoyo permanente en todos los ámbitos, a mis hermanos, Alberto, Idoia y Raquel, y a Arantxa y Nadia, mis otras hermanas. La mención última y más importante de todas es para Andoni, que ha sufrido todos mis años de estudio (al menos muchos de ellos) y tuvo la osadía de casarse conmigo sin haber acabado el doctorado.

Muchas gracias a todos...

RESUMEN

El continuo y sostenido avance que se ha producido en los últimos años en el sector de las microtecnologías y los microsistemas ha dado lugar a un creciente desarrollo de procesos altamente controlados, desarrollados en ambiente de sala limpia, cuya aplicación se ha extendido a campos como el de la fabricación de sensores. El atractivo de estas técnicas radica en su repetibilidad, en la reducción de consumos y en la miniaturización de los dispositivos así fabricados.

Si en este panorama se introduce la creciente demanda de dispositivos sensores tanto en ámbitos industriales como domésticos, resulta comprensible la adopción de las mencionadas técnicas para llegar a la obtención de los denominados microsensores, en alusión tanto a la miniaturización de los mismos como a las microtecnologías mediante las que se fabrican.

Por otra parte, en el ámbito de la llamada sociedad del bienestar, el uso creciente del gas natural en los hogares ha incrementado el riesgo tanto de explosiones por escape de metano (principal componente del gas natural) como de envenenamiento por presencia de monóxido de carbono, gas procedente de combustiones deficientes y tóxico incluso en muy bajas concentraciones. Esto ha desembocado en la elaboración de normativas de detección de monóxido de carbono en ambientes domésticos, de previsible obligatoriedad en un futuro próximo, así como en una creciente demanda de sensores de gas.

De todo lo expuesto nace el objetivo de este trabajo, que comprende el diseño y fabricación de un microsensor para detección de monóxido de carbono en ámbitos domésticos, previo estudio del material a utilizar como película sensible, en este caso el óxido de estaño.

Por consiguiente, la realización del trabajo ha consistido en una primera etapa de estudio exhaustivo de las prestaciones del óxido de estaño como material sensor, para determinar su proceso y parámetros de fabricación haciendo uso de microtecnologías. Los valores de respuesta obtenidos mediante

los dispositivos fabricados son superiores a los valores reseñados por otros autores que también apuestan por las técnicas de película delgada.

Uno de los mayores problemas que presentan los dispositivos sensores de gas en general es su falta de selectividad ante posibles gases interferentes que puedan estar presentes en la atmósfera en la que se utilizan. En este trabajo se propone el uso de un filtro integrado que consigue la eliminación en gran medida de la señal procedente del etanol, uno de los interferentes más importantes en el ámbito doméstico.

En una segunda etapa del trabajo se ha abordado el diseño del microdispositivo sensor de gas, que incorpora, además de la película, la fabricación de un calefactor integrado que es necesario optimizar. Además de las técnicas de procesado de película delgada, son necesarias técnicas de propias del desarrollo de microsistemas, tales como el micromecanizado del silicio o el pegado anódico de silicio contra *pyrex*, para la consecución de un dispositivo acabado y susceptible de ser encapsulado para su uso final. El trabajo se ha concluido con el estudio de las prestaciones del dispositivo fabricado en cuanto a consumo de potencia y estabilidad temporal.

Cabe subrayar la doble vertiente de este trabajo. En primer lugar se debe señalar su aplicación en el sector gasodoméstico a través del proyecto llevado a cabo conjuntamente con la empresa Sociedad de Gas de Euskadi y avalada por las comunicaciones a los congresos del sector *IGU 99* e *IGRC 2001*, así como por las patentes que la empresa ha realizado en relación con la fabricación del prototipo. En segundo lugar, hay que reseñar el interés científico reflejado en las publicaciones en revistas de ámbito internacional (*Sensors & Actuators* e *IEEE Sensors Journal*), así como por varias comunicaciones a congresos de alcance tanto nacional (*VI Reunión Nacional de Materiales, CDE 99* y *CDE 2001*) como internacional (*Sensor 99* y *Euroensors XVI*).

ÍNDICE

0.	RESUMEN	
1.	SENSORIZACIÓN DE GAS	1
1.1	Sensores y microsistemas	1
1.2	Mercado de sensores	3
1.3	Sensores de gas	6
1.3.1	Características más relevantes de un sensor de gas	7
1.3.1.1	Sensibilidad	7
1.3.1.2	Tiempo de respuesta y de recuperación	7
1.3.1.3	Selectividad	8
1.3.1.4	Estabilidad	8
1.3.2	Principales tipos de sensores	9
1.3.2.1	Sensores de gas electroquímicos	9
1.3.2.2	Sensores de gas catalíticos	12
1.3.2.3	Sensores de gas de infrarrojos	14
1.3.2.4	Detectores de fotoionización	16
1.3.2.5	Sensores de gas de estado sólido	17
1.3.2.6	Otras técnicas de detección de gas	19
1.3.2.6.1	<i>Espectrómetro de masas</i>	19
1.3.2.6.2	<i>Cromatógrafo de gas</i>	19
1.3.2.6.3	<i>Analizador de infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR)</i>	20
1.4	Detección de gases tóxicos	20
1.4.1	Monóxido de carbono	21
1.4.2	Normativas acerca de la detección de monóxido de carbono	24
1.4.2.1	UL 2034	25
1.4.2.2	EN 50291	26
1.5	Bibliografía	28
2.	OBJETIVOS	29
2.1	Objetivos	29
2.2	Estructura de la memoria	30
2.3	Marco de actuación	31

3. TECNOLOGÍAS ASOCIADAS A SENSORES DE GAS DE ESTADO SÓLIDO CONDUCTOMÉTRICOS	33
3.1 Clasificación en función de su forma de fabricación. Diseños empleados	34
3.1.1 Cerámicas sinterizadas	35
3.1.2 Película gruesa	38
3.1.3 Película delgada	40
3.2 Materiales utilizados en sensores conductométricos	45
3.2.1 Materiales y mecanismos para detección de oxígeno	46
3.2.2 Materiales y mecanismos para detección de pequeñas concentraciones de gas en aire	49
3.3 Técnicas de obtención de películas de óxido de estaño	51
3.3.1 Técnicas de película delgada	52
3.3.2 Técnicas de película gruesa	54
3.4 Conducta electrónica del óxido de estaño	55
3.4.1 Estructura cristalina	55
3.4.2 Propiedades eléctricas	56
3.5 Detección de gas mediante películas de óxido de estaño	58
3.5.1 Funciones de receptor y transductor	58
3.5.2 Mecanismos de detección de gases reductores (función de receptor)	59
3.5.2.1 Interacciones superficie-oxígeno	59
3.5.2.2 Mecanismos de quimiabsorción superficial y reacciones con defectos superficiales	60
3.5.2.3 Interacción del oxígeno absorbido con el monóxido de carbono	64
3.5.3 Mecanismos de conducción en el óxido de estaño (función de transductor)	65
3.5.3.1 Conducción en películas gruesas	65
3.5.3.2 Conducción en películas delgadas	66
3.6 Parámetros que influyen en la detección de gas	71
3.6.1 Temperatura de operación	71
3.6.2 Espesor de la película	72
3.6.3 Aditivos	78
3.6.4 Humedad	82
3.6.5 Geometría y material de contactos	84
3.7 Filtros	89
3.7.1 Filtros externos	90
3.7.2 Filtros integrados	90

3.8	Bibliografía	92
4.	TÉCNICAS DE FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE ENSAYO	103
4.1	Métodos de fabricación	104
4.1.1	Técnicas de procesado de películas gruesas	104
4.1.1.1	Obtención de la pasta	104
4.1.1.2	Depósito de la película por <i>screen-printing</i>	105
4.1.1.3	Depósito de la película por <i>microprinting</i>	106
4.1.2	Técnicas de procesado de películas delgadas	107
4.1.2.1	Oxidación térmica	107
4.1.2.2	Depósito de películas por <i>sputtering</i>	109
4.1.2.3	Fotolitografía	113
4.1.2.4	Tratamiento térmico de recocido o <i>annealing</i>	116
4.1.2.5	Micromecanizado	116
4.1.2.6	Pegado anódico del silicio (<i>Silicon Anodic Bonding</i>)	120
4.2	Métodos de caracterización	122
4.2.1	Caracterización estructural	122
4.2.1.1	XRD (X-ray Diffraction)	123
4.2.1.2	XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)	126
4.2.1.3	AFM (Atomic Force Microscopy)	128
4.2.2	Caracterización eléctrica	132
4.2.2.1	Banco de ensayo	132
4.2.2.1.1	Línea de gas	132
4.2.2.1.2	Cámara de ensayo	135
4.2.2.1.3	Sistema de adquisición de datos y control	137
4.2.2.2	Metodología de ensayo	139
4.3	Bibliografía	141
5.	MUESTRAS DE TEST: PROCESOS DE FABRICACIÓN	143
5.1	Fabricación de muestras para análisis de espesores	144
5.1.1	Descripción del proceso de fabricación	145
5.1.2	Resultados estructurales	150
5.2	Fabricación de muestras para el estudio de aditivos	152
5.2.1	Descripción del proceso de fabricación	155
5.3	Fabricación de muestras para estudio de la influencia del contacto interdigitado	158
5.3.1	Resultados estructurales	160
5.4	Fabricación de muestras con filtros integrados	161
5.4.1	Filtros integrados de película gruesa	161

5.4.1.1	Proceso de fabricación	161
5.4.2	Filtros integrados de película delgada	164
5.4.2.1	Proceso de fabricación	165
5.4.3	Resultados estructurales	167
6.	RESULTADOS EXPERIMENTALES	169
6.1	Caracterización del óxido de estaño y relación de sus propiedades con el espesor	169
6.1.1	Análisis microestructural	171
6.1.1.1	Análisis XRD	171
6.1.1.2	Análisis AFM	174
6.1.2	Análisis eléctrico	176
6.1.3	Análisis electroquímico	176
6.2	Caracterización del óxido de estaño con diferentes aditivos	179
6.2.1	Análisis microestructural	179
6.2.1.1	Análisis XPS	179
6.2.2	Análisis eléctrico	183
6.2.3	Análisis electroquímico	186
6.2.3.1	Respuesta al monóxido de carbono	186
6.2.3.2	Respuesta a gases interferentes	192
6.3	Caracterización de contactos interdigitados como contacto en película delgada de óxido de estaño	196
6.3.1	Análisis electroquímico	196
6.4	Caracterización de filtros de tipo químico para película delgada de óxido de estaño	198
6.4.1	Caracterización de filtros de película delgada	198
6.4.1.1	Análisis microestructural	198
6.4.1.1.1	Análisis XRD	199
6.4.1.1.2	Análisis AFM	201
6.4.1.1.3	Análisis XPS	203
6.4.1.2	Análisis electroquímico	204
6.4.2	Caracterización de filtros de película gruesa	206
6.4.2.1	Filtros de película gruesa de alúmina	206
6.4.2.1.1	Análisis electroquímico	206
6.4.2.2	Filtros de película gruesa de óxido de estaño	211
6.4.2.2.1	Análisis electroquímico	211

6.5	Compendio de resultados_____	214
6.6	Bibliografía_____	217
7.	DISCUSIÓN DE RESULTADOS_____	219
7.1	Resultados relacionados con la microestructura y el espesor de las muestras de óxido de estaño_____	220
7.1.1	Temperatura de annealing y tamaño de grano_____	220
7.1.2	Respuesta electroquímica de diferentes espesores de óxido de estaño_____	229
7.1.3	Aplicación de los modelos teóricos de detección de gas_____	233
7.1.4	Influencia de la geometría de contactos y su relación con el espesor en la detección de gas_____	236
7.2	Influencia de los aditivos en la detección de gas_____	237
7.2.1	Resultados eléctricos de muestras PTE. Comparación con muestras sin aditivos_____	237
7.2.2	Influencia de la humedad en la respuesta eléctrica en muestras PTE. Comparación con muestras sin aditivos_____	239
7.2.3	Relación entre los resultados electroquímicos y estructurales. Comparación con la bibliografía_____	240
7.2.4	Selectividad de las muestras con aditivos ante gases interferentes. Comparación con la bibliografía_____	246
7.3	Utilización de filtros integrados para la mejora de la selectividad al monóxido de carbono_____	251
7.4	Bibliografía_____	257
8.	PROTOTIPO MICROSENSOR PARA LA DETECCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO_____	263
8.1	PROCESO DE DISEÑO Y FABRICACIÓN_____	264
8.1.1	Etapas de diseño de prototipos_____	264
8.1.2	Proceso de fabricación de prototipos_____	268
8.1.2.1	Descripción del proceso de fabricación_____	268
8.1.2.2	Resultados estructurales y prototipos_____	277
8.2	Caracterización de prototipos_____	281

8.2.1	Consumo de potencia	281
8.2.1.1	Influencia de la geometría del calefactor y espesor de la membrana en el consumo	281
8.2.1.2	Conclusiones de los resultados obtenidos y comparación de consumos con los de otros dispositivos	286
8.2.2	Sensibilidad y su estabilidad a largo plazo	288
8.3	Bibliografía	292
9.	CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN	
9.1	Conclusiones	295
9.2	Futuras líneas de investigación	297

ANEXOS

Anexo 1. Máscaras para fotolitografía

Anexo 2. Artículos y comunicaciones a congresos

CAPÍTULO 1

SENSORIZACIÓN DE GAS

1.1 sensores y microsistemas

En prácticamente todos los campos de la ingeniería se pueden encontrar dispositivos sensores, que transforman datos procedentes del mundo real en forma de energía de cualquier tipo, en magnitudes que se puedan transmitir, almacenar y procesar y que por lo general son de tipo eléctrico. La creciente necesidad de controlar y monitorizar diversos procesos ha derivado en un incremento de la demanda de este tipo de dispositivos, de los que se espera que actúen de forma análoga a las facultades humanas de ver, oír, degustar o tocar, confiriendo estos sentidos a los sistemas de los que forman parte.

El aumento de la demanda de sensores ha llevado aparejado un análisis en detalle de las posibilidades del silicio en esta área del conocimiento, análisis motivado por los valores de producción masiva y bajo costo, asociados a la industria microelectrónica. Las primeras investigaciones llevadas a cabo en los años 50 en torno a diversas propiedades de este material ofrecieron una sólida base para el desarrollo de sensores sobre este soporte, que se introdujeron por primera vez en los mercados en los años 60. Aunque es una industria en continuo desarrollo y en la que se invierten grandes esfuerzos en investigación, los avances en la tecnología microelectrónica llevados a cabo en los años 70 fueron los que permitieron la producción masiva de sensores de precios más competitivos, compactos y sofisticados.

Es este ámbito de sofisticación tecnológica el que da comienzo a la miniaturización de sistemas, acuñándose el término microsistema, que incluye

además del propio sensor la electrónica de acondicionamiento, transmisión de señal y actuación en un único bloque de silicio.

Dentro de este ámbito tan amplio, la capacidad de oler, esto es, de detectar un gas, es uno de los mayores retos tecnológicos actuales. Mientras que en el caso de distinguir colores (analogía con el sentido de la vista) lo único que es necesario distinguir es la longitud de onda, en el caso de la detección de gas el proceso se complica tratando de discernir combinaciones de átomos, moléculas y enlaces atómicos.

Las aplicaciones en las que se requieren sensores de gas pueden ser de dos tipos: aquellas que persiguen detectar cantidades peligrosas de un gas para evitar riesgos en ambientes domésticos o laborales, o aquellas que utilizan la detección como medio de control o análisis dentro de un proceso. La necesidad de estos sensores en la denominada *sociedad de la información* ha crecido y se prevé un mayor aumento en los próximos años principalmente en las siguientes áreas:

- Detección de gases tóxicos en ambientes laborales
- Medida y control de la contaminación atmosférica
- Monitorización de gases explosivos
- Control de procesos industriales
- Control de combustiones

En el caso particular de las compañías productoras, transportadoras o distribuidoras de gas los sistemas de seguridad y control para prevenir fugas gaseosas y detectar índices de toxicidad son una de las principales preocupaciones. De esta preocupación participan igualmente los fabricantes de componentes y productos acabados en el sector gasista. Todos ellos son conscientes de que su cuota de mercado depende directamente de la seguridad que sean capaces de ofertar. Su interés tecnológico está generalmente relacionado con el concepto de seguridad en general y con otros conceptos directamente relacionados como son la reducción de emisiones contaminantes y la mayor eficiencia en los procesos de combustión.

Debido a todo lo expuesto, los sensores químicos, dentro de los cuales se encuadran los sensores de gas, abarcan un amplio espectro de tecnologías de fabricación y aplicaciones, representando un área muy amplia en el campo de la investigación en sensores. Los sensores de gas en particular llevan aparejados una serie de mecanismos muy complejos cuyo completo entendimiento aún no se ha llegado a alcanzar, y que requieren aún mayores esfuerzos investigadores.

1.2 MERCADO DE SENSORES

El crecimiento en los mercados de sensores ha sido positivo desde su nacimiento y hasta la fecha siempre ha superado las expectativas. La necesidad de sensores con mayor fiabilidad y precio competitivo para el control de contaminación en ambientes domésticos e industriales, así como para la prevención del riesgo de explosión, está provocando un aumento de la demanda de sensores químicos, que es una de las áreas con mayor previsión de crecimiento actualmente. Ya en 1995 se habló en algunos estudios [Frost & Sullivan] de un crecimiento de mercado para los sensores de silicio que se expone en la tabla 1.1:

	1994	2001	Tasa de crecimiento medio anual (%)
Sensores de silicio	356	636.1	8.6%
Sensores químicos de silicio (2,2% del total)	7.8	14	8.6%

Tabla 1.1 Previsión de mercados europeos para sensores de silicio en general y químicos en particular (en millones de dólares)

Otra previsión publicada en el año 96 [Richard F. Taylor], también superada en este caso, es la que se puede ver en la tabla 1.2 para sensores químicos:

	1994	1999	2004	Tasa de crecimiento medio anual (%)
Biomédicos	200	310	520	8-12
Ambientales	250	420	760	10-14
Proceso	50	70	100	6-8
TOTAL	500	800	1380	9-11

Tabla 1.2 Previsión de mercados mundiales para sensores químicos en particular (en millones de dólares)

El análisis de mercado que NEXUS (*The Network of Excellence in Multifunctional Microsystems*) publicó por primera vez en octubre del 98 también preveía que el mercado mundial crecería de los 14 billones de dólares en 1996 a 38 billones en 2002, pronóstico que se ha visto confirmado. En el gráfico de la figura 1.1 se puede ver esta previsión, así como la recientemente publicada en relación con el periodo 2000-2005, que prevé alcanzar los 68 billones de dólares en el 2005.

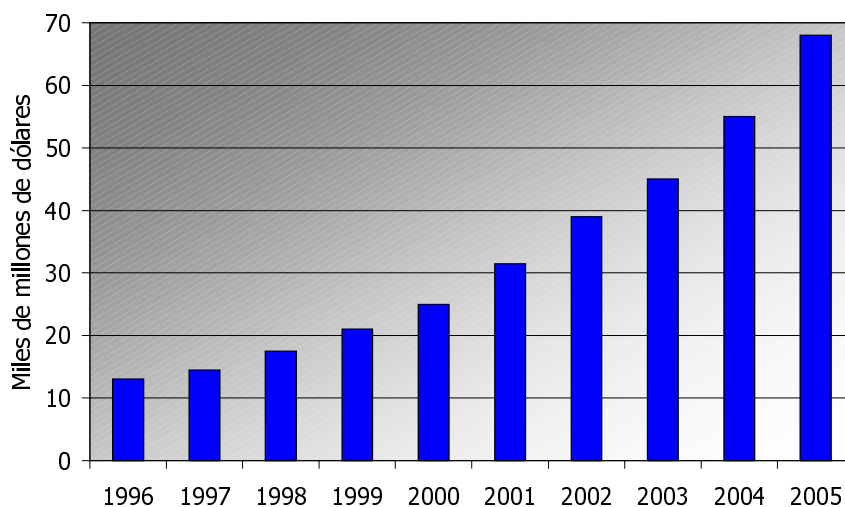


Figura 1.1 Estimación del mercado de microsistemas (en miles de millones de dólares)

Los mercados estarán dominados en un futuro inmediato por los siguientes campos de aplicación: periféricos para ordenadores, biomedicina, automoción, domótica y telecomunicaciones, cuyas estimaciones se detallan por separado en la figura 1.2. Mientras que en el primer estudio NEXUS quedó confirmada la importancia de la biomedicina y los periféricos, se subestimó la importancia del sector de la automoción, debido sobre todo a la dificultad de obtener datos en el caso de una industria tan competitiva. Como novedad en este estudio se refuerza la importancia del sector de la automoción y se introducen los mercados domóticos y las aplicaciones en aviación. En particular las aplicaciones en el sector doméstico, objetivo de este trabajo, se consideran un sector emergente cuya previsión de crecimiento irá de los 0.4 billones de dólares en el año 2000 a los 2.3 billones en el 2005.

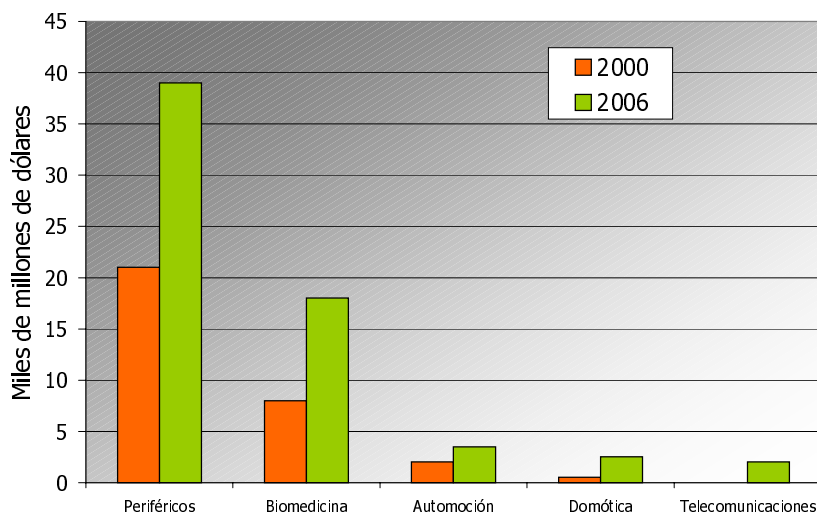


Figura 1.2 Estimación del mercado de microsistemas (en miles de millones de dólares)

En la actualidad las cabezas de impresión para impresoras de tinta, las cabezas de lectura y escritura para discos duros, los marcapasos, los audífonos, las tiras de *test* para diagnósticos *in-vitro*, los sensores de presión y los acelerómetros constituyen en conjunto los productos con mayor proyección de mercado. En todos los productos mencionados, las previsiones de NEXUS en su primer estudio de mercado se han visto confirmadas al menos hasta el año 2000.

En general las microtecnologías gozan de una serie de atributos que las hacen atractivas para la fabricación de dispositivos avanzados en las próximas décadas. Estos atractivos incluyen:

- ✓ capacidad de producción de grandes volúmenes a bajo costo
- ✓ reducción de tamaño, peso y consumo de energía en los productos
- ✓ alta funcionalidad
- ✓ fiabilidad y robustez
- ✓ biocompatibilidad

Las técnicas de fabricación de microestructuras más comunes siguen siendo el micromecanizado de silicio en volumen y en superficie. Aunque la integración del micromecanizado y la tecnología CMOS sigue siendo un campo difícil, los microsistemas híbridos, de tecnología combinada, han cobrado mayor importancia. Además, la fabricación de microestructuras en otro tipo de materiales, como cerámicas, polímeros o metales también ha avanzado gracias a otro tipo de técnicas como el mecanizado por láser o el fresado mediante diamante, por citar algunos.

Se ha observado, por tanto, en los últimos años, un crecimiento sostenido en microsistemas de silicio, así como en el ámbito de los sensores químicos en general, tanto a escala europea como mundial. Las previsiones de crecimiento en el campo de las aplicaciones domóticas son verdaderamente optimistas, tal como se ha expuesto. Este panorama se muestra propicio para el desarrollo de microsensores de tipo químico que aprovechen las ventajas de la microfabricación masiva sobre silicio.

1.3 SENSORES DE GAS

Un sensor de gas es un dispositivo que detecta moléculas de gas y emite una señal eléctrica en consonancia con la cantidad de gas presente. La principal dificultad inherente a la detección de gas radica en la enorme variedad de gases existentes, así como la semejanza en las propiedades químicas de muchos de ellos. Debido a esta variedad existen múltiples aplicaciones en las que puede requerirse el uso de un detector de gas. Estos factores hacen que las

especificaciones para cada caso puedan ser muy diferentes: mientras que una aplicación puede requerir la discriminación de un gas entre una mezcla de varios si se supera un nivel dado, otra puede precisar la medición exacta de la cantidad presente en cada instante. La diversidad de gases y aplicaciones ha llevado al desarrollo de varias tecnologías que se adaptan en mayor o menor medida a cada requerimiento.

1.3.1 CARACTERÍSTICAS MÁS RELEVANTES DE UN SENSOR DE GAS

1.3.1.1 Sensibilidad

La sensibilidad es la capacidad del sensor de emitir una respuesta eléctrica cuando existe una determinada concentración de gas. En cualquier dispositivo sensor el ideal es una respuesta que sea lineal en función del parámetro a medir, en este caso de la concentración de gas. En los sensores de gas, en general las respuestas no son lineales, salvo para bajas concentraciones del mismo, pero a medida que las concentraciones aumentan la respuesta del sensor se reduce gradualmente, produciéndose una saturación.

La definición del parámetro sensibilidad en el ámbito de los sensores en general es la de variación del parámetro eléctrico medido cuando el parámetro a medir (temperatura, presión, concentración de gas) varía. En la bibliografía relacionada con sensores de gas se encontrarán definiciones variadas de sensibilidad que no corresponden a la aquí mencionada. En muchas ocasiones la sensibilidad vendrá definida como la variación (porcentual o unitaria) del parámetro que cada dispositivo utilice dependiendo de su principio de operación: variación de la resistencia, de la tensión, longitud de onda, etc.

1.3.1.2 Tiempo de respuesta y de recuperación

El tiempo de respuesta se define como el tiempo que tarda el sensor en alcanzar un determinado porcentaje de la señal máxima que puede llegar a medirse cuando es expuesto a una cantidad determinada de gas. Este parámetro tiene mayor o menor relevancia en función de la aplicación. Para gases tóxicos en particular, es un valor que queda claramente establecido por las normativas y que es diferente para cada concentración de gas, siendo el

tiempo de respuesta exigido más corto cuanto mayor es la concentración de gas.

1.3.1.3 Selectividad

También se conoce como especificidad y se define como la capacidad de un detector de detectar un gas sin verse afectado por la presencia de otros gases interferentes presentes en el medio.

Tal y como se ha indicado anteriormente, existe una gran variedad de gases, muchos de ellos con propiedades similares. Una característica común a la inmensa mayoría de los sensores de gas existentes en el mercado, es que no son específicos para un gas en particular sino para una familia de ellos. Por este motivo es importante que un sensor sea lo más selectivo posible al gas para cuya detección fue diseñado.

Con el fin de obtener selectividad se emplean métodos y técnicas diferentes en cada tecnología de fabricación. Por ejemplo, los sensores de estado sólido son más sensibles a un gas que a otro dependiendo de su temperatura de funcionamiento. Hay casos en las distintas tecnologías en los que se recurre a la utilización de filtros porosos de diferentes materiales para evitar la presencia de ciertas moléculas ante el sensor. Una de las técnicas últimamente más investigadas es el procesamiento por ordenador de las señales obtenidas de varios sensores simultáneamente, constituyendo las denominadas narices electrónicas.

Como medida de la especificidad al gas, hay fabricantes que dan en sus catálogos un parámetro denominado "proporción de interferencia" (*interference ratio*). Si por ejemplo se indica que hay una interferencia de 4 a 1 de un determinado gas que no se desea medir, esto quiere decir que 4 ppm de dicho gas producirán en el sensor la misma variación en su lectura que 1 ppm del gas cuya concentración realmente se desea medir.

1.3.1.4 Estabilidad

Una de las características más importantes en cualquier dispositivo sensor es la capacidad de reproducir la medida de manera fiable a lo largo del tiempo. En

este aspecto la forma de fabricación del dispositivo es de una importancia crucial, tal y como se verá en los apartados siguientes.

1.3.2 PRINCIPALES TIPOS DE SENSORES DE GAS

Como ya se ha señalado, existe una amplia variedad de tecnologías encaminadas a la fabricación de sensores de gas, cada una de las cuales presenta ventajas e inconvenientes, que será necesario sopesar en cada aplicación. Se clasificarán en cinco grupos, que se han considerado por ser los de uso más extendido:

- Electroquímicos
- Catalíticos
- Estado sólido
- Infrarrojos
- Fotoionización

1.3.2.1 Sensores de gas electroquímicos

Están constituidos básicamente por dos electrodos inmersos en un electrolito, que puede ser líquido o sólido. Uno de ellos se denomina electrodo sensor, ya que es el que reacciona con el gas por un mecanismo de reducción o de oxidación. La reacción química que tiene lugar en uno de los electrodos produce una corriente de un electrodo a otro (ánodo y cátodo) a través del electrolito.

En función de la señal eléctrica a través de la cual se mida la concentración de gas se pueden clasificar en:

- Potenciométricos, en los que la señal es una tensión eléctrica E proporcional a la concentración de gas. Utilizan la ecuación de Nernst:

$$E = E_0 \pm \left(\frac{RT}{nF} \right) \cdot \ln a_i \quad [1.1]$$

E_0 : potencial estándar para una a_i concreta

a_i : actividad del ión i

F : constante de Faraday

n : número de electrones

R: constante del gas

T: temperatura

- Amperimétricos, en los que la corriente es la señal que se relaciona con la concentración del gas que se quiere detectar. No precisan alimentación. La intensidad que atraviesa el electrolito, cuando la tasa de difusión de especies químicas en el electrolito es la que determina la velocidad del proceso, tiene la siguiente expresión:

$$I_D = \frac{n \cdot F \cdot A \cdot D \cdot a_i}{\delta} \quad [1.2]$$

n: número de electrones

F: constante de Faraday

A: área del electrodo

D: coeficiente de difusión

a_i: actividad del ión i

δ: espesor de la capa de difusión en superficie del electrodo

- Conductométricos, en los que se mide la impedancia del electrolito. En este caso todos los iones de una solución determinada serán detectados, dependiendo de su movilidad, carga y concentración. Precisan de una señal externa para su funcionamiento

$$\sigma = \sum_i \sigma_i = \sum_i c_i (z_i e) u_i \quad [1.3]$$

σ_i: conductividad parcial del ión i

c_i: concentración del ión i

z_i: número de cargas del ión i

e: carga elemental

u_i: movilidad del ión i

Los sensores electroquímicos que utilizan alimentación en tensión habitualmente tratan de mantener un potencial constante en el electrodo sensor, pero en la práctica no se mantiene constante, sino que sufre una variación debido a la reacción química. Sin embargo, es importante que se mantenga en un valor fijo, y esto se consigue introduciendo un electrodo de referencia, a través del cual no circula ninguna corriente.

La modulación del potencial aplicado entre los electrodos es una de las formas de conseguir que un sensor electroquímico sea selectivo a un gas en particular.

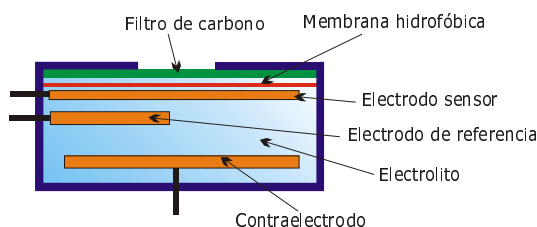


Figura 1.3 Configuración típica de sensor electroquímico de electrolito líquido

Una configuración típica de sensor electroquímico se puede ver en la figura 1.3 y consta de las siguientes partes:

- Membrana hidrofóbica: deja pasar el gas para evitar que las moléculas de agua alcancen el electrodo sensor, aunque otra de sus funciones es la de limitar el número de moléculas que llegan al mismo, produciendo así un aumento o disminución de la sensibilidad. Esto se puede conseguir variando la porosidad de la membrana.
- Electrodos: están fabricados normalmente con un metal noble, como Au o Pt y catalizados para reaccionar de forma más efectiva con las moléculas de gas. Dependiendo del gas para el que estén diseñados y de la sensibilidad que se pretenda alcanzar, cada electrodo puede estar constituido por diferentes materiales.
- Electrolito: es el medio que facilita la reacción y en el que se debe transferir la carga eléctrica con la mayor eficiencia posible. Ha de ser compatible con los materiales de los electrodos y constituir una referencia de potencial estable junto al electrodo de referencia.

En este tipo de sensores, los parámetros de funcionamiento del sensor (sensibilidad, selectividad, tiempo de respuesta y estabilidad en el tiempo), además de depender en el medio en el que el sensor trabaje, se pueden variar introduciendo cambios en la configuración y material de los electrodos, el electrolito, la membrana hidrofóbica, etc.

La desventaja más notable de este tipo de sensor es su limitada duración en el tiempo, que depende en gran medida de la cantidad de gas a la que se haya visto expuesto, así como a otras condiciones ambientales como temperatura, humedad y presión.

1.3.2.2 Sensores de gas catalíticos

También se denominan pellistores y se engloban dentro del grupo de los sensores calorimétricos, en los que la concentración de la especie química a detectar se determina mediante la medida del cambio de temperatura producido por la interacción de dicha especie con el elemento sensible, cambio que es traducido en una señal eléctrica.

$$\dot{Q}_r \approx \Delta V \approx \Delta P \approx r \cdot \Delta H = f(p_i) \quad [1.4]$$

Q_r : calor de la reacción

ΔV : cambio de tensión

ΔP : cambio en la potencia eléctrica

r : período de reacción

ΔH : calor de la reacción por mol

p_i : presión parcial del componente i

Se utilizan básicamente para la detección de gases combustibles. Un gas combustible se quema cuando alcanza la temperatura de ignición, pero ante ciertos agentes químicos como el platino, el paladio o el torio, el gas puede quemarse a temperaturas más bajas, fenómeno al que se denomina combustión catalítica. La molécula de gas, que se quema sobre el material catalizado a una temperatura mucho menor que la de ignición, hace variar la temperatura del material conductor que el sensor contiene y cuya resistencia depende de la temperatura. Esta medida de variación de resistencia constituye la señal del sensor.

El parámetro que mide la variación de resistencia que se produce al variar la temperatura se denomina TCR (*Temperature Coefficient Resistance*) y se suele expresar en ppm/°C. Por ejemplo el platino es un material con un TCR de un valor bastante elevado y que permanece lineal en el rango de temperaturas (500-1000°C) en las que un sensor catalítico opera. El sensor

catalítico se coloca en una configuración de puente de Wheatstone (figura 1.4) junto con un sensor de referencia. Al ser lineal el TCR, se puede considerar que la variación de la señal eléctrica es proporcional a la concentración de gas combustible presente, siempre que la variación en el porcentaje de gas sea proporcional a la variación de temperatura. Además de esta característica, el platino tiene buenas propiedades mecánicas dado que es dúctil y puede ser transformado en alambres muy delgados, y buenas propiedades químicas, porque resiste a la corrosión y puede operar a temperaturas elevadas durante largos periodos de tiempo sin perder sus propiedades.

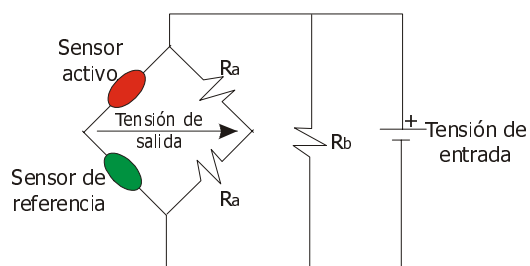


Figura 1.4 Puente de Wheatstone

En sus primeras fases, los sensores catalíticos estaban formados únicamente por un alambre de platino arrollado. Uno de los problemas que presenta esta configuración es que para la detección de hidrocarburos, el sensor ha de encontrarse entre 900 y 1000°C, y a esta temperatura el platino comienza a evaporarse, dando problemas de estabilidad. Además, a esta temperatura es difícil mantener la forma del hilo de platino y el TCR se vuelve menos lineal. La solución finalmente adoptada es la de recubrir el alambre de platino con un óxido metálico tratado con un catalizador como platino (figura 1.5), paladio o torio, y que además confiere robustez al dispositivo. De este modo se puede operar a temperaturas más bajas entre 400 y 600° C y se puede emplear hilo de menor diámetro con lo que la resistencia del alambre tendrá mayor valor y la variación de la misma será más fácil de medir. El sensor de referencia se construye del mismo modo pero eliminando el catalizador.

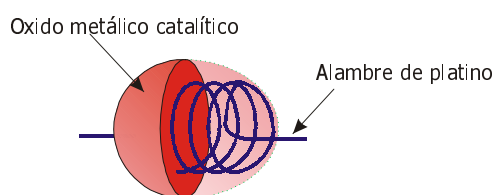


Figura 1.5 Configuración típica de sensor catalítico

Estos sensores tienen una larga duración y son robustos además de muy lineales, ya que el TCR del Pt también lo es, pero su principal problema es el envenenamiento, que se produce en presencia de ciertos productos químicos como los lubricantes, algunos compuestos del azufre, cloro o metales pesados, y que puede hacer perder la sensibilidad totalmente al dispositivo. Hay otro tipo de compuestos (por ejemplo los compuestos halogenados presentes en los refrigerantes) que pueden inhibir la respuesta del sensor de forma temporal, aunque después su funcionamiento vuelve a ser correcto si se mantiene en presencia de aire durante un tiempo.

1.3.2.3 Sensores de gas de infrarrojos

Estos detectores utilizan la zona de radiación infrarroja, que es aquella que percibimos como calor y que se localiza en la proximidad del espectro de la luz visible, en las frecuencias inmediatamente inferiores, dentro del espectro de radiación electromagnética. Se utiliza esta zona porque la absorción de la radiación por las moléculas de gas es única y selectiva en esta región.

El principio de funcionamiento de un sensor de gas por infrarrojos (esquema en la figura 1.6) es el siguiente: cuando el gas recibe una radiación infrarroja, la molécula de gas absorbe ciertas longitudes de onda de dicha radiación, denominadas picos de absorción. Esta serie de picos son únicos para cada molécula de gas, de tal modo que se puede almacenar una base de datos con las curvas características de cada gas y utilizarlas en el posterior análisis. Hay básicamente dos principios de detección: en el primero de ellos, se mide la variación de temperatura que tiene lugar al aumentar la vibración de las moléculas por la absorción de la longitud de onda correspondiente a sus frecuencias naturales; en el segundo se mide la disminución de energía que se produce en la radiación incidente en el detector.

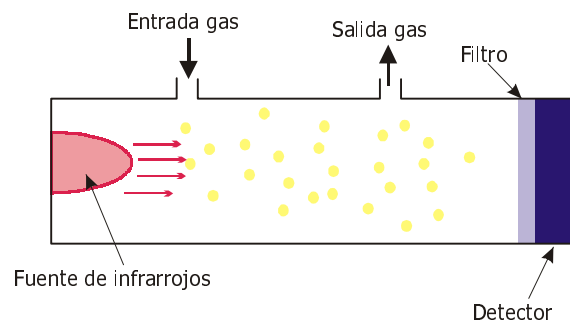


Figura 1.6 Esquema básico de sensor de infrarrojos

Un sensor de este tipo consta básicamente de las siguientes partes:

- *Detector*: es la parte que convierte la variación de temperatura o de energía electromagnética en una señal eléctrica. Puede basarse en distintos principios de funcionamiento:
 - **Termoeléctrico**: convierte la variación de temperatura producida en la unión de dos metales (efecto Seebeck) en una señal eléctrica. Es el efecto en el que se basan los termopares.
 - **Piroeléctrico**: el cambio de temperatura produce en ciertos materiales (por ejemplo el tantalato de litio) una polarización que se puede medir en forma de corriente eléctrica.
 - **Fotónico**: utilizando un material semiconductor, se puede medir la variación de conductividad que se produce en el material cuando los fotones saltan de la banda de conducción a la banda de valencia.
 - **Por diferencia de presión**: si se colocan dos cámaras estancas y separadas por un diafragma (sensor de presión), una con de referencia y la otra con el gas a medir, se producirá al incidir la radiación un aumento de temperatura que se traducirá en un incremento de presión que variará la capacidad del diafragma. También se pueden conectar las cámaras y medir el flujo inducido por la diferencia de presiones.

- **Fotoacústico:** es similar al anterior pero se mide la presión mediante un micrófono de condensador situado dentro de una cámara con un volumen prefijado.
- **Fuente de infrarrojos.** Puede utilizarse cualquier lámpara convencional que aporte la radiación necesaria para el gas en cuestión.
- **Filtro óptico:** sirve para extraer la longitud de onda de interés de la fuente de infrarrojos.
- **Célula de gas:** es la parte por la que ha de circular el gas. Debe estar fabricada de un material que resista la acción del gas a medir y debe permitir la interacción de la radiación con el mismo. Dentro de la célula se situarán el detector y la fuente de infrarrojos, con lo cual la distancia a la que se sitúen el uno del otro será de vital importancia para la cantidad de radiación absorbida por el gas.

La principal ventaja de este tipo de dispositivo es que el detector no interactúa directamente con el gas. Las partes del sensor que realizan la medida se encuentran protegidas y el gas sólo está en contacto con la luz, con lo cual su mantenimiento es sencillo y los problemas de deterioro por corrosión o desgaste se minimizan. Se utilizan mucho para gases tóxicos, combustibles y corrosivos. Son muy selectivos y ofrecen una amplia gama de sensibilidades. Su gran desventaja es su elevado costo y los problemas de detección que muestran en presencia de vibraciones.

1.3.2.4 Detectores de fotoionización

El principio de funcionamiento de estos detectores se basa también en la radiación electromagnética, en este caso en la ultravioleta, que se encuentra en las frecuencias inmediatamente superiores a la luz visible. Dado que su frecuencia es mayor que la de la radiación infrarroja, también aporta mayor energía. La fuente de radiación UV ioniza el gas y un par de electrodos situados en las proximidades de la lámpara y conectados a una tensión continua miden la corriente que producen los electrones liberados por el gas que se ioniza. Cada gas tiene su potencial de ionización, que es único, de tal modo que todos

los gases cuyo potencial de ionización esté por debajo de la energía aportada por la lámpara podrán ser detectados.

Una de las partes principales de un detector de fotoionización es la lámpara de UV, ya que es la que aporta la energía para la ionización. Por tanto, es importante la longitud de onda que aporte la lámpara, ya que este factor la hará selectiva a un tipo de gases u otro.

La principal ventaja de este tipo de detectores es su rápida respuesta, y su buena sensibilidad a bajas concentraciones de compuestos orgánicos volátiles (VOC). Una de sus desventajas es la frecuente limpieza que precisa el cristal de la lámpara, que está directamente expuesto al gas y que si no está completamente limpio puede introducir interferencias en la medida.

1.3.2.5 Sensores de gas de estado sólido

Las propiedades sensoras de algunos materiales ante la presencia de gas se descubrieron investigando materiales semiconductores. El primer sensor de gas basado en semiconductores fue comercializado por N. Taguchi en 1968 y desde entonces se han desarrollado diferentes técnicas de fabricación, comercializándose sensores de gas de este tipo para una amplia variedad de gases.

Estos dispositivos normalmente utilizan cambios en las conductancias de los materiales semiconductores como respuesta eléctrica para la detección de moléculas de gas, aunque hay casos en los que se miden variaciones de otros parámetros como la constante dieléctrica. La conductancia de la película semiconductor depende de las especies químicas atrapadas en la superficie, que son función de la presión parcial del gas ante el que se encuentre. Un cambio en dicha presión parcial se ve traducido en un cambio de conductancia, o en su parámetro inverso, la resistencia:

$$R^{-1} = G = f(p_i) \quad [1.5]$$

R: resistencia

G: conductancia

P_i: presión parcial del gas

Un sensor de gas de estado sólido está basado en el uso de un óxido metálico de un metal de la zona de transición, como pueden ser el óxido de estaño o el óxido de aluminio. Estos materiales, calentados hasta una cierta temperatura y con una tensión aplicada, producen una disociación de especies iónicas de oxígeno en su superficie cuando se encuentran en una atmósfera de aire. En presencia de pequeñas cantidades de un gas que reaccione con las especies que se encuentran en la superficie, se produce una transferencia de electrones entre el material y las especies superficiales, que se traduce en una variación de resistencia de material, parámetro que en este caso sirve como medida de la concentración de gas.

Un sensor de este tipo consta básicamente de las siguientes partes:

- Material sensor: puede estar en forma de material sinterizado o depositado sobre un chip de silicio u otro tipo de substrato en forma de película gruesa o delgada.
- Calefactor: se utiliza para situar el material a una temperatura determinada, ya que la temperatura es uno de los factores más importantes a la hora de discriminar un gas frente a otro. En la mayoría de los casos está fabricado de platino, bien en forma de alambre en el caso de materiales sinterizados o bien en forma de película depositada sobre un substrato, en el caso de fabricación sobre chip.
- Electrodo: sirven para obtener la señal eléctrica del material sensor. Se pueden fabricar de diferentes materiales (Au, Pt) y utilizando geometrías variadas.

Estos sensores son los más versátiles entre los sensores de bajo costo, ya que detectan una gran variedad de gases y se pueden utilizar en muchas aplicaciones. Se pueden obtener diferentes características en ellos variando el material, la técnica de fabricación o la temperatura de operación del sensor. En general son más duraderos que los catalíticos. Su mayor desventaja es la sensibilidad a gases interferentes.

1.3.2.6 Otras técnicas de detección de gas

Los sensores hasta ahora mencionados son los más comúnmente utilizados. Se incluyen en este apartado varios métodos de detección de gas que sirven para el análisis tanto cualitativo como cuantitativo de mezclas de varios gases. Estos sistemas únicamente se utilizan en laboratorios debido a su elevado precio y a la necesidad de personal cualificado para su manejo.

1.3.2.6.1 *Espectrómetro de masas*

Está considerado el analizador de gas más preciso y fiable del mercado. El avance de la tecnología de microprocesadores ha contribuido a simplificar su manejo y aumentar sus prestaciones.

Su funcionamiento se basa en el principio de que cada molécula de gas tiene un peso específico diferente. Las moléculas de gas son ionizadas en una cámara de alto vacío (10^{-4} a 10^{-6} mmHg), aceleradas por medio de campos eléctricos y convertidas en un haz de iones. Este haz de iones es introducido en un campo magnético perpendicular a la dirección del haz que reparte las moléculas entre distintos colectores. Las moléculas de gas más pesadas tendrán más energía cinética, con lo cual alcanzarán los colectores más lejanos, mientras que las más ligeras llegarán únicamente a los más próximos. Existen diferentes métodos de procesamiento de las señales obtenidas del haz de iones.

1.3.2.6.2 *Cromatógrafo de gas*

Es otra forma muy común de análisis de gas, extendida tanto en laboratorios como en la industria. No es sólo un sensor sino que además puede separar físicamente los componentes de una mezcla de gases. A esta técnica es a lo que se denomina cromatografía y consiste en separar los componentes de una mezcla haciendo fluir la misma a través de una columna de material adsorbente en el que las diferentes sustancias son separadas y posteriormente medidas por un detector individual.

Su forma de operación explicada de modo básico sería la siguiente: se inyecta una cantidad conocida del gas a medir y se le aplica una cantidad de gas denominado gas portador (aire, helio, hidrógeno o nitrógeno), que se encuentra presurizado y sirve para empujar la muestra de gas a través de la

columna. La columna es un tubo largo con un diámetro interno pequeño, a lo largo del cual el gas no podría moverse sin presión externa. La columna va reteniendo unos componentes más tiempo que otros en función de sus propiedades químicas y físicas, con lo cual cada uno necesita un tiempo específico para alcanzar la salida del tubo. Cuando los gases alcanzan el final del tubo, son medidos por sensores específicos de diferentes tipos.

1.3.2.6.3 *Analizador de infrarrojos de transformada de Fourier (FTIR)*

Se basa en el mismo principio que los detectores de gas de infrarrojos. Contiene una unidad denominada Interferómetro Michelson capaz de medir absorbancias químicas de energía infrarroja y generar una serie de datos denominada interferograma. Estos datos son sometidos a la transformada de Fourier, pasándolos al dominio complejo y convirtiéndolos así en un espectrograma que se puede comparar con los espectros de gases conocidos almacenados en un computador.

1.4 *DETECCIÓN DE GASES TÓXICOS*

Una de las aplicaciones más comunes de los detectores de gas es la detección de gases tóxicos o combustibles tanto para protección personal en el área de trabajo o en ambientes domésticos, como para la monitorización de procesos en los que este tipo de gases se produzcan.

En el caso de los gases combustibles, únicamente se puede producir combustión en un rango determinado de concentraciones de gas en aire, por debajo del cual la atmósfera es muy pobre en gas para la combustión y por encima del cual es demasiado rica en gas. El parámetro clave a tener en cuenta a la hora de la detección es el límite inferior de dicho rango, denominado LIE o límite inferior de explosividad (*LEL* o *Lower Explosive Limit* en inglés), que es la mínima concentración de gas o vapor en aire que causaría la propagación de las llamas si se encuentra en contacto con una fuente de ignición.

En el caso de los gases tóxicos los parámetros a tener en cuenta son los distintos límites de exposición permitidos, que no sólo tienen en cuenta la concentración del gas en cuestión, sino el tiempo de exposición al mismo. Como ejemplo de esta clase de gases, el monóxido de carbono es un gas altamente

tóxico y con una elevada presencia en ambientes domésticos, lo que hace de su detección un asunto de salud pública.

1.4.1 MONÓXIDO DE CARBONO

El monóxido de carbono es un gas incoloro e inodoro que se produce por la combustión incompleta de cualquier combustible fósil, como puede ser en particular el gas natural, formado en su mayor parte por metano, pero que también se producen en estufas de leña, petróleo, butano, etc. Debido a las características citadas, es imposible su detección sin la presencia de un sensor.

Se trata del gas tóxico que más comúnmente se puede encontrar en lugares cerrados (figura 1.7) y al ser inodoro es imposible detectar su presencia sin ayuda de un sensor. Si además tenemos en cuenta que en los países desarrollados la población pasa aproximadamente el 90% de su tiempo en interiores, es fácil apercibirse de la importancia del uso de detectores. Hay medidas de carácter preventivo que se pueden tomar para evitar la acumulación de monóxido de carbono, como son una correcta ventilación y el procurar hermeticidad en los espacios en los que se produzcan combustiones. Pero a pesar de ellas siempre existe el riesgo de la acumulación de este gas debido a la ausencia de color y olor en el mismo.

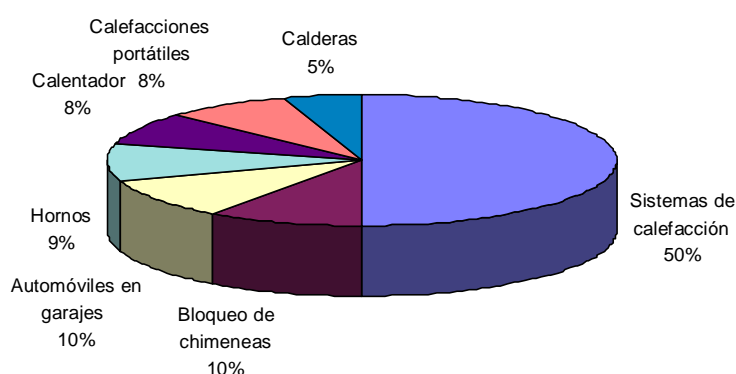


Figura 1.7 Principales fuentes de CO en ambientes domésticos

El monóxido de carbono es la principal causa de muerte accidental en Estados Unidos. Según la revista de la asociación médica americana (*Journal of the American Medical Association*), en un estudio sobre muertes causadas por

este gas presentado en su número de agosto de 1991, en el período comprendido entre los años 1979 y 1988 hubo una media de unas 1.100 muertes anuales. Pero se cree que el número real de muertes es mucho mayor, ya que es en invierno cuando la utilización de las calefacciones domésticas se incrementa, concurriendo con la mayor incidencia de la gripe, cuyos síntomas son a menudo confundidos con los de envenenamiento por CO. Se estima también que anualmente unas 10.000 personas solicitan asistencia médica o pierden un día de trabajo por inhalación de CO.

El monóxido de carbono inhibe la capacidad de la sangre de llevar oxígeno. Desde los pulmones, el CO pasa rápidamente al torrente sanguíneo y se une a la hemoglobina (encargada de transportar las moléculas de oxígeno) formando carboxihemoglobina (COHb) e impidiendo de este modo el transporte de oxígeno. El enlace formado por el CO y la hemoglobina es 200 veces más fuerte que el formado por el oxígeno y la hemoglobina. Como consecuencia, las células del cuerpo mueren por falta de oxígeno. La afinidad entre la hemoglobina y el CO explica por qué incluso pequeñas concentraciones de monóxido de carbono pueden producir un envenenamiento gradual a lo largo de varias horas y por qué es tan costoso eliminar el monóxido del torrente sanguíneo. El reducir un envenenamiento por CO de un 40% de COHb en sangre a un 20% exige una media de unas cinco o seis horas, reducirlo del 20 al 10% exigiría otras cinco o seis horas, y así sucesivamente. De este modo, el monóxido de carbono en elevadas concentraciones puede llevar a una persona rápidamente a la muerte. En bajas concentraciones, las exposiciones al mismo por un período largo de tiempo son también peligrosas, debido a lo expuesto anteriormente y también a que los síntomas son a menudo confundidos con los de la gripe común: dolores de cabeza, náuseas, fatiga, etc.

La misma concentración de CO en el ambiente no afecta por igual a todas las personas. De hecho, existen grupos que pueden resultar más afectados, es decir, que pueden alcanzar niveles de carboxihemoglobina (COHb) en sangre mayores en un tiempo más corto. Algunos ejemplos son las mujeres embarazadas, los niños (cuyo metabolismo es más rápido), los ancianos y las personas con problemas respiratorios. En la tabla 1.3 se exponen algunos de los efectos conocidos de la concentración de carboxihemoglobina sobre el organismo, datos que proceden de la *U.S. Environmental Protection Agency*.

Aunque las normas publicadas en distintos lugares del mundo al respecto establecen los niveles umbral en unos determinados valores, es necesario señalar que a menudo existen conflictos entre las especificaciones puramente técnicas y las médicas. Los valores establecidos tratan de mantener el nivel de carboxihemoglobina en sangre por debajo del 8%, pero debido a que la proporción ambiental de CO no afecta por igual a todos los individuos, no se conseguirá siempre dicho objetivo. Se considera como promedio que 100 ppm de CO en el ambiente producen una concentración del 10% de COHb en sangre. Según esta estimación se presentan datos de los efectos de las distintas concentraciones de CO sobre el organismo en la tabla 1.4.

%COH	Efectos en el organismo
b	
0,3-0,7	Rango normal en no fumadores debido a la producción endógena de CO
0,7-2,9	No existen cambios fisiológicos probados
2,9-4,5	Cambios cardiovasculares en pacientes con problemas cardiacos
4-6	Valores usuales en fumadores, cierta descoordinación en test psicomotores
7-10	Cambios cardiovasculares en pacientes sin problemas cardiacos (incremento del ritmo cardíaco y del flujo sanguíneo coronario)
10-20	Ligero dolor de cabeza, debilidad, posibles daños al feto
20-30	Fuerte dolor de cabeza, náuseas, descoordinación en los movimientos de las manos
30-40	Fuerte dolor de cabeza, irritabilidad, confusión, pérdida de agudeza visual, náuseas, debilidad muscular
40-50	Convulsiones e inconsciencia
60-70	Coma, colapso, muerte

Tabla 1.3 Efectos de la carboxihemoglobina en el organismo

Concentración de CO (ppm)	Síntomas
----------------------------------	-----------------

35	No hay síntomas obvios hasta las 8 horas de exposición
200	Leve dolor de cabeza a las 2 o 3 horas
400	Dolor de cabeza y náuseas después de 1 o 2 horas
800	Dolor de cabeza, náuseas y malestar tras 45 minutos, colapso después de 2 horas
1000	Inconsciencia tras 1 hora
1600	Inconsciencia tras 30 minutos

Tabla 1.4 Efectos de distintas concentraciones de CO sobre el organismo

1.4.2 NORMATIVAS ACERCA DE LA DETECCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO

Debido a estos hechos, tanto en Europa como en Estados Unidos se está haciendo un gran esfuerzo en la elaboración de normativas en relación con la detección de gases en lugares públicos. En lo referente a las exigencias que deben cumplir los sensores comerciales, existen diferentes normativas elaboradas por diversas entidades de acreditación. En Estados Unidos y Canadá, donde se ha dado una mayor publicidad en los medios de comunicación a la peligrosidad del envenenamiento por monóxido de carbono, se desarrollaron las primeras normativas al respecto, e incluso se ha llegado a la obligatoriedad de instalación de detectores domésticos en varias ciudades de dichos países.

A pesar de la elaboración de normas que regulen la detección de gases peligrosos, uno de los principales problemas que presentan los sensores de gas en general es la elevada tasa de falsas alarmas que conlleva su falta de selectividad al gas concreto para el que están diseñados. Existe claramente la necesidad de desarrollar sensores que cumplan las normativas vigentes con un bajo costo de fabricación, pero sin menoscabo de su fiabilidad.

En la tabla 1.5 se exponen algunas de las normativas elaboradas en diferentes lugares del mundo en relación con la detección de monóxido de carbono en ambientes domésticos.

Estados Unidos	UL 2034
Canadá	CAN/CGA-6.19
Gran Bretaña	BS 7860
Varios países europeos	EN 50291

Tabla 1.5 Normativas sobre detección de CO

Se analizarán algunos aspectos relevantes de la norma UL 2034 y de la EN 50291, haciendo especial hincapié en esta última, por ser la de ámbito europeo.

1.4.2.1 UL 2034

Underwriters Laboratory es la principal institución de redacción de normas y elaboración de *tests* de seguridad en Estados Unidos. La UL 2034 fue revisada y actualizada por última vez en enero de 2000. La mayoría de los detectores comercializados en este país cumplen la citada normativa.

La principal condición que debe cumplir un sensor de gas está relacionada con la concentración que debe detectar y el tiempo de ha de invertir en hacerlo, en definitiva, con su sensibilidad y su tiempo de respuesta. La tabla 1.6 refleja las condiciones de la UL 2034 para estos dos parámetros.

Concentración de CO	Tiempo de respuesta
100 ppm	< 90 minutos
200 ppm	< 35 minutos
400 ppm	< 15 minutos

Tabla 1.6 Tiempos de respuesta para varias concentraciones del gas según la UL 2034

1.4.2.2 EN 50291

Esta norma fue aprobada por el CENELEC en agosto de 2000. Todos los países pertenecientes a este comité (Austria, Bélgica, República Checa, Dinamarca, Finlandia, Francia, Alemania, Grecia, Islandia, Irlanda, Italia, Luxemburgo, Holanda, Noruega, Portugal, España, Suiza, y Gran Bretaña) se comprometen a hacer de ella una normativa nacional. Este *standard* europeo especifica los requerimientos generales para sensores de monóxido de carbono en ambientes domésticos. El objeto principal del sensor que ocupa esta norma es avisar de posibles acumulaciones de CO y permitir la reacción de los habitantes de la vivienda antes de resultar expuestos a un riesgo significativo.

Al igual que el caso anterior, el principal factor es el tiempo de respuesta exigible para distintas concentraciones de gas. Este se expone en la tabla 1.7.

Concentración de CO	Sin alarma antes de	Alarma antes de
30 ppm	120 minutos	-
50 ppm	60 minutos	90 minutos
100 ppm	10 minutos	40 minutos
300 ppm	-	3 minutos

Tabla 1.7 Tiempos de respuesta exigibles a un sensor de CO para distintas concentraciones del gas según la norma EN 50291

De entre los aspectos que se contemplan en esta normativa en relación con el funcionamiento de los sensores de CO señalaremos los siguientes:

✓ Influencia de la humedad

Se exige que tras someter el sensor durante 6 horas a una humedad relativa de $(30 \pm 5)\%$ a $(15 \pm 2)^\circ\text{C}$ seguida de una exposición a humedad relativa de $(90 \pm 5)\%$ y temperatura de $(40 \pm 2)^\circ\text{C}$ durante otras 6 horas siga cumpliendo las exigencias de la tabla 1.7.

✓ Influencia de otros gases

Se pide someter al sensor a los dos gases siguientes en las concentraciones y condiciones indicadas:

- (2000±200) ppm de etanol en aire durante 30 minutos
- (10±3) ppm de hexametildisiloxano en aire seco durante 40 minutos
- aire en las condiciones especificadas para el ensayo durante 1 hora

Tras esta prueba debe seguir cumpliendo las especificaciones de la tabla 1.7 de sensibilidades.

✓ Respuesta a una mezcla de monóxido de carbono con otros gases

La mezcla requerida para este ensayo es inestable, luego habrá que conseguirla utilizando tres fuentes de gas con las composiciones recogidas en la tabla 1.8.

Gas	Gas de fondo	Proporción calculada en la mezcla final
60±6 ppm CO	Aire	54 ppm CO
33±3 ppm H ₂		30 ppm H ₂
5500± ppm CO ₂		4950± ppm CO ₂
100±10 ppm NO	Nitrógeno	5 ppm NO
100±10 ppm SO ₂	Aire o nitrógeno	5 ppm SO ₂

Tabla 1.8 Mezcla de gases interferenciales a los que hay que exponer el sensor

Se ha de someter el sensor a 15 minutos de aire limpio, 90 minutos de mezcla (o al tiempo que tarde en alcanzarse el nivel de alarma) y a 15 minutos de aire limpio. Se requiere que tras exponer el sensor a esta secuencia su respuesta sea análoga a la que se exige para 50 ppm de CO (tabla 1.7).

✓ Respuesta a elevadas concentraciones de gas

Tras exponer el aparato durante 15 minutos a (5000±100) ppm de CO se expondrá durante una hora a aire limpio y a continuación se le realizará el test de la tabla 1.7, debiendo responder correctamente al mismo.

✓ Estabilidad a largo plazo

En esta prueba el sensor debe estar durante 3 meses continuamente sometido a (10±5) ppm de CO sin que se alcance el nivel de alarma. Se ha de realizar la prueba correspondiente a la tabla 1.7 cada 30 días.

1.5 BIBLIOGRAFÍA

Frost & Sullivan, *Sensors Review*, Vol. 15, 1995

MST News, *NEXUS Market analysis for microsystems 1996-2002*, October 1998,
www.emsto.com

Smalltimes, News about MEMS, Nanotechnology and Microsystems, April 2002,
www.smalltimes.com

Jack Chou, "*Hazardous Gas Monitors*", Scitech Publishing Inc.-MacGraw-Hill,
ISBN 0-07-135876-5

W.Göpel, "Sensors, a comprehensive survey", vol.2 (Chemical and biochemical sensors)

AVWeb Product Review: *Carbon Monoxide detectors for Aircraft Use*,
www.avweb.com

CPSC Consumer Product Safety Commission, *Carbon Monoxide Questions and Answers*, www.cpsc.com

Abbey Home Inspectors, *Technical letter: Carbon Monoxide Leakage*,
www.abbeyinspections.com

CENELEC EN 50291, "*Electrical apparatus for the detection of carbon monoxide in domestic premises. Test methods and performance requirements*", August 2001

CAPÍTULO 2

OBJETIVOS

2.1 OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es la investigación en el campo de las películas delgadas de óxido de estaño sensibles al monóxido de carbono para el desarrollo de detectores conductométricos. Este objetivo global se puede desglosar en varios objetivos parciales, que se enumeran a continuación, y que se concretan en una serie de acciones particulares:

- I. Obtención de una película de óxido de estaño por *sputtering*, con las características adecuadas para la detección de monóxido de carbono. Para la consecución de este extremo se llevan a cabo las actuaciones siguientes:
 - Estudio de la influencia del espesor y tratamiento térmico del material en las prestaciones de la película sensible. Establecimiento de los valores adecuados en ambos parámetros.
 - Análisis de la posible mejora en las características de la capa de SnO₂ al incluir aditivos metálicos, en este caso platino y paladio, así como estudio de la técnica que se precisa para añadir el aditivo al óxido de estaño. Determinación del aditivo y técnica adecuados a la detección de CO.
- II. Estudio de la potencial mejora en la selectividad del dispositivo mediante el uso de filtros integrados en la propia película y cuyo proceso de obtención se pueda incluir en el proceso de fabricación. Se realizan varias tentativas al respecto:

- Fabricación y análisis de filtros de película delgada de óxido de estaño por *sputtering*.
 - Fabricación y análisis de filtros de película gruesa a partir de dos materiales diferentes: alúmina y óxido de estaño.
- III. Fabricación de un dispositivo micromecanizado para detección de CO, mediante técnicas de película delgada, basado en óxido de estaño. Esto incluye:
- Diseño de un proceso de fabricación del dispositivo micromecanizado específico que incluya un sistema de calefactor integrado para mantener la temperatura de funcionamiento de la capa sensible.
 - Caracterización de las prestaciones del dispositivo en cuanto a consumo y respuesta a largo plazo tanto al monóxido de carbono como a gases interferentes.

2.2 ESTRUCTURA DE LA MEMORIA

La memoria se ha estructurado en 9 capítulos, que siguen la secuencia de situar en primer lugar este trabajo en el campo más general de los sensores, para continuar con una revisión bibliográfica, a la que sigue el estudio del material, que desemboca finalmente en su utilización para fabricar un dispositivo operativo. La organización de los capítulos en concreto se detalla a continuación.

En el capítulo primero se realiza una introducción general al mundo de los sensores de gas, pasando por las diferentes tecnologías existentes y sus respectivos principios de operación, así como las ventajas e inconvenientes que comporta cada una. También se introducen algunos datos acerca de la detección de gases tóxicos y las normativas existentes al respecto.

El segundo capítulo (el actual) presenta los objetivos y estructura de la memoria, así como el marco en el que se ha desarrollado el trabajo.

En el capítulo tercero se realiza una amplia revisión bibliográfica centrada en sensores de gas conductométricos. Se examinan en primer lugar los diferentes modos de fabricación y materiales existentes. En segundo lugar se analizan las características del óxido de estaño como material sensor, los

mecanismos de detección propuestos por diferentes autores y la influencia de diferentes parámetros (humedad, aditivos, etc.) en las propiedades de la película. Se incluye por último un apartado exclusivamente dedicado a los filtros para la mejora de la selectividad en sensores de gas.

El capítulo cuarto se ha dedicado a los métodos de fabricación y caracterización utilizados en este trabajo para la obtención y el análisis de las características de las películas. En referencia a la caracterización de las capas de SnO₂ se incluyen tanto los métodos de caracterización estructural como los de caracterización electroquímica y el diseño del banco de ensayo utilizado en esta última.

El quinto capítulo describe detalladamente los procesos de fabricación de muestras de ensayo dirigidos específicamente a cada aspecto analizado en relación con las diversas características del material y su influencia en la detección.

El capítulo seis incluye todos los resultados fruto de los experimentos y análisis realizados a las muestras fabricadas (capítulo 5), aportando en cada caso los resultados microestructurales, electroquímicos y eléctricos que correspondan.

El séptimo capítulo afronta la discusión de los resultados obtenidos y detallados en el capítulo precedente, haciendo hincapié en los aspectos más relevantes e interrelacionando resultados, así como comparando los mismos con los hallados en la bibliografía y reseñados en el capítulo 3.

El capítulo octavo comprende el diseño, fabricación y caracterización de un prototipo sensor para monóxido de carbono operativo. Se estudian principalmente el consumo y la respuesta a largo plazo del dispositivo.

Para finalizar, se exponen las conclusiones y futuras líneas de investigación en el capítulo noveno.

2.3 MARCO DE ACTUACIÓN

El trabajo llevado a cabo se enmarca, en su vertiente más industrial, dentro del proyecto de I+D para el desarrollo de sensores de CO en el ámbito del sector gasodoméstico de título "**Desarrollo de microsensores micromecanizados**

de monóxido de carbono" (Ref. FIT-070000-2000-81). Este proyecto se ha llevado a cabo en colaboración con la empresa **Sociedad de Gas de Euskadi S.A.** y bajo los auspicios de la Dirección General para el Desarrollo de la Sociedad de la Información, Secretaría de Estado de Telecomunicaciones y para la Sociedad de la Información, del **Ministerio de Ciencia y Tecnología**.

Los aspectos más puramente científicos se han encuadrado por una parte en el proyecto titulado **"Mecanismos asociados a aditivos catalíticos en sensores semiconductores de gases: sensores de bajo consumo"** (Ref. MAT1999-0435-C02-02) financiado parcialmente por la **Comisión Interministerial de Ciencia y Tecnología, CICYT**, y desarrollado en colaboración con el *Departament d'electrònica, Enginyeria i Materials Electrònics* de la **Universitat de Barcelona**. Por otra parte se han situado en el marco del proyecto **"Desarrollo de filtros para la mejora de las prestaciones de sensores de gases tóxicos e inflamables"**, financiado por el Fondo para la Cooperación Euskadi-Aquitania" y llevado a cabo en colaboración con el *Laboratoire de Microélectronique IXL* de la **Université de Bordeaux**.

CAPÍTULO 3

TECNOLOGÍAS ASOCIADAS A SENSORES DE GAS DE ESTADO SÓLIDO CONDUCTOMÉTRICOS

Los sensores de gas de estado sólido conductométricos, ya mencionados en el capítulo 1, son aquellos en los que el parámetro eléctrico cuya variación se mide en función de la presión parcial del gas en el ambiente es la conductividad. Su mecanismo de funcionamiento se basa en reacciones químicas superficiales entre el material sensor y la atmósfera circundante y es altamente dependiente de la temperatura a la que se encuentre el material, así como de la forma en que ha sido obtenido.

Debido a la importancia del material en el proceso de detección, se dedicarán los apartados 3.1, 3.2 y 3.3 al estudio de las distintas estructuras sensibles existentes en el mercado, los posibles materiales utilizables y las técnicas que posibilitan la consecución de las películas sensibles respectivamente.

El eje de este trabajo se centra en la consecución de un sensor conductométrico de óxido de estaño para detección de monóxido de carbono, por lo cual será necesario describir las propiedades estructurales y eléctricas de dicho material (apartado 3.4), para posteriormente poder describir los mecanismos de interacción que permiten la detección del gas (apartado 3.5). En dichos mecanismos intervienen múltiples variables, que dificultan el estudio

sistemático y la predicción del fenómeno de la detección mediante modelos, por lo que el apartado 3.6 tratará los factores más relevantes a tener en cuenta a la hora del estudio del mecanismo de detección como la temperatura, la humedad o la geometría de contacto.

Por último se dedica un apartado al estudio de los filtros, cuyo objetivo es aumentar la selectividad en sensores conductométricos. El bajo valor de este parámetro es uno de los factores que juega en contra de esta tecnología, por lo que su mejora es uno de los problemas más susceptibles de ser investigados en este campo, ya que aún no se ha alcanzado ninguna solución completamente satisfactoria.

3.1 CLASIFICACIÓN EN FUNCIÓN DE SU FORMA DE FABRICACIÓN. DISEÑOS EMPLEADOS

Los diseños de sensores de conductométricos se pueden agrupar en tres categorías relacionadas básicamente con su tecnología de fabricación:

- Cerámica sinterizada, en la que el material sensor es obtenido por los métodos habituales de preparación de cerámicas, constituyendo finalmente un dispositivo volumétrico.
- Película gruesa, categoría en la que se cuentan las capas obtenidas por medio de técnicas en la que el material se obtiene como un agregado del conjunto de componentes de la película. Tradicionalmente se consideran gruesas las películas de espesor superior a una micra.
- Película delgada, en la que se incluyen las películas obtenidas mediante un agregado individual de los componentes que la conforman. Estas películas suelen presentar normalmente espesores inferiores a una micra.

La distinción entre película gruesa y película delgada generalmente está relacionada con la técnica de obtención del material más que con el espesor de la película. Técnicas como *PVD*, *CVD*... se incluyen en la categoría de película delgada y *screen printing*, *spraying*... en la de película gruesa, aunque con alguna de las incluidas en esta última categoría se puedan obtener películas de

espesores inferiores a una micra. Las técnicas de fabricación se analizarán en mayor detalle en el apartado 3.3.

3.1.1 CERÁMICAS SINTERIZADAS

Las cerámicas semiconductoras empleadas en la detección de gas se pueden manufacturar por el método de sinterizado. La estructura de los sensores obtenidos por este método consta de un bloque de material sinterizado sobre dos filamentos metálicos, uno de los cuales actúa como elemento calefactor mientras el segundo actúa como electrodo para realizar medidas eléctricas de variación de resistencia en el material, tal y como muestra la figura 3.1.

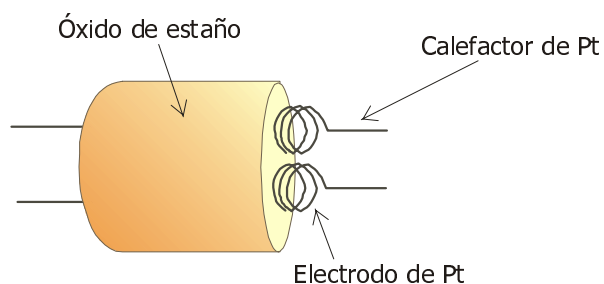


Figura 3.1 Estructura tipo de un sensor sinterizado con calefactor y electrodos inmersos en el material [Kokache 94]

Este diseño básico tiene como principal inconveniente la poca uniformidad en la distribución de temperatura conseguida en el volumen de material, parámetro que resulta de crucial importancia en la detección de gas.

Uno de los primeros diseños Taguchi de sensores de este tipo utilizaba dos filamentos separados por un trozo de alúmina y situados en el interior del material activo. Un diseño posterior al mencionado, comercializado por Figaro [Watson 94], y aún utilizado en algunas investigaciones [Li 01] consiste en un filamento sobre un tubo de alúmina cuya cara exterior lleva impresas dos metalizaciones que actúan como electrodos (figura 3.2). En este diseño el material activo es depositado en forma de película gruesa sobre dicha cara exterior y la variación de resistencia se mide mediante las metalizaciones.

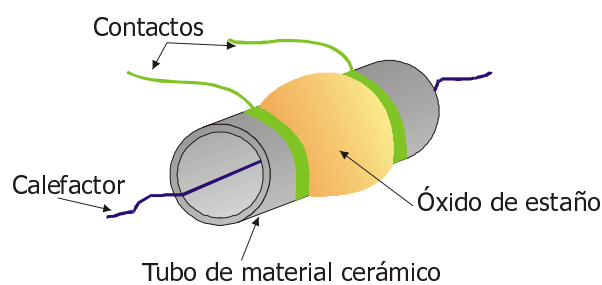


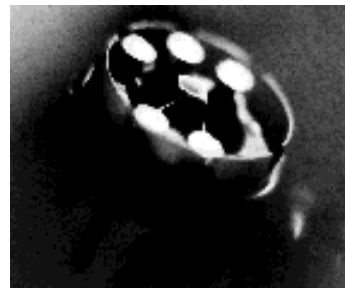
Figura 3.2 Estructura de un sensor sinterizado tipo Taguchi

El principal problema de este diseño es la pérdida de calor producida debido a que el calefactor no está totalmente en contacto con el tubo y parte de la potencia se invierte en calentar el aire en el interior del mismo. Otra de las desventajas es que la geometría cilíndrica presenta dificultades a la hora de la producción masiva.

Un ejemplo de sensor sinterizado para detección de monóxido de carbono que se puede encontrar en el mercado actualmente es el modelo SB-500 de la compañía FIS [FIS 02], que lleva en el mercado desde el año 1997. Se trata de un sensor fabricado en forma de mini-gota (*mini-bead*), y que tal como se ha expuesto, contiene en el interior del material sensible un hilo que hace las veces de calefactor y otro que actúa como electrodo. El elemento sensible se sitúa en el interior de un encapsulado metálico en el cual también se ubica un filtro de carbón activo para evitar la presencia de gases interferentes como el NO_x o el etanol. El sensor actúa en modo pulsado de temperatura, para reducir su consumo de potencia, que según los datos del fabricante, es de unos 120 mW. La figura 3.3 muestra algunos sensores de FIS, así como el esquema de su estructura interna, el elemento sensor y su encapsulado. En la figura 3.3 (c) se puede observar la colocación de un filtro externo en el encapsulado (*active charcoal*), mediante el que se trata de solventar el problema de falta de selectividad.



(a)



(b)

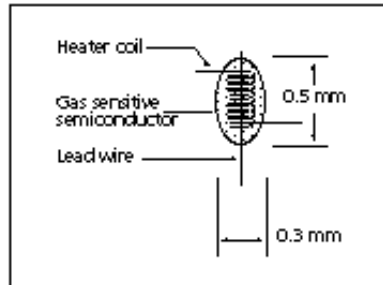


Fig 1a. Sensing element

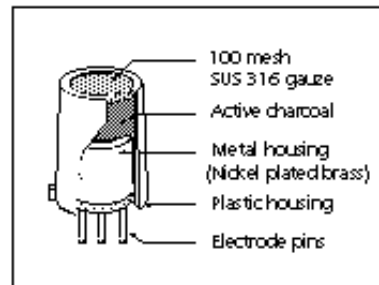


Fig 1b. Configuration

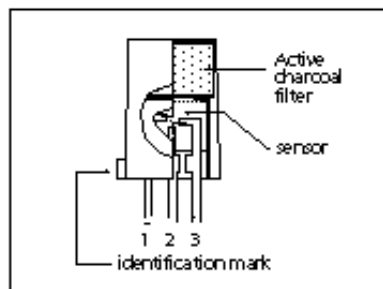


Fig 1c. Pin Layout

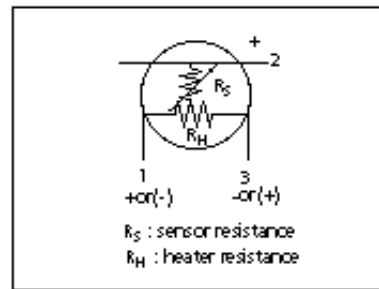


Fig 1d. Equivalent circuit

(c)

Figura 3.3 Sensores FIS encapsulados (a), elemento sensor sin cápsula (b) y esquemas internos del sensor y su encapsulado (c)

Este mismo tipo de sensor se utiliza en el módulo A88010 también de FIS, que mediante el sensor SB-95 y utilizando el método de temperatura pulsada, cuyas señales son convenientemente procesadas en un circuito diseñado a tal efecto, es capaz de discernir entre metano y monóxido de carbono.

3.1.2 PELÍCULA GRUESA

Bajo este epígrafe situaremos los sensores fabricados sobre un sustrato plano, generalmente de alúmina, aunque también el silicio o el cuarzo son empleados en algunas ocasiones como sustrato en este tipo de dispositivos. Su ventaja más inmediata frente a los anteriores es la mayor versatilidad del proceso de fabricación, que se puede realizar en serie y con menores dificultades técnicas.

Dentro de los posibles diseños que se emplean en películas gruesas se puede hacer la clasificación básica de diseños a una cara o a dos caras. En los diseños a dos caras, el elemento calefactor se sitúa en la cara posterior del sustrato, mientras que los electrodos se sitúan en la cara anterior del mismo por debajo de la película sensible. La figura 3.4 muestra un diseño a dos caras con calefactor en la cara posterior (centro) y contactos interdigitados en la cara anterior (derecha) de Siemens AG.

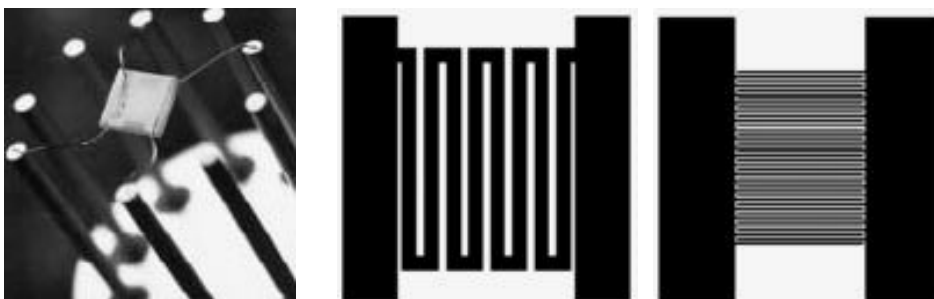


Figura 3.4 Diseño de película gruesa sobre sustrato de alúmina encapsulado en TO (izquierda), con calefactor en la cara posterior (centro) y contactos interdigitados en la cara anterior (derecha) desarrollado en Siemens AG [Siemens 02] [Fleischer 96]

Un ejemplo de este tipo de sensor para detección de monóxido de carbono en usos domésticos es el CAP07 (figura 3.5) de Capteur [Capteur 02], que emplea una película sensible de un óxido de titanio cromo (óxido mixto) sobre sustrato de alúmina y que cumple la normativa norteamericana UL2034 y la británica BS7860. Incluye dos tipos de filtros: un filtro externo de carbón activo y uno filtro activo interno sobre el chip (*on-chip*) que denomina de tipo AFT (*Active Filter Technology*), también en este caso con el fin de mejorar la selectividad al monóxido de carbono. Este dispositivo requiere una temperatura de 475° C para su correcto funcionamiento, temperatura que se mantiene mediante un circuito externo de control.



Figura 3.5 Sensores de película gruesa de Capteur (izquierda) y estructura de su dispositivo CAP07 para detección de monóxido de carbono(derecha)

Basándose en la misma tecnología Capteur también ha comercializado sensores conductométricos para otros gases peligrosos como butano, cloro, etanol, hidrógeno o hexano.

Dentro de los diseños que apuestan por el calefactor y la película sensible en la misma cara del sustrato, el modelo TGS 2442 (figura 3.6) para detección de CO de Figaro [Figaro 02] va más allá y sitúa la película sensible de óxido de estaño encima de una película aislante que la separa del elemento calefactor de óxido de rutenio (RuO_2). El hecho de situar la película sensible encima del calefactor presenta la ventaja de reducir el consumo de potencia respecto a los diseños que la sitúan de forma contigua al calefactor. La baja calidad de la

película aislante hace que el sensor deba operar en modo pulsado, de tal forma que no se produzca una migración de elementos de la película calefactora a la película sensible debido a un calentamiento continuo del material sensor, lo cual cambiaría sus propiedades.



Figura 3.6 Sensores de película gruesa Figaro encapsulados (izquierda) y modelo TGS2442 para detección de monóxido de carbono (derecha)

3.1.3 PELÍCULA DELGADA

Los sensores de película delgada hacen uso de las técnicas de integración ya establecidas en el mundo de la microelectrónica y del silicio como material base para conseguir básicamente una miniaturización en los sensores con todas las ventajas que conlleva la reducción de tamaño, entre las que destaca la mayor homogeneidad en las propiedades de los dispositivos fabricados. La utilización de dichas técnicas permite por ejemplo integrar en un único dispositivo el sensor y los módulos de acondicionamiento de señal, así como diseñar procesos de fabricación en masa con el ulterior aumento de la reproducibilidad y reducción de costos de producción, incluso algunos autores han tratado la posibilidad de integrarlos en procesos CMOS [Hausner 96].

Los diseños más habituales en película delgada utilizan las distintas técnicas de micromecanizado para obtener una membrana de bajo espesor

sobre la que situar el material sensible al gas. Mediante el micromecanizado, el elemento calefactor tiene un menor volumen de material que calentar para obtener la temperatura de funcionamiento adecuada en el sensor, e incluso la película sensora puede llegar a aislarse térmicamente del sustrato de silicio. De esta forma se disminuye el consumo de potencia al mismo tiempo que se asegura un mayor control sobre la temperatura de funcionamiento del sensor. El control preciso de la temperatura unido a la baja inercia térmica de este tipo de dispositivo, permite la operación en temperatura pulsada, modalidad que permite por una parte la modulación de la sensibilidad a distintos gases variando la temperatura de operación, y por otra una disminución aún más acusada del consumo eléctrico [Jaegle 99].

La estructura del sensor micromecanizado puede diseñarse con el calefactor contiguo a la película sensible [Renault 99], estructura denominada horizontal o con el calefactor debajo de la misma, denominada vertical (figura 3.7). El primer diseño permitirá acortar el proceso de fabricación, que ya no requerirá de una capa que actúe como aislante eléctrico entre calefactor y película sensible, aislante que sí será necesario en el segundo caso. En el segundo diseño (calefactor integrado bajo la película sensible), el calentamiento se localizará de forma más directa sobre la capa sensible, con el consiguiente ahorro de potencia de calefacción.

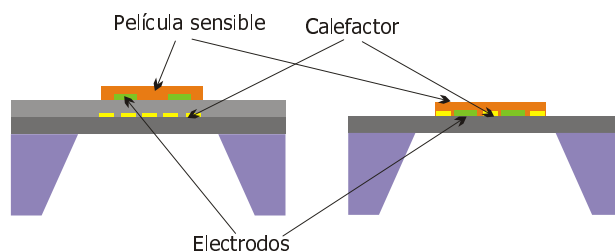


Figura 3.7 Diseño vertical (izquierda) y diseño horizontal (derecha) de membrana micromecanizada.

En resumen, en el diseño de una estructura micromecanizada con calefactor integrado entran a formar parte cuatro elementos:

- el calefactor, normalmente de Pt o de polisilicio (este último da al dispositivo una mayor compatibilidad con los procesos microelectrónicos estándar)
- el aislamiento eléctrico entre calefactor y película sensible
- los contactos eléctricos para obtener la señal de la capa sensible
- el aislamiento térmico entre el elemento calefactor y el sustrato mecánico del dispositivo

la película sensora puede llegar a aislarse térmicamente del sustrato de silicio y además Para obtener un mejor aislamiento térmico y evitar las pérdidas de calor desde la película sensible hacia el sustrato mecánico que la soporta, es importante la estructura de la membrana micromecanizada. El diseño de la membrana puede ser uniforme en toda su extensión, también denominado de membrana cerrada [Lee 96] [Guidi 98], o suspendida del sustrato mecánico por cuatro brazos de tal modo que el aislamiento térmico se aumente [Popescu 96] [Tang 98] [Tsai 01]. Ejemplos de estos diseños se pueden observar en la figura 3.8.

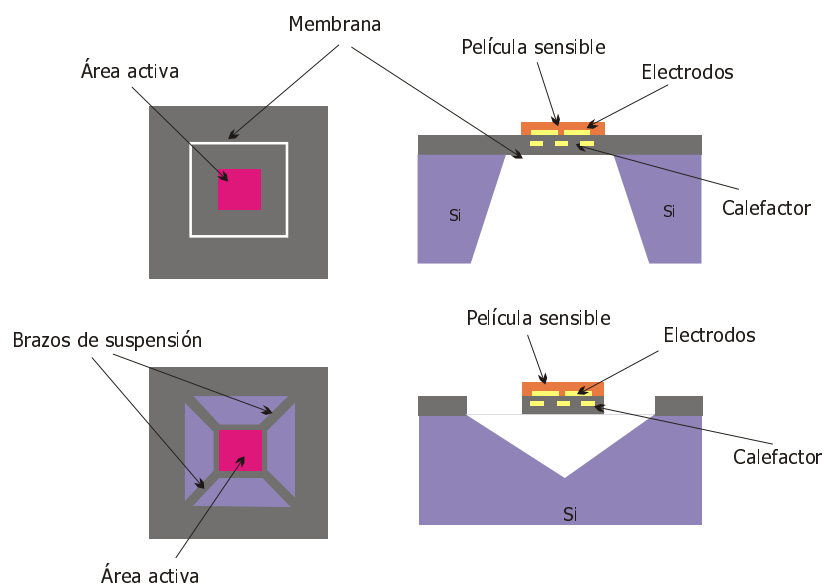


Figura 3.8 Diseños de membrana micromecanizada cerrada (parte superior) y de membrana micromecanizada abierta o suspendida (parte inferior)

Un ejemplo de capa sensible sobre calefactor se puede ver en el diseño de MICS [MICS 02] (MicroChemical Systems, nuevo nombre de la antigua división de sensores de Motorola) de la figura 3.9, en el que además el calefactor (*heater*) está situado debajo de la película sensible (*sensitive layer*) y aislado de la misma mediante una capa dieléctrica.

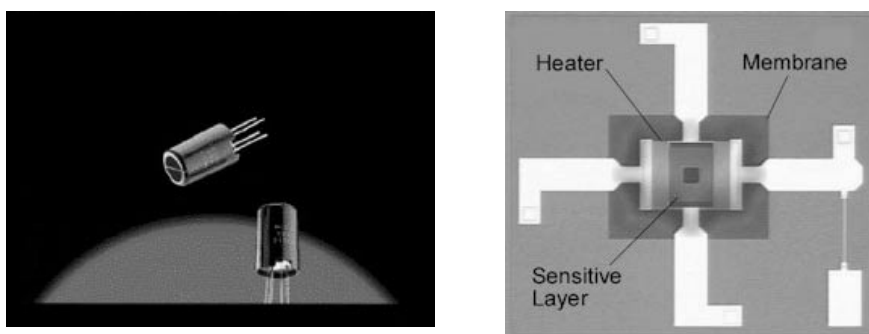


Figura 3.9 Sensores de película delgada MICS-1110 para detección de CO encapsulados (izquierda) y estructura en planta de un sensor (derecha)

Esta compañía también manufactura sensores de esta tecnología para otros gases como metano, etanol, ozono o dióxido de nitrógeno. Microsens [Microsens 02] también utiliza tecnologías de película delgada en la fabricación de sensores de gas (figura 3.10). Los elementos calefactores están fabricados de Pt de 450 nm de espesor y el material sensor utilizado es óxido de estaño obtenido por *PVD Magnetron Sputtering*. Por ejemplo, en el modelo MSGS 3000 para detección conjunta de metano y CO, las dimensiones de la membrana son de $500 \times 500 \mu\text{m}^2$, y dentro de esta área la zona que ocupa el material sensible es de $1.6 \times 1.6 \mu\text{m}^2$, lo cual permite obtener 1900 sensores a partir de una oblea de Si de 4 pulgadas. En este modelo el consumo típico de potencia a temperatura normal de funcionamiento (400°C) es de 37.8 mW.

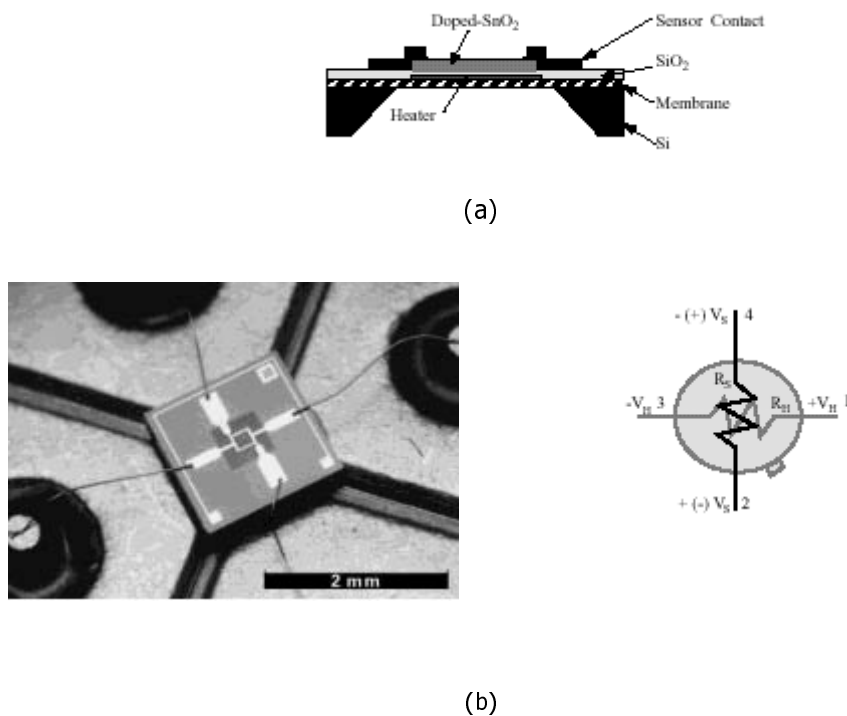
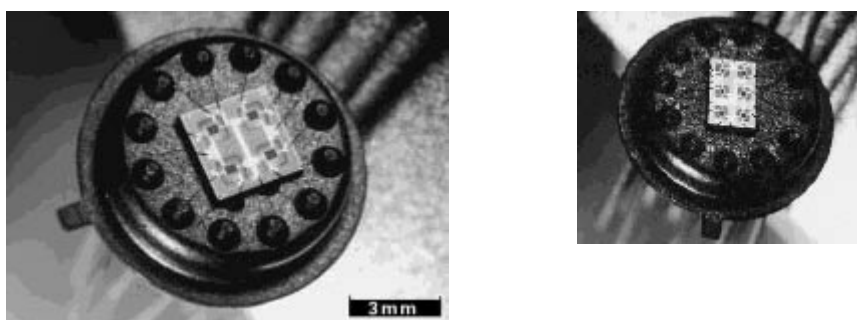


Figura 3.10 Sensores de película delgada Microsens MSGS 1110 para detección de CO montado sobre una cápsula tipo TO (b izquierda), circuito equivalente (b derecha) y esquema de perfil del dispositivo micromecanizado (a)

Las estructuras micromecanizadas, debido a su reducido tamaño, permiten la construcción de dispositivos multisensores, también llamados matrices de sensores, que incorporan varios dispositivos con distintas propiedades sensitivas en un mismo chip [Sharma 01]. El análisis de las señales obtenidas de cada uno de los componentes de la matriz, permite discriminar un mayor número de gases con un único dispositivo, por ejemplo manteniendo cada uno de los sensores a distinta temperatura de operación [Horrillo 99]. Presentan el inconveniente de necesitar un procesado de las señales eléctricas obtenidas. Microsens, en sus modelos MSGS-4000 incorpora dispositivos de cuatro y seis sensores en un único chip. En la figura 3.11 se puede ver una aplicación de una matriz de este tipo en la detección de compuestos orgánicos volátiles.



Multisensor application

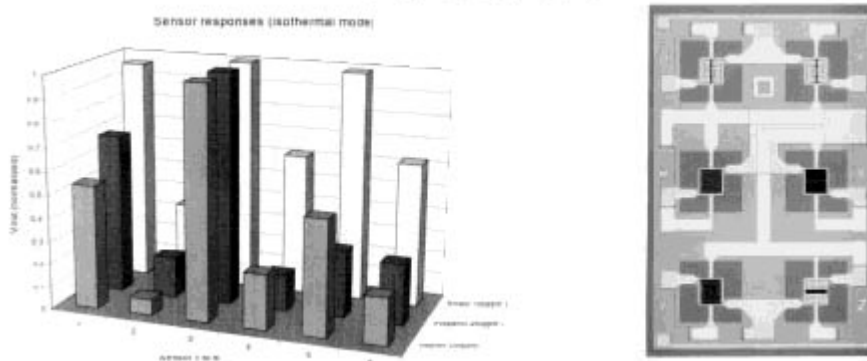


Figura 3.11 Matrices de sensores MSGS 3000 de Microsens montadas en encapsulado tipo TO de 4 sensores (parte superior izquierda), de 6 sensores (parte superior derecha) y ejemplo de aplicación de la matriz de 6 y detalle de la misma (parte inferior)

3.2 MATERIALES UTILIZADOS EN SENSORES CONDUCTOMÉTRICOS

Desde que en el año 1962 [Seiyama 62] se publicaron los primeros resultados acerca de óxidos semiconductores como detectores de gas, se han desarrollado varios productos comerciales para detección de gas basados en este tipo de materiales. La continuidad en la investigación en torno a los distintos óxidos semiconductores y sus propiedades es fundamental para la comprensión de los mecanismos que transforman las composiciones de una mezcla gaseosa en variaciones de conductancia, todo lo cual constituye la base en el desarrollo de nuevos dispositivos.

Los óxidos semiconductores se utilizan para dos tipos distintos de aplicación en sensorización de gas:

- (i) Para monitorizar atmósferas en las que el parámetro que varía es la presión parcial de oxígeno.
- (ii) Para detectar componentes que se encuentran en una proporción muy baja en una determinada atmósfera, normalmente de aire, en la cual la presión parcial de oxígeno permanece prácticamente constante.

3.2.1 MATERIALES Y MECANISMOS PARA DETECCIÓN DE OXÍGENO

Dentro del primer grupo, hay materiales que responden al cambio en la presión parcial de oxígeno a temperaturas elevadas ($>700^{\circ}\text{C}$) y otros que lo hacen a temperaturas más bajas (entre 400 y 600°C) [Moseley 92]. Los primeros sufren cambios volumétricos en la conductancia mientras que los segundos sólo sufren cambios denominados de tipo superficial. En ambos casos un aumento en la presión parcial de oxígeno conducirá a una disminución en la conductividad en semiconductores de tipo n y a un aumento de la misma en semiconductores de tipo p (tabla 3.1). En una atmósfera reductora sucederá exactamente lo contrario. A continuación se exponen los fenómenos que se producen en el caso de que los cambios sean de tipo volumétrico o si por el contrario son de tipo superficial.

Tipo de material	Gases oxidantes	Gases reductores
n	-	+
p	+	-

Tabla 3.1 Signo del cambio de conductividad en óxidos semiconductores tipo p y n cuando aumenta la presión parcial de oxígeno

A. *Cambios volumétricos*: los materiales que sufren este tipo de cambio en la conductancia muestran una relación entre la presión parcial de oxígeno y la conductividad que refleja el equilibrio entre la atmósfera y su estequiometría volumétrica, y que responde a la expresión:

$$\sigma = A \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{kT}\right) p_{O_2}^{1/N} \quad [3.1]$$

σ : conductividad eléctrica

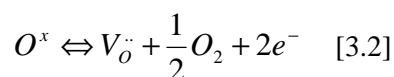
A: constante

E_A : energía de activación

p_{O_2} : presión parcial de oxígeno

N: constante que depende del tipo de defecto volumétrico que determine el equilibrio entre el oxígeno y el material

Si por ejemplo el defecto principal es una vacante de oxígeno doblemente cargada, $V_{\ddot{O}}$, que ocupa una vacante de oxígeno O^x , entonces se puede escribir una reacción de equilibrio:



Por medio de la constante de equilibrio de la reacción y haciendo balance de carga en la misma, se puede concluir que la concentración de electrones [e] es proporcional a la presión parcial de oxígeno elevada a $-1/6$, con lo cual este tipo de defecto en particular conduciría a un valor de $N=-6$ en la expresión de la conductividad previamente reseñada. En dicha ecuación se puede observar que cuanto menor sea el valor de N mayor será la sensibilidad del material a cambios en la presión parcial de oxígeno y cuanto menor sea la energía de activación E_A , menor será la sensibilidad de la respuesta a los cambios de temperatura. También se puede observar en la ecuación que la sensibilidad de la conductancia a cambios en la temperatura podría llegar a ser mayor que la sensibilidad a los cambios en la presión parcial de oxígeno, con lo cual los sensores que utilicen este tipo de fenómeno en su funcionamiento necesitan un control preciso de la temperatura de operación [Moseley 92].

En estos materiales se observa que a partir de una determinada presión parcial de oxígeno puede existir un cambio de comportamiento tipo n a comportamiento tipo p del material, fenómeno que si ocurre a presiones parciales críticas en la detección de gas puede conducir a errores en la lectura de salida eléctrica del sensor.

El principal uso de este tipo de materiales es la fabricación de las sondas lambda para detección de oxígeno, utilizadas para controlar la mezcla de aire y combustible en motores de combustión. Se puede ver un listado de los mismos en la tabla 3.2.

Material	Sensibilidad al oxígeno (N)	Temperatura de funcionamiento (°C)
TiO₂	-4, -6	700-800
Cr₂O₃	+8	900
Nb₂O₅	-4, -8	900
CeO₂	-6	900
ThO₂	+2	900
Ga₂O₃	-2	900
SrMg_xTi_{1-x}O_{3-δ}	+4	700
SrTiO₃	+4	700
BaTiO₃		700
BaFe_{1-x}M_xO_{3-δ} (M=Ta,Nb,Ti,Zr,Hf,Sn)	+5	700-900
Ga₂O₃	-4	1000
ZnCr₂O₄	+3	800

Tabla 3.2 Óxidos semiconductores de conducción volumétrica para detección de oxígeno

B. Cambios superficiales: en los procesos de este tipo no se tienen en cuenta los efectos de la difusión volumétrica de oxígeno, ya que a las temperaturas consideradas en este caso, el equilibrado de los defectos volumétricos es muy lento. Los fenómenos de absorción de oxígeno se producen en este caso a escala superficial y en las juntas de grano. Aquí el único fenómeno a tener en cuenta en el volumen del material es el transporte de electrones. Algunos materiales utilizados en este caso para la detección de oxígeno se resumen en la tabla 3.3.

Material	Tipo (p ó n)	Temperatura de funcionamiento (°C)
Nb₂O₅	n	400
Cr₂O₃	p	400-600
ZnO	n	400-600
Mn₂O₃	p	400-600
SnO₂	n	400-600
CeO₂	n	400-600

Tabla 3.3 Óxidos semiconductores de conducción superficial para detección de oxígeno

En este tipo de materiales, la formación de iones de oxígeno superficiales lleva a una deplección de portadores de carga en el caso de los semiconductores tipo n y a la formación de barreras Schottky en las fronteras entre partículas del material, como se puede observar en la figura 3.12.

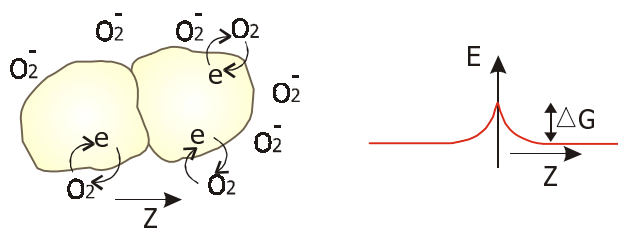
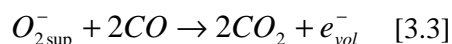


Figura 3.12 Formación de iones superficiales en óxido semiconductor.

3.2.2 MATERIALES Y MECANISMOS PARA DETECCIÓN DE PEQUEÑAS CONCENTRACIONES DE GAS EN AIRE

En este caso los materiales se mantienen a temperaturas de entre 300 y 500°C, a las cuales las reacciones son también de tipo superficial y tienen lugar a una velocidad suficiente para la detección del gas. Los cambios en la concentración de oxígeno en el sustrato no son importantes en estas aplicaciones, ya que la temperatura no es suficiente para este tipo de procesos. Uno de los materiales más investigados como elemento activo en la detección de gases en pequeñas concentraciones en atmósfera de aire es el óxido de estaño. En esta clase de materiales, los iones de oxígeno absorbidos en la

superficie reaccionan con las pequeñas concentraciones de gas oxidante o reductor contenido en la atmósfera. Esto da lugar a variaciones en la densidad de portadores de carga en el volumen, que modulan la altura de las zonas de deplección o acumulación de portadores generadas en la superficie física de material así como en las juntas de grano, al igual que en los materiales empleados en la detección de oxígeno a bajas temperaturas. Un ejemplo de reacción es el del SnO_2 (material semiconductor tipo n) en presencia de un gas reductor como el monóxido de carbono, que llevaría a un aumento de la densidad de portadores de carga en la banda de conducción, como se indica en la siguiente reacción:



El mecanismo señalado muestra claramente los motivos de la falta de selectividad de los óxidos metálicos ante gases de la misma naturaleza (oxidante o reductora), dado que cualquier gas que pueda dar lugar a una reacción de combustión análoga a la expuesta tendrá un efecto similar sobre la conductividad del material.

En la tabla 3.4 se presentan algunos ejemplos de materiales utilizados para la detección de algunos gases comunes en ambientes domésticos e industriales como el metano y el monóxido de carbono

Materia	Gases	Referencias
SnO₂	H ₂ , H ₂ S, NO, NO _x , NO ₂ , CO, C ₃ H ₈ , CH ₄ , C ₂ H ₅ OH	[Sberveglieri 95]
ZnO		[Moseley 92]
WO₃	H ₂ , CO, NH ₃	[Moseley 92] [Tomchenko 97]
Co₃O₄	CO, CH ₄ , NH ₃ , H ₂ S, SO ₂ , NO	[Sberveglieri 95]
In₂O₃	CO	[Sberveglieri 95] [Romanovskaya 97] [Comini 00] [Sberveglieri 88]
	O ₃ , NO ₂ , CH ₄ , CO, C ₂ H ₅ OH, NH ₃	
Ga₂O₃		[Fleischer 92] [Fleischer 96]
MoO₃	CO, H ₂ , CH ₄ , H ₂	[Frank 97]
	CO, NO ₂	[Guidi 80] [Comini 99] [Comini 01]

Tabla 3.4 Algunos materiales utilizados en sensores de gas conductométricos

Se puede observar la presencia del Ga_2O_3 tanto en la tabla 3.4 como en la tabla 3.1 dado que es también utilizado como material detector de oxígeno a elevadas temperaturas. Se ha probado que por debajo de 700°C , la variación de conductividad en el volumen debida a la presencia de oxígeno no interfiere en la detección de los gases señalados en la lista [Fleischer 92].

Se recogen también en la literatura óxidos ternarios (CdIn_2O_4 , NiTa_2O_6 , CoTa_2O_6 , CuTa_2O_6 , BaSnO_3 , $\text{Bi}_2\text{Sn}_2\text{O}_7$, $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-\delta}$, $\text{Bi}_x\text{Mo}_y\text{O}_z$, $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_y$), utilizados en la detección de los mismos gases señalados en la tabla anterior, aunque su uso está mucho menos extendido.

Otros materiales de tipo orgánico (moleculares, supramoleculares y poliméricos) son investigados también por su sensibilidad al gas, aunque su estudio está más orientado a la detección de moléculas volátiles de tipo orgánico [Göpel 95]. Su principal ventaja es su versatilidad a la hora de la preparación de películas de material.

Entre todos los materiales que se reseñan en bibliografía, el elegido en este trabajo es el óxido de estaño, por ser el más empleado en la detección de pequeñas concentraciones de gas. Sus propiedades estructurales y eléctricas están ampliamente referenciadas, aunque los mecanismos de detección son aún un motivo de discusión. Su aplicación se extiende a un gran número de gases, variando parámetros de fabricación y condiciones de funcionamiento. Por otra parte, las formas de obtención del mismo son diversas (apartado 3.3) y permiten alcanzar estructuras con propiedades muy diferentes.

3.3 TÉCNICAS DE OBTENCIÓN DE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ESTAÑO

La obtención del material sensible es el proceso de mayor relevancia en la fabricación de sensores de gas, ya que de las propiedades del mismo van a depender las características funcionales del sensor y su respuesta eléctrica al gas. Las técnicas empleadas son diferentes en el caso de las películas gruesas y de las películas delgadas. En general, los procesos de obtención de óxido de estaño persiguen la formación de estructuras policristalinas, que presenten abundantes juntas de grano en las que se produzcan los movimientos de cargas que gobiernan los procesos de detección de gas a baja temperatura [Sberveglieri 92].

En unos casos la obtención de material y el depósito del mismo sobre el sustrato elegido se unen en un único proceso, en las denominadas técnicas de película delgada (apartado 3.3.1), formándose la capa de las especies atómicas o moleculares que componen el material por agregado individual de dichas especies. En otros casos existe un proceso de obtención del material, en el cual generalmente se logra la composición definitiva del mismo, seguido de la posterior técnica de depósito. Esta categoría se designa en su conjunto como técnicas de película gruesa (apartado 3.3.2). Como ya se indicó en el apartado 3.1, la clasificación responde a la forma de obtención más que al propio espesor de la película obtenida, ya que aunque tradicionalmente las técnicas de película gruesa han servido para la fabricación de capas de mayor espesor, en la actualidad permiten obtener en ciertos casos espesores comparables a las técnicas de película delgada.

3.3.1 TÉCNICAS DE PELÍCULA DELGADA

Dentro de este grupo, se incluyen las técnicas PVD y CVD, utilizadas habitualmente en la industria microelectrónica para obtener películas delgadas. Su característica distintiva es que la obtención y depósito del material constituyen un único proceso, y que cada átomo o molécula se agrega al material de forma individual. Una de las ventajas de estas técnicas es su compatibilidad con los procesos de integración, en los cuales tienen su origen. En este tipo de procesos, el control sobre los parámetros de crecimiento del material sobre el sustrato elegido es mejor, dando lugar a una mayor repetibilidad del proceso.

Las técnicas PVD o de depósito físico desde fase vapor presentan dos vertientes ampliamente utilizadas: la evaporación en vacío y la pulverización catódica o *sputtering*. En la evaporación en vacío se evapora el material que va a ser depositado hasta alcanzar el estado gaseoso, de tal forma que alcance el sustrato y se deposite sobre el mismo, existiendo distintas variantes de esta técnica que adecuan la misma a distintos tipos de procesos (tabla 3.5). El *sputtering* es una técnica de más amplia aplicación, ya que permite el depósito de una mayor diversidad de materiales (conductores, aislantes, e incluso aleaciones). Para realizar el depósito es necesario obtener un plasma gaseoso por ruptura dieléctrica en vacío de un gas inerte, normalmente Ar. Esto se consigue estableciendo una diferencia de potencial de unos 500 voltios en el

mismo. El choque de los iones de Argón con el material a depositar hace que partículas de éste sean arrancadas de forma masiva del mismo y depositadas sobre el sustrato.

Depósito químico a partir de fase vapor (CVD o Chemical Vapour Deposition)	Depósito físico a partir de fase vapor (PVD o Physical Vapour Deposition)	
	Pulverización catódica (Sputtering)	Evaporación en vacío (Evaporation)
Térmico	Sputtering reactivo	Molecular beam epitaxy
Activado por plasma	Sputtering DC [Gaggiotti 95]	Thermal evaporation
Inducido por láser	Sputtering AC [Di Giulio 95]	Reactive evaporation [Lee 99]
	Sputtering con tensión de polarización (bias voltaje)	(Reactive) Ion plating Arc evaporation Laser evaporation
	RGTO (Reothaxial growth and thermal oxidation) [Sberveglieri 92][Demarne 93][Sberveglieri 95] [Diéguez 99]	
	Electron beam [Schwaizer-Berberich 96]	
	Ion beam [Choe 01]	

Tabla 3.5 Técnicas de obtención y depósito de materiales

Existe una técnica denominada RGTO (*Reothaxial Growth and Thermal Oxidation*) ampliamente reportada y que es aplicable a los depósitos de tipo PVD, con el fin de obtener películas delgadas más porosas que con las técnicas convencionales. Consiste en lo siguiente: en primer lugar se obtiene una capa delgada de estaño sobre un sustrato como Al_2O_3 o SiO_2 que se mantiene a una temperatura superior al punto de fusión del estaño, de tal forma que se encuentre en fase líquida y la tensión superficial produzca la formación de microesferas del material. Mientras tanto se mantiene un flujo de aire sintético para conseguir la estequiometría necesaria en el SnO_2 . Hay algunas variantes sobre el método, como depositar el estaño en atmósfera reactiva de oxígeno sobre el sustrato también a temperatura elevada y realizar un posterior tratamiento térmico.

3.3.2 TÉCNICAS DE PELÍCULA GRUESA

En este caso la obtención del material se realiza mediante un método químico (tabla 3.6) y el depósito por alguna de las técnicas indicadas en la tabla 3.7.

En el caso de utilizar las técnicas habituales de depósito de pastas o tintas como el *screen-printing* o *dropping*, lo más habitual es obtener películas de un espesor elevado (del orden de varias micras). En este caso, si se desea incluir el sensor en un dispositivo microelectrónico estándar es necesario verificar su compatibilidad con el proceso elegido. Sin embargo, si se trata de obtener sensores no integrados las técnicas de película gruesa pueden llegar a ser económicamente más competitivas que las de película delgada. Este es el motivo de que se hayan desarrollado métodos que, basándose en la obtención de materiales habitualmente utilizada para películas gruesas, hagan posible obtener películas de bajo espesor mediante ciertos tipos de depósito como en el caso de los depósitos por spray (*spray deposition*) o los recubrimientos por pulverización (*pulverisation coating*), por centrifugado de un líquido (*spin-coating*) o por inmersión en el mismo (*dip-coating*).

Para obtener los líquidos y tintas a partir de los que se llega al material final se utiliza una mezcla de aditivos inorgánicos, aglutinantes orgánicos y los polvos del material en cuestión, por los diferentes métodos químicos expuestos en la tabla 3.6. La mezcla puede ser desde un líquido hasta una pasta de mayor densidad, y por tanto deberá ser depositada por un método diferente: mientras que los métodos de *spraying* o pulverización (*pulverisation*) se adaptan al depósito de fases más líquidas por el método de pulverizar el líquido sobre el sustrato, los métodos de *screen-printing* (impresión de la pasta sobre el sustrato) o *dropping* (depósito de gotas de material) son adecuados para mezclas más densas. Tras el depósito sobre el sustrato, habitualmente se precisan procesos de secado para la eliminación de los disolventes y tratamientos térmicos para configurar la microestructura deseada en el material.

Técnicas de obtención de pastas o tintas

Sol-gel [Rella 96] [Schwaizer-Berberich 96]

Precipitation [Orlik 97] [Dos Santos 01]

Laser pyrolysis

Microwave processing [Cirera 00]

Tabla 3.6 Técnicas de obtención de pastas o tintas

Técnicas de depósito de pastas o tintas

Screen-printing

Dropping [Cerdà 01]

Dip coating [Lee 99] [Yoo 95]

Spin coating [Quaranta 99][Rella 99]

Spray deposition [Rella 99] [Briand 97]

Pulverisation coating [Jiménez 00]

Tabla 3.7 Técnicas de depósito de pastas o tintas

3.4 CONDUCTA ELECTRÓNICA DEL ÓXIDO DE ESTAÑO

3.4.1 ESTRUCTURA CRISTALINA

El óxido de estaño en estado sólido cristaliza según una estructura tetragonal de tipo rutilo también llamada casiterita. La celda unidad contiene en total seis átomos, de los cuales dos son de estaño y cuatro de oxígeno. Cada átomo de oxígeno se encuentra rodeado por tres átomos de estaño situados en los vértices de un triángulo equilátero, mientras que cada átomo de estaño se encuentra en el centro de un octaedro regular en cuyos vértices se encuentran los seis átomos de oxígeno. Esta estructura se representa en la figura 3.13.

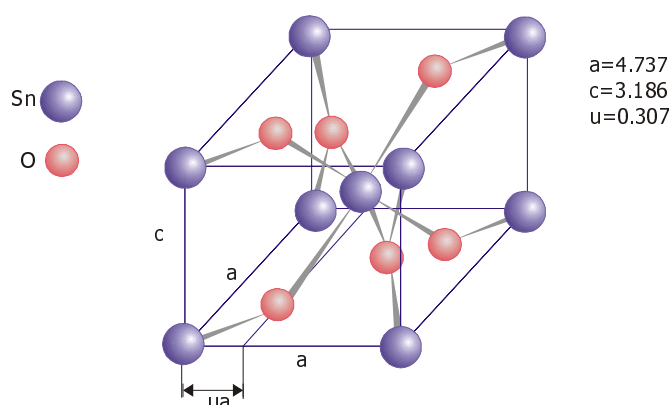


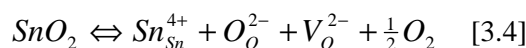
Figura 3.13 Celda unidad de la estructura cristalina del óxido de estaño

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 cuatro de los seis átomos de oxígeno, con una distancia igual a 2.03 Å mientras que los dos oxígenos están separados 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 1.4 Å y 0.71 Å. Las distancias entre parejas de oxígenos son 2.53, 2.90 y 3.16 Å [Lantto 92].

3.4.2 PROPIEDADES ELÉCTRICAS

Los óxidos semiconductores estequiométricos son semiconductores de banda ancha con un *gap* de energía de $E_g=3-4,5$ eV. En particular el óxido de estaño tiene un *gap* de 3.5 eV [Bârsan 93]. Es comúnmente aceptado el hecho de que la alta conductividad de las películas delgadas de óxidos cristalinos y policristalinos es fruto de la desviación de la estequiometría que se produce debido a las vacantes de aniones (oxígeno) y a la presencia de cationes (átomos de estaño) intersticiales. Ambos tipos de defectos introducen estados energéticos próximos a la banda de conducción, incrementando el comportamiento tipo n del semiconductor y dando lugar a un exceso de electrones. La mayor presencia de uno u otro defecto depende de la forma de preparación del material pero ambas tienen un efecto similar sobre la conductividad porque incrementan el número de electrones.

En el caso de las películas delgadas la conductividad está marcada por las vacantes de oxígeno porque los átomos intersticiales de estaño pueden difundir fácilmente hacia la superficie y oxidarse [Leja 79]. Las impurezas donadoras estarán relacionadas con las vacantes de oxígeno según la reacción siguiente:

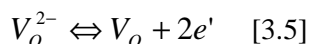


$\text{Sn}_{\text{Sn}}^{4+}$: ión de estaño en la red

O_{O}^{2-} : ión en la red de oxígeno

V_{O}^{2-} : vacante de oxígeno en la red

La neutralización de la vacante de oxígeno liberaría dos electrones:



siendo en este caso la condición de neutralidad eléctrica $2[\text{V}_{\text{O}}] = [e']$.

La conductividad en un semiconductor viene dada por la expresión:

$$\sigma = e\mu_h P_0 + e\mu_e N_0 \quad [3.6]$$

e : carga del electrón

μ_h, μ_e : movilidades de huecos y electrones en el volumen, respectivamente

P_0, N_0 : concentración de huecos y de electrones en el volumen, respectivamente

En semiconductores tipo n como el óxido de estaño, con un *gap* de energía elevado y una alta concentración de vacantes de oxígeno (centros donadores) se puede despreciar el término correspondiente a las impurezas aceptadoras, con lo que la expresión de la conductividad queda reducida a:

$$\sigma = e\mu_e N_0 \quad [3.7]$$

Siendo la expresión de la movilidad de los electrones en función de la masa eficaz m^* y de tiempo libre medio τ la siguiente:

$$\mu_e = \frac{e\tau}{m^*} \quad [3.8]$$

3.5 DETECCIÓN DE GAS MEDIANTE PELÍCULAS DE ÓXIDO DE ESTAÑO

3.5.1 FUNCIONES DE RECEPTOR Y TRANSDUCTOR

Los sensores de gas basados en óxidos semiconductores como el óxido de estaño detectan el gas por medio del cambio de resistencia que se opera en el elemento policristalino. Se ha expuesto que los cambios de resistencia en presencia de gas se producen debido a fenómenos básicamente superficiales y en las juntas de grano, pero esto se considera una parte del proceso total de detección de gas que se produce en el material.

Se suelen considerar dos funciones en los sensores químicos en general: función de receptor, que reconoce la sustancia química y función de transductor, que la transforma en una señal eléctrica de salida, tal y como ilustra la figura 3.14. En el caso de los sensores de gas, la función de receptor tiene lugar en la superficie de cada partícula de semiconductor. La señal química obtenida es transmitida a través del conjunto de la microestructura del material y transformada en un cambio de resistencia del elemento policristalino en cuestión [Yamazoe 92].

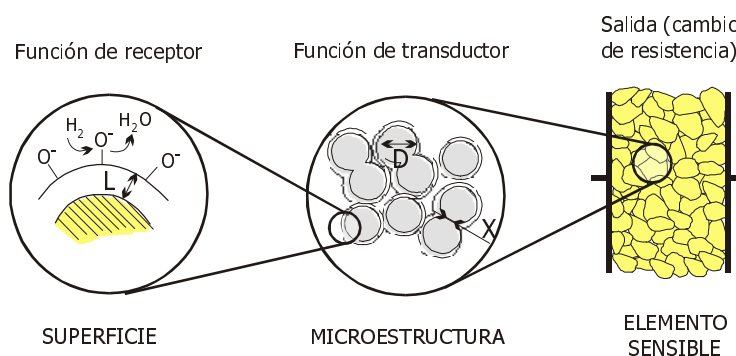


Figura 3.14 Funciones de receptor y transductor en sensores de gas semiconductores

Teniendo en cuenta lo expuesto para el óxido de estaño, la función de receptor en este caso la realizará el oxígeno superficial, mientras que la función de transductor vendrá determinada por la microestructura del material y el tipo de conexión que exista entre los granos del mismo, factores ambos que harán variar los mecanismos de conducción.

3.5.2 MECANISMOS DE DETECCIÓN DE GASES REDUCTORES (FUNCIÓN DE RECEPTOR)

3.5.2.1 Interacciones superficie-oxígeno

Existen varios tipos de interacciones superficiales entre el óxido de estaño y el oxígeno que pueden llevar a la presencia de especies de oxígeno de distinta naturaleza en la superficie del semiconductor. La cantidad de especies desabsorbidas de la superficie del semiconductor a medida que aumenta la temperatura puede ser analizada por medio de varias técnicas de espectroscopía. La gráfica de la concentración de especies de oxígeno desabsorbidas correspondiente a cada tipo de interacción sólido gas en cualquier semiconductor [Göpel 91] presenta la forma de la figura 3.15:

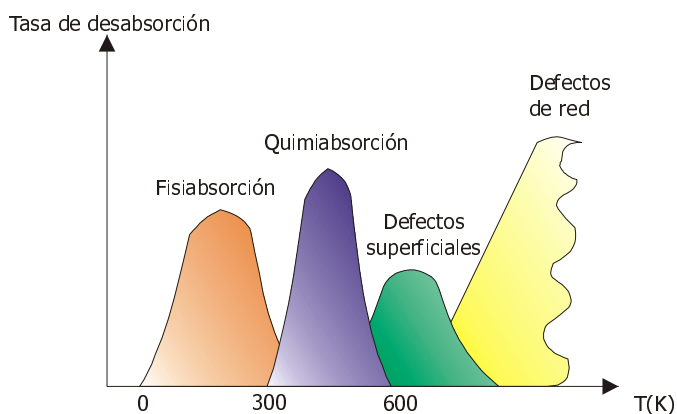


Figura 3.15 Gráfica de la desabsorción de las distintas formas de oxígeno en función de la temperatura

Como se aprecia en la gráfica, existen cuatro formas de interacción entre el oxígeno y el semiconductor:

- *Fisiabsorción*. Se produce a temperaturas de hasta 300K y es debida a las interacciones débiles entre moléculas que corresponden a fuerzas de van der Waals.
- *Quimiabsorción*. Se da entre 300 y 600K y también es denominada absorción química. En este caso se establece un

enlace de tipo químico entre el oxígeno y el material semiconductor, dando lugar a especies de tipo O_2^- , O^- , O^{2-} .

- *Reacción con defectos superficiales.* En este caso el oxígeno entra a formar parte de la red superficial del semiconductor. Se produce aproximadamente a partir de los 600K.
- *Reacción con el volumen del material.* Es lo que hemos denominado "cambios volumétricos" en el apartado 3.2 al hacer referencia al comportamiento de los materiales semiconductores en la detección de gas. Se produce a partir de 800K y se refiere a la interacción del oxígeno con todo el volumen del material.

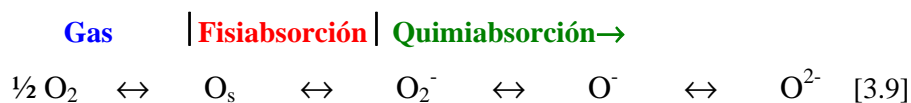
En los sensores conductométricos de los que nos ocupamos, en los que se operan "cambios superficiales" (también mencionados en el apartado 3.2), las reacciones a tener en cuenta, dadas las temperaturas de operación con las que se trabaja para la detección de monóxido de carbono, son las de quimiabsorción y la reacción con defectos superficiales.

En numerosas ocasiones la reacción con defectos superficiales es tratada como un caso de absorción química ya que las energías de enlace de los átomos de oxígeno superficiales son del mismo orden que las energías de absorción química.

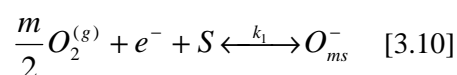
3.5.2.2 Mecanismos de quimiabsorción superficial y reacciones con defectos superficiales

La quimiabsorción de oxígeno supone la aparición de distintas especies de oxígeno cargadas en la superficie del semiconductor: O_2^- , O^- , y O^{2-} . La absorción química es un proceso activado térmicamente, por lo que la especie O_2^- se encuentra a temperaturas más bajas, menores que 350K, ya que su energía de activación es menor que la del O^- . Se suele considerar que únicamente toman parte en la reacción O^- , y O^{2-} , ya que a las temperaturas a las que trabajan normalmente los sensores no se encuentra la especie O_2^- .

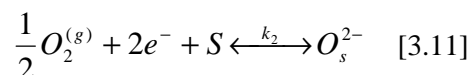
La secuencia de desabsorción de especies de oxígeno seguiría el siguiente esquema [Williams 87]:



En [Bârsan 93] se considera que las vacantes superficiales de oxígeno (S) son los lugares donde se produce la quimiabsorción y que el oxígeno puede ser absorbido en forma atómica o molecular. Se describe dicho proceso como:



siendo k_1 la constante directa de la reacción y k_{-1} la inversa



siendo k_2 la constante directa de la reacción

g: especie gaseosa

S: vacantes superficiales de oxígeno

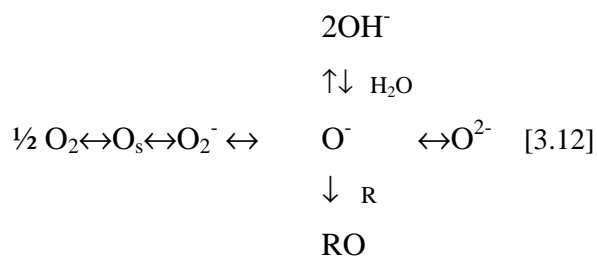
O_{ms}^- : átomo ionizado de oxígeno si $m=1$

molécula ionizada de oxígeno si $m=2$

O_s^{2-} : átomo de oxígeno doblemente ionizado

e^- : electrón

Según el modelo postulado por algunos autores [Williams 87], la especie que reacciona tanto con el agua como con el gas reductor sería el O^- , siguiendo el esquema reactivo:



Otros autores, en cambio basan sus modelos en reacciones con el O^{2-} ya que ésta es inestable como especie quimiabsorbida si no reacciona inmediatamente con el gas reductor (por ejemplo CO) o es atrapada por una vacante de oxígeno [Bârsan 93].

En el ámbito de las bandas de energía, las especies de oxígeno introducen niveles localizados de energía superficial dentro del diagrama de bandas del material, influyendo en las propiedades eléctricas del mismo. Por ejemplo el O^{2-} representa un estado más superficial que el O^- , que introduce un estado más profundo, por eso se considera que la conductividad está dominada por la primera de las especies. Como la cantidad de la misma es menor en superficie, la fracción de la reacción correspondiente a esta especie se puede considerar pequeña.

La quimiabsorción de una partícula aceptadora como el oxígeno, en un material tipo n como el óxido de estaño, produce una transferencia de carga del material al oxígeno. La evaluación cuantitativa de los efectos de la quimiabsorción se puede llevar a cabo mediante medidas experimentales de los cambios de conductividad o de la función trabajo. Para dicha evaluación, se considera que en la superficie sin especies quimiabsorbidas no hay estados intrínsecos E_{ss} en el gap de energía, sino que se introducen con la quimiabsorción y se deben a defectos extrínsecos, denominándose estados superficiales efectivos E_{ss}^{ef} .

En el esquema de bandas de la figura 3.16 [Göpel 95b] se aprecia la molécula en fase gas X^{gas} que en primer lugar pasa por un estado de fisiabsorción X^{fis} . Los límites de la banda de conducción y de la banda de valencia se denotan respectivamente como E_C y E_V , mientras que posición del nivel de Fermi en el sustrato E_F queda determinada por los niveles de energía de los donadores E_D y de los aceptadores E_A en el sustrato, niveles que vienen establecidos tanto por los defectos intrínsecos del volumen del óxido de estaño (vacantes de oxígeno en el caso de los donadores y oxígeno intersticial O_i^- en el caso de los aceptadores) ocasionados durante los tratamientos a altas temperaturas en materiales sin aditivos, como por los metales añadidos en volumen como aditivos. Se pueden apreciar los efectos de la interacción del oxígeno superficial con el material tipo n por sus efectos:

- aumento de la función trabajo $\Delta\phi=(\phi'-\phi)$, definiendo la función trabajo como la diferencia de energía entre un electrón libre y el nivel de Fermi, siendo ϕ y ϕ' las energías antes y después de la quimiabsorción respectivamente

- disminución de la conductividad superficial $\Delta\sigma$ por cambios en los estados superficiales efectivos E_{ss}^{ef} , que forman estados quimiabsorbidos $(X^{ab})^{\delta-}$
- aumento del "band bending" (modulación producida en el nivel de la banda de conducción) en superficie $e\Delta V_s$, que se puede determinar mediante espectroscopía
- variación en la afinidad electrónica $\Delta\chi$, siendo la afinidad electrónica diferencia entre la energía del electrón libre y la del fondo de la banda de conducción, como resultado de la formación de dipolos superficiales [Göpel 92]

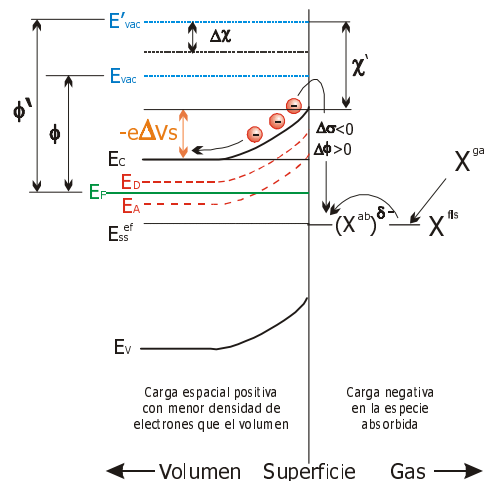


Figura 3.16 Esquema de la quimiabsorción y transferencia de carga en la superficie de un semiconductor tipo n en presencia de una impureza aceptadora

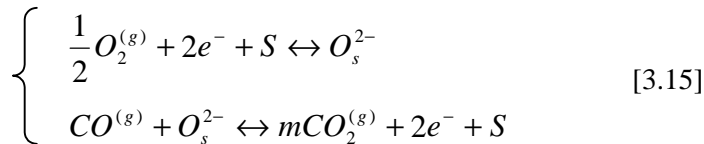
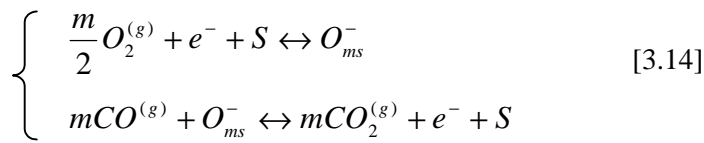
Las variaciones en la función trabajo están relacionadas con los cambios en la afinidad electrónica de la siguiente forma:

$$\Delta\phi = -e\Delta V_s + \Delta\chi + \Delta(E_C - E_F) \quad [3.13]$$

Se puede despreciar la variación en el nivel de Fermi E_F si la difusión de átomos o iones es despreciable.

3.5.2.3 Interacción del oxígeno absorbido con el monóxido de carbono

En este modelo se toma como base que las vacantes de oxígeno superficiales son los lugares en los que se produce la quimiabsorción (apartado 3.5.2.3) y que el monóxido de carbono únicamente interacciona con el oxígeno quimiabsorbido según las reacciones siguientes [Bârsan 93] (la primera reacción de cada grupo corresponde a la quimiabsorción de oxígeno y la nomenclatura utilizada coincide con la del apartado precedente):



El estudio de la cinética de estas reacciones conduce a la obtención de relaciones entre la conductancia y la presión parcial del monóxido de carbono que coinciden con resultados experimentales [Williams 87]. En algunos casos se considera una zona de depleción de electrones en la superficie del material libre de microestructura para obtener dichas relaciones. De este modo la conductancia del material se obtiene como una función de la composición gaseosa alrededor del material con un modelo relativamente simple: la corriente que se produce paralela a la interfase está únicamente afectada por la distribución de carga perpendicular a la misma. Con estas premisas se obtiene una relación entre la conductividad del material y la presión parcial de monóxido de carbono de las siguientes características:

$$\sigma \propto p(CO)^\beta \quad \text{con } \beta \text{ entre } 0.3 \text{ y } 0.8 \quad [3.16]$$

Según el esquema de reacción que se considere, el número y la carga de las especies superficiales de oxígeno absorbidas se llega a relaciones con un valor de β diferente. Por ejemplo en el caso de considerar un *surface-trap-limited regime* (apartado 3.5.3.1), con una única especie reactiva en superficie de entre las dos existentes (O_2^- y O^-) y que la conversión de una a otra es lenta en comparación con la reacción de combustión con el gas, el valor de β al que se llega es de 0.5 [Bârsan 93].

3.5.3 MECANISMOS DE CONDUCCIÓN EN EL ÓXIDO DE ESTAÑO (FUNCIÓN DE TRANSDUCTOR)

3.5.3.1 Conducción en películas gruesas

En general se considera que las técnicas de obtención de películas gruesas dan lugar a materiales de tipo poroso. Dependiendo del grado de compacidad del material la zona de deplección representará un mayor o menor porcentaje del contacto intergranular. Se distinguirán tres posibles casos:

a. Cuello abierto. En este caso la compacidad es alta, considerándose que el material ha sido bien sinterizado y por tanto se ha producido lo que se denomina un cuello abierto entre granos adyacentes. Los estados superficiales (el autor considera el O_2^-) producen una zona de deplección a ambos lados del cuello, que está señalada por la línea de puntos en la figura 3.17.a. En este caso la conductividad estaría determinada principalmente por la zona sin depleccionar en la parte central del cuello. La conducción se produciría por la activación de electrones de los estados donadores del volumen, mecanismo al que se denomina *bulk-trap-limited regime*, dado que es un régimen de conductividad limitado por los estados electrónicos del volumen. La atmósfera gaseosa afectaría únicamente al régimen de conducción modulando la anchura del cuello.

b. Cuello cerrado. En este segundo caso el cuello es más estrecho, debido a un compactado menos completo que en el caso anterior, por lo que se le denomina cuello cerrado. Esto provoca que las zonas de deplección de las dos superficies se superpongan, produciendo un camino también óhmico pero de mayor resistencia en la parte central del cuello. De esta forma, la conductancia en el cuello vendría dada por la activación de electrones de los estados superficiales a la banda de conducción a lo que se conoce como *surface-trap-limited regime*, y estaría directamente afectada por la atmósfera gaseosa que modularía la anchura de la zona de deplección.

c. Barreras Schottky. Este último caso se considera específico para películas gruesas, ya que sólo se puede producir en películas porosas, no en películas delgadas, que suelen ser normalmente compactas. En el interior de cada uno de los granos existe un comportamiento óhmico, pero en el punto de contacto se forma una barrera Schottky debido a la carga atrapada en la

superficie. En este caso la conductividad estaría limitada por el transporte de carga a través de la barrera y sería $\sigma \propto \exp(eV_s/kT)$, siendo V_s la altura de la barrera de potencial.

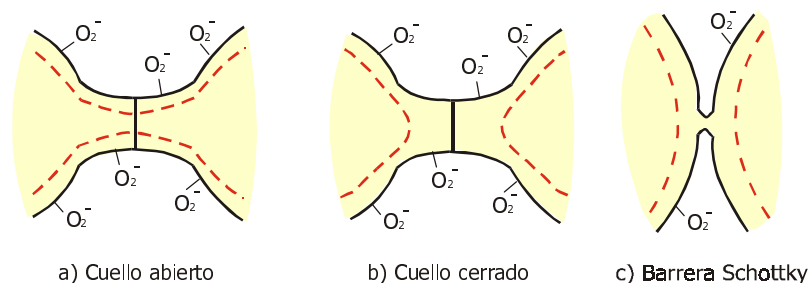


Figura 3.17 Modelos de conductancia en películas gruesas

En general se puede decir que, a pesar de que distintos autores presentan modelos de conducción de sus películas considerando que se produce de forma única alguno de los mecanismos referidos, en realidad una masa sinterizada de material puede incorporar más de un tipo de contacto intergranular, produciéndose una combinación de efectos. Lo realmente importante es que la microestructura del material esté estabilizada para que el mecanismo de conducción no varíe en el tiempo por causa de la temperatura de operación del dispositivo, que puede hacer que se formen o deshagan contactos intergranulares.

3.5.3.2 Conducción en películas delgadas

La conducción en películas delgadas se produce únicamente debido a los mecanismos (a) y (b) del apartado precedente, ya que se considera que las técnicas de película delgada originan materiales compactos, y no podrían nunca responder a un mecanismo del tipo (c), que se produce únicamente en el caso de materiales porosos.

En las películas delgadas policristalinas, se considera que los factores que influyen en la movilidad de los portadores son las impurezas ionizadas y las juntas de grano. Las juntas de grano en semiconductores policristalinos contienen por lo general altas densidades de estados superficiales. Estos estados pueden atrapar o liberar portadores de carga, generar barreras de

potencial o crear zonas de deplección de mayor o menor profundidad en los granos del material. Por todo ello, en películas delgadas policristalinas se considera apropiado aplicar un modelo de acumulación de portadores en juntas de grano, que permita entender la movilidad en este tipo de capas.

El modelo establece tres situaciones en función de los valores relativos de la densidad de carga atrapada en estados superficiales n_t comparada con N_0L_c , siendo N_0 la densidad de electrones en el volumen y L_c el tamaño de grano, y de que la longitud de Debye L_D sea mayor o menor que el radio de los granos de material $L_c/2$ [Demarne 92]. Se enumeran a continuación todos los parámetros que entran a formar parte del análisis:

- n_t : densidad de estados superficiales
- N_0 : electrones libres en el volumen
- L_c : tamaño de grano
- L_D : longitud de Debye
- N_c : densidad efectiva de estados en la banda de conducción
- E_c-E_t : profundidad de estados superficiales
- ϕ_B : potencial de la junta de grano
- μ_0 : movilidad

Las relaciones matemáticas entre algunos de los parámetros son:

$$L_D = \left(\frac{\epsilon k T}{N_0 e^2} \right)^{1/2} \quad [3.17]$$

$$\phi_B = \frac{e^2 n_t^2}{8 \epsilon N_0} \quad [3.18]$$

$$\mu_0 = e L_c (8 \pi m^* k T)^{-1/2} \quad [3.19]$$

Siendo m^* la masa efectiva de los portadores, e la carga del electrón, ϵ la constante dieléctrica del material, k la constante de Boltzman y T la temperatura.

Los tres posibles casos de conducción son los siguientes:

a. $n_t < N_0 L_c$. Los perfiles de las energías en la banda de conducción adquieren la forma que se aprecia en la figura 3.18. La zona de depleción (en blanco en la figura 3.18 derecha) es muy estrecha porque el número de portadores en la superficie es mucho menor que el de portadores en volumen. En este caso, la movilidad es activada térmicamente y el número de portadores en el volumen del grano es constante, como indican las ecuaciones [3.20]:

$$n = N_0 \qquad \mu = \mu_0 \cdot \exp\left(\frac{-\phi_B}{kT}\right) \quad [3.20]$$

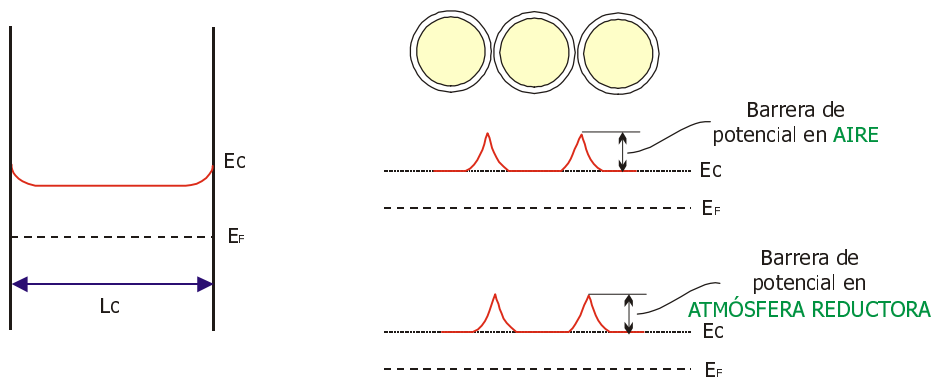


Figura 3.18 Banda de conducción característica (izquierda) y esquema del comportamiento de las juntas de grano (derecha) para $n_t < N_0 L_c$

En este caso, la altura de la barrera de potencial intergranular permanece casi invariable en presencia de aire o ante atmósfera reductora. La densidad de estados superficiales es muy baja y no hay apenas electrones atrapados en dichos estados superficiales formando la zona de depleción que constituye la barrera intergranular, por tanto hay pocos lugares de reacción para el gas reductor y la barrera de potencial no cambia de forma apreciable.

b. $n_t \approx N_0 L_c$ y $L_D < L_c/2$. En este caso los perfiles responden a la figura 3.19 y representan la depleción parcial de los granos, correspondiente al caso en que el número de portadores en superficie sea similar al del volumen y la longitud de Debye sea menor que el radio del grano. En este caso la movilidad

queda limitada por las barreras de potencial que se crean en las juntas de grano. Las relaciones en este caso son:

$$n = \frac{\sqrt{2\pi}L_D}{L_c} \left(\frac{N_0 N_c}{\left(\frac{N_t}{L_c} - N_0 \right)} \right) \exp \left[- \left(\frac{(E_c - E_t) - \phi_B}{kT} \right) \right] \quad [3.21]$$

$$\mu = \mu_0 \cdot \exp \left(\frac{-\phi_B}{kT} \right) \quad [3.22]$$

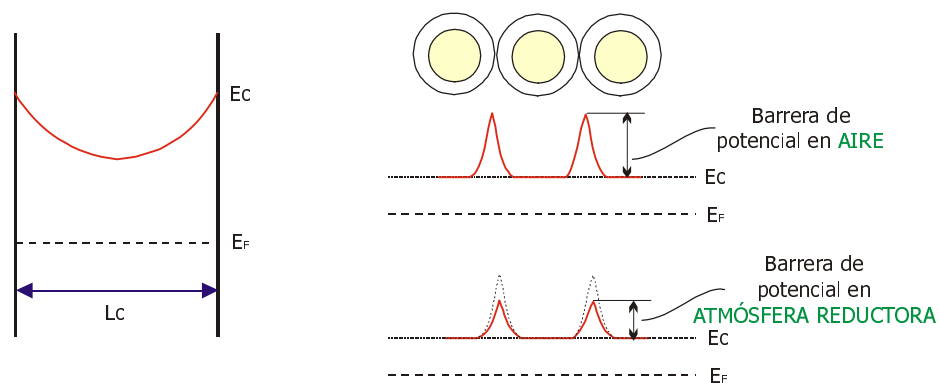


Figura 3.19 Banda de conducción característica (izquierda) y esquema del comportamiento de las juntas de grano (derecha) para $n_t \approx N_0 L_c$ y $L_D < L_c/2$

La mayor densidad de estados superficiales en este caso respecto al anterior provoca una mayor deplección de portadores en presencia de aire, de tal modo que en atmósfera reductora se produce una reacción de oxidación con el oxígeno superficial que libera electrones hacia el volumen, disminuyendo la barrera de potencial intergranular o incluso haciendo que desaparezca. Se produce de este modo una variación sustancial en el mecanismo de conducción, que se traducirá en una variación de la conductividad en el material.

c. $n_t \approx N_0 L_c$ y $L_D > L_c/2$. Este último caso se produce cuando el número de portadores en superficie es similar al del volumen y además la longitud de Debye es mayor que el radio del grano. Los granos están prácticamente depleccionados de portadores de carga. Esto tiene como resultado el perfil de

bandas de la figura 3.20. En este caso no habrá barreras al flujo de corriente, la movilidad permanece inactiva y la concentración de portadores será activada térmicamente por la excitación de portadores desde los estados superficiales E_t a la banda de conducción.

$$n = \left(\frac{N_0 N_c L_c}{N_t} \right) \exp\left(\frac{-(E_c - E_t)}{kT} \right) \quad [3.23]$$

$$\mu = \mu_0 \text{ ó } \mu_1 \quad [3.24] \quad \mu_1: \text{movilidad en el volumen}$$

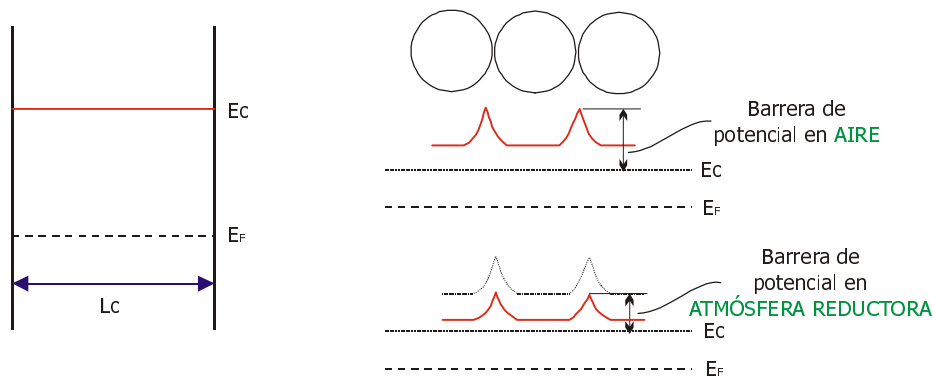


Figura 3.20 Banda de conducción característica (izquierda) y esquema del comportamiento de las juntas de grano (derecha) para $n_t = N_0 L_c$ y $L_D > L_c/2$

En este caso los granos de material se encuentran totalmente depleccionados de electrones, con lo cual la presencia del gas reductor produce un descenso de la barrera de potencial no sólo en la zona intergranular sino en todo el volumen del grano. De este modo, en presencia del gas reductor, no se produce una variación drástica en el mecanismo de conducción como en el caso precedente, sino que la energía que precisan los portadores de carga para alcanzar la banda de conducción es elevada en todo momento, incluso en el volumen, aunque en las juntas de grano sea aún más elevada.

3.6 PARÁMETROS QUE INFLUYEN EN LA DETECCIÓN DE GAS

3.6.1 TEMPERATURA DE OPERACIÓN

Las características de cualquier sensor semiconductor son altamente dependientes de la temperatura de operación, por tanto las medidas de variación de la conductancia en presencia de gas se suelen realizar a diferentes temperaturas, para determinar el rango de interés para cada óxido y gas a analizar. En primer lugar, el número y tipo de especies en superficie del material es función de la temperatura, ya que los procesos de quimiadsorción superficial son activados térmicamente. Además, la velocidad de la reacción con cada gas en particular será máxima a una temperatura concreta. También otras propiedades del material ya estudiadas como la longitud de Debye, la función de trabajo o la concentración de portadores de carga son dependientes de la temperatura [Demarne 92].

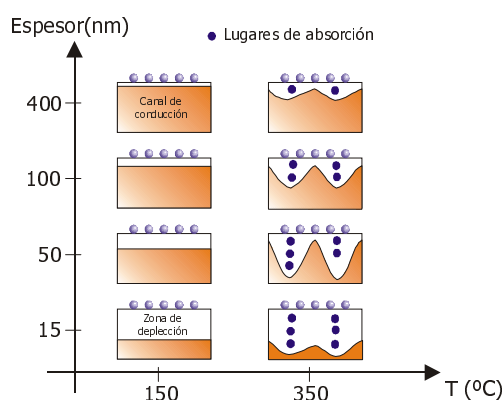


Figura 3.21 Efecto del espesor de película y de la temperatura de operación en la zona de depleción en presencia de oxígeno

Es importante tener en cuenta que en películas delgadas policristalinas a altas temperaturas, la difusión de gas a través de las juntas de grano del material, puede generar zonas de depleción no homogéneas, tal y como se muestra en la figura 3.21, en la que se puede observar el efecto de la temperatura y del espesor de la película en la zona de depleción superficial. El

oxígeno absorbido puede llegar a hacer desaparecer el canal de conducción, que puede volver a formarse de nuevo en presencia del gas reductor.

En el caso del monóxido de carbono se refieren temperaturas de detección óptima mediante óxido de estaño tan dispares como 250° C en [Schierbaum 92] o 480° C en [Williams 95]. Aún así, la discriminación de gases utilizando diferentes temperaturas de operación no resuelve por completo el problema de las sensibilidades cruzadas a otros gases.

3.6.2 ESPESOR DE LA PELÍCULA

La influencia del espesor de la película en la sensibilidad al gas en el óxido de estaño no es de la misma naturaleza en el caso de películas gruesas y de películas delgadas. En [de Angelis 95] se señala que la sensibilidad al etanol disminuye a medida que el espesor aumenta (se comparan películas de 14 y 85 μm), atribuyendo el hecho a que el etanol puede reaccionar más fácilmente y por ello su oxidación tiene lugar en zonas más próximas a la superficie, dando lugar a peor sensibilidad en películas de mayor espesor. Otros gases como el metano, más estable, se oxidan en el volumen de la película, con lo cual su sensibilidad no variará sustancialmente de uno a otro espesor. Salvo por este motivo, en las películas gruesas es mayor la importancia de la compacidad de la película o su tamaño de grano, que el espesor de la misma.

Algunos autores [Lee 00] comparan películas gruesas y delgadas con similar estructura cristalina pero con tamaños de grano distintos (50 nm en las películas gruesas y 10 nm en las delgadas). En la película delgada consideran que una parte del volumen permanece inactiva porque las juntas de grano no llegan a depleccionarse por encontrarse alejadas de la superficie y debido a la compacidad de la película, cosa que no sucede en la película gruesa, que al presentar una mayor porosidad, permite la entrada tanto de oxígeno como de gas a todo el volumen. Se menciona el hecho de que, además de ser menos sensibles a los gases ensayados (H_2 y CO) las películas delgadas presentan una menor velocidad de respuesta. Culpan de este hecho a que habrá difusión de portadores entre la superficie depleccionada y el volumen sin depleccionar, debido a lo cual el tiempo de respuesta será producto tanto de los fenómenos de absorción-desabsorción superficial como a la interacción entre la zona de la superficie y el volumen hasta alcanzar el equilibrio. Sugieren que dicha

interacción se produce a través de los granos del material y no a través de las barreras de potencial, que no se llegan a formar en el volumen. No señalan, en cambio, la posible influencia de la diferencia en los tamaños de grano de cada tipo de película. En realidad en esta discusión se entremezclan los efectos del espesor y de la microestructura por ser diferentes los tamaños de grano.

Siguiendo esta línea de razonamiento, en [Simon 01] se apunta una división entre el comportamiento de películas compactas (*CVD, PVD*), y películas porosas. En las primeras sugiere la modelización de la respuesta simplificándola como la de dos resistencias en paralelo: una resistencia correspondiente a la zona afectada por el gas y otra correspondiente al volumen no afectado por el mismo, de valor menor.

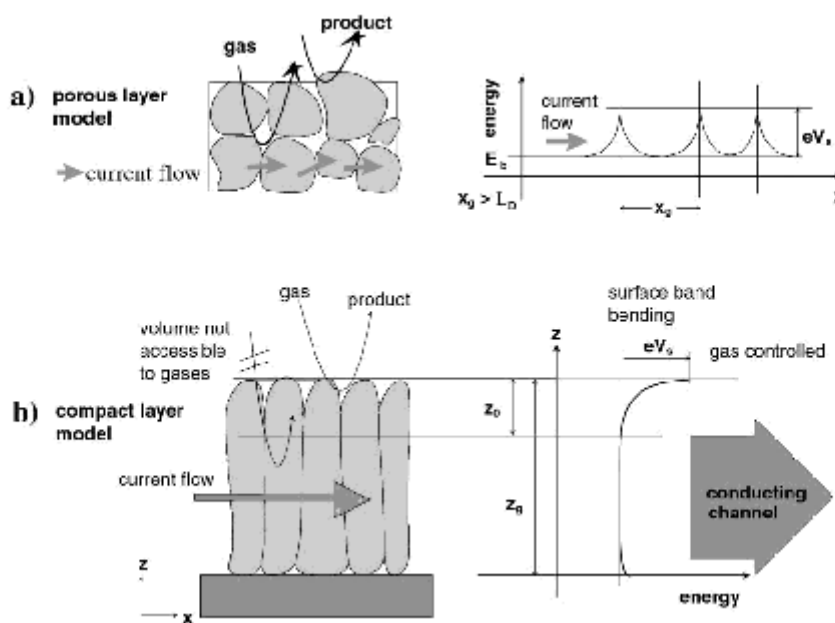


Figura 3.22 Representación esquemática de capas porosas y capas compactas siendo x_0 el tamaño de grano, L_D la longitud de Debye, z_0 espesor de la zona de deplección y z_f espesor de la película

Según esto, solamente si la zona de deplección tiene un espesor similar al de la película compacta, sería de esperar una alta sensibilidad en el gas, que haría disminuir la resistencia de modo tal que actuaría como si se abriese y

cerrase un interruptor, es decir, produciendo una variación de resistencia elevada. En las películas porosas la corriente pasaría a través de las resistencias en serie constituidas por los granos y las juntas de grano depleccionadas. La diferencia entre el mecanismo de detección en películas porosas o en películas compactas quedaría ilustrado por la figura 3.22.

Una teoría similar es sostenida por [Choe 01], que tampoco tiene en cuenta las juntas de grano por considerar una alta densidad en su película, y obtiene una sensibilidad máxima para un espesor de película de 100 nm, que en su caso coincide aproximadamente con la profundidad de la zona de deplección que calcula por efecto Hall.

Hay varios resultados mencionados en bibliografía sobre la influencia del espesor de películas delgadas en la sensibilidad a distintos gases. En [Sberveglieri 92] se menciona el hecho de que la disminución a la mitad del espesor en una película de óxido de estaño dobla la sensibilidad al etanol. También en [Williams 95] se obtiene una sensibilidad máxima tanto a CO como a CH₄ y H₂ en una película de unos 100 nm de espesor obtenida por *rf sputtering* y oxidada posteriormente en aire a 600°C, variando el espesor óptimo a espesores mayores (unos 400 nm) cuando es tratada posteriormente en atmósfera de oxígeno a 800°C. No sugiere ninguna explicación al respecto.

Varios autores describen un aumento del tamaño de grano al aumentar el espesor de las películas, aunque estas hayan sido obtenidas en las mismas condiciones. En [Bruno 94] se obtienen películas de diferentes espesores (20 a 250 nm) por *CVD* y se observa una sensibilidad máxima al etanol, al CO y al CH₄ para películas de 20 a 60 nm de espesor. En la referencia [Brinzari 00] también se menciona un aumento de tamaño de los cristales al aumentar el espesor de la película en películas de entre 50 y 300 nm de espesor obtenidas por *spray pyrolysis*.

En [Sakai 01a] se evalúan las características de sensibilidad al H₂ y al CO de películas delgadas compactas de espesores comprendidos entre los 80 y 300 nm obtenidas por *spin-coating* a partir de una suspensión química de SnO₂ en líquido. El material presenta un tamaño medio de grano de unos 6 nm. Mientras que observan una disminución de la respuesta al H₂ al aumentar el espesor, en el rango de espesores estudiados no obtienen apenas diferencias de sensibilidad al CO. En este caso se sugiere la relación directa entre la posibilidad

de difusión de partículas de gas en el interior del material y la respuesta al mismo.

La difusión en un material puede ser de naturaleza superficial, de Knudsen, o molecular. Se considera cada uno de los mecanismos en función del tamaño de los poros, de menor a mayor según el orden citado. La difusión de Knudsen se considera para poros de 1-2 nm hasta 100 nm. El autor considera que el tamaño de los poros en el material es similar al de los granos, basándose en resultados obtenidos por otros autores con la misma técnica de fabricación. Por eso considera este mecanismo de difusión y obtiene un modelo de la respuesta al gas basándose en el coeficiente de difusión de Knudsen (D_K), que se define en un poro cilíndrico como:

$$D_K = 9700 \cdot r \times \sqrt{\frac{T}{M}} \quad [3.25]$$

r: radio del poro

T: temperatura en Kelvin

M: peso molecular del gas

Queda claro que el coeficiente de difusión será menor cuanto mayor sea el peso molecular del gas. Los autores realizan un análisis semicuantitativo del fenómeno resolviendo la ecuación de transporte para un poro de radio r y longitud L en el cual se difunden las moléculas según el mecanismo de Knudsen, mientras reaccionan con el oxígeno absorbido.

$$\frac{\partial C_A}{\partial t} = D_K \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \right) - k C_A \quad [3.26]$$

x: distancia a la superficie de la película

k: constante de la reacción superficial

C_A : concentración del gas en x

Cuando se alcanza el régimen permanente, la concentración de gas C_A ya no varía en el tiempo:

$$D_K \left(\frac{\partial^2 C_A}{\partial x^2} \right) - k C_A = 0 \quad [3.27]$$

Resolviendo esta ecuación con las condiciones de contorno adecuadas se puede obtener el perfil de la concentración de gas. Las dos condiciones de contorno que se utilizan son:

- a) $C_A = C_{A,s}$ en $x=0$ siendo $C_{A,s}$ la concentración del gas en la atmósfera circundante
- b) $C_A = C_{A,s}$ en $x=2L$. Esta segunda condición nace de realizar la simplificación de considerar un poro el doble de largo y abierto en sus dos extremos. La solución que se obtiene es una función simétrica con el eje de simetría en $x=L$, que responde a la ecuación:

$$C_A = C_{A,s} \cdot \frac{\sinh \left[x \cdot \sqrt{\frac{k}{D_K}} \right] + \left[(2L - x) \sqrt{\frac{k}{D_K}} \right]}{\sinh \left[2L \cdot \sqrt{\frac{k}{D_K}} \right]} \quad [3.28]$$

Si se representa $C_A/C_{A,s}$ frente a x/L , considerando fijadas $C_{A,s}$, L y, para varios valores diferentes de la relación $L(k/D_K)^{1/2}$, se obtienen las curvas de la figura 3.23. El perfil (a), con un suave descenso de la curva, corresponde a un valor bajo de k/D_K , mientras que el más abrupto (el (e)), corresponde a un valor alto del parámetro k/D_K . La respuesta al gas es mayor cuanto más horizontal sea la curva, es decir, para valores k/D_K bajos, o lo que es lo mismo, para valores de la constante de reacción k bajos y del coeficiente de difusión D_K elevados. Si se consideran las tasas de reacción iguales para H_2 y CO y sabiendo que el coeficiente de difusión del H_2 es 3.7 veces mayor que el del CO , la sensibilidad al hidrógeno será claramente más elevada.

Esta misma curva puede servir para explicar cualitativamente la influencia del espesor en la detección de gas. Si se variase el espesor de la película, cambiaría la longitud del poro L . Esto produciría un cambio de mayor envergadura en la curva más horizontal, ya que en una curva como la (e), donde la reacción tiene lugar básicamente en la superficie y el gas no alcanza el volumen, un cambio de espesor no afectaría en gran medida a la respuesta al gas. Esto quiere decir que en este tipo de curva, es decir, en las de k/D_K menor

(correspondiente a gases de mayor difusividad, por tanto, menor peso molecular), la variación del espesor afectaría más a la sensibilidad al gas.

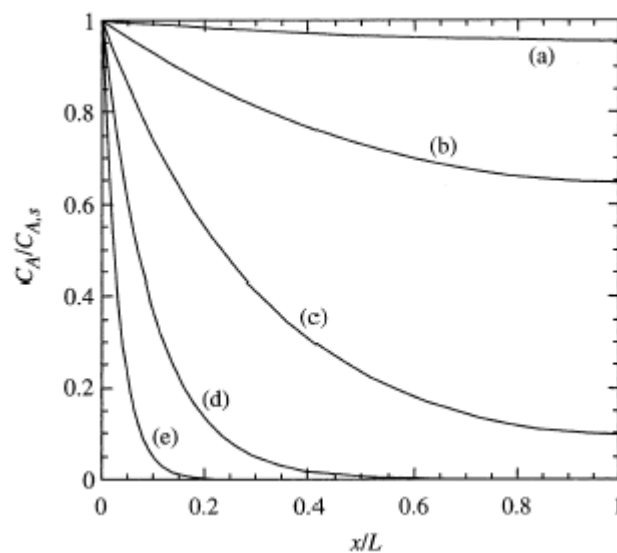


Figura 3.23 Perfiles de concentración con $L(D/k)^{1/2}$ como parámetro para valores del mismo de (a) 0.3 (b) 1 (c) 10 (d) 30

En [Sakai 01b] el autor llega a la obtención de una ecuación de la sensibilidad al gas definida como el cociente de resistencia del material en presencia de aire y en presencia de gas [3.30], y considerando la variación de conductividad lineal y proporcional a la concentración de gas en el interior del material mediante una constante a [3.29]:

$$\sigma(x) = \sigma_0 + (1 + a \cdot C_A) \quad [3.29]$$

$$S = \frac{R_a}{R_g} = 1 + \frac{a \cdot C_{A,s}}{L \sqrt{\frac{k}{D_K}}} \tanh\left(L \sqrt{\frac{k}{D_K}}\right) \quad [3.30]$$

3.6.3 ADITIVOS

La adición de pequeñas cantidades de metales nobles al óxido de estaño aumenta la sensibilidad al gas, así como la velocidad de respuesta. Algunos de los metales aumentan más la sensibilidad a algunos gases que a otros, aumentando de este modo la selectividad en la detección. Otro de los efectos más observados es el descenso de la temperatura de máxima sensibilidad al gas.

Los materiales más utilizados como aditivos son el Pt y el Pd, aunque también se encuentran en la bibliografía otros como el Rh, Ag, Au, Al, Cu o Mo. Los efectos de activación de la sensibilidad provocados por estos materiales están relacionados con la actividad catalítica de los mismos en la oxidación de los gases en superficie, pero los mecanismos que se producen con cada metal no son de la misma naturaleza. Se pueden producir desde fenómenos de distorsión de la red de óxido de estaño en la interfase metal-óxido, variaciones en el nivel de Fermi a valores correspondientes al metal, formación de barreras Schottky debidas al potencial de contacto entre metal y óxido, oxidación catalítica o *spill-over* de los gases... etc. Basándose en los estudios realizados por algunos autores [Yamazoe 91] se han propuesto dos mecanismos básicos de sensibilización del material: el mecanismo electrónico, que tiene lugar con aditivos como la plata o el paladio, y el mecanismo químico, que es característico del Pt, aunque dichos mecanismos no en todas las ocasiones se produzcan de forma aislada, sino unidos a otros efectos y como combinación de ellos.

- *Sensibilización química*

Este mecanismo tiene lugar a través del *spill-over*, que es un efecto catalítico. El metal actúa en este caso sobre el gas para acelerar su oxidación catalítica en la superficie del semiconductor, es decir, no afecta a la resistencia del material directamente, y por tanto el mecanismo de detección sigue siendo básicamente el mismo. El aumento de sensibilidad se produce porque se aceleran los procesos químicos y en consecuencia se disminuye la cantidad de oxígeno absorbido en superficie. Este es el motivo de que a este efecto se le denomine sensibilización química.

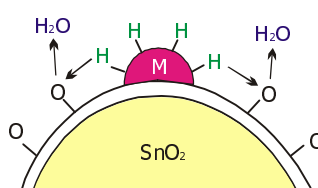


Figura 3.24 Mecanismo de sensibilización química

- *Sensibilización electrónica*

Esta tiene lugar por una interacción directa entre el aditivo y la superficie del semiconductor. El aditivo cambia su estado de oxidación, variando de este modo el estado electrónico del material, por ejemplo en el caso de la plata y el paladio se forman óxidos estables en aire (Ag₂O y PdO), tal y como sucede en [Diéguez 99], que son posteriormente reducidos a Ag y Pd respectivamente en el proceso de combustión con el gas. Cada aditivo en su forma oxidada produce una zona espacial de depleción a su alrededor en el semiconductor, que desaparece en presencia del gas cuando el óxido queda reducido de nuevo a metal.

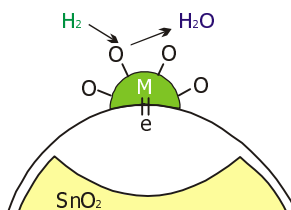


Figura 3.25 Mecanismo de sensibilización electrónica

Hay casos en los que se considera que la barrera Schottky aumenta al añadir metales nobles, afirmación que se ve confirmada por el aumento de la resistencia del material al añadir Pd y Pt [Gautheron 93] [Schwaizer-Berberich 96] [Wöllenstein 00].

En cualquier caso se produce una disminución de la temperatura de máxima respuesta eléctrica del material, debido a las variaciones en la cinética

de la reacción que introducen los aditivos, efecto que es comúnmente referido [Di Giulio 95] [Rella 96] [Schwaizer-Berberich 96] [Cirera 00].

La técnica que se utilice a la hora de añadir el aditivo al material hará variar las propiedades catalíticas del mismo, ya que dependiendo de si el estado del material es oxidado o metálico su influencia sobre la detección de gas será de distinta naturaleza. La disposición del aditivo en la película (uniforme en todo el volumen o localizada en la superficie de la misma), unida a la naturaleza más o menos densa del material sensible y al tamaño de grano del mismo, influirán también de manera notable en la actuación del aditivo sobre las propiedades sensoras del material.

Aditivo	Técnica de obtención del SnO₂	Técnica de introducción del aditivo	Distrib. del aditivo	Referencia
Pd	RGTO	RGTO	sup.	[Sberveglieri 92]
Pd	UHV evaporation	UHV evaporation	sup. y vol.	[Schierbaum 92]
Pd, Pt, Au, Ag	sputtering	sputtering	sup.	[Miszei 93]
Pt	sputtering	sputtering	sup.	[Di Giulio 95]
Pd	evaporation	evaporation	sup.	[Yoo 95]
Pt	electron beam	sputtering	sup.	[Sch.-Berberich 96]
Pt, Mo, Cu, Rh, Pd	CVD, evaporation	evaporat., sputtering	sup.	[Sauvan 99]
Pt	CVD	sputtering	sup.	[Montméat 00]
Pt	sputtering	evaporat., sputtering	sup.	[Wöllenstein 00]
Pt	sputtering	sputtering	sup.	[Kim 01]

Tabla 3.8 Técnicas típicas de película delgada para depósito de aditivos en películas de SnO₂ también de película delgada

Las técnicas habituales de obtención de película delgada dan lugar a capas más densas que las de película gruesa, como ya se ha mencionado, por lo cual los mecanismos de conducción difieren de unas a otras. Cuando se

utilizan los métodos ya mencionados de película delgada (*sputtering, CVD*), para obtener el óxido de estaño, el aditivo se introduce normalmente como una capa superficial muy delgada, también obtenida por un método de las mismas características. La mayor o menor difusión de las partículas hacia el interior del material y el estado de las mismas (metálico u oxidado) depende tanto del método de depósito como del posterior tratamiento térmico que habitualmente se lleva a cabo tras el depósito con el fin de estabilizar el material. Algunos ejemplos se exponen en la tabla 3.8. En la referencia [Schierbaum 92] se utiliza una técnica de depósito de capas alternas de material para tratar de obtener una distribución homogénea del mismo en el volumen, más difícil de conseguir mediante este tipo de tecnologías.

Las técnicas basadas en procesos químicos de obtención de óxido de estaño, normalmente añaden el aditivo durante el propio proceso químico, consiguiendo de esta forma una distribución volumétrica del mismo uniforme. Algunos ejemplos se exponen en la tabla 3.9.

Aditivo	Técnica de obtención+técnica de depósito	Ref.
Pd	Sol-gel + spin coating	[Rella 99]
Pt, Pd	Aerosol pyrolysis + spraying	[Tadeev 98] [Renault 99]
Pd	Microwave processing + printing	[Jiménez 00]
Pt, Pd	Microwave processing + pulverisation coating	[Cirera 00]

Tabla 3.9 Técnicas químicas de obtención y depósito de SnO₂ con aditivos en volumen

También existe la posibilidad de utilizar un método químico de obtención del SnO₂ y posteriormente impregnar el material en una solución que introduzca el aditivo. Dependiendo de las condiciones de temperatura y de los tratamientos térmicos ulteriores, se producirá una mayor o menor introducción del metal en el volumen y se conseguirá una distribución del mismo más o menos uniforme [Diéguez 99] [Morimitsu 00].

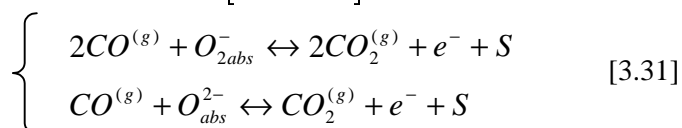
En el caso de la detección de CO, también los metales más utilizados son el Pt y el Pd. Ambos reducen la temperatura de operación respecto a la del

óxido de estaño sin aditivos y aumentan tanto la sensibilidad como la velocidad de respuesta al CO. El hecho de que el efecto de uno u otro sea más acusado depende fuertemente de la forma de preparación del material, así como de la cantidad de aditivo introducida [Matko 99].

3.6.4 HUMEDAD

Es conocido el efecto de aumento en la conductividad que se produce en los sensores conductométricos de óxido de estaño en presencia del vapor de agua, pero no es tan clara la influencia que ejerce sobre el mecanismo de detección del monóxido de carbono.

En general está bastante extendida la teoría de que el mecanismo de detección del CO, que es un gas reductor, se basa en la interacción del mismo con especies de oxígeno quimiabsorbidas (O_{2abs}^- , O_{abs}^-) en la superficie del semiconductor, liberando electrones en la banda de conducción según las siguientes reacciones [Bârsan 93]:

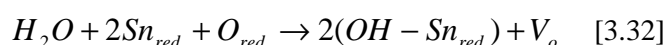


siendo S una vacante de oxígeno desocupada.

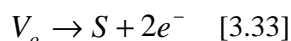
También se conoce el aumento en la conductividad que se produce en el óxido de estaño en presencia de agua, con un efecto similar al de los gases reductores. A temperaturas bajas (<125°C) se produce la fisiabsorción del agua como molécula (H_2O), pero por encima de esta temperatura la fisiabsorción no tiene influencia en la conducción. A temperaturas mayores se produce una quimiabsorción del agua disociada:

- el OH^- se une a un átomo de estaño de red Sn_{red}
- el H^+ reacciona con el oxígeno de la red o con el oxígeno quimiabsorbido

Se sugiere que el mecanismo para explicar el aumento en la conductividad producido por el efecto del agua viene dado por la ecuación [3.32], formándose dos grupos hidroxilo unidos a átomos de estaño de la red:



Donde V_o es una vacante de oxígeno que se puede difundir hacia la red y actuar como impureza donadora:



De acuerdo con este mecanismo el número de lugares de absorción para el agua es proporcional al número de átomos de oxígeno y de estaño de la red O_{red} y Sn_{red} , mientras que los lugares de absorción para el oxígeno son las vacantes de oxígeno V_o . El agua crea vacantes de oxígeno que pueden ser ocupadas por especies de oxígeno quimiabsorbidas (O_{2abs} , O_{abs}), compensando de esta manera la disminución de resistencia producida por el agua. Como normalmente el número de lugares de absorción O_{red} y Sn_{red} es mayor que el número de lugares de absorción V_o , se explicaría el efecto predominante de la disminución de resistencia en aire húmedo.

Según lo expuesto, el aumento del número de átomos de oxígeno quimiabsorbido debería aumentar la interacción superficial del CO con las especies de oxígeno, aumentando la respuesta del óxido de estaño a este gas, tal y como defienden [Bârsan 93] [Kappler 97] [Michel 98] [Bârsan 99] y corroboran los resultados de otros autores como [Williams 99] .

Pero la influencia de la humedad en la detección de CO es un tema controvertido [Capone 01], ya que está relacionada con la fabricación y tratamientos térmicos que ha sufrido el material. Si, por ejemplo, hay muchas vacantes superficiales de oxígeno, es difícil para el agua encontrar suficiente oxígeno de red para ser absorbida. En el caso de que el nivel de humedad sea muy elevado y haya una gran cantidad de grupos hidroxilo, la absorción de oxígeno puede quedar limitada. En este supuesto la presencia de vapor de agua interfiere con la absorción de oxígeno, no permitiendo que el oxígeno sea absorbido en superficie. La reducción de oxígeno absorbido actuaría por consiguiente disminuyendo la capacidad de detección de gas.

Por tanto, la influencia del vapor de agua en la detección de monóxido de carbono es un fenómeno complejo que depende de la cantidad de especies de oxígeno y grupos hidroxilo en la superficie del semiconductor, produciendo según los casos un aumento o una disminución de la respuesta al gas. Por ejemplo en [de Angelis 95] se refiere una influencia no muy apreciable de la humedad en rangos del 30 al 80% de humedad relativa, pero con una ligera

disminución de la sensibilidad al aumentar la humedad, mientras que en [Cabot 00] la humedad promueve o disminuye la respuesta al CO dependiendo del aditivo (Pt o Pd) y la temperatura de operación considerada. También en [Schierbaum 92] se menciona la fuerte reducción de sensibilidad al CO que se produce incluso a bajas presiones parciales de agua.

3.6.5 GEOMETRÍA Y MATERIAL DE CONTACTOS

La señal en un sensor conductométrico depende de la transferencia de carga de las moléculas que reaccionan con el material y de las limitaciones al movimiento de las cargas en el interior del mismo. Dichas limitaciones a la corriente están ocasionadas por el movimiento de cargas libres y por las barreras de potencial existentes en el material (apartado 3.5.3). Las barreras de potencial se producen en las juntas de grano y en las uniones metal-semiconductor de los contactos.

Se analizará a continuación el modelo del contacto **metal-semiconductor**, sobre el que Schottky desarrolló la primera teoría hacia 1930. Generalmente en las uniones metal-semiconductor utilizadas no es necesario que el contacto sea óhmico, es decir, que su relación I/V sea lineal, solamente que sea capaz de conducir la corriente necesaria en el dispositivo. Además, la caída de tensión de contacto ha de ser pequeña en relación con la caída de tensión en las zonas activas del semiconductor, es decir, no debe degradarse de forma significativa la señal a medir en el mismo.

En la figura 3.26 se muestra el modelo de bandas del modelo metal-semiconductor de Schottky (llamaremos a este contacto Schottky, para diferenciarlo de las barreras Schottky mencionadas anteriormente en el apartado 3.5.3, referidas a las barreras de potencial entre dos granos del semiconductor). Se muestran en la parte superior las bandas de energía del metal y del semiconductor antes de ponerlas en contacto en tres casos distintos:

- a) $\phi_M < \phi_S \Rightarrow$ la función trabajo del metal (ϕ_M) es menor que la del semiconductor (ϕ_S), se forma una zona de acumulación de portadores mayoritarios

- b) $\phi_M = \phi_S \Rightarrow$ las dos funciones de trabajo son iguales, no cambian las concentraciones de portadores
- c) $\phi_M > \phi_S \Rightarrow$ la función trabajo del semiconductor es menor que la del metal, formándose una zona de depleción de portadores mayoritarios. Este caso es preferible a la hora de un contacto eléctrico, ya que supone la barrera menor al paso de electrones.

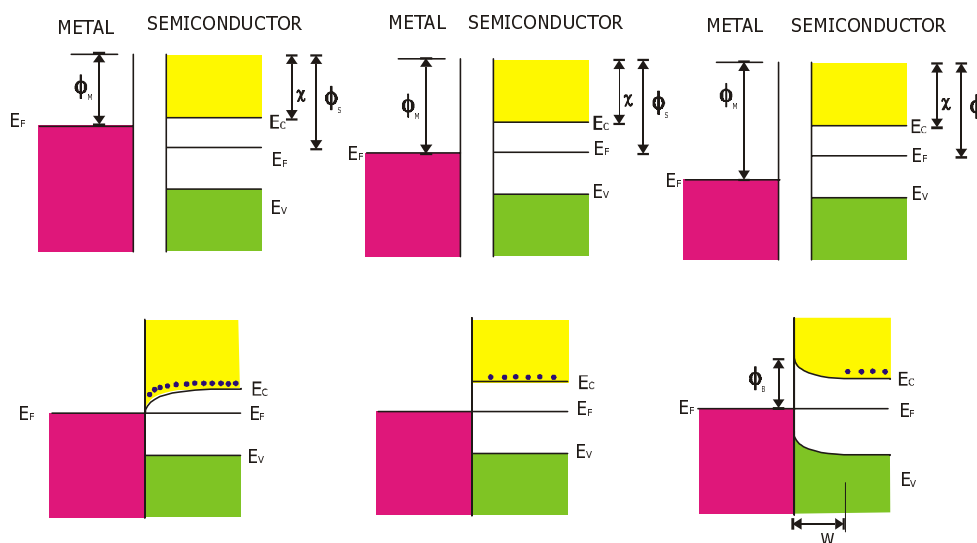


Figura 3.26 Contactos metal-semiconductor según el modelo de Schottky. En la parte superior se muestran los diagramas de bandas de energía antes del contacto y en la parte inferior después del contacto

Los parámetros E_C , E_V , E_F , son los niveles de energía del extremo inferior de la banda de conducción, el nivel superior de la banda de valencia y el nivel de Fermi respectivamente. Se define la función trabajo en todos los casos como la diferencia de potencial entre el nivel de Fermi y un electrón libre. Cuando el metal y el semiconductor se unen, dicha barrera de potencial toma la expresión:

$$\phi_B = \phi_M - \chi \quad [3.34]$$

Donde χ es la afinidad electrónica del semiconductor, es decir, la diferencia entre el fondo de la banda de conducción y el electrón libre. De

acuerdo con la teoría de Schottky, la altura de la barrera de potencial depende solamente de la función trabajo del metal y de la afinidad electrónica del semiconductor. Es importante conocer también la profundidad de la zona de deplección (w), parámetro que sí depende de la concentración de electrones en el volumen (apartado 3.5.3.2: longitud de Debye).

En [Göpel 95] se representa un circuito equivalente que constituye un compendio de varios efectos ya descritos, y que se representa en la figura 3.27:

- Efecto de la superficie del semiconductor (1)
- Efecto del volumen (2)
- Juntas de tres fases (metal-óxido-gas) o contactos (3)
- Juntas de grano (4)

Según este modelo, parece evidente que la geometría y el material de los contactos pueden influir en la resistencia total de una estructura sensora al variar la contribución de cada uno de los elementos considerados.

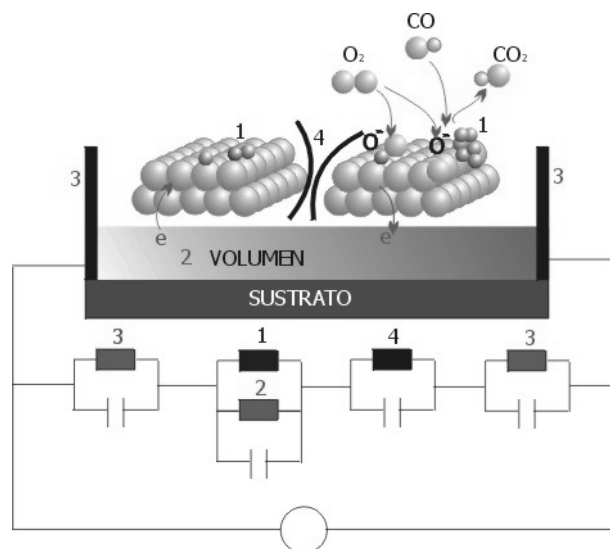


Figura 3.27 Representación de los cambios en la conductancia debido a la detección de gas en sensores conductométricos

Con el fin de evaluar la influencia de cada uno de los elementos descritos en la resistencia total del dispositivo, se divide la misma en resistencia de contacto, resistencia de la interfase contacto-semiconductor y resistencia del semiconductor. Para calcular dichas aportaciones se puede utilizar el método denominado TLM (*transfer length method*), o método de la longitud de transferencia [Schroder 90]. Consiste en situar más de tres contactos con distancias diferentes entre sí (figura 3.28). La resistencia total R_T se mide para diferentes espaciados entre contactos d y se obtiene una gráfica de la resistencia total frente al espaciado. En la gráfica obtenida se consiguen los siguientes valores:

- La pendiente $\Delta(R_T)/\Delta(d)=\rho_s/Z$ procura el valor de la resistencia de hoja, siendo ρ_s el valor de la resistividad del semiconductor
- El corte con el eje $d=0$ de valor $R_T=2R_c$, da la resistencia de contacto R_c
- El corte con el eje $R_T=0$ da el valor $d=2L_T$, que puede utilizarse para calcular la resistencia contacto-semiconductor, conocido el valor de ρ_s

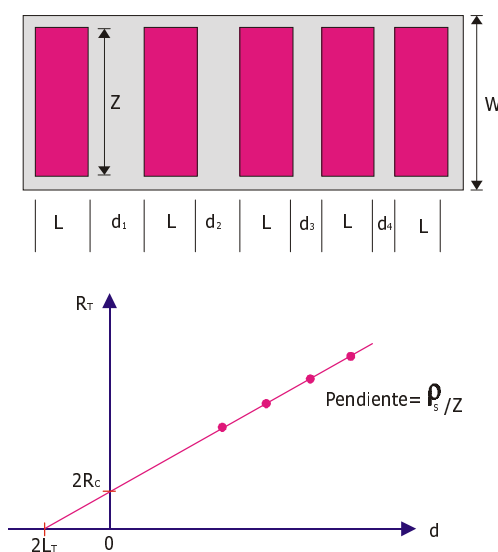


Figura 3.28 Estructura para método TLM y gráfica de la resistencia total R_T frente al espaciado entre contactos d

En este método se utiliza la simplificación de considerar que la conductividad en el contacto y en el semiconductor es la misma. Como esto puede no ser muy preciso, existen métodos que sumados al descrito permiten un análisis más completo de este particular. También se considera en este estudio que la resistencia del metal es despreciable, cosa que también puede no ser exacta en ciertos casos. Este supuesto también está previsto y podría ser añadido al cálculo descrito.

Un procesamiento de datos de este tipo se lleva a término en [Hoefler 95], alcanzando los autores la conclusión de que el dispositivo más sensible a CO sería uno con poca separación entre contactos (se estudian separaciones $d=10 \rightarrow 500 \mu\text{m}$) y una capa ancha (w grande $\cong 100 \mu\text{m}$) de óxido de estaño sobre ellos, manteniendo la superficie expuesta al gas constante. En las capas de SnO_2 estrechas (w pequeña $\cong 5 \mu\text{m}$), se observa que la mayor contribución a la señal del sensor corresponde a la resistencia del semiconductor (se aprecia sólo en películas que contienen Pt como aditivo). En capas anchas (w grande) de SnO_2 la resistencia metal-semiconductor es la que predomina, siendo la que determina la respuesta al gas. La explicación de esta variación en el comportamiento radica en la modulación de la altura del contacto Schottky cuando se varía el área de contacto metal-semiconductor. La capa de SnO_2 estrecha ($w=5 \mu\text{m}$) produce una barrera significativamente más alta que la más ancha ($w=100 \mu\text{m}$).

En la referencia [Capone 01] se estudian dos modelos de contactos interdigitados situados sobre el material sensible, de 200 y 400 μm , cada modelo con dos materiales diferentes: Au y Pt. En general la respuesta al CO es mejor para ambos materiales si la separación entre contactos es de 200 μm , debido a que la eficiencia de la señal eléctrica es mayor porque la corriente tiene que hacer un recorrido más corto, con menores posibilidades de recombinación o de atravesar barreras de potencial. Si la resistencia de la película de SnO_2 es de magnitud comparable a la de los contactos, estos últimos influirán fuertemente el comportamiento del sensor, como ya se ha señalado.

Gardner elabora modelos de conducción tanto en el óxido de estaño [Gardner 88] [Gardner 89] [Gardner 90] como en otros materiales [Gardner 92], tanto para el análisis del régimen transitorio como del régimen permanente en la detección de gas. La obtención de las ecuaciones se basa en mecanismos

de reacción-difusión y se estudian casos limitados tanto por la difusión (difusión lenta) como por la reacción (baja reactividad), así como casos intermedios [Gardner 95]. En todos los casos relaciona los mecanismos con la posición de los electrodos en la película, estudiando electrodos superficiales y enterrados (finitos y semi-infinitos) y relacionando su influencia en la conducción con el valor relativo del espesor de película y la separación entre electrodos.

[Vilanova 98] obtiene un modelo que, teniendo en cuenta los procesos de difusión de gas, absorción y reacción con las moléculas absorbidas, simula los efectos de la geometría de electrodos y su posición en el interior de la película en la concentración de electrones libres. Los autores exponen que si los contactos están situados sobre la película sensible la geometría no influye en la detección, pero que sí lo hace si los contactos están situados por debajo. Indican que un gas altamente reactivo podría ser detectado de forma selectiva en presencia de uno menos reactivo mediante contactos interdigitados con pequeña separación, con una separación mayor se podría detectar el gas poco reactivo en presencia del más reactivo. El modelo permite también relacionar el espaciado entre contactos con el espesor de la película, para lo cual fijada una separación entre contactos en 5 μm estudia un rango de espesores desde 100 nm a 50 μm . El modelo muestra que cuando el espesor de la película es superior a la separación entre electrodos, un gas poco reactivo puede detectarse selectivamente frente a uno más reactivo.

Algunos autores exponen un efecto de aumento de la sensibilidad con electrodos de Pt comparándolos con electrodos de Au en películas de óxido de estaño dopadas con Pt y Pd y depositadas sobre tubos de alúmina [Schweizer-Berberich 97]. No se observa en las películas ninguno de los dos aditivos en estado metálico, con lo cual queda descartado el mecanismo de sensibilización electrónica ya descrito. Por tanto se atribuye el efecto de aumento de la sensibilidad con contactos de platino bien al efecto *spill-over* que se produce en la unión de tres fases (metal-óxido-gas), bien a la difusión de átomos de Pt del electrodo en la película sensible.

3.7 FILTROS

Tal y como se ha expuesto, existen distintos métodos para mejorar la selectividad de un sensor conductométrico a un determinado gas como la

selección de la temperatura óptima de operación al mismo, la mejora de la geometría de electrodos o la adición del aditivo adecuado al gas en cuestión. Estas acciones pueden no ser suficientes por lo que ciertas líneas investigación optan por los llamados filtros, entre los que se distinguen los de tipo externo y los de carácter integrado, cuyas diferencias se exponen a continuación.

3.7.1 FILTROS EXTERNOS

Los filtros externos más extendidos en la actualidad en aplicaciones prácticas son los de carbón activo. Se colocan en el interior del encapsulado del sensor pero físicamente separados del mismo. Su efectividad depende de su composición superficial, el área superficial y la accesibilidad a los microporos implicados en la absorción de gas. En [Schweizer-Berberich 00] se optimiza el espesor de un filtro de carbón activo utilizando como base un sensor comercial de CO, y se estudia el área superficial de tres tipos de filtros de carbón activo comerciales. Se comprueba que son efectivos para compuestos orgánicos volátiles (VOC), pero no para evitar la interferencia del metano, por lo cual no serían una buena opción en un sensor de uso doméstico.

Aunque el carbón activo es el material más extendido para filtros externos, también existen estudios referentes a otros materiales. En [Kitsukawa 00] se estudia la eliminación del etanol mediante diferentes materiales: Nafion, zeolite, sílice-aluminio, gamma-alúmina, óxido de bario y óxido de calcio. El que mejor filtra el etanol de entre los estudiados es el Nafión, con comportamiento superácido, mientras que los materiales de comportamiento superbásico (óxido de bario y óxido de calcio) ofrecen un mal filtrado del mismo. El comportamiento de estos materiales, en comparación con el efecto de absorción que produce el carbón activo, es el de deshidratar el etanol.

3.7.2 FILTROS INTEGRADOS

En este grupo se incluyen los filtros cuya fabricación se incluye en el proceso de obtención del propio sensor, método sobre el que no existen muchas referencias bibliográficas, siendo éstas de carácter reciente. Según el principio en el que se base el filtrado se distinguirán dos tipos de filtros integrados:

- Filtros químicos o catalíticos, en los que el gas ha de pasar a través de una película reactiva con aditivos añadidos antes de alcanzar la región activa del sensor.
- Filtros físicos, en los que se trata de controlar el proceso de difusión del gas para una detección selectiva del mismo.

En cuanto a los filtros puramente físicos, [Feng 94] obtiene una estructura de dos capas, la primera de SnO_2 y sobre ella otra de SiO_2 . Ambas son fabricadas por *spin-coating* de capas sucesivas de material hasta obtener los espesores deseados en cada una de ellas. Se desea discernir el H_2 en presencia de CH_4 . Los autores indican un aumento de la sensibilidad a ambos gases al añadir la capa de SiO_2 , y de mayor envergadura al incrementar el espesor de la capa, siendo el aumento en la respuesta mucho más acusado con el H_2 , lo cual permite detectarlo selectivamente en presencia de metano.

En [Kwon 00] se propone una estructura de doble sensor fabricado por screen-printing sobre alúmina de dos capas de $50 \mu\text{m}$ de SnO_2 con 10% In_2O_3 +0,5% Sb_2O_5 + 1% Pd, en la que se trata de combinar el filtrado físico y el filtrado químico. Se deposita sobre el conjunto formado por los dos sensores una película de SiO_2 de $10 \mu\text{m}$ a la que se añade como material catalítico una capa de Pd en uno de los sensores y una capa de Pt en el otro. Se estudia la detección de propano, monóxido de carbono y etanol:

- el sensor más sensible al propano es recubierto con SiO_2 catalizado con Pd, porque el Pt presenta una mayor actividad catalítica y produce la combustión del etanol en la zona superficial
- las sensibilidades al CO disminuyen en ambos sensores por encima de los 400°C
- a cualquier temperatura se observa una gran sensibilidad al etanol

Se obtiene la conclusión de que mediante una lógica sencilla es posible distinguir los tres gases a 450°C . El SiO_2 actúa como barrera a la difusión, por lo cual resulta crítico elegir el espesor adecuado del mismo, así como su microestructura, aunque este aspecto particular no ha sido aún estudiado en este caso.

En la referencia [Fleischer 00] se utiliza el Ga_2O_3 obtenido por *sputtering*, material que funciona a altas temperaturas (300 a 900°C). Se obtienen dos tipos de filtros:

- Depósito de una película gruesa de Ga_2O_3 de 200 μm de espesor sin aditivos. Con ella se consigue un dispositivo selectivo al metano a 800°C, ya que al ser la resistencia de la película gruesa mucho mayor que la de la película delgada, únicamente los electrodos miden cambios de resistencia en esta última. El etanol llevará a cabo su combustión en la película gruesa, mientras que el metano, más estable, alcanzará la película delgada.
- Depósito de película de 200 nm de espesor de SiO_2 por *sputtering*, con la que se obtiene un dispositivo sensible únicamente al hidrógeno, eliminando la sensibilidad cruzada al monóxido de carbono, etanol y propano, mediante un efecto físico, es decir, de evitar el paso de dichas moléculas, poniendo freno a la difusión de las mismas.

[Park 02] hace referencia a un elemento sensible de película gruesa de óxido de estaño obtenido por *screen-printing*. Utiliza dos tipos de filtros químicos integrados sobre dicha película, de espesor similar a la misma. El primero, fabricado con Nb_2O_5 , exhibe una respuesta selectiva al alcohol en presencia de gases procedentes de la respiración y propano. El segundo, de SnO_2 dopado con Pt responde de modo selectivo a hidrocarburos en presencia de etilalcohol y humo de cigarrillo.

3.8 BIBLIOGRAFÍA

[Bârsan 93] N. Bârsan R. Ionescu, "The mechanism of the interaction between CO and an SnO_2 surface: the role of water vapour", Sensors and Actuators B 15-17 (1993), 71-75

[Bârsan 99] N. Bârsan, A. Heilig, J. Kappler, U. Weimar, W. Göpel, "CO-Water Interaction with Pd-doped SnO_2 Gas Sensors: Simultaneous Monitoring of Resistances and Work Functions", Eurosensors XIII 11A4 (1999), 367-369

- [Briand 97] D. Briand, M. Labeau, J.F. Currie, G. Delabouglise, "*Pd-doped SnO₂ Thin Films deposited by Assisted Ultrasonic Spraying CVD for Gas Sensing: Selectivity and Effect of Annealing*", Eurosensors XI 1P5.3 (1997), 451-454
- [Brinzari 00] V. Brinzari, G. Korotcenkov, I. Schwank, V. Golovanov, "*The role of structural factor in gas sensitive effects of SnO₂ thin films*", Eurosensors XIV (2000), 369-372
- [Bruno 94] L. Bruno, C. Pijolat, R. Lalauze, "*Tin dioxide thin-films gas sensor prepared by chemical vapour deposition. Influence of the grain size and thickness on the electrical properties*", Sensors and Actuators B 18-19 (1994), 195-199
- [Cabot 00] A. Cabot, J.Arbiol, J.R. Morante, U. Weimar, N. Bàrsan, W. Göpel "*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
- [Capone 01] S. Capone, P. Siciliano, F. Quaranta, R. Rella, M. Epifani, L. Vasanelli, "*Moisture influence and geometry effect of Au and Pt electrodes on CO sensing response of SnO₂ microsensors based on sol-gel thin film*", Sensors and Actuators B 77 (2001), 503-511
- [Capteur 02] Información de la compañía Capteur Sensors en la página web www.capteur.co.uk
- [Castaño 97] E. Castaño, "*Principios de fabricación de dispositivos microelectrónicos*", Escuela Superior de Ingenieros Industriales, Cursos de Doctorado (1997), 97-101
- [Cerdà 01] J.Cerdà, A.Cirera, A.Vilà, A. Cornet, J.R. Morante, "*Deposition on micromachined silicon substrates of gas sensitive layers obtained by a wet chemical route: a CO/CH₄ high performance sensor*", Thin Solid films, 391 (2001), 265-269
- [Choe 01] Yong-Sahm Choe, "*New gas sensing mechanism for SnO₂ thin-film gas sensors fabricated by using dual ion beam sputtering*", Sensors and Actuators B 77 (2001), 200-208

- [Cirera 00] A. Cirera, A. Vila, A. Dieguez, A. Cabot, A. Cornet, J.R. Morante, *"Microwave processing for the low cost, mass production of undoped and in situ catalytic doped nanosized SnO₂ gas sensor powders"*, Sensors and Actuators B 64 (2000), 65-69
- [Comini 99] E. Comini, G. Faglia, G. Sberveglieri, C. Cantalini, M. Passacantando, S. Santucci, Y.X. Li, W. Wlodarski, W.M. Qu, *"Molybdenum Oxide Gas Sensors Made by Physical and Chemical Techniques"*, Eurosensors XIII 4P3, (1999), 77-80
- [Comini 00] E. Comini, A. Cristalli, G. Faglia, G. Sberveglieri, *"Light enhanced gas sensing properties of indium oxide and tin dioxide sensors"*, Sensors and Actuators B 65 (2000), 260-263
- [de Angelis 95] Lucio de Angelis, Roberto Riva, *"Selectivity and stability of a tin dioxide sensor for methane"*, Sensors and Actuators B 28 (1995), 25-29
- [Demarne 92] V. Demarne, R. Sanjinés, *"Thin film semiconducting metal oxide gas sensors"*, Gas Sensors, G. Sberveglieri editor, Kluwer Academic Publishers (1992)
- [Demarne 93] V. Demarne and A. Grisel, *"A new SnO₂ low temperature deposition technique for integrated gas sensors"*, Sensors and Actuators B 15-16 (1993), 63-67
- [Di Giulio 95] M. Di Giulio, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, R. Rella, P. Siciliano, *"SnO₂ thin films for gas sensor prepared by r.f. Reactive sputtering"*, Sensors and Actuators B 24-25 (1995), 465-468
- [Diéguez 99a] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, P. Nelli, L. Sangaletti, and G. Sberveglieri, *"Analysis of the thermal oxidation of Tin Droplets and Its Implications on Gas Sensor Stability"*, Journal of The Electrochemical Society 146 (1999), 3527-3535
- [Diéguez 99b] A. Diéguez, J.L. Alay, A. Vilà, A. Cabot, A. Romano-Rodríguez, J.R. Morante, *"Influence on the gas sensor performances of the metal chemical states introduced by impregnation of SnO₂ sol-gel nanocrystals"*, Eurosensors XIII 4P11 (1999), 109-112

- [Dos Santos 01] O. Dos Santos, M.L. Weiller, D.Q.Junior, A.N. Medina, "*CO gas-sensing characteristics of SnO₂ ceramics obtained by chemical precipitation and freeze-drying*", Sensors and Actuators B 75 (2001), 83-87
- [Feng 94] Chang Dong Feng, Yasuhiro Shimizu, Makoto Egashira, "*Effect of gas diffusion process on sensing properties of SnO₂ in a SiO₂/SnO₂ layer-built structure fabricated by sol-gel process*", Journal of the Electrochemical Society 141-1 (1994), 220-225
- [Figaro 02] Información de la compañía Figaro en la página web www.figarosensor.com
- [FIS 02] Información de la compañía FIS en la página web www.fisinc.co.jp
- [Fleischer 92] M. Fleischer and H. Meixner, "*Sensing reducing gases at high temperatures using long-term stable Ga₂O₃ thin films*", Sensors and Actuators B 6 (1992), 257-261
- [Fleischer 96] M. Fleischer, "Fast gas sensors based on metal oxides which are stable at high temperatures", Eurosenors X A1-1 (Gas Sensors) (1996), 25-33
- [Fleischer 00] Maximilian Fleischer, Susanne Kornely, Thomas Weh, Joachim Frank, H. Meixner, "*Selective gas detection with high-temperature operated metal oxides using catalytic filters*", Sensors and Actuators B 69 (2000), 205-210
- [Frank 97] J. Frank, M. Fleischer, H. Meixner, "*Gas-sensitive electrical properties of pure and doped semiconducting Ga₂O₃ thick films*", Eurosenors XI 1P2.2 (1997), 191-194
- [Gaggiotti 95] G. Gaggiotti, A. Galdikas, S. Kaciulis, G. Mattogno, A. Setkus, "*Temperature dependencies of sensitivity and surface chemical composition of SnO_x gas sensors*", Sensors and Actuators B 24-25 (1995), 516-519
- [Gardner 88] Julian W. Gardner, "*A diffusion-reaction model of electrical conduction in tin oxide gas sensors*", Semiconductor Science Technology 4 (1988), 345-350

- [Gardner 89] Julian W. Gardner, "*Electrical conduction in solid-state gas sensors*", Sensors and Actuators 18 (1989), 373-387
- [Gardner 90] Julian W. Gardner, "*A non-linear diffusion-reaction model of electrical conduction in semiconductor gas sensors*", Sensors and Actuators B1 (1990), 166-170
- [Gardner 92] Julian W. Gardner, Mahmoud Iskandarani "*Effect of electrode geometry on gas sensitivity of lead phthalocyanine thin films*", Sensors and Actuators B 9 (1992), 133-142
- [Gardner 95] J. W. Gardner, P.N. Bartlett, K. F. E. Pratt, "*Modelling of gas-sensitive conducting polymer devices*", IEE Proc.-Circuits Devices Syst. Vol. 142, No.5 (1995), 321-333
- [Gautheron 93] B. Gautheron, M. Labeau, G. Delabouglise, U. Schmatz, "*Undoped and Pd-doped SnO₂ thin films for gas sensors*", Sensors and Actuators B 15-16 (1993), 357-362
- [Göpel 91] Sensors, a comprehensive survey Vol.2, editado por W. Göpel, J. Hesse y J.N. Zemel, VCH Weinheim-New York-Basel-Cambridge (1991)
- [Göpel 92] W. Göpel, "*Future trends in the development of gas sensors*", Gas Sensors, G. Sverbeglieri editor, Kluwer Academic Publishers (1992)
- [Göpel 95a] Wolfgang Göpel, "*Supramolecular and polymeric structures for gas sensors*", Sensors and Actuators B 24-25 (1995), 17-32
- [Göpel 95b] Wolfgang Göpel, Klaus Dieter Shierbaum, "*SnO₂ sensors: current status and future prospects*", Sensors and Actuators B 26-27 (1995), 1-12
- [Guidi 98] V. Guidi, G.C. Cardinali, L. Dori, G. Faglia, M. Ferroni, G. Martinelli, P. Nelli, G. Sberveglieri, "*Thin-film gas sensor implemented on a low-power-consumption micromachined silicon structure*", Sensors and Actuators B 49, (1998), 88-92
- [Hausner 96] Martin Hausner, Johannes Zacheja, Josef Binder, "*Multielectrode Substrate for Selectivity Enhancement in Air Monitoring*", Eurosenors X (1996)

- [Hoefler 95] Ulrich Hoefler, Klaus Steiner, Elmar Wagner, "*Contact and sheet resistances of SnO₂ thin films from transmission-line model measurements*", Sensors and Actuators B 26-27 (1995), 59-63
- [Horrillo 99] M.C. Horrillo, I. Sayago, L. Arés, J. Rodrigo, J. Gutiérrez, A. Götz, I. Gràcia, L. Fonseca, C.Cané, E. Lora-Tamayo, "*Detection of low NO₂ concentrations with low power micromachined tin oxide gas sensors*", Sensors and Actuators B 58 (1999), 325-329
- [Jaegle 99] M. Jaegle, J. Wöllenstein, H. Böttner, G. Müller, T. Becker, C. Bosch-v.Braunmühl, "*Micromachined thin film SnO₂ gas sensors in temperature-pulsed operation mode*", Sensors and Actuators B 57 (1999), 130-134
- [Jiménez 00] I. Jiménez, A. Cirera, J. Folch, A. Cornet, J.R. Morante, "*Innovative method of pulverisation coating of prestabilized nanopowders for mass production of gas sensors*", Eurosensors XIV M2P17 (Gas Sensors) (2000), 113-116
- [Kappler 97] J. Kappler, N. Barsan, U. Weimar, W. Göpel, "*Influence of water vapour on nanocrystalline SnO₂ to monitor CO and CH₄*", Eurosensors XI 3B2.1 (1997), 1177-1180
- [Kim 01] Dong Hyun Kim, Sang Hoon Lee, Kwang-Ho Kim, "*Comparison of CO-gas sensing characteristics between mono- and multi-layer Pt/SnO₂ thin films*", Sensors and Actuators B 77 (2001), 427-431
- [Kitsukawa 00] S. Kitsukawa, H. Nakagawa, K. Fukuda, S. Asakura, S. Takahashi, T. Shigemori, "The interference elimination for gas sensor by catalyst filters", Sensors and Actuators B 65 (2000), 120-121
- [Kokache 94] Ray Kokache, "*Gas Sensors*", Sensor Review Vol.14 No.1, 1994
- [Kwon 00] C.H. Kwon, D.H. Yun, H.-K. Hong, S.-R. Kim, K. Lee, H.Y. Lim, K.H. Yoon "*Multi-layered thick-film gas sensor array for selective sensing by catalytic filtering technology*", Sensors and Actuators B 65 (2000), 327-330
- [Lantto 92] Vilho Lantto, "*Semiconductor gas sensors based on SnO₂ thick films*", Gas Sensors, G. Sverbeglieri editor, Kluwer Academic Publishers (1992)

- [Lee 96] Duk-Dong Lee, Wang-Young Chung, Man-Sik Choi, Jong-Mu Baek, "Low power micro gas sensor", *Sensors and Actuators B* 33 (1996), 147-150
- [Lee 99] Duk-Dong Lee, Wang-Young Chung, "Gas-sensing characteristics of SnO_{2-x} thin film with added Pt fabricated by the Dipping Method", *Sensors and Actuators* 20 (1989), 301-305
- [Lee 00] Sang Woo Lee, Ping Ping Tsai, Haydn Chen, "Comparison study of SnO_2 thin- and thick-film gas sensors", *Sensors and Actuators B* 67 (2000), 122-127
- [Leja 79] E. Leja, J.Korecki, K. Kropp and K. Toll, "Phase composition of SnO_x thin films obtained by reactive D.C. Sputtering", *Thin Solid films* 59 (1979), 147-155
- [Li 01] Feng Li, Jiaquiang Xu, Xianghua Yu, Liying Chen, Jianmin Zhu, Zhengrong Yang, Xinquan Xin, "One-step solid state reaction synthesis and gas sensing property of tin oxide nanoparticles", *Sensors and Actuators B* 81 (2001), 165-169
- [Matko 99] I. Matko, M. Gaidi, J.L. Hazemann, B. Chenevier, M. Labeau, "Electrical properties under polluting gas (CO) of Pt- and Pd-doped polycrystalline SnO_2 thin films: analysis of the metal aggregate size effect", *Sensors and Actuators B* 59 (1999), 210-215
- [Michel 98] H.J. Michel, H. Leiste, K.D. Schierbaum, J. Halbritter "Adsorbates and their effects on gas sensing properties of sputtered SnO_2 films", *Applied Surface Science* 126 (1998), 57-64
- [MICS 02] Información de la compañía MICS (MicroChemical Systems) en la página web www.microchemical.com
- [Microsens 02] Información de la compañía Microsens en la página web www.microsens.ch
- [Miszei 93] J. Miszei, "Activating technology of SnO_2 layers by metal particles from ultrathin metal films", *Sensors and Actuators B* 15-16 (1993), 328-333

- [Montméat 00] P. Montméat, C. Pijolat, G. Tournier, J.P. Viricelle, "*The effect of Metallic Membranes on SnO₂ thin films sensing properties*", Eurosensors XIV T1S4 (2000), 373-376
- [Morimitsu 00] M. Morimitsu, Y. Ozaki, S. Suzuki, M. Matsunaga, "*Effects of surface modification with platinum and ruthenium on temperature and humidity dependence of SnO₂-based CO gas sensors*", Sensors and Actuators B 67 (2000), 184-188
- [Moseley 92] P.T. Moseley, "*Materials selection for semiconductor gas sensors*", Sensors and Actuators B 6 (1992), 149-156
- [Orlik 97] D. Orlik, M. Ivanovskaya, P. Bogdanov, C.-D. Kohl, "*The comparison of ceramic and thin film SnO₂ and SnO₂-Pd sensors, obtained by sol-gel method*", Eurosensors XI 1P2.1 (1997), 187-190
- [Park 02] C. O. Park, S. A. Akbar, J. Hwang, "*Selective gas detection with catalytic filter*", Materials Chemistry and Physics 75 (2002), 56-60
- [Popescu 96] D.S. Popescu, C. Dunare, O. Nedelcu, V. Moagar, D.C. Dascalu, "*Microstructures for chemical gas sensors and for arrays of chemical gas sensors*", Eurosensors X P2.1-227 (1996), 633-636
- [Quaranta 99] F. Quaranta, R. Rella, P. Siciliano, S. Capone, M. Epifani, L. Vasanelli, "*Sol-gel Tin Oxide Thin Films Activated with Pd, Pt and Os an their Application for Monitoring Air Pollutants*", Eurosensors XIII 4P6 (1999), 89-92
- [Rella 96] R. Rella, A. Serra, P. Siciliano and L. Vasanelli, "*Tin oxide based gas sensors prepared by the sol-gel process*", Eurosensors X P2.1-85 (Metaloxides) (1996), 533-536
- [Rella 99] R. Rella, P. Siciliano, S. Capone, M. Epifani, L. Vasanelli, A. Licciulli, "*Air quality monitoring by means of sol-gel integrated tin oxide thin films*", Sensors and Actuators B 58 (1999), 283-288
- [Renault 99] O. Renault, A.V. Tadeev, G. Delabouglise, M. Labeau, "*Integrated solid-state gas sensors based on SnO₂(Pd) for CO detection*", Sensors and Actuators B 59 (1999), 260-264

- [Romanovskaya 97] V. Romanovskaya, M. Ivanovskaya, P. Bogdanov, "*The effect of noble metals on the properties of In₂O₃ ceramic sensors*", Eurosensors XI 1P1.2 (1997), 83-86
- [Sakai 01a] Go Sakai, Nam Seok Baik, Norio Miura, Noboru Yamazoe, "*Gas sensing properties of tin oxide thin films fabricated from hydrothermally treated nanoparticles. Dependence of CO and H₂ response on film thickness*", Sensors and Actuators B 77 (2001), 116-121
- [Sakai 01b] Go Sakai, Naoki Matsunaga, Kengo Shimano, Noboru Yamazoe, "*Theory of gas diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor*", Sensors and Actuators B 80 (2001), 125-131
- [Sauvan 99] M. Sauvan, C. Pijolat, "*Selectivity improvement of SnO₂ films by superficial metallic films*", Sensors and Actuators B 58 (1999), 295-301
- [Sberveglieri 92] G. Sberveglieri, "*Classical and novel techniques for the preparation of SnO₂ thin-film gas sensors*", Sensors and Actuators B 6 (1992), 239-247
- [Sberveglieri 95] G. Sberveglieri, "*Recent developments in semiconducting thin-film gas sensors*", Sensors and Actuators B 23 (1995), 103-109
- [Schroder 90] Dieter K. Schroder, "*Semiconductor material and device characterization*", John Wiley & Sons, (1990)
- [Schierbaum 92] K.D. Schierbaum, U. Weimar and W. Göpel "*Comparison of ceramic, thick-film and thin-film chemical sensors based upon SnO₂*", Sensors and Actuators B 7 (1992), 709-716
- [Schweizer-Berberich 97] M. Schweizer-Berberich, N. Bârsan, U. Weimar, J.R. Morante, W. Göpel, "*Electrode effects on gas sensing properties of nanocrystalline SnO₂ gas sensors*", Eurosensors XII 3B2.1 (1997), 1377-1380
- [Schweizer-Berberich 00] M. Schweizer-Berberich, S. Strathmann, W. Göpel, R. Sharma, A. Peyre-Lavigne, "*Filters for tin dioxide CO gas sensors to pass the UL2034 standard*", Sensors and Actuators B 66 (2000), 34-36

- [Schwaizer-Berberich 96] M. Schwaizer-Berberich, J.G. Zheng, U. Weimar, W. Göpel, N. Bârsan, E. Pentia, A. Tomescu, "*The effect of Pt and Pd surface doping on the response of nanocrystalline SnO₂ gas sensors to CO*", Sensors and Actuators B 31(1996), 71-75
- [Seiyama 62] T. Seiyama, A. Kato, K. Fujiishi, M. Nagatani, "*A new detector for gaseous components using semiconductive thin films*", Anal. Chem., 34 (1962), 1502-1503
- [Sharma 01] Rajnish K. Sharma, Philip C.H. Chan, Zhenan Tang, Guizhen Yan, I-Ming Hsing, Johnny K.O. Sin, "*Investigation of stability and reliability of tin oxide thin-film for integrated micro-machined gas sensor devices*", Sensors and Actuators B 81 (2001), 9-16
- [Siemens 02] Información de la compañía Siemens en la página web www.siemens.com
- [Simon 01] Isolde Simon, Nicolae Bârsan, Michael Bauer, Udo Weimar, "*Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance*", Sensors and Actuators B 73 (2001), 1-26
- [Tadeev 98] A.V. Tadeev, G. Delabouglise, M. Labeau, "*Influence of Pd and Pt additives on the microstructural and electrical properties of SnO₂-based sensors*", Sensors and Actuators B 57 (1998), 76-83
- [Tang 98] Zhenang Tang, Samuel K.H. Fung, Darwin T.W. Wong, Philip C.H. Chan, Johnny K.O. Sin, Peter W. Cheung, "*An integrated gas sensor based on tin oxide thin-film and improved micro-hotplate*", Sensors and Actuators B 46 (1998), 174-479
- [Tomchenko 97] A.A. Tomchenko, V.V. Khatko, "*WO₃ thick films as sensitive elements of NO sensors*", Eurosensors XI 1P1.1 (1997), 79-82
- [Tsai 01] Ping Ping Tsai, I-Cherng Chen, Chao-Jen Ho, "*Ultralow power carbon monoxide microsensor by micromachining techniques*", Sensors and Actuators B 76 (2001), 380-387
- [Vilanova 98] X. Vilanova, E. Llobet, J. Brezmes, J. Calderer, X. Correig, "*Numerical simulation of the electrode geometry and position effects on semiconductor gas sensor response*", Sensors and Actuators B 48 (1998), 425-431

- [Watson 94] J. Watson, "*The Stannic Oxide Gas Sensor*", Sensor Review Vol.14 No.1, 1994
- [Williams 87] D.E. Williams "*Conduction and gas response of semiconductor gas sensors*", Solid State Gas Sensors, Edited by P. T. Moseley and B. C. Tofield, Adam Hilger (1987)
- [Williams 95] Geraint Williams, Gary S.V. Coles, "*Thin tin dioxide films for combustible gas sensors*", Sensors and their Applications VII, Edited by A. T. Augousti, Institute of Physics Publishing (1995)
- [Williams 99] David E. Williams "*Semiconducting oxides as gas-sensitive resistors*", Sensors and Actuators B 57 (1999), 1-16
- [Wöllenstein 00] J. Wöllenstein, H. Böttner, M. Jaegle, W.J. Becker, E. Wagner, "*Material properties and the influence of metallic catalysts at the surface of highly dense SnO₂ films*", Sensors and Actuators B 70 (2000), 196-202
- [Yamazoe 91] Noboru Yamazoe, "*New approaches for improving semiconductor gas sensors*", Sensors and Actuators B 5 (1991), 7-19
- [Yamazoe 92] Noboru Yamazoe, Norio Miura, "*New approaches in the design of gas sensors*", Gas Sensors, G. Sverbeglieri editor, Kluwer Academic Publishers (1992)
- [Yoo 95] Kwang Soo Yoo, Nam Woong Cho, Han Sang Song, Hyung Jin Jung "*Surface morphology and gas-sensing characteristics of SnO_{2-x} thin films oxidized from Sn films*", Sensors and Actuators B 24-25 (1995), 474-477
- [Zhang 00] Gong Zhang, Meilin Liu, "*Effect of particle size and dopant on properties of SnO₂-based gas sensors*", Sensors and Actuators B 69 (2000), 144-152

CAPÍTULO 4

TÉCNICAS DE FABRICACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MUESTRAS DE ENSAYO

En este capítulo se abordan las técnicas que se han empleado en la fabricación de sensores, así como los métodos utilizados para caracterizar los materiales y prototipos desarrollados, en este caso básicamente el óxido de estaño y los aditivos añadidos al mismo. Se explican las técnicas de película gruesa en primer lugar, que se emplean en este caso en la fabricación de filtros integrados, como más adelante se expondrá. No obstante, se pone especial énfasis en las técnicas de película delgada, que son la base del dispositivo sensor aquí tratado [Chang 96]. Dentro de ellas se presentan todas aquellas metodologías empleadas en el presente trabajo: depósito de películas por *sputtering*, fotolitografía, tratamientos térmicos y de oxidación, micromecanizado y pegado anódico.

En cuanto a las técnicas de caracterización estructural utilizadas, se explica la difracción de rayos X (XRD), la espectroscopía de fotoemisión por rayos X (XPS) y la microscopía de fuerza atómica (AFM), describiendo las utilidades y limitaciones de cada una de ellas como herramientas de análisis.

Por último se presenta y describe el banco de ensayos empleado en la caracterización eléctrica de la respuesta de los sensores y se explica la metodología seguida en los ensayos realizados.

4.1 MÉTODOS DE FABRICACIÓN

4.1.1 TÉCNICAS DE PROCESADO DE PELÍCULAS GRUESAS

Las técnicas de fabricación de película gruesa tuvieron su primera aplicación en la obtención de películas conductoras y de algunos componentes electrónicos pasivos como resistencias o condensadores sobre sustratos planos, con varias micras de espesor.

La elaboración de películas gruesas en general consta de tres etapas:

1. Fabricación, a partir de un polvo de partida, de la pasta correspondiente al material que realice la función eléctrica deseada.
2. Obtención de la película por medio de la técnica elegida.
3. Tratamiento térmico de la película.

El depósito de películas gruesas se ha llevado a cabo en el *Departament D'electrònica, Enginyeria i Materials Electrònics* de la Universidad de Barcelona y en el *Laboratoire de Microélectronique IXL* de la Universidad de Burdeos. Los procesos se encuentran en mayor detalle en [Cirera 00] y [Debeda 96].

4.1.1.1 Obtención de la pasta

La pasta para la obtención de la película gruesa ha de cumplir dos premisas: asegurar la funcionalidad de la película final y permitir la impresión de la misma. La funcionalidad de la película quedará asegurada si las propiedades de los polvos que conforman la misma (parte sólida) son las adecuadas, mientras la composición de la parte líquida añadida a los polvos para conformar la pasta aportará una correcta impresión.

Las técnicas para obtención de polvos (parte sólida) son diversas y para aplicaciones estándar, como obtención de capas metálicas, incluso se pueden encontrar productos comerciales. En el caso de tener que llevar a cabo el proceso de obtención, son necesarias distintas etapas de tratamiento de los polvos para obtener, por ejemplo en el caso del óxido de estaño para detección de gas, unas cualidades de sensibilidad, selectividad y estabilidad adecuadas. Normalmente con el SnO₂ es preciso un tratamiento térmico, ya que las

temperaturas de operación en esta aplicación particular son elevadas y se podrían producir cambios estructurales no deseados en el material. El recocido tiene en cambio una contrapartida, que es el bajo grado de porosidad obtenido tras el tratamiento, no deseable en la detección de gas, ya que esta precisa la mayor porosidad posible para la difusión de las moléculas de gas en el interior de la película. En consecuencia, suele ser necesario aplicar tratamientos a posteriori que mejoren dicha porosidad.

La parte líquida de la pasta está formada normalmente por aglutinantes orgánicos, que aseguran provisionalmente la cohesión de las partículas sólidas en caso de ser necesario, y por disolventes. Estos últimos se eliminan de forma previa al tratamiento térmico a temperaturas de alrededor de 100°C, mientras que la eliminación de los aglutinantes requiere temperaturas más elevadas, de entre 150 y 500°C. Es importante la correcta eliminación de estos componentes para no interferir en las propiedades del material final.

4.1.1.2 Depósito de la película por *screen-printing*

El *screen-printing* o serigrafía, consiste en la transferencia de una geometría determinada a un sustrato, que ha de ser elegido en función de sus propiedades termomecánicas. Por ejemplo la alúmina (Al_2O_3) es un material ampliamente utilizado en esta técnica como sustrato. Sobre el sustrato se coloca una malla metálica o plástica (*screen*), que se recubre por una de sus caras con una emulsión fotosensible. Mediante fotolitografía se obtiene la geometría deseada en la emulsión. De este modo, la pasta puede pasar a través de los huecos definidos fotolitográficamente, y que conforman el diseño deseado. El proceso se describe de manera gráfica en la figura 4.1, en la que también se puede ver una máquina para proceso de *screen-printing*.

A pesar de la ventaja que supone la simplicidad del procedimiento, cuando se desea lograr geometrías más complicadas o controlar de manera precisa parámetros del proceso como el espesor de la película, resulta complicado hacerlo mediante esta técnica, ya que entran en juego un gran número de factores tales como la viscosidad de la pasta, el tamaño de la malla, la separación entre la malla y el sustrato o la velocidad que se imprime al rodillo.

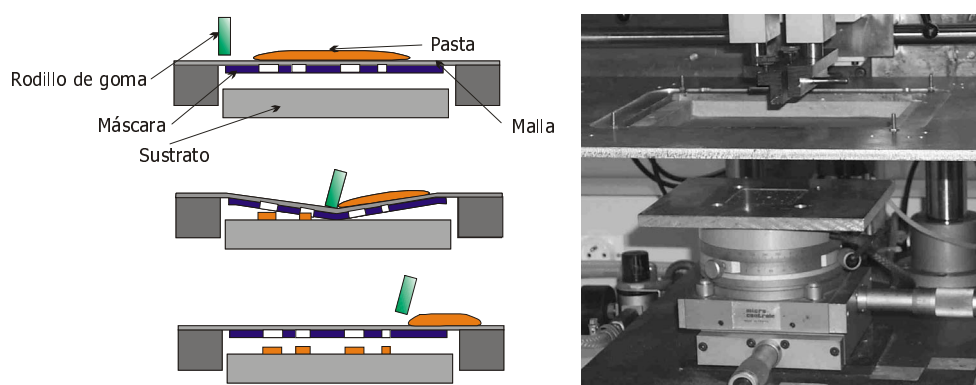


Figura 4.1 Proceso básico (izquierda) y máquina para *screen-printing* (derecha)

4.1.1.3 Depósito de la película por *microprinting*

La preparación de la pasta ha de ser específica para este proceso en particular, con la viscosidad adecuada, que suele ser ligeramente inferior a la utilizada en el proceso de *screen-printing*.

La pasta es introducida en unos microinyectores, en los que es importante evitar la entrada de aire, ya que podría perderse el control de la microinyección por su causa. La pasta se introduce en una micropipeta y se posiciona mediante micromanipuladores sobre la superficie en la que se va a depositar la pasta. Para ayudar a alinear el microinyector con el sustrato, se utiliza un microscopio óptico y se ilumina con luz preferentemente fría para evitar el secado de la pasta en esta etapa del proceso. La cantidad de pasta depositada se puede controlar mediante el volumen de la misma en el microinyector. La forma del depósito es redonda y el diámetro que aproximadamente se puede obtener es de alrededor de 100 μm . El control del espesor de las gotas es más difícil de controlar, aunque se han llegado a conseguir espesores de unos 25 μm .

4.1.2 TÉCNICAS DE PROCESADO DE PELÍCULAS DELGADAS

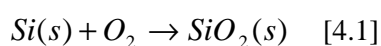
Dentro de la fabricación de películas delgadas se exponen a continuación los procesos que han sido precisos en el presente trabajo para la obtención del

dispositivo sensor, en el siguiente orden: oxidación térmica, obtención de películas por *sputtering*, fotolitografía, tratamientos térmicos, micromecanizado y pegado anódico.

4.1.2.1 Oxidación térmica

El proceso de oxidación térmica del silicio es un requerimiento habitual en los procesos microelectrónicos, ya que sirve para obtener películas delgadas de dióxido de silicio (SiO_2) de elevada calidad dieléctrica. En el presente trabajo el SiO_2 se utiliza con dos fines: actuar de película aislante entre el silicio y los dispositivos situados sobre él y como máscara durante el ataque al silicio en el proceso de micromecanizado (apartado 4.1.2.5), aunque también puede ejercer como máscara a la difusión o capa de pasivación superficial [Cleavelin 00] [Castaño 97].

El silicio se oxida de rápidamente en presencia de oxígeno a alta temperatura, dada su elevada afinidad por el mismo. Dos reacciones químicas describen la oxidación térmica del silicio en presencia de oxígeno y vapor de agua:



El enlace oxígeno-silicio es covalente, por lo cual ambos átomos comparten electrones de valencia. Por ello durante el proceso de oxidación se consume silicio y la interfase silicio-óxido de silicio se desplaza hacia el interior del sustrato, tal y como se puede observar en la figura 4.2. Está demostrado que el crecimiento de una película de óxido de espesor d , se consume un espesor de silicio $0.44d$.

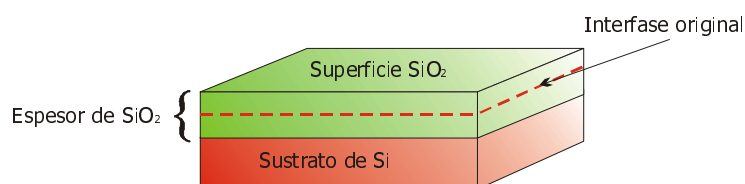


Figura 4.2 Esquema del crecimiento del óxido de silicio

Para obtener capas de óxido de silicio que cumplan los requerimientos expuestos, se utilizan hornos de cuarzo dentro de los cuales las obleas se mantienen a temperaturas entre 900 y 1200°C, previa limpieza exhaustiva de las mismas. Se utilizan dos técnicas de oxidación:

- Oxidación seca. El oxígeno introducido en el horno de oxidación en este caso no ha de contener una concentración superior a 25 ppm de agua. El óxido obtenido mediante esta técnica es denso y con una concentración baja de defectos y trampas. Por ello es la técnica adecuada cuando el óxido de silicio entra a formar parte activa del dispositivo a fabricar.
- Oxidación húmeda. El oxígeno introducido en el horno se humedece previamente haciendo pasar el flujo del mismo a través de un borboteador de agua a alta temperatura (95°C). La oxidación llevada a cabo de este modo es más rápida, pero el óxido así obtenido es de menor densidad y con mayor cantidad de defectos.

Las gráficas de la figura 4.3 dan la velocidad de crecimiento de óxido tanto seco como húmedo. No son válidas en el caso de espesores de óxido seco menores de 20 nm, debido a las tensiones compresivas que reducen el coeficiente de difusión del oxígeno en el óxido.

Si se desea acelerar la velocidad de la oxidación húmeda, existe la posibilidad de llevarla a cabo a alta presión de vapor de agua, lo cual permite reducir la temperatura del proceso, con la ventaja añadida de disminuir el movimiento de las impurezas difundidas tanto vertical como lateralmente.

La oxidación se lleva a cabo en horno de tubos de cuarzo, en este caso un PEO 601 de ATV Technologie con posibilidad de incluir borboteo de agua para la oxidación húmeda.

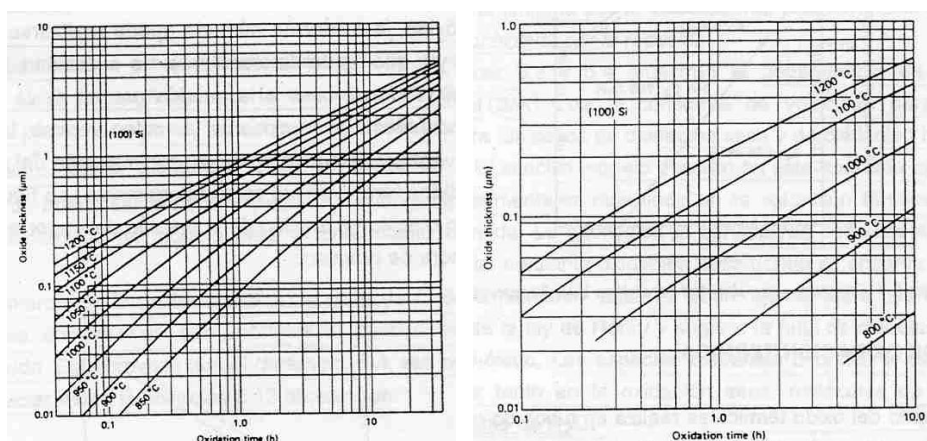


Figura 4.3 Velocidad de crecimiento de óxido seco y óxido húmedo en obleas de silicio de orientación (100)

4.1.2.2 Depósito de películas por *sputtering*

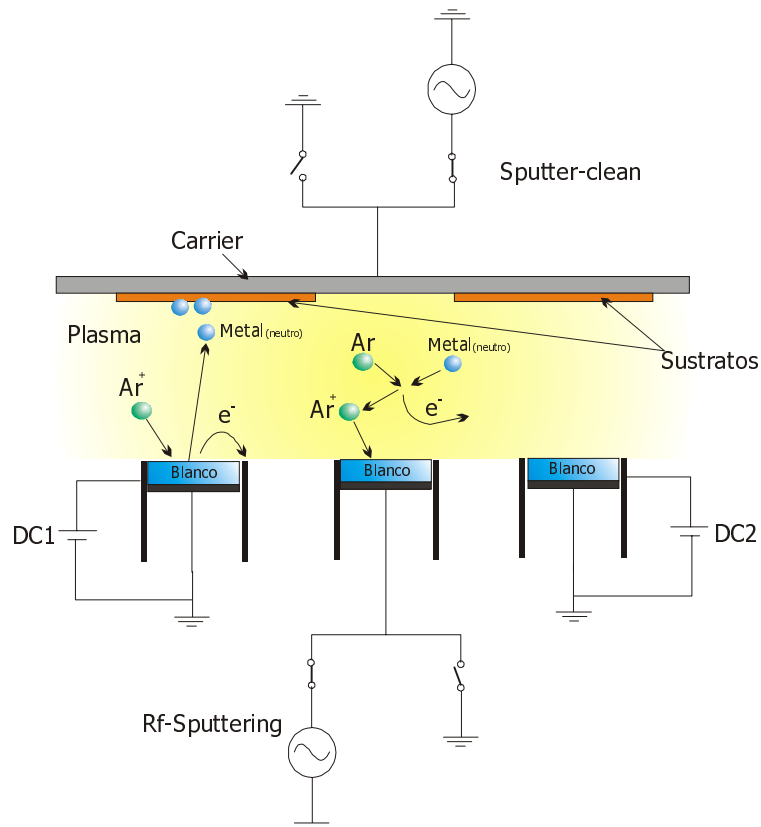
Esta técnica de depósito es muy versátil porque permite el depósito de películas tanto conductoras como aislantes, así como de aleaciones de materiales, y por este motivo es ampliamente utilizada en tecnología microelectrónica [Castaño 97] [Rossnagel 00] [Smith 95] [Thornton 94]. El material del denominado "blanco" (disco de un material determinado) se puede depositar en forma de película sobre el sustrato, reproduciendo su composición. El sistema además permite la limpieza de los sustratos antes de comenzar el depósito, para asegurar una mejor adherencia del material al sustrato correspondiente.

El proceso de depósito tiene lugar mediante un plasma que se crea por la ruptura dieléctrica de un gas inerte, generalmente argón, proceso que queda ilustrado en la figura 4.5. Entre dos electrodos se aplica una tensión en una atmósfera de argón a una presión de un orden de magnitud de 10^{-3} mbar. Un vacío previo en la cámara de aproximadamente 10^{-7} mbar sirve para reducir la contaminación durante el depósito. La tensión entre los electrodos provoca la ionización los átomos de Ar y el subsiguiente choque de éstos con el blanco situado en el electrodo negativo. Los choques de los iones de argón inducen el arranque de átomos del blanco (señalados en la figura 4.5 como $\text{metal}_{(\text{neutro})}$)

que se moverán de forma aleatoria con una cierta energía en el interior de la cámara hasta alcanzar también el sustrato sobre el que se irá formando la película delgada.

Figura 4.5 Esquema eléctrico y del principio de funcionamiento del *sputtering*

El empleo de tensión continua o alterna, así como el uso de otros gases no inertes para la creación del plasma, permiten el desarrollo de diferentes



técnicas de sputtering:

- **DC-Sputtering.** En este caso la tensión aplicada es continua y aproximadamente de 500 V. El electrodo positivo es el sustrato donde la película es depositada y el negativo el blanco, origen del material a depositar. Al aplicar la tensión el electrón (e⁻) se ve atraído por el polo positivo y el núcleo ionizado por el negativo. El electrón provocará a su vez

la ionización de otros átomos de Ar produciéndose un efecto de avalancha con gran cantidad de iones de Ar que chocan contra el blanco donde se recombinan los electrones cerrándose el circuito. Esta técnica se utiliza básicamente para materiales conductores (Pt, Al, Cu, etc.)

- ***Rf-sputtering.*** Esta técnica se impone en el caso de querer depositar por este medio materiales aislantes, aunque también sirve para materiales conductores, y requiere el uso de una fuente de radiofrecuencia de 13.5 MHz (conectada en el ejemplo de la figura 4.5 al blanco central). Puede ser la misma fuente de tensión que se utiliza en el proceso de *sputter-clean*. En el caso de materiales aislantes, el empleo de tensión continua no permite el paso de electrones al plasma fácilmente. Por eso se aplica tensión alterna de tal forma que el blanco es bombardeado de forma alternativa por iones positivos y electrones. La misión de estos últimos es neutralizar la carga positiva que se acumula en el blanco.
- ***Reactive sputtering.*** También es posible la introducción en cámara de gases distintos al Ar, como por ejemplo el oxígeno o nitrógeno, que pueden reaccionar con el material arrancado del blanco para dar lugar a óxidos o nitruros del mismo, o bien completar la estequiometría de un blanco de un compuesto determinado. Puede aplicarse tanto en *Rf-sputtering* como en *DC-sputtering*.
- ***Co-sputtering.*** Consiste en aplicar tensión a dos cátodos simultáneamente, de tal modo que se pueden obtener aleaciones de dos materiales o un compuesto de ambos.
- ***Sputter-clean.*** Es una operación que se realiza de forma previa al depósito, aplicando tensión alterna sobre el *carrier*, que es el lugar en el que se colocan los sustratos (ver figura 4.5). Durante esta operación se bombardean los sustratos con argón, de tal modo que se limpia su superficie de impurezas, procurando una mayor adherencia del material posteriormente depositado.
- ***Pre-sputtering.*** Consiste en aplicar tensión en los cátodos, con estos obturados, de tal forma que los átomos arrancados de los mismos no alcancen el sustrato. De esta forma se eliminan las posibles impurezas superficiales del propio blanco.

- **Bias-sputtering.** Esta opción permite aplicar una polarización al sustrato durante el depósito, de tal modo que sufra un bombardeo alternativo con iones argón que permita la eliminación de partículas mal adheridas. La desventaja evidente de este método es la obtención de una menor tasa de crecimiento de la película.

La ventaja principal del *sputtering* frente a otras técnicas de película delgada es la posibilidad de depositar aleaciones con una composición determinada reproducible a partir del blanco del material deseado, así como la elevada capacidad de control de parámetros de depósito como el espesor de película. Otro aspecto positivo del *sputtering* es la baja temperatura de trabajo durante la obtención de la película. Como desventaja se puede señalar el mal recubrimiento de la topografía superficial que puede producirse en algunos casos.



Figura 4.6 Sistema de Sputtering Edwards ESM-100

El sistema de sputtering utilizado en este trabajo corresponde al modelo ESM-100 de la casa EDWARDS de tipo magnetrón plano, con dos cátodos de 3 pulgadas de diámetro para DC-sputtering y un tercero igual para Rf-sputtering (figura 4.6). La alternativa del magnetrón permite una mayor concentración del plasma alrededor del blanco haciendo más efectivo el arranque de partículas del mismo. El sistema también incorpora un calefactor de 400 W de potencia para calentamiento de los sustratos cuando se considera oportuno para la mejora del proceso de depósito, sobre todo para el control de la estructura cristalina de la

película (amorfa o policristalina), si se conjuga con una correcta velocidad de crecimiento.

4.1.2.3 Fitolitografía

Esta técnica permite la definición de geometrías predeterminadas en el diseño de los sensores, tales como el área sensible del mismo o los electrodos que permiten realizar las medidas eléctricas sobre el área sensible [Castaño 97].

Por fitolitografía se entiende la obtención de una determinada geometría sobre una resina sensible a la luz. Por tanto es necesario generar la forma deseada en un patrón denominado máscara y trasladarla a la resina colocada sobre el sustrato:

1. En primer lugar se ha de ubicar la resina sobre el sustrato, extendiéndola sobre la oblea de modo que se cree una capa de espesor uniforme y cercano a una micra, operación que se efectúa mediante un *spinner*, aparato que hace girar el sustrato y extiende la fotorresina sobre el mismo.
2. En segundo lugar es necesario situar la máscara sobre el sustrato alineándola con las geometrías preexistentes y aplicarle luz ultravioleta (proceso de **alineado-insolado**).
3. Por último se lleva a cabo el **revelado**. Si la resina utilizada es de tipo positivo, durante el insolado se habrá ablandado y la inmersión en el líquido revelador la eliminará. Si es de tipo negativo se endurecerá y el líquido revelador eliminará las partes no expuestas a la luz.

Existen dos tipos de técnicas fitolitográficas: la convencional y la de levantamiento o *lift-off*. La primera de las técnicas consiste en depositar el material y atacar selectivamente el material depositado, siendo adecuada para materiales fácilmente atacables por procedimientos químicos. La segunda, aplicable a materiales difíciles de atacar químicamente o cuyo atacante se desconoce, consiste en depositar la película sobre la fotorresina con las geometrías ya predefinidas. Ambos procedimientos se detallan a continuación.

i. Fitolitografía de levantamiento o lift-off. (Figura 4.7)

- Depósito de la fotorresina.
- Pre-baking.
- Insolado y revelado que eliminen en este caso la resina de los lugares en los que ha de permanecer el material posteriormente depositado.
- Post-baking.
- Depósito de material.
- Lift-off, o eliminación de la resina por levantamiento mediante un baño de acetona a temperatura de unos 40°C.



Figura 4.7 Fotolitografía por lift-off

ii. Fotolitografía convencional. (Figura 4.8)

- Depósito de material, mediante la técnica que se considere oportuna, por ejemplo el *sputtering*.
- Depósito de la fotorresina.
- Pre-baking, o secado de la fotorresina a unos 90°C de 20 a 30 minutos.
- Insolado y revelado, en los cuales la resina se somete a la luz ultravioleta una vez alineada sobre las geometrías preexistentes, ablandando las partes insoladas en el caso de la fotorresina positiva. Mediante inmersión en un líquido revelador adecuado se elimina la fotorresina de las zonas sobre las que se ha de eliminar el material que se va a depositar.
- Post-baking, o endurecimiento de la fotorresina a unos 100°C durante unos 30 minutos.

- Ataque químico, sumergiendo el material en un compuesto químico que sea capaz de retirarlo de las partes en las cuales se ha eliminado la resina.
- Eliminación de resina, mediante un disolvente adecuado (*stripper*).

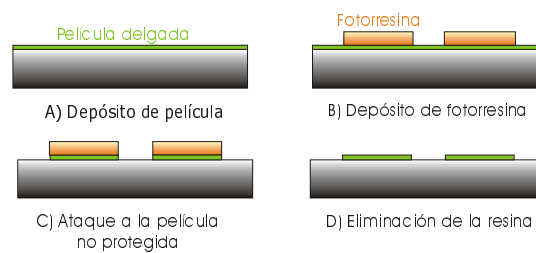


Figura 4.8 Fotolitografía convencional



Figura 4.9 Insoladora de doble cara

El proceso de insolado se lleva a cabo en una insoladora-alineadora de doble cara SET modelo MA760 de 200 W de potencia, que se puede ver en la fotografía de la figura 4.9.

4.1.2.4 Tratamiento térmico de recocido o *annealing*

El proceso de tratamiento térmico consiste en introducir los sustratos en un horno de tubos de cuarzo, en este caso un PEO 601 de ATV Technologie (figura 4.10), y colocarlos a temperaturas que pueden oscilar entre los 400 y 1000°C

con el fin de conseguir un reordenamiento y estabilización de la microestructura del material. Esta estabilización lleva a la variación de las propiedades tanto eléctricas (resistividad), como mecánicas (tensiones internas), o microestructurales (parámetros de la red cristalina). Antes de llevarlo a cabo es necesaria una concienzuda limpieza de los sustratos para evitar las contaminaciones producidas tanto por restos orgánicos como inorgánicos.



Figura 4.10 Horno de tratamientots térmicos PEO 601

4.1.2.5 Micromecanizado

El concepto de micromecanizado corresponde al de obtención de estructuras tridimensionales tales como diafragmas, vigas en voladizo o masas suspendidas, de dimensiones micrométricas. En el presente trabajo la utilidad de esta técnica radica en la necesidad de miniaturización del volumen de material sobre el que se asienta el dispositivo sensor, para lograr una disminución de la potencia consumida en el calentamiento de la zona sensible.

El proceso de micromecanizado se puede llevar a cabo mediante ataque seco, de tipo físico o químico, que es en definitiva un proceso de arranque de material de características similares al de *sputter-clean* previamente descrito. El ataque húmedo es otra posibilidad, en concreto la utilizada en este caso para la obtención de una membrana delgada de silicio. El micromecanizado mediante ataque químico controlado consiste en la inmersión del silicio en una solución atacante. Aunque el ataque puede ser isotrópico en el caso de que la aplicación

requiera estructuras sin aristas, se opta en este trabajo por el ataque anisotrópico [Elizalde 97].

El ataque anisotrópico es un ataque húmedo selectivo que realiza una definición de la estructura marcada por los planos cristalográficos del monocristal de silicio. En la mayoría de los casos se elige la orientación cristalográfica $\langle 100 \rangle$ dado que es el plano principal que intercepta con el resto de planos con simetría rectangular.

En el silicio y con determinados atacantes, la velocidad de ataque a los planos de orientación $\langle 111 \rangle$ es mucho menor que la de ataque al resto de los planos, debido a lo cual se genera una geometría como la que se puede ver en la figura 4.11.

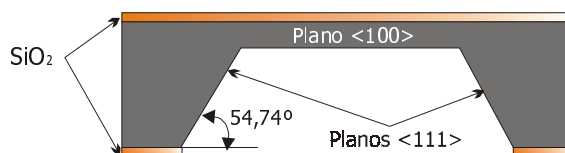


Figura 4.11 Corte transversal de silicio monocristalino de orientación $\langle 100 \rangle$ atacado anisotrópicamente

Existen varios compuestos químicos que atacan anisotrópicamente al silicio:

- **EtilenDiamina-Pirocatecol o EDP.** Su principal ventaja es la selectividad frente al SiO_2 , pero en contrapartida presenta una alta toxicidad, así como una considerable dificultad de manejo.
- **Hidracina.** Es también extremadamente peligrosa
- **TetraMetil-Hidróxido Amónico o TMAH.** No es tóxico y presenta como principal ventaja su compatibilidad con los circuitos integrados de tecnología CMOS. Su precio es en cambio excesivo por lo cual no se suele utilizar si los requerimientos de la aplicación no lo hacen imprescindible.
- **Hidróxidos de metales alcalinos, especialmente el hidróxido de potasio (KOH).** Es el más utilizado por su facilidad de manejo y por ser el menos peligroso de todos. No es compatible en cambio con los procesos de integración y la selectividad del ataque al silicio frente al óxido de silicio es

moderada, a pesar de lo cual se considera el más adecuado en la presente aplicación.

Al encontrarse tan extendido el uso del KOH como atacante, ha sido muy estudiado en cuanto a velocidades de ataque a distintas temperaturas y concentraciones. Dado que en este caso se requiere obtener membranas con la suficiente resistencia mecánica para soportar elevadas temperaturas sin llegar a la ruptura, a la vez que el menor espesor posible para disminuir el calor disipado por conducción en el silicio, es conveniente asegurar una profundidad de ataque prefijada. A continuación se enumeran las técnicas más usuales para controlar la profundidad del ataque:

- **Control por tiempo de ataque.** Su mayor ventaja estriba en su extrema simplicidad, pero sólo permite obtener con éxito espesores superiores a las 50 μm en procesamiento industrial o de hasta 20 μm en laboratorio. Esto se debe a que las variaciones en la agitación, temperatura o concentración de atacante durante el proceso, pueden hacer que oscile la velocidad de ataque. A ello se añade la escasa calidad de las superficies obtenidas de este modo.
- **Parada por capa altamente dopada con boro.** Este mecanismo se basa en el hecho de que una capa de silicio altamente dopada con boro es atacada por determinadas soluciones a una velocidad mucho menor que el silicio con bajo nivel de dopado. Presenta en su contra dos graves problemas: el primero es que la conductividad del silicio aumenta de forma ostensible y no permite la integración de dispositivos electrónicos, y el segundo es que al ser el átomo de boro de menor tamaño que el de silicio, decrece su parámetro de red, acrecentando las tensiones de la capa dopada, y disminuyendo su utilidad en la fabricación de diafragmas o microvigas.
- **Parada por película delgada.** Se consigue disponiendo sobre el sustrato un material difícil de atacar por el compuesto químico que se vaya a utilizar, y que tenga el espesor de la capa que se desee obtener. El óxido de silicio (SiO_2) presenta una gran tensión de compresión, por lo cual no es utilizado por los mismos motivos que la capa dopada con boro, pero en cambio el nitruro de silicio (Si_3N_4), que es duro y químicamente inerte permite jugar con las tensiones en la película variando su estequiometría. Una de las

formas más habituales de obtener este material es el CVD pudiéndose alcanzar espesores de membrana de hasta 1 μm . Otra forma de evitar las tensiones en el material es combinar el Si_3N_4 y SiO_2 .

- **Método de parada electroquímica.** Se basa en el hecho de que a partir de un determinado potencial eléctrico aplicado al silicio en algunas soluciones atacantes, este se pasiva y deja de ser atacado. Este hecho se puede aprovechar para la obtención de membranas delgadas. Para ello se debe disponer de una estructura de tipo PN. Al polarizar la unión PN en inversa no existen corrientes, salvo las de fugas, por lo cual los potenciales en cada zona del diodo llegan a ser muy diferentes entre sí. Gracias a dicha diferencia en las tensiones, una de ellas se puede situar a potenciales mayores que el necesario para pasivar al silicio (zona N) mientras que la otra permanece a potenciales inferiores al de pasivación y es atacada (zona P). En el presente caso se elige esta opción por ser un sistema sencillo a la vez que preciso y fiable. Se utilizan obleas de tipo P sobre las que se crece una epitaxia tipo N del espesor deseado en la membrana. Este método requiere tener en cuenta tres premisas a la hora de su aplicación:
 - Se precisan electrodos para poder cerrar el circuito eléctrico.
 - El contacto eléctrico con el sustrato de silicio ha de ser totalmente óhmico y estar aislado eléctricamente del atacante, para lo cual es necesario el uso de un contenedor estanco adecuadamente diseñado.
 - La iluminación es un factor importante y ha de mantenerse constante durante el proceso para no variar la velocidad de ataque.

El proceso de pegado anódico se lleva a cabo en un banco diseñado a tal efecto, y que se muestra en la figura 4.12:

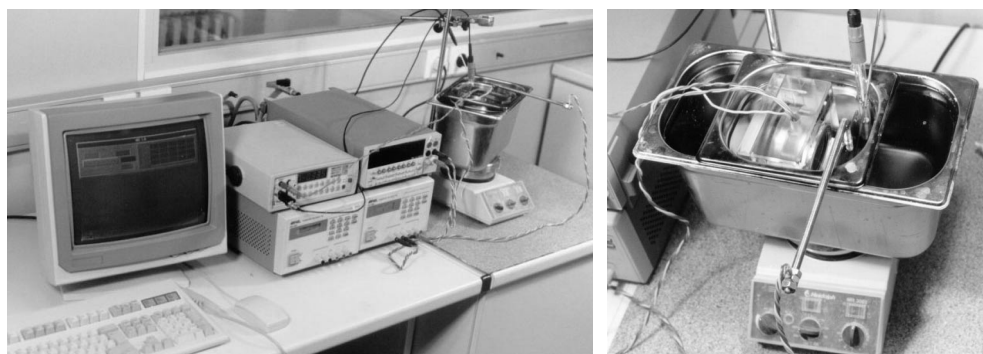


Figura 4.12 Banco de micromecanizado (derecha) y detalle de la cubeta de ataque húmedo con la cámara estanca en su interior

4.1.2.6 Pegado anódico del silicio (*Silicon Anodic Bonding*)

Esta técnica ha sido ampliamente utilizada en los últimos años en las tecnologías de microfabricación y consiste en pegar una oblea de silicio sobre una de vidrio (típicamente *Pyrex*) con alto contenido en sodio (Na_2O), o dos obleas de silicio con una capa intermedia de *Pyrex* mediante la aplicación conjunta de temperatura ($180\text{-}500^\circ\text{C}$) y campo eléctrico conseguido mediante tensiones de entre 100 y 1000 V [Aldaz 95].

El objetivo del pegado es tanto la unión de varias obleas que forman parte de componentes electrónicos, como la unión de la oblea en sí a sustratos de mejores propiedades mecánicas para su encapsulado en superiores condiciones de resistencia mecánica. Tal es el caso de la presente aplicación, en la que se realiza el pegado de una oblea de silicio con una de vidrio *Pyrex*, para su posterior corte en forma de chips y encapsulado de los mismos.

El proceso se lleva a cabo sobre una fuente de calor (*hot plate*) a temperatura elevada, sobre la que se coloca la oblea de silicio y el *Pyrex* ya unidos, previa limpieza de ambos. No es necesario aplicar una presión elevada sobre los dos elementos, pero sí que ambas caras se encuentren perfectamente pulidas (acabado especular en el caso del silicio) y limpias. El silicio se coloca en contacto con el *hot-plate*, que realiza la función de ánodo, mientras que sobre el *Pyrex* se coloca un contacto eléctrico que será el encargado de aplicar el

campo eléctrico preciso al recibir una tensión de entre 100 y 1000 V. El pegado en dichas condiciones es prácticamente instantáneo.

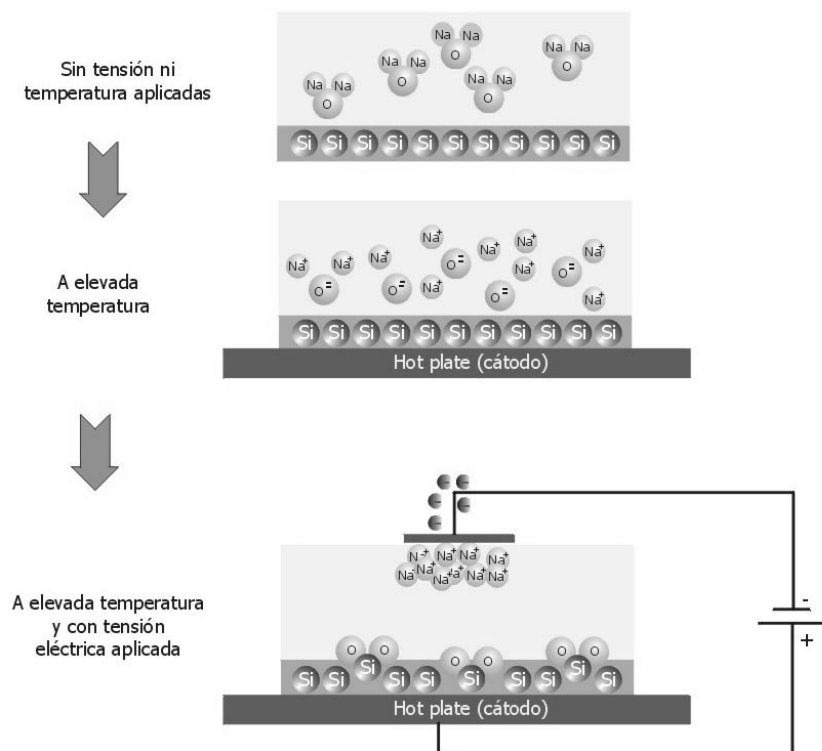
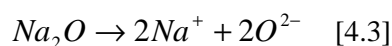


Figura 4.13 Esquema de montaje y mecanismo de *anodic-bonding*

El mecanismo que posibilita el pegado está esquematizado en la figura 4.13 y es el siguiente: a temperatura elevada los iones positivos de sodio (Na^+) presentes en el *Pyrex* adquieren movilidad y son atraídos hacia el electrodo negativo, en la superficie del vidrio, donde se neutralizan. Los iones negativos de oxígeno del vidrio (O^{2-}) forman una región de carga espacial adyacente a la superficie del silicio. Después de la difusión de iones Na^+ hacia el cátodo, la mayor parte de la caída de potencial se produce en las proximidades del silicio. En ese momento, las dos láminas actúan como un condensador con la mayor caída de potencial en la capa de aire de varias micras entre ambas. Una vez el contacto es total, la práctica totalidad del potencial cae en la subregión de

carga espacial del vidrio. Los elevados campos eléctricos en dicha región transportan el oxígeno fuera del vidrio para pegarse con la superficie del silicio formando enlaces. El pegado se efectuará por tanto mediante una fina capa de óxido de silicio. Las reacciones que tienen lugar en el vidrio son las siguientes:

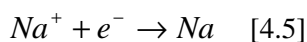
- Ruptura térmica del óxido de sodio



- Formación del enlace en la superficie en contacto con la oblea de silicio



- Neutralización electrónica en el cátodo



4.2 CARACTERIZACIÓN

4.2.1 CARACTERIZACIÓN ESTRUCTURAL

Entre las muchas técnicas de caracterización estructural existentes [Göpel 91] se han utilizado tres en este trabajo, que se enumeran a continuación, y que van a ser descritas brevemente a lo largo del presente apartado, haciendo hincapié en los aspectos de su funcionamiento que ayudan a comprender los análisis realizados por medio de ellas:

- ✓ XRD (X Ray Diffraction)
- ✓ XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)
- ✓ AFM (Atomic Force Microscopy)

4.2.1.1 XRD (X-ray Diffraction)

Las técnicas de difracción en general requieren que la muestra a analizar contenga componentes monocristalinos o policristalinos. Estos están compuestos por planos paralelos con espaciados regulares, que vienen ponderados por las constantes de red a , b y c . Para un cristal cúbico, forman un sistema ortogonal coordinado. Una serie arbitraria de planos se puede describir

por sus índices de Miller (h, k, l), que definen los puntos de intersección con los ejes coordenados en múltiplos enteros de a, b y c respectivamente. En un cristal cúbico la distancia (d) entre planos (hkl) viene dada por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad [4.6]$$

El análisis por difracción de rayos X consiste básicamente en hacer incidir un haz de rayos X formando un determinado ángulo θ respecto a la superficie del material. Realizando un barrido para diferentes ángulos de incidencia, los rayos X serán difractados cuando el ángulo de incidencia cumpla la ley de Bragg (ver figura 4.14):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta_{hkl} \quad [4.7]$$

n : número entero positivo que indica el orden de la reflexión

λ : longitud de onda del haz incidente

d_{hkl} : espaciado entre átomos

θ_{hkl} : ángulo del haz respecto de la superficie del material

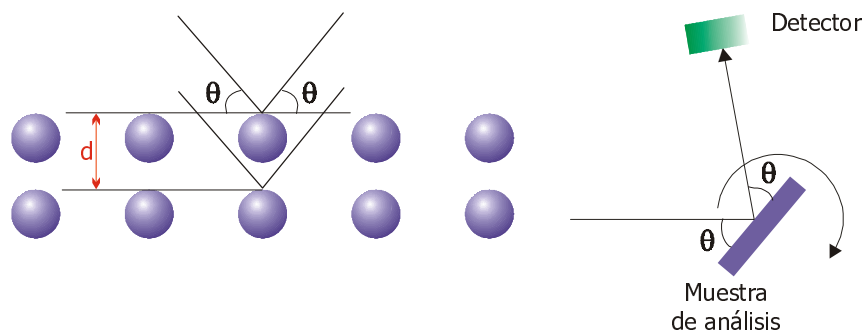


Figura 4.14 Difracción de rayos X en un material (izda) y sistema de detección (dcha)

El barrido del ángulo θ efectuado, hace aparecer una serie de picos que permiten el reconocimiento de aquellos planos paralelos a la superficie de los granos de la película.

La difracción de rayos X es una herramienta que permite identificar la composición de polvos semiconductores tanto cristalinos como policristalinos, películas delgadas y sustratos. También proporciona información acerca de las

tensiones, tamaño de grano, fases cristalinas, orientación cristalográfica y estructura de defectos de algunos materiales metálicos. La información que en definitiva se puede obtener acerca del material es la siguiente:

- **Identificación de fases.** El difractograma que se obtiene del barrido de ángulos efectuado se compara con patrones conocidos almacenados en una base de datos
- **Estimación del tamaño medio de grano.** Los picos de difracción decrecen y se hacen más anchos cuando decrece el tamaño de grano. Scherrer estableció en 1918 una relación entre el tamaño medio de grano y la anchura del pico en la mitad de la altura (figura 4.15):

$$D = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad [4.8]$$

D: tamaño medio de grano

K: constante de valor próximo a 0.9

λ : longitud de onda del haz de rayos X

β : anchura del pico de difracción a la mitad de su altura

θ : ángulo para el que se produce el pico de difracción

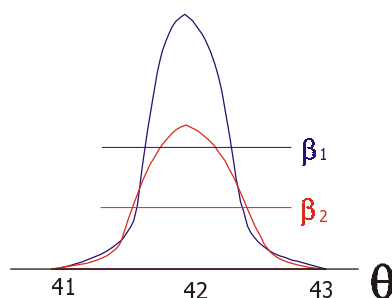


Figura 4.15 Esquema de la estimación del tamaño de grano

Esta aproximación es válida para tamaños de grano en el rango de 25 a 5000 amstrong, debido a que los nanocristales menores de 25 amstrong no difractan coherentemente, mientras que en los cristales mayores de 5000 amstrong la precisión decrece rápidamente.

- **Deformaciones de red.** Este parámetro mide la desviación de la posición de los átomos sometidos a tensiones en la red cristalográfica respecto a su

posición sin deformaciones. Se puede evaluar como la variación de la distancia entre planos a una temperatura determinada respecto a la distancia entre los mismos planos sin deformaciones mediante la siguiente fórmula, que hace un cómputo de la tensión media de los átomos la dirección normal al plano de índices de Miller (h,k,l):

$$\langle e^2 \rangle_{hkl}^2 (T) \propto \frac{d_{hkl}^{\text{sin deformación}} - d_{hkl}^T}{d_{hkl}^{\text{sin deformación}}} \quad [4.9]$$

d_{hkl}^T : posición del plano de índices de Miller (h,k,l) a temperatura T

$d_{hkl}^{\text{sin deformación}}$: idem para el plano sin tensión

- **Distorsión de red.** El valor de los parámetros de red a y c del SnO₂ puede obtenerse de la expresión [4.10], obtenida a su vez de la ley de Bragg teniendo en cuenta la simetría de la red de la casiterita.

$$\frac{4\text{sen}^2\theta}{\lambda^2} = \frac{h^2 + k^2}{a^2} + \frac{l^2}{c^2} \quad [4.10]$$

θ : ángulo de reflexión

l: longitud de onda de los rayos X

(h, k, l): índices de Miller de la reflexión

a, c: parámetros de red

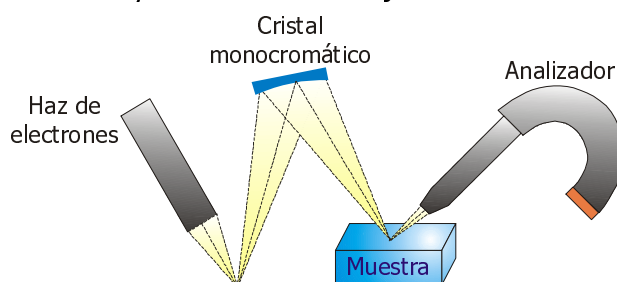
Esta fórmula permite el cálculo de distorsiones de red (Δa y Δc) si se evalúan los tamaños de red en distintos planos cristalinos:

$$\Delta a = a_{110} - a_{220} \quad [4.11]$$

$$\Delta c = c_{101-110} - c_{101-220} \quad [4.12]$$

- **Densidad de vacantes de oxígeno.** En la estructura cristalina de óxido de estaño (figura 3.12), el plano (211) contiene una concentración elevada de átomos de estaño, mientras que el (110) contiene mayor proporción de oxígeno. Realizando una medida de la relación de intensidades entre los picos de reflexión correspondientes a cada plano (I_{211}/I_{110}), se puede estimar la cantidad de vacantes de oxígeno presentes en el material, puesto que el pico debido a los planos con mayor cantidad de oxígeno (el (110)), sufrirá una disminución en el número de cuentas debido a los defectos producidos por la ausencia de oxígeno.

Los análisis de rayos X de este trabajo se han llevado a cabo en un



difractómetro de rayos X Siemens D-500 usando radiación $\text{Cu K}\alpha$ de longitud de onda de 1.5418 \AA , con una tensión de operación de 40 kV y corriente de 30 mA. El barrido de ángulo (2θ) se lleva cabo en pasos de 0.025 grados desde 10 a 60 grados, invirtiendo 5 s en cada paso. Para el estudio de películas delgadas se le añade un módulo de incidencia rasante. Estos análisis han sido realizados en el *Departament D'electrònica, Enginyeria i Materials Electrònics* de la Universidad de Barcelona.

4.2.1.2 XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy)

Este sistema de análisis fue desarrollado hacia la mitad de los años 60 por K. Siegbahn, ganador del Nobel de Física en 1981 por sus trabajos en este campo. El XPS se basa en el efecto fotoeléctrico descrito por Einstein en 1905. Esta técnica consiste en excitar los átomos de la muestra mediante rayos X (por ejemplo mediante la línea $\text{K}\alpha$ del Al 1486.6 eV de energía o la línea $\text{K}\alpha$ del Mg de 1253.6 eV). Los rayos X proporcionan suficiente energía como para extraer electrones de la muestra a estudiar. La energía de dichos electrones se determina mediante un analizador que genera un espectro que representa los picos de energía correspondientes a los electrones arrancados y la cantidad de electrones de cada energía (figura 4.16). Todo el proceso se lleva a cabo en alto vacío [XPS 1] [XPS 2].

Figura 4.16 Esquema de un sistema de XPS

Al absorber un fotón, el átomo recibe una energía $h\nu$ (de 1 a 2 KeV), por lo cual libera un electrón para mantener su estado inicial de energía (figura 4.17).

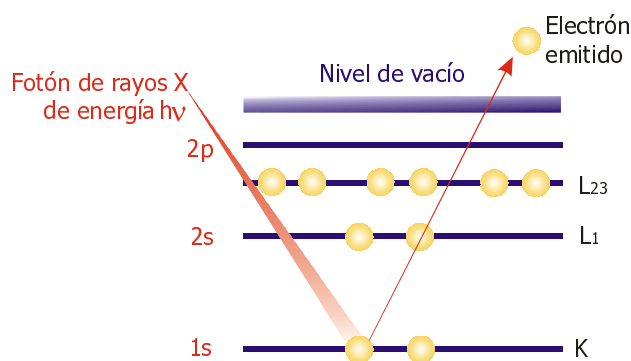


Figura 4.17 Principio de fotoemisión

El electrón liberado retiene la energía del fotón incidente, por lo cual puede salir del átomo con una energía cinética. El principio de conservación de la energía permite escribir el balance de energía para la absorción de un fotón con una energía $h\nu$:

$$h\nu = E_{cin} + E_{enlace} + \phi \quad [4.13]$$

$h\nu$: energía incidente de los rayos X

E_{cin} : energía cinética del electrón al dejar el átomo

E_{enlace} : energía de enlace del electrón en el interior del átomo

ϕ : función trabajo

La capacidad de análisis de la técnica estriba en definitiva en los siguientes aspectos:

- Capacidad de determinación del orbital de procedencia del fotoelectrón, y por tanto del átomo en el que se origina, ya que la energía de enlace, como ya se ha señalado, es específica del átomo de origen.
- Las energías de un determinado elemento en diferentes enlaces químicos son diferentes, con lo cual las oscilaciones en dichos niveles de energía puede proporcionar información sobre el tipo de enlace del que forma parte el átomo en cuestión.
- Se puede contar el número de electrones arrancados, obteniendo una medida extremadamente precisa de la concentración superficial de un determinado átomo.

Los fotones de rayos X tienen una limitada capacidad de penetración en el material, por lo cual, para analizar un perfil de la concentración en profundidad, se debe combinar este método con sucesivos ataques (*sputtering*), que retiren capas de material a medida que se analizan.

En cuanto a las limitaciones que presenta esta técnica, la principal es la incapacidad de detectar hidrógeno y helio, por su baja sección de ionización. Asimismo, su resolución lateral es escasa, y el área de análisis ha de ser de varios mm de diámetro. Además, si se combina con el ataque iónico para realizar un perfil en profundidad, la técnica es destructiva.

El aparato utilizado en los análisis XPS es un espectrómetro de Physical Electronics modelo 5500. Las medidas se han llevado a cabo a $6 \cdot 10^{-9}$ Torr. Los rayos X empleados son Al-K α con una energía de 1486.6 eV. Los análisis se han realizado en el *Departament D'electrònica, Enginyeria i Materials Electrònics* de la Universidad de Barcelona.

4.2.1.3 AFM (Atomic Force Microscopy)

Las técnicas de AFM se utilizan tanto para determinar la imagen de una superficie con resolución atómica, como para medida de fuerzas en la escala de nano-newtons [AFM 1]. El primer microscopio de fuerza atómica (AFM) lo construyeron Gerd Binnig y Christoph Gerber en 1985 pegando una diminuta punta de diamante a una delgada lámina de oro, constituyendo una viga en voladizo, y lo utilizaron para examinar superficies aislantes. Un pequeño muelle al final de la viga recibía una presión cuando la muestra se movía bajo la punta. La fuerza entre la punta y la muestra se medía mediante la flexión de la viga, a partir de la corriente túnel medida a través de una segunda punta situada bajo la viga. En los años siguientes se han introducido mejoras en la fabricación de vigas, mediante técnicas de microfabricación (la primera fue obtenida por Albrecht para medir la estructura atómica del nitruro de boro), y actualmente se fabrican típicamente en Si o Si₃N₄.

A pesar de que puede haber diferentes configuraciones de este sistema una típica se puede ver en la figura 4.18. Consta esencialmente de la viga en voladizo con la punta y del sistema de detección.

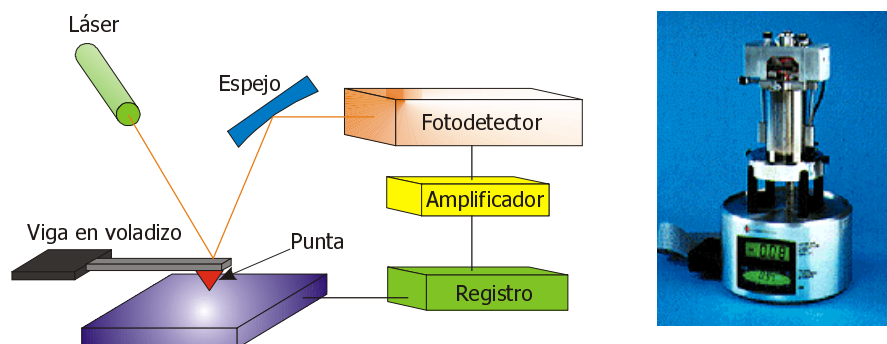


Figura 4.18 Esquema de un sistema de AFM (izda) y fotografía del mismo (dcha)

El sistema utiliza una punta con un extremo de dimensiones nanométricas colocada sobre la viga en voladizo y conectada a un sistema de realimentación que permite mantener la punta con una fuerza constante para obtener información sobre la altura a la que se encuentra, o a altura constante para tener datos sobre la fuerza ejercida sobre la muestra. Normalmente el sistema emplea un sistema óptico de detección en el que un diodo láser se enfoca hacia la viga en voladizo. Cuando la viga se mueve arriba y abajo, el haz del diodo láser es reflejado en un elemento especular que se mueve a la vez que la viga y su movimiento es detectado por un fotodetector, que convierte la señal luminosa en tensión, interpretada por el lazo de realimentación para mantener la altura o la fuerza constantes. El objetivo principal de estos instrumentos es la medida cuantitativa de la rugosidad superficial con una resolución lateral de 5 nm y vertical de 0,01 nm. Esta medida se puede llevar a cabo en aire o incluso en algunos casos sumergiendo la muestra en líquido.

En función de la manera en que se opera con la punta situada en la viga en voladizo se distinguen tres modos principales de operación:

- **Modo de contacto (o modo de repulsión).** Este modo opera explorando la superficie mediante la punta situada en el extremo de la viga en voladizo con una fuerza de valor medio 10^{-9} newton. Mientras, se monitoriza el cambio en la flexión de la viga por medio del fotodiodo y se compara con un valor prefijado en un lazo de realimentación, para mantener una flexión constante. Manteniendo la flexión constante, la fuerza entre la punta y la

muestra también permanece invariable. La fuerza se calcula mediante la ley de Hooke ($F=-k \cdot x$), donde F es la fuerza, k la constante del muelle y x la flexión de la viga. El movimiento que se realiza para mantener esta distancia constante queda registrado en cada punto del plano (x,y) que se explora y da la imagen topográfica de la muestra.

En cuanto a las ventajas que reporta este método, se puede destacar su mayor rapidez de exploración frente a las que se explicarán a continuación, así como el hecho de que es la única técnica que puede alcanzar resolución atómica en las imágenes.

Sus contrapartidas son que las fuerzas laterales pueden distorsionar la imagen y que las fuerzas normales pueden ser elevadas debido a las fuerzas capilares del fluido en la superficie de la muestra. La combinación de fuerzas laterales y normales puede dar como resultado una resolución espacial escasa o incluso dañar muestras blandas (por ejemplo muestras de tipo biológico o polímeros). También pueden ser un problema las fuerzas electrostáticas debidas a las cargas que acumulan ciertos materiales. El modo sin contacto trata de evitar estos problemas.

- **Modo sin contacto (o modo de atracción).** En este modo la punta se mantiene entre 50 y 150 Angstrom por encima de la superficie a analizar. Se detectan en este caso las fuerzas atractivas de Van der Waals que actúan entre la punta y la muestra. Pero las fuerzas de Van der Waals son mucho menores que las utilizadas en el modo de contacto. Por ello se debe comunicar a la punta una leve oscilación en alterna con una frecuencia un poco superior a la de resonancia de la viga (típicamente <10 nm), con el fin de obtener una medida de las variaciones en la frecuencia, fase o amplitud de la oscilación. En este caso el lazo de realimentación trata de mantener alguno de estos tres parámetros constantes moviéndose en el plano (x,y) , movimiento que también en este caso reproducirá la topografía de la muestra.

Mediante este método la ventaja más clara que se aporta es la falta de contacto con las muestras, de modo que los materiales blandos no se deterioran. También se consigue una mayor resolución lateral (de 1 a 5 nm).

- **Modo tapping.** En este modo de operación la punta se pone en contacto con el material durante un instante, lo cual permite obtener una resolución elevada e inmediatamente la eleva para evitar arrastrar la punta sobre la superficie. Para realizar la medida de rugosidad en aire se hace oscilar la viga en voladizo alrededor de la frecuencia de resonancia mediante un cristal piezoeléctrico. El movimiento del cristal hace oscilar a la viga con una amplitud de entre 20 y 100 nm, cuando la punta no hace contacto con la superficie. La punta se mueve hacia la superficie hasta que hace un ligero contacto con la misma y se vuelve a separar, todo ello a frecuencias de entre 50 y 500 kHz. Cuando la viga comienza a tocar de modo intermitente la superficie, la energía de la oscilación disminuye, y la medida de esta disminución de la amplitud de oscilación es lo que se utiliza para caracterizar la superficie. En este modo de operación, el lazo de realimentación trata de mantener constante la amplitud. El *software* del sistema ayuda en la selección de la frecuencia de oscilación adecuada, y la fuerza de la punta es elegida automáticamente y mantenida en un valor constante y lo más bajo posible.

Esta técnica permite una gran resolución en muestras que pueden ser fácilmente deterioradas o que se encuentren poco adheridas a su soporte, difíciles de topografiar mediante otros modos distintos del AFM. También se evitan de este modo fuerzas electrostáticas. La técnica se puede emplear en líquido, además de en aire, pero en líquido la frecuencia de oscilación de la viga no tiene por qué estar próxima a la de resonancia. La única desventaja de esta técnica frente a las anteriormente descritas, es la menor velocidad en el barrido de la superficie a topografiar.

El aparato de AFM utilizado para las medidas en nuestro caso es un Controlador NanoScope III-A con cabezal de medida AFM/MFM/EFM en modo AFM Nanoscope con un rango máximo de $15 \times 15 \mu\text{m}^2$ (figura 4.18). Estos análisis se han realizado en el *Departament D'electrònica, Enginyeria i Materials Electrònics* de la Universidad de Barcelona.

4.2.2 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA

El estudio sistemático de la respuesta eléctrica de los sensores de gas para analizar su comportamiento en atmósferas gaseosas se ha llevado a cabo en un

banco de ensayos diseñado a tal efecto. La finalidad última del banco de ensayos es proporcionar mezclas gaseosas controladas para las diferentes pruebas de caracterización eléctrica efectuadas a los sensores, así como proporcionar las condiciones de ensayo (humedad, temperatura) pertinentes en cada caso y efectuar la medida eléctrica oportuna.

4.2.2.1 Banco de ensayo

El banco de ensayos se estructura en los siguientes elementos para su descripción:

- **Línea de gas.** La constituyen una serie de conducciones y elementos reguladores del flujo, y su finalidad es la consecución de una atmósfera gaseosa adecuada para llevar a cabo los ensayos.
- **Cámara de ensayos.** Es un recipiente estanco de acero inoxidable con una entrada y una salida de gas en cuyo interior se sitúa el sensor para su caracterización.
- **Sistema de control y adquisición de datos.** Permite el control de la atmósfera en la cámara de ensayos, el control de temperatura en el sensor y la medida de variación de resistencia en el mismo.

4.2.2.1.1 Línea de gas

La configuración de la línea se muestra en la figura 4.19 y consta de dos bloques funcionales independientes, el primero de los cuales agrupa 4 líneas de gas, mientras que el segundo engloba 3. Cada una de las dos líneas pueda funcionar de modo independiente, o en caso de ser necesario, hacerlo de modo conjunto. De esta manera se posibilita la obtención de mezclas simultáneas de varios gases.

El primer bloque se ha utilizado en este caso para los siguientes gases: aire seco, aire húmedo, metano y vapor de etanol, mientras que el segundo añade monóxido de carbono y otro gas interferente (hidrógeno, dióxido de azufre, monóxido de nitrógeno o HDMS).

Cada una de las líneas de cada bloque consta de los siguientes elementos, necesarios para una correcta conducción:

- Botella del gas correspondiente
- Panel de regulación de gases, con los siguientes elementos:
 - ◆ *Válvula de purga*, para eliminar el aire e impurezas de la instalación antes de su puesta en marcha, tras cada cambio de botella o en caso de que se considere necesario.
 - ◆ *Regulador de presión o reductor*, para adecuar la presión de la botella de gas al nivel que permita su uso con seguridad, manteniéndola constante en una gama de caudales.
 - ◆ *Válvula de cierre*, para impedir el paso de aire de la botella a la conducción si se considera necesario.
- Válvula neumática, que abre o cierra el paso de gas dependiendo del estado on/off de la electroválvula que la pilota y que se encuentra fuera de la conducción, para evitar posibles riesgos en caso de manipular gases combustibles, como es el caso del metano.
- Manómetro, para indicar que la presión en la línea es la adecuada (2 bares).
- MFC (Mass Flow Controller o controlador másico de flujo), es un tipo de caudalímetro de precisión, que deja paso a la cantidad exacta de gas que

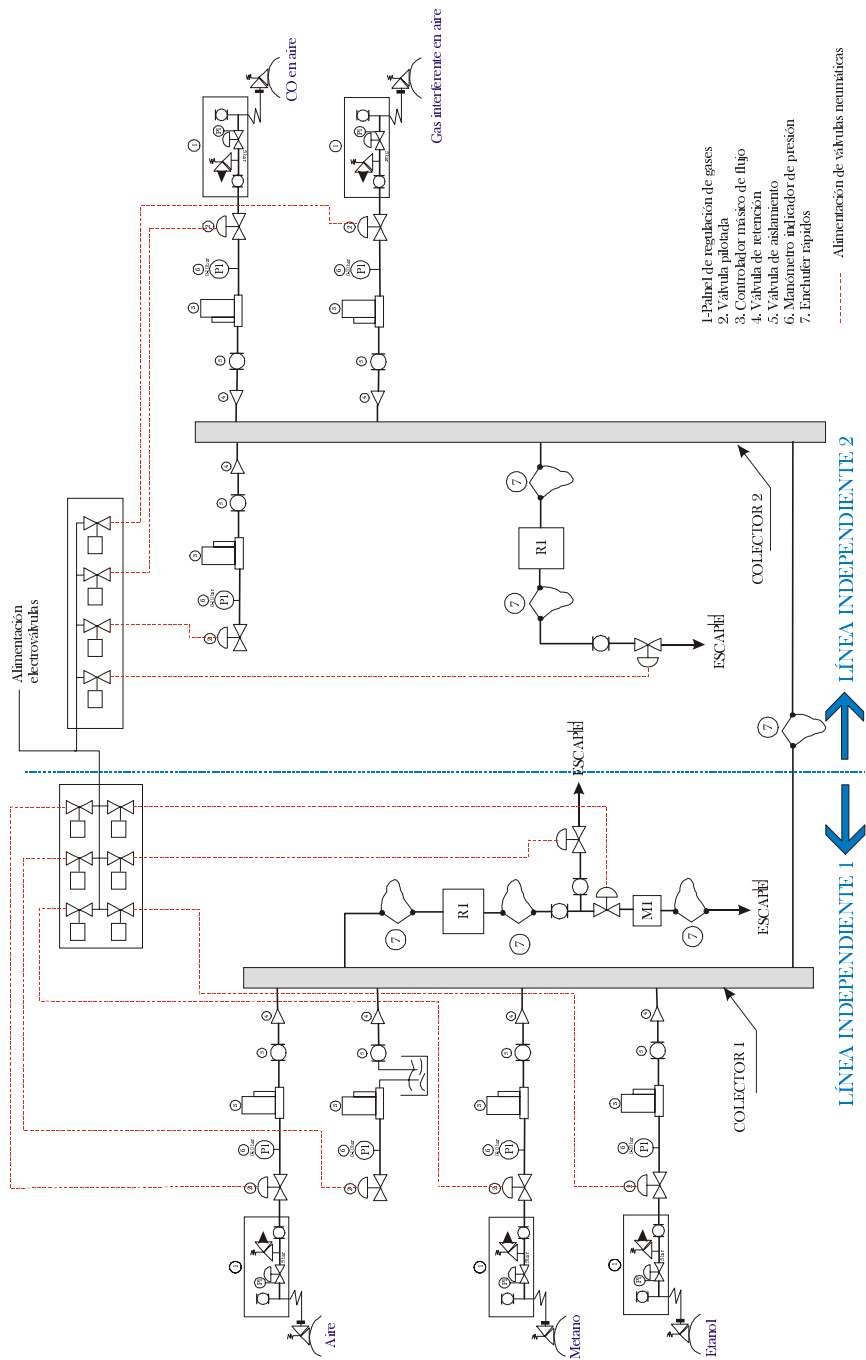


Figura 4.19 Plano de la línea de gas

se le indica desde un controlador o unidad de potencia (FC31) destinado a tal efecto y también externo a la línea.

- Válvula manual, para efectuar un cierre manual si fuera preciso.
- Válvula antirretorno, cuya finalidad es evitar reflujos en la línea.

Las tres ramas que se acaban de describir se unen en un **colector**, donde los tres gases se mezclan. El colector desemboca en la cámara de ensayo, donde se realizan las pruebas con los sensores y que se describe en el apartado siguiente, por ser un elemento clave del sistema.

4.2.2.1.2 Cámara de ensayo

La cámara de ensayos es un recipiente hermético de aluminio conectado con la línea de gas. Es el punto donde se han de conseguir las condiciones de ensayo: una atmósfera predeterminada por el usuario y la temperatura adecuada. Además de ella se obtendrán las medidas eléctricas pertinentes para caracterizar el sensor.

Para conseguir todo lo mencionado, ha de cumplir una serie de requisitos para su correcto funcionamiento y fácil manejo:

- ✓ **Buen contacto eléctrico con los sensores.** El contacto se consigue mediante unas piezas cilíndricas estrechas y alargadas (prácticamente agujas) con una parte central más gruesa, que ejercen una leve presión sobre el sensor mediante un muelle colocado sobre dicha parte central, tal y como se aprecia en la figura 4.20.

En la parte superior de las puntas se conecta el cable mediante una pequeña pieza metálica y se lleva a las conexiones eléctricas de cuatro vías situadas en la pared de la cámara, mediante las mismas piezas metálicas. La cámara tiene capacidad para cuatro sensores de 10x10 mm. Existen cuatro de estos puntos de conexión (uno por sensor) y cada uno de ellos tiene cuatro contactos: dos de ellos para realizar la medida de la variación de resistencia del sensor (efectuando lecturas de tensión o corriente entre dos puntos del mismo), y otros dos para aplicar la tensión o la corriente necesaria para alimentar el calefactor integrado, en aquellos prototipos que lo incluyan.

- ✓ **Posibilidad de calefactor externo para el sensor.** Tal y como se acaba de explicar, se ha contemplado la posibilidad de realizar ensayos a prototipos con calefactor integrado. Pero para un primer estudio de materiales resulta excesivamente costosa la fabricación de sensores completos, es decir, con *heater* integrado, por lo cual se prevé un calefactor externo, que va situado en la parte inferior de la cámara y alimentado a través de un par de los puntos de conexión destinados al *heater* integrado, como se puede ver en la figura 4.20. Se trata de un cilindro hueco cerámico, que abraza la pieza en la que se sitúan los sensores, calentando los mismos. Para realizar la medida de la temperatura alcanzada en caso de utilizar esta técnica, se sitúa un termopar en la parte inferior de la pieza en la cual van colocados los sensores para su ensayo. De esta manera se pueden realizar medidas de la temperatura alcanzada y llevar un control de la misma.

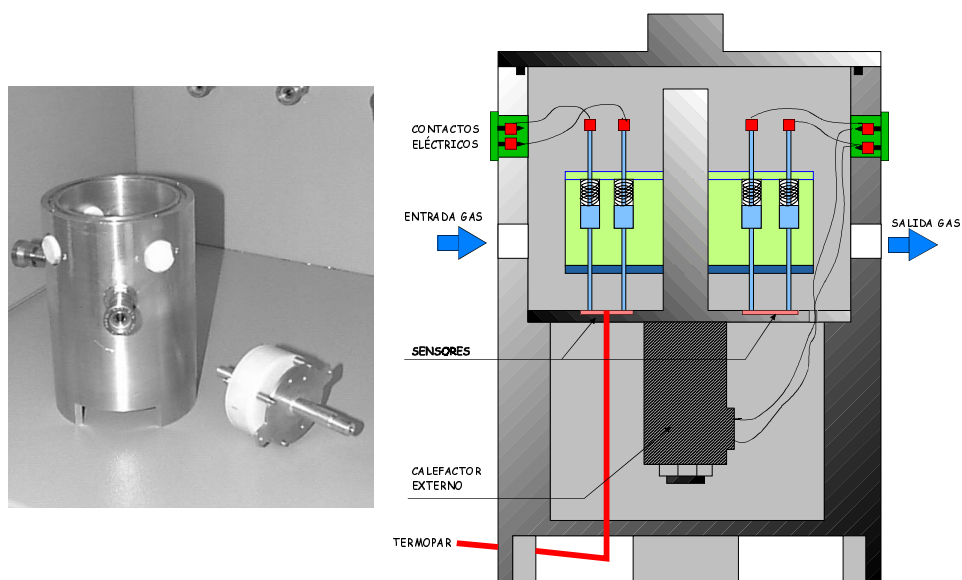


Figura 4.20 Fotografía y esquema interno de la cámara de ensayo

- ✓ **Acceso sencillo a los sensores.** La estructura de la cámara se ha pensado para que el cambio de sensores se realice de una forma sencilla.

En la parte superior existe una tapa de cierre hermético atornillada al cilindro que constituye propiamente la cámara. La hermeticidad se consigue mediante una junta tórica situada en el borde de unión de la tapa y la cámara. Al abrir la cámara, se pueden desconectar fácilmente los cables que van a las puntas que realizan el contacto eléctrico, pudiéndose así retirar todo el conjunto de piezas que sustentan los contactos (en verde y azul en la figura 4.20) y realizando el cambio de sensores para un próximo experimento.

4.2.2.1.3 Sistema de adquisición de datos y control

El sistema de control y adquisición de datos se puede observar en la figura 4.21 que a continuación se va a explicar dividiéndolo en tres partes funcionales:

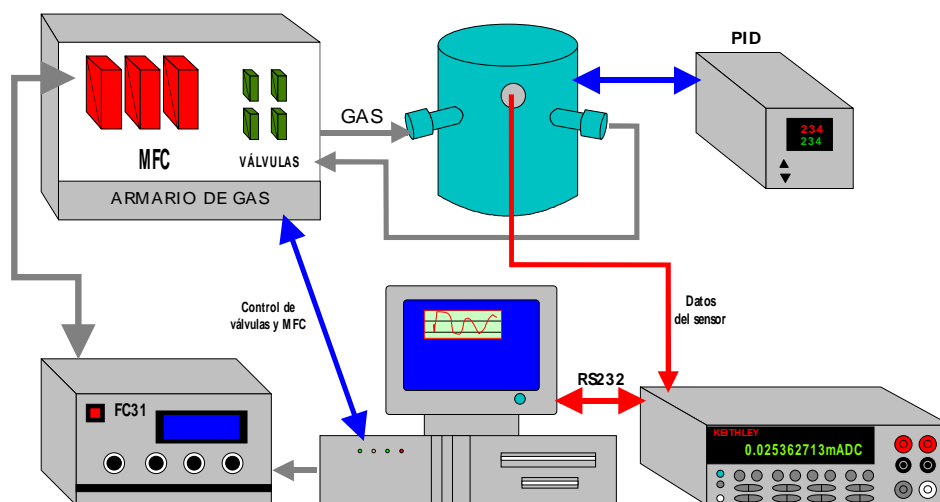


Figura 4.21 Esquema general del sistema de adquisición de datos y control

- ✓ **Control de la atmósfera en la cámara de ensayos.** Para llevar a cabo este propósito se necesita por una parte abrir la válvula neumática que permite el paso del flujo de cada gas por las distintas ramas de la línea de gas, y a continuación indicar al caudalímetro (MFC) cuánto flujo ha de pasar por la conducción. La primera tarea, la de **apertura y cierre de las**

válvulas neumáticas situadas antes de los MFC precisa unas electroválvulas, ya mencionadas anteriormente, que pueden controlarse tanto de modo manual, mediante una fuente de alimentación e interruptores, como automático, a través de señales digitales obtenidas del PC y convenientemente amplificadas. Las señales digitales se obtienen de la tarjeta de adquisición de datos **LabPC+**, y se amplifican mediante los módulos SSR-ODC5. La segunda tarea (indicar a los MFC la cantidad de flujo que debe pasar), emplea una **unidad de control** y alimentación (**FC31**), que se puede controlar tanto de modo manual, como a través de un PC mediante señales analógicas de 0-5 voltios de tensión. Estas señales analógicas se obtienen también de la tarjeta de adquisición de datos LabPC+. Las dos tareas reseñadas se pueden llevar a cabo de modo manual o mediante un programa diseñado a tal efecto, al que se le han de indicar las cantidades de gas a introducir y el tiempo que se deben mantener en la cámara. El PC ofrece en pantalla información sobre la evolución del flujo durante el tiempo del experimento, hora de comienzo y término del mismo y estado de las válvulas.

- ✓ **Control de la temperatura.** Para conseguir la temperatura de ensayo en los sensores con el calefactor externo se utiliza un controlador PID, que precisa tener una medida de la temperatura mediante un termopar. El circuito en el que se monta el PID necesita también un relé de estado sólido (SSR), tal y como se puede observar en la figura 4.22.

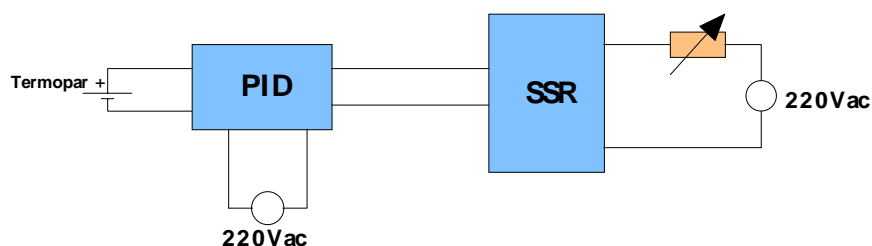


Figura 4.22 Esquema del control de temperatura

- ✓ **Medida de la variación de resistencia del sensor.** Con este fin se utiliza el multímetro digital Keithely 2000, que puede realizar mediante un scanner hasta 10 lecturas de tensión o de resistencia de forma simultánea. Se realiza una toma automática de datos con este aparato y un programa

comercial en *Test-Point* de Keithley, y se almacenan los mismos en el PC a través de la comunicación RS232 para su posterior procesamiento.

4.2.2.2 Metodología de ensayo

La metodología de ensayo queda descrita en el diagrama de flujo presentado en la figura 4.23. Aunque se han llevado a cabo ensayos con propósitos particulares, que se detallarán en el momento oportuno, el proceso general seguido para el ensayo de las películas sensibles ha consistido en los siguientes pasos:

1. Calentamiento de la película hasta 500° durante 12 horas, que es el tiempo que precisa para estabilizar el valor de su resistencia eliminando la humedad que contiene la muestra. Se toman datos de la variación de resistencia de la muestra durante este tiempo para comprobar que la estabilización ha sido correcta.
2. Colocación de la muestra a la temperatura y humedad a la que se va a realizar la primera toma de datos. Se espera el tiempo necesario para estabilizar la temperatura, debido a la inercia térmica del dispositivo externo de calefacción.
3. A la temperatura establecida se introducen pulsos de 30 minutos de duración del gas cuyo efecto se quiera estudiar, seguidos de 30 minutos con sólo aire, midiendo la variación de resistencia del sensor ante estas condiciones, y guardando los datos.

Este proceso se repite a cuantas temperaturas se considere necesario. Para ensayar una nueva muestra es necesario colocarla en el interior de la cámara y repetir todo el proceso señalado.

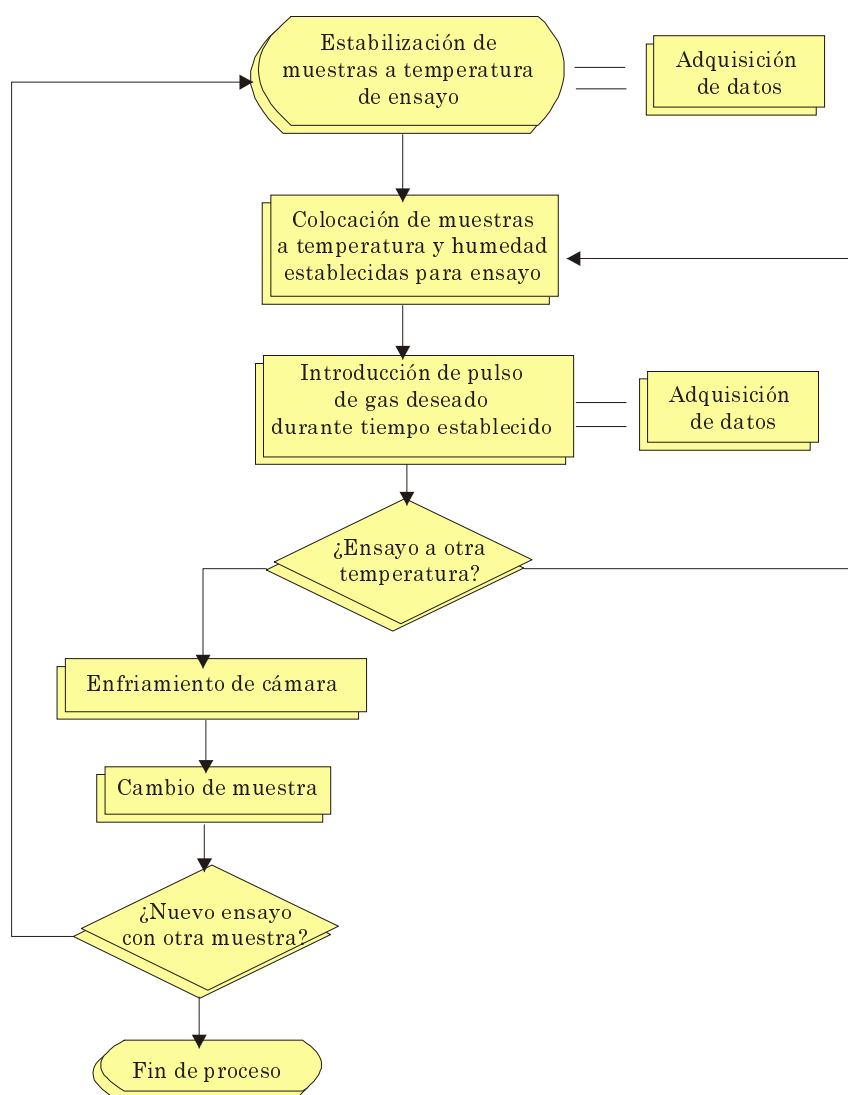


Figura 4.23 Diagrama de flujo del método de ensayo

4.3 BIBLIOGRAFÍA

[AFM 1] Atomic Force Microscopy

<http://www.chembio.uoguelph.ca/educmat/chm729/afm/firstpag.htm>

- [Aldaz 95] Julen Aldaz, "*Desarrollo de técnicas de SAB (Silicon Anodic Bonding) de pegado electrostático en tecnologías de microfabricación*", Proyecto fin de carrera, Universidad de Navarra (1995)
- [Castaño 97] Enrique Castaño, "*Principios de fabricación de dispositivos microelectrónicos*", Escuela Superior de Ingenieros Industriales, Cursos de Doctorado (1997)
- [Chang 96] C.Y. Chang y S.M. Sze, ULSI Technology, editado por The McGraw-Hill companies Inc. (1996)
- [Cirera 00] Albert Cirera, "*New technologies and their characterisation for nanostructured SnO₂ gas sensor devices*", Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (2000)
- [Cleavelin 00] C. Rinn Cleavelin, Sylvia Pas, Eric M. Vogel, y J.J. Wortman, "*Oxidation*", Handbook of semiconductor manufacturing technology, editado por Yoshio Nishi y Robert Doering, Marcel Dekker (2000)
- [Debeda 96] Hélène Debeda, "*Dispositifs multi-capteurs sélectifs au méthane, réalisés en technologie microélectronique hybride couches épaisses*", Tesis Doctoral, L'Université Bordeaux (1996)
- [Elizalde 97] Jorge García Elizalde, "Micromecanizado de diafragmas delgados de silicio con parada electroquímica. Aplicación a sensores de baja presión de grado biomédico", Tesis Doctoral, Universidad de Navarra (1997)
- [Göpel 91] W. Göpel, "*Chemical Sensor Technologies: Empirical Art and Systematic Research*", Sensors: A Comprehensive Survey Vol. 2, editado por W. Göpel, J. Hesse y J.N. Zemel, VCH (1991)
- [Rosnagel 00] Stephen M. Rosnagel, "*Physical vapor Deposition*", Handbook of semiconductor manufacturing technology, editado por Yoshio Nishi y Robert Doering, Marcel Dekker (2000)
- [Smith 95] Donald L. Smith, Thin-film deposition: principles & practice, editado por McGraw-Hill Inc. (1995)

[Thornton 94] John A. Thornton and Joseph E. Greene, "*Sputter Deposition Processes*", Handbook of deposition technologies for films and coatings, editado por Rointan F. Bunshah, Noyes Publications (1994)

[XPS 1] An Introduction to XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
<http://www.uksaf.org/tech/xps.html>

[XPS 2] XPS (X-Ray Photoelectron Spectroscopy)
http://www.lasurface.com/w_xps/Ag_welcome_main.htm

CAPÍTULO 5

MUESTRAS DE ENSAYO: PROCESOS DE FABRICACIÓN

En este capítulo se presentan los diferentes procesos de fabricación llevados a cabo para la obtención de muestras de ensayo que sirven para analizar distintos aspectos tanto de la estructura del material como de su comportamiento electroquímico ante el gas, así como la influencia de distintos parámetros de fabricación en la conducta del mismo. Todo los aspectos estudiados tienen la finalidad de intentar aproximarse a una respuesta óptima ante el monóxido de carbono para después ser aplicados en la fabricación de un dispositivo sensor para la detección de este gas, con los parámetros de sensibilidad, selectividad y tiempo de respuesta optimizados.

Según esto se han diseñado y llevado a término procesos concretos para cada análisis:

- ✓ proceso para el análisis de distintos espesores de SnO_2
- ✓ proceso para el estudio de la influencia de los aditivos añadidos al óxido de estaño
- ✓ proceso para la comparación de diferentes tamaños de contactos interdigitados
- ✓ procesos de fabricación de filtros integrados tanto de película delgada como de película gruesa

5.1 FABRICACIÓN DE MUESTRAS PARA ANÁLISIS DE ESPESORES

El objetivo de este proceso es la obtención de capas de óxido de estaño de diferentes espesores para el estudio de la influencia de este parámetro en la respuesta al monóxido de carbono. Para ello se han utilizado chips de un tamaño de $10 \times 10 \text{ mm}^2$ con áreas de SnO_2 cuadradas de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ depositadas sobre contactos interdigitados de platino de 50 micras de ancho de pista y de separación entre pistas. Se utilizan dos áreas de contacto de superficie amplia a los lados de los interdigitados para obtención de un sencillo contacto por presión en el interior de la cámara de ensayo. Estas geometrías se pueden ver en la figura 5.1.

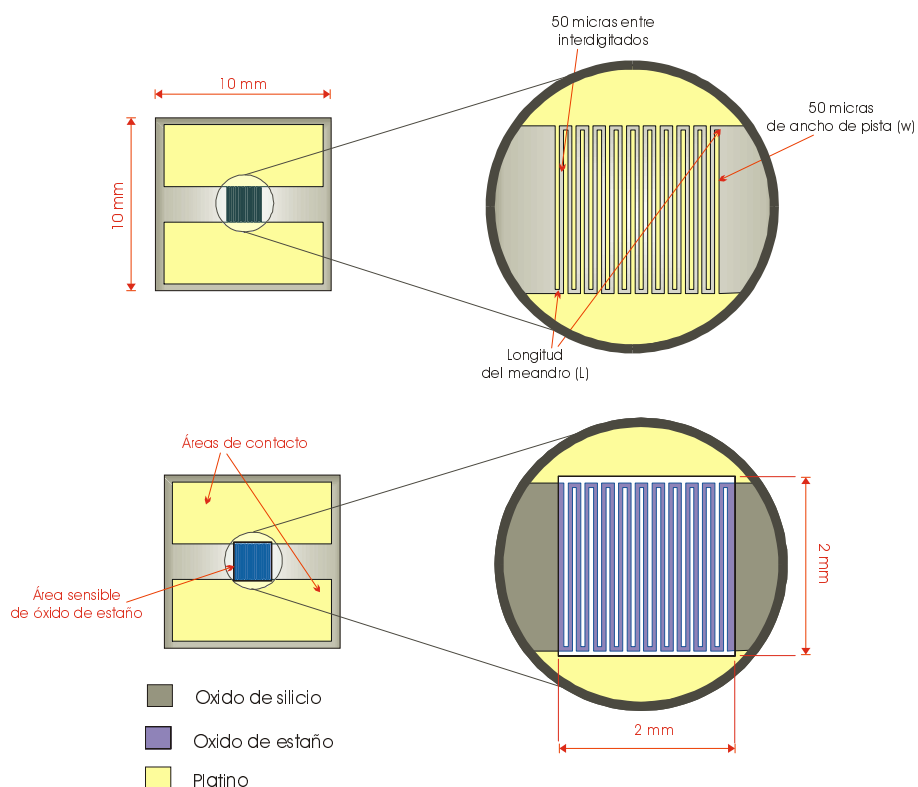


Figura 5.1 Diseño en planta del chip para estudio de espesores: interdigitados de platino (parte superior) e idem con óxido de estaño (parte inferior)

La geometría interdigitada permite disminuir el valor resistivo medido en películas de alta resistencia como es el caso del óxido de estaño. El parámetro característico de esta geometría es la relación de aspecto o número de cuadrados, que viene dado por la longitud media del meandro formado entre los interdigitados (L) dividida entre el ancho de pista (w). En esta geometría en particular la relación de aspecto (L/w) toma el valor de 760. Esto quiere decir que hay 760 cuadrados colocados en paralelo entre los electrodos.

Con cada serie de prototipos fabricados se realizan los ensayos pertinentes a las temperaturas que se consideren oportunas, según el proceso de *test* descrito en el apartado 4.2.2.2. El proceso conjunto de fabricación y estudio de las muestras se describe en el diagrama de la figura 5.2. Las máscaras correspondientes figuran en el anexo A.1.1.

5.1.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE FABRICACIÓN

Se han obtenido lotes de chips de $10 \times 10 \text{ mm}^2$, tal y como se ha descrito. Todos ellos han seguido el mismo proceso de fabricación, diferenciándose únicamente en el tiempo de depósito por *sputtering* de óxido de estaño, parámetro mediante el cual se consigue variar el espesor final de material. A continuación se detalla dicho proceso.

- ✓ **Oxidación térmica.** A partir de obleas de silicio con dopado tipo P, orientación $\langle 100 \rangle$ y $450 \text{ }\mu\text{m}$ de espesor se procede a una oxidación térmica en horno de tubos de cuarzo a temperatura de 1000°C en atmósfera oxidante. La finalidad es la obtención de óxido de silicio térmico que actúe como aislante dieléctrico. La secuencia de oxidación seguida es de 15 horas de oxidación seca + 4 horas de oxidación húmeda + 17 horas de oxidación seca. Se obtienen de este modo $2 \text{ }\mu\text{m}$ de óxido térmico.

Oblea	Atmósfera	T ($^\circ\text{C}$)	Tiempo	Espesor SiO_2
Si $\langle 100 \rangle$	Oxígeno	1100°C	15h(h)+4h(s)+17h(s)	$2 \text{ }\mu\text{m}$

Tabla 5.1 Proceso de oxidación térmica

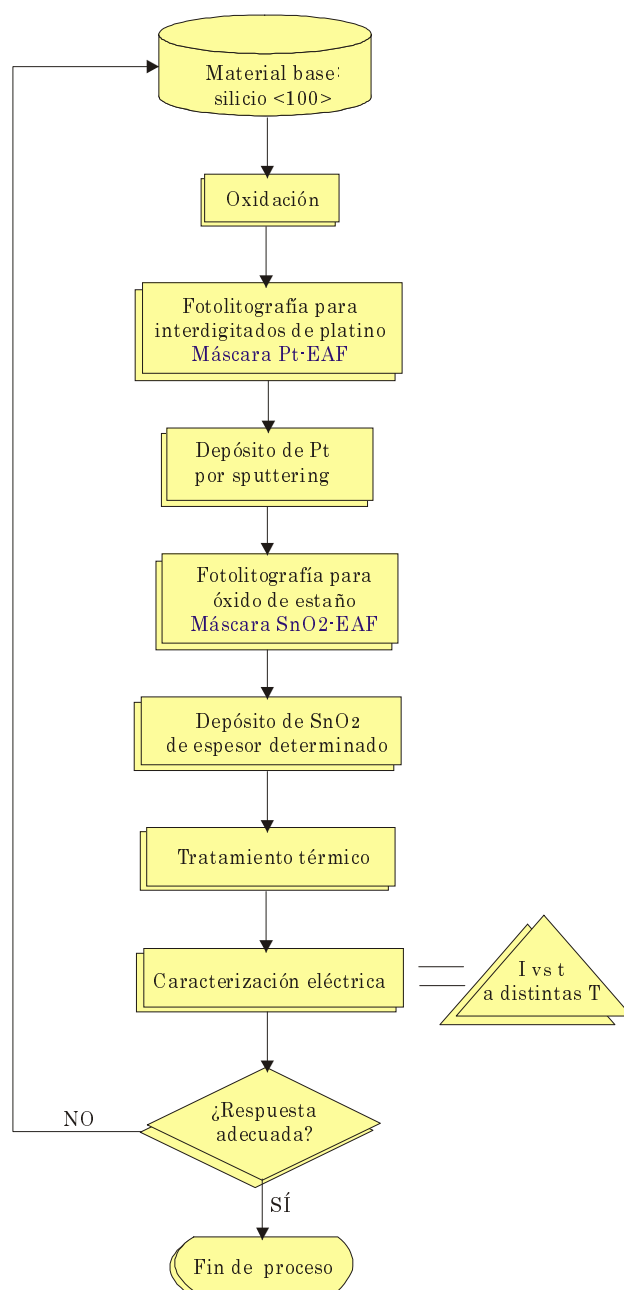


Figura 5.2 Diagrama de flujo del proceso de estudio de espesores

- ✓ **Fotolitografía de contactos interdigitados de platino.** Se utiliza el *lift-off* (apartado 4.1.2.3) como técnica fotolitográfica en este caso. Los parámetros concretos utilizados en cada paso del proceso fotolitográfico se exponen en la tabla 5.2. La resolución de interdigitados es de 50 μm de ancho de pista. El *lift-off* de Pt en particular requiere unas temperaturas algo mayores de lo habitual en los procesos de *prebake* y *postbake*.

Fotorresina	OCG HPR 504
Velocidad y tiempo de <i>spinning</i>	3500 rpm durante 30s
<i>Prebake</i>	30 min a 100°C
Insolado	18 s
Revelado	3 min en LSI/H ₂ O 3:1
<i>Postbake</i>	35 min a 110°C

Tabla 5.2 Parámetros del proceso de fotolitografía para *lift-off* de Pt

- ✓ **Depósito de platino para interdigitados.** Se realiza un depósito de platino de unos 150 nm de espesor, con un depósito corto previo de cromo para asegurar la adherencia del platino al sustrato. Los parámetros del mismo se exponen en la tabla adjunta.

Vacío previo	7·10 ⁻⁷ mbar
Sputter-Clean	5 min a 100 W / atmósfera Ar / 4,8·10 ⁻³ mbar
Presputter Cr	4 min a 0.1A (320V) / atmósfera Ar / 2,9·10 ⁻³ mbar
Sputter Cr	3 min a 0.1A (331V) / atmósfera Ar / 2,9·10 ⁻³ mbar
Presputter Pt	3 min a 0.1A (386V) / atmósfera Ar / 2,9·10 ⁻³ mbar
Sputter Pt	19 min a 0.1A (386V) / atmósfera Ar / 2,9·10 ⁻³ mbar
Tasa de depósito de Pt	8 nm/min

Tabla 5.3 Parámetros del proceso de *sputtering*

- ✓ **Lift-off.** Se realiza en acetona a 40° C durante el tiempo necesario (aproximadamente 1 hora) para obtener la geometría marcada mediante la resina.
- ✓ **Fotolitografía de SnO₂.** Se utiliza también el *lift-off* como técnica fotolitográfica en este caso. Los parámetros concretos utilizados en cada paso del proceso fotolitográfico se exponen en la tabla 5.2. La resolución de interdigitados es de 50 μm de ancho de pista. La fotolitografía en este caso no requiere *postbake*.

Fotorresina	OCG HPR 504
Velocidad y tiempo de spinning	3000 rpm durante 30 s
Prebake	30 min a 100°C
Insolado	18 s
Revelado	3 min en LSI/H ₂ O 1:1

Tabla 5.4 Parámetros del proceso de fotolitografía para *lift-off* de SnO₂

- ✓ **Depósitos de óxido de estaño.** Los depósitos se han llevado a cabo por *DC sputtering* reactivo a partir de un blanco de Sn y con atmósfera de 100% de oxígeno. El oxígeno reacciona con el Sn dando lugar a la película de óxido de estaño sobre el sustrato. Se han realizado tres procesos en total, que han diferido en el tiempo de depósito empleado en cada caso. Se ha empleado la técnica de hacer girar el *carrier* únicamente durante una parte del depósito, para obtener la mayor dispersión posible de espesores entre zonas opuestas de la oblea.

PROCESO 1

El tiempo de depósito es de 1 hora con las obleas girando en el interior de la cámara de *sputtering* y de 40 minutos con el *carrier* parado. Los espesores obtenidos en las ocho muestras oscilan entre 150 nm y 450 nm.

Vacío previo	7·10 ⁻⁷ mbar
Sputter-Clean	5 min a 100 W / atmósfera Ar / 5·10 ⁻³ mbar
Presputter Sn	0.1A (375V) / atmósfera O ₂ / 2,8·10 ⁻³ mbar
Sputter Sn	0.1A (371V) / atmósfera O ₂ / 3·10 ⁻³ mbar

Tabla 5.5 Parámetros del proceso 1 de *sputtering* reactivo**PROCESO 2**

El tiempo de depósito es de 1 hora con las obleas girando en el interior de la cámara de *sputtering* y de 70 minutos con el *carrier* parado. Los espesores obtenidos en las ocho muestras oscilan entre 215 y 590 nm.

Vacío previo	6·10 ⁻⁷ mbar
Sputter-Clean	5 min a 100 W / atmósfera Ar / 4,8·10 ⁻³ mbar
Presputter Sn	0.1A (378V) / atmósfera O ₂ / 3·10 ⁻³ mbar
Sputter Sn	0.1A (377V) / atmósfera O ₂ / 3·10 ⁻³ mbar

Tabla 5.6 Parámetros del proceso 2 de *sputtering* reactivo**PROCESO 3**

El tiempo de depósito es de 1 hora 30 minutos con las obleas girando en el interior de la cámara de *sputtering* y de 1 hora a *carrier* parado. Los espesores obtenidos en las muestras van de 700 nm a 1120 nm.

Vacío previo	9·10 ⁻⁷ mbar
Sputter-Clean	5 min a 100 W / atmósfera Ar / 5·10 ⁻³ mbar
Presputter Sn	0.1A (375V) / atmósfera O ₂ / 3·10 ⁻³ mbar
Sputter Sn	0.1A (371V) / atmósfera O ₂ / 3·10 ⁻³ mbar

Tabla 5.7 Parámetros del proceso 3 de *sputtering* reactivo

- ✓ **Lift-off.** Se realiza en acetona a 40°C durante unos 15 minutos, para obtener la geometría cuadrada de óxido de estaño marcada mediante la resina.
- ✓ **Tratamiento térmico.** Se lleva a cabo durante 10 horas a una temperatura de 600°C y atmósfera de aire sintético.

Este proceso queda resumido y explicado de forma gráfica en la figura 5.3, en la que se puede ver la evolución esquemática en sección del procesado de un chip.

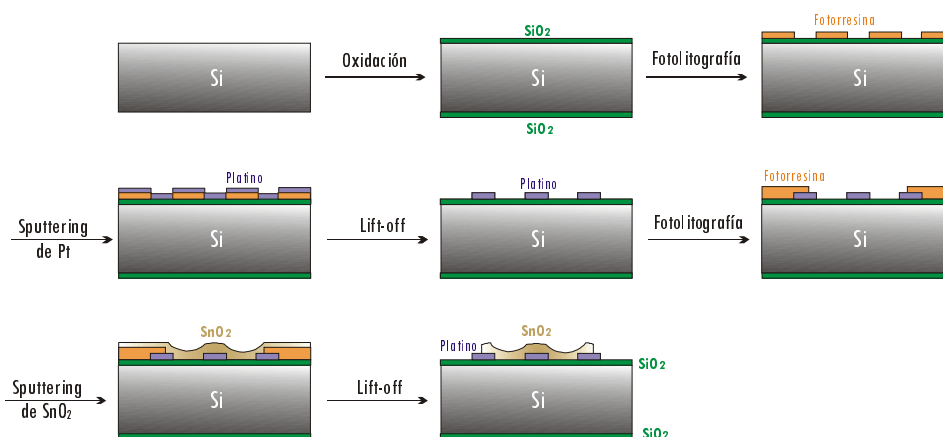


Figura 5.3 Evolución en sección del proceso de obtención de SnO_2 sobre interdigitados de Pt

5.1.2 RESULTADOS ESTRUCTURALES

El proceso de fabricación para el estudio de espesores ha dado lugar a una serie de obleas procesadas, con un *layout* como el que se puede ver en la figura 5.4. En este caso la oblea sólo muestra el procesado con platino, sin el depósito final de óxido de estaño. Los chips utilizados en las medidas son del tipo del señalado en rojo sobre la oblea, con $10 \times 10 \text{ mm}^2$ de área, como ya se ha señalado previamente en la introducción del apartado 5.1. De ellos se exponen detalles de su parte central. En el detalle de la parte izquierda de la figura se pueden observar únicamente los interdigitados de platino, de 50 micras, en

color claro sobre el fondo de silicio oxidado. En el detalle de la derecha se ve además la capa de óxido de estaño, que constituye un cuadrado semi-transparente de tono verdoso sobre los contactos, y que aún permite apreciar bajo ella los contactos interdigitados.

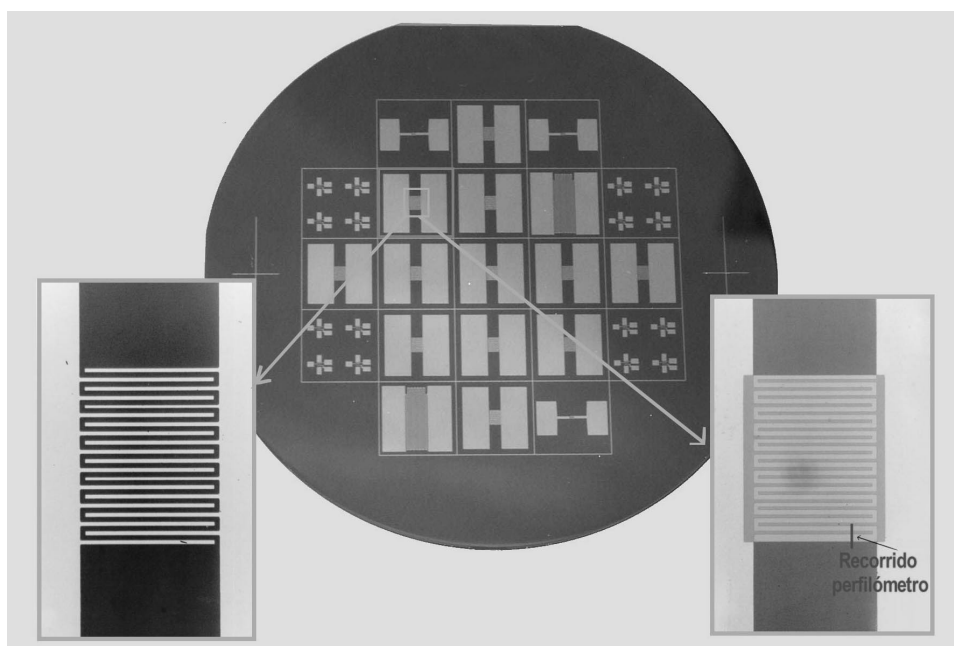


Figura 5.4 Oblea procesada y detalle de la parte central de los chips con 50 micras de interdigitado utilizados para el estudio de espesores

Se exponen también en la figura 5.5 los resultados de la medida de espesores en una muestra obtenida a partir del denominado PROCESO 2 realizadas por medio de un perfilómetro. El recorrido realizado para medir los espesores queda señalado en el detalle derecho de la figura 5.4. Se aprecia en este caso en el eje vertical (en micras) una altura de óxido de estaño de 210 nm y una altura de platino de 180 nm tomando como línea base la superficie de óxido de silicio. El eje horizontal (también en micras) proporciona además una medida del ancho de las pistas de platino, así como de la separación que existe entre las mismas, de 50 micras en ambos casos.



Figura 5.5 Perfil transversal del espesor depositado de platino y óxido de estaño en una de las muestras de test

5.2 FABRICACIÓN DE MUESTRAS PARA EL ESTUDIO DE ADITIVOS

Este proceso tiene el propósito de obtener capas de óxido de estaño con dos aditivos diferentes: platino y paladio. Estos aditivos han de estar presentes en el material en una baja proporción, por lo cual su tiempo de depósito por *sputtering* ha de ser muy corto, además de llevarse a cabo con el cátodo parcialmente obturado. El diseño de chip que se ha utilizado para este estudio es exactamente el mismo que en el apartado anterior, mostrado en la figura 5.1. En todos los prototipos utilizados para este estudio, el espesor de óxido de estaño es de unos 200 nm.

Cada uno de los dos aditivos se añade a la película de óxido de estaño mediante procesos de *sputtering* que crean capas del metal intercaladas con el del propio óxido y que dan lugar a tres técnicas de obtención que se detallan a continuación, y que la figura 5.6 muestra esquemáticamente:

- ✓ **Aditivo enterrado.** En este caso también se deposita un único *flash* (se denomina *flash* a un depósito de corta duración) de aditivo en un punto de la capa a 50 nm de los electrodos interdigitados.

- ✓ **Aditivo en multicapa.** Esta técnica intercala capas de aditivo equidistantes entre sí 50 nm, mediante la incorporación de tres *flashes* de material.
- ✓ **Aditivo superficial.** Esta técnica añade un *flash* (depósito corto) del aditivo al final del depósito de óxido de estaño, de tal modo que la capa del mismo queda sobre la superficie del óxido.

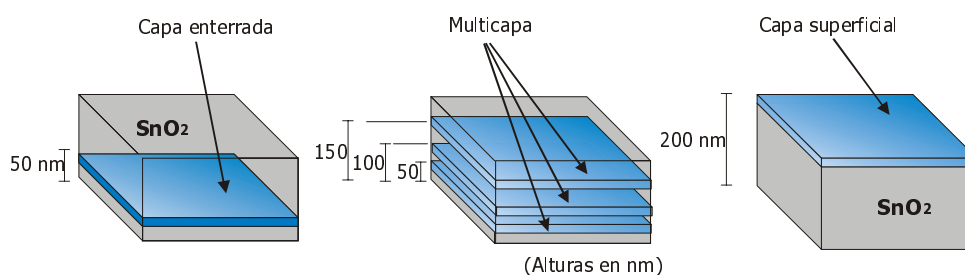
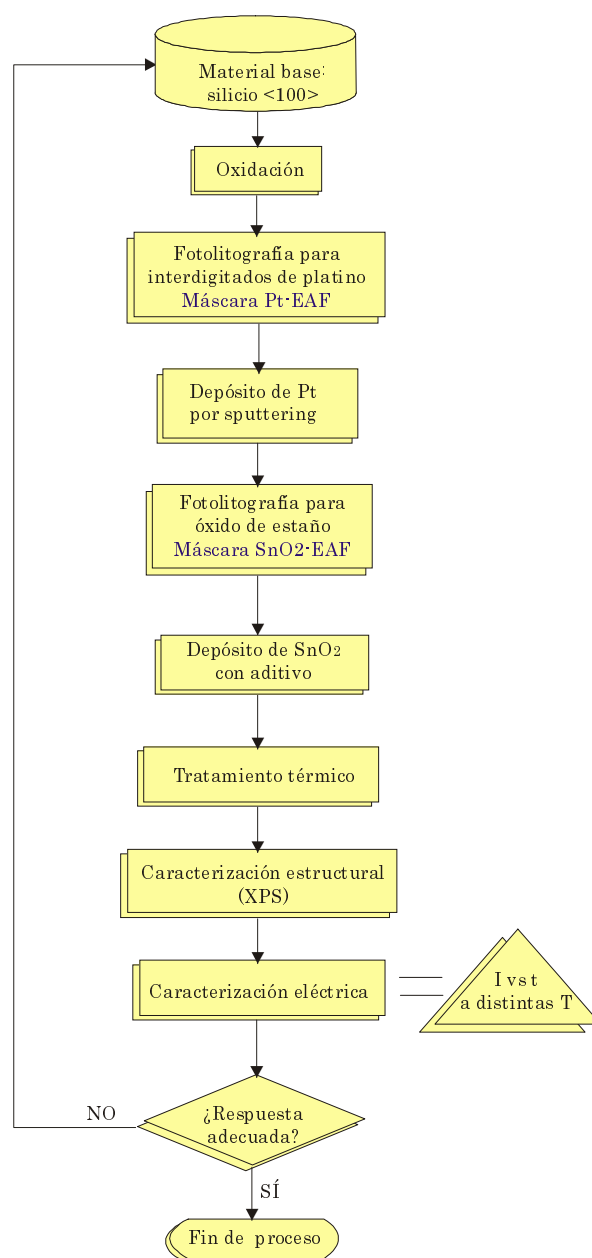


Figura 5.6 Esquema de las técnicas de obtención de óxido de estaño con aditivos

Se fabrican 6 series de prototipos (una oblea con cada uno de los tipos) mediante cada una de las técnicas descritas y con los dos aditivos elegidos. Con ellas se llevan a cabo los experimentos definidos en el apartado 4.2.2.2 para la determinación de las características electroquímicas de las muestras.

Al igual que en los casos anteriores, se define un proceso de fabricación y *test* específico para estos lotes de muestras con aditivos. Dicho proceso se describe en el diagrama de flujo de la figura 5.7. Las máscaras correspondientes a la fabricación de estos prototipos son las que figuran en los anexos A.1.1.

Como se puede apreciar en el diagrama, en este caso las muestras únicamente se analizan estructuralmente mediante XPS, que permite determinar la cantidad de aditivo en las mismas, considerando que los resultados correspondientes a los análisis XRD y AFM no varían respecto a lo obtenido en el apartado precedente con las muestras sin aditivo.



5.7 Diagrama de flujo del proceso de estudio de aditivos

5.2.1 DESCRIPCIÓN DEL PROCESO DE FABRICACIÓN

El proceso únicamente difiere del referido en el apartado 5.1.1 en la forma de depósito del óxido de estaño unida a la del aditivo del modo que se va a describir a continuación. Dado que se obtienen muestras con dos aditivos diferentes (Pt y Pd) y se utilizan tres técnicas para añadir cada metal, se da lugar a seis tipos de muestras, que se enumeran en la tabla 5.8.

PDE	SnO ₂ con Pd enterrado
PDM	SnO ₂ con Pd multicapa
PDS	SnO ₂ con Pd superficial
PTE	SnO ₂ con Pt enterrado
PTM	SnO ₂ con Pt multicapa
PTS	SnO ₂ con Pt superficial

Tabla 5.8 Tipos de muestras de óxido de estaño con aditivos

Los parámetros típicos utilizados en los depósitos de SnO₂, Pt y Pd se encuentran en las tablas 5.9, 5.10 y 5.11

SnO₂

Vacío previo	8·10 ⁻⁷ mbar
Sputter-Clean	8 min a 100 W / atmósfera Ar / 5·10 ⁻³ mbar
Presputter SnO₂	3 min a 0.1A (320V) / atmósfera O ₂ / 3·10 ³ mbar
Sputter SnO₂	120 min (*) a 0.1A (331V) / atmósfera O ₂ / 3·10 ³ mbar
Tasa de depósito de SnO₂	1,6 nm/min

(*) Se indica el tiempo total de depósito

Tabla 5.9 Parámetros típicos utilizados en los depósitos de SnO₂

Pt

Presputter Pt	30 s a 0.05A (320V) / atmósfera Ar / $5 \cdot 10^3$ mbar
Sputter Pt	90 s a 0.05A (331V) / atmósfera Ar / $5 \cdot 10^3$ mbar

Tabla 5.10 Parámetros típicos utilizados en los depósitos de Pt

Pd

Presputter Pd	30 s a 0.05A (320V) / atmósfera Ar / $5 \cdot 10^3$ mbar
Sputter Pd	90 s a 0.05A (331V) / atmósfera Ar / $5 \cdot 10^3$ mbar

Tabla 5.11 Parámetros típicos utilizados en los depósitos de Pd

En el caso del Pt y Pd no se incluyen los parámetros de vacío previo y *sputter-clean* porque son iguales a los del depósito de SnO₂ correspondiente. La tasa de depósito no se conoce dado que los depósitos se realizan con el cátodo parcialmente obturado para reducir la tasa de depósito. La razón de obturación es 1:50. El hecho de obturar el cátodo hace que sea necesario aplicar una tensión mayor de lo habitual lo que obliga a realizar el depósito con corrientes menores de lo habitual (0,05 A), para no exceder de la tensión límite de trabajo de las fuentes de tensión continua del *sputter*. Todo ello hace disminuir aproximadamente 100 veces la velocidad de depósito respecto a la del cátodo sin obturar.

Las secuencias de depósito para cada tipo de técnica son las siguientes:

- ✓ **Aditivo enterrado:**
 - 30 minutos SnO₂ (tabla 5.9)
 - flash de 90 s de metal (tabla 5.10 o 5.11)
 - 1 hora 30 minutos SnO₂
- ✓ **Aditivo en multicapa.**
 - 30 minutos SnO₂ (tabla 5.9)
 - flash de 90 s de metal (tabla 5.10 o 5.11)

- 30 minutos SnO_2
- flash de 90 s de metal
- 30 minutos SnO_2
- flash de 90 s de metal
- 30 minutos SnO_2

✓ **Aditivo superficial.**

- 2 horas SnO_2 (tabla 5.9)
- flash de 90 s de metal (tabla 5.10 o 5.11)

La descripción del proceso se esquematiza en la figura 5.8 para el caso particular de la técnica de capa enterrada.

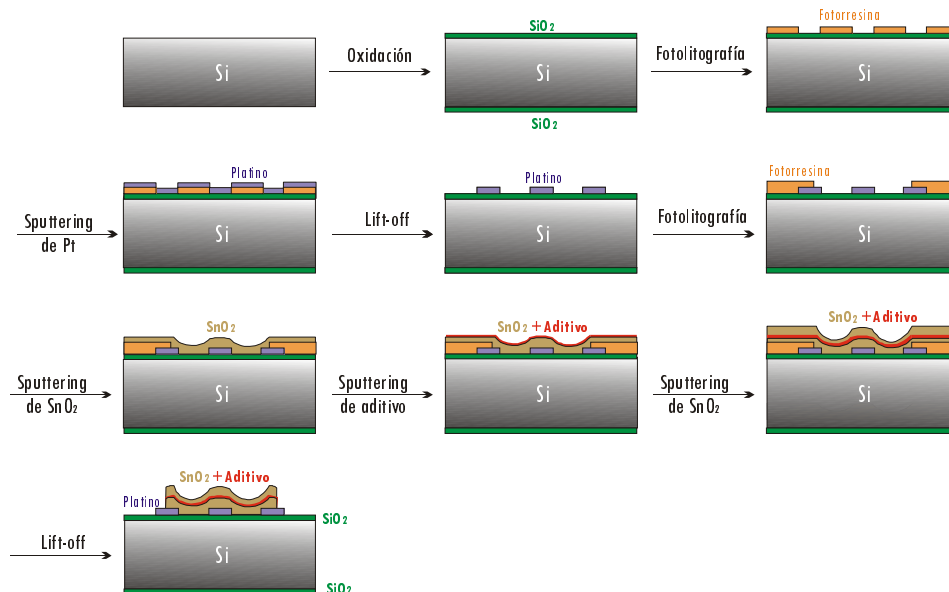


Figura 5.8 Evolución en sección del proceso de obtención de SnO_2 con aditivos

5.3 FABRICACIÓN DE MUESTRAS PARA ESTUDIO DE LA INFLUENCIA DEL CONTACTO INTERDIGITADO

La finalidad de este proceso es la fabricación de muestras con diferentes separaciones en el contacto interdigitado de platino que se coloca bajo el óxido de estaño como electrodo. Se ha realizado un estudio con tres separaciones y anchos de pista diferentes: 50, 75 y 100 micras, pero manteniendo la relación de aspecto en las tres separaciones estudiadas. La película depositada sobre las muestras estudiadas es la misma en las tres, y ha sido en particular la de óxido de estaño con Pt en capa enterrada como aditivo.

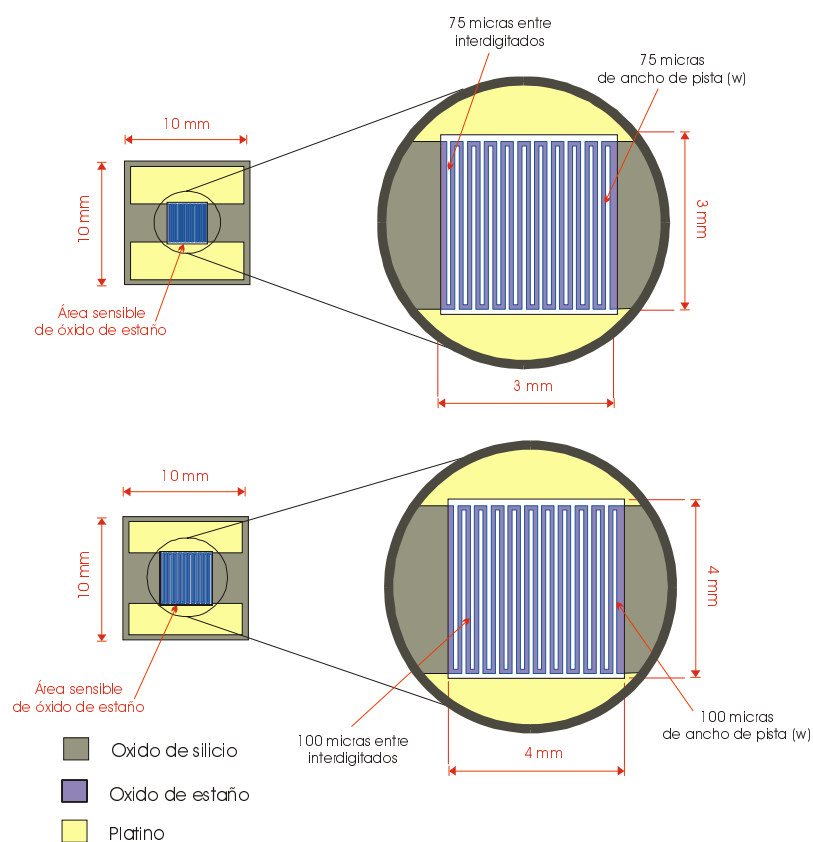


Figura 5.9 Diseño en planta de los chips con interdigitados de 75 y 100 micras

El diseño en planta de la muestra de 50 micras de separación es idéntico al presentado en el apartado 5.1. Los diseños de 75 y 100 micras son similares al anterior y sus dimensiones se pueden ver en detalle en la figura 5.9.

En este caso también el procedimiento seguido para los ensayos con las muestras obtenidas responde al descrito en el apartado 4.2.2.2. El proceso de fabricación y análisis de las muestras se resume en la figura 5.10.

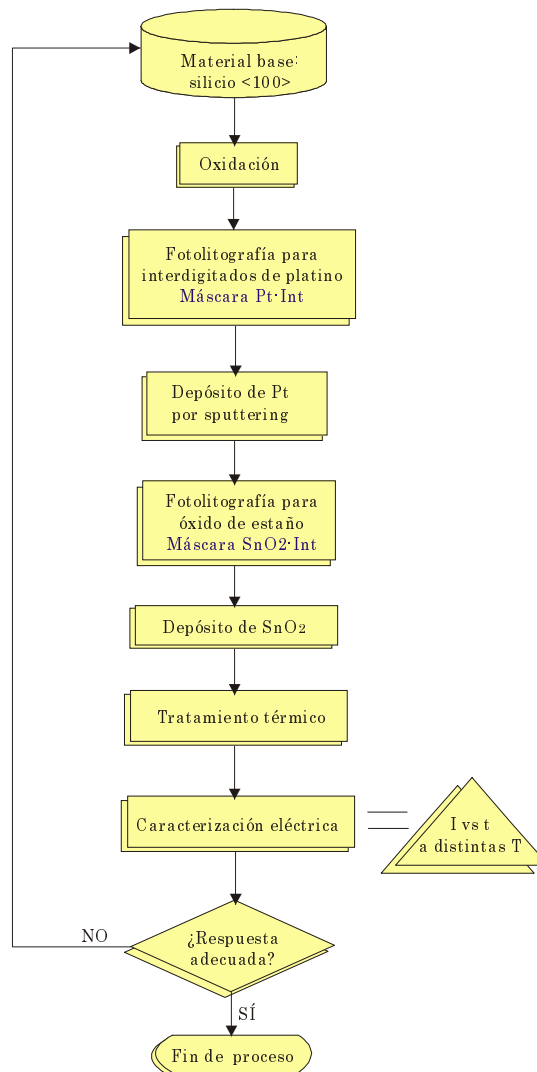


Figura 5.10 Diagrama de flujo del proceso de estudio de contactos interdigitados

Las máscaras correspondientes a este proceso se encuentran en los anexos A.1.2.

En este caso no se dedica un apartado específico al proceso de fabricación, dado que es igual al descrito en el apartado 5.3 para obtención de película de óxido de estaño con capa enterrada de platino, y sería exactamente igual al de la figura 5.6.

5.3.1 RESULTADOS ESTRUCTURALES

En cuanto a los resultados estructurales se presentan en este caso las micrografías correspondientes a las partes centrales de dos chips con interdigitados de 75 y 100 micras respectivamente, dado que el layout de 50 micras es exactamente igual al ya presentado en la figura 5.4. En ambos casos se señalan las áreas correspondientes al óxido de estaño, que son de $3 \times 3 \text{ mm}^2$ y $4 \times 4 \text{ mm}^2$ respectivamente sobre los interdigitados correspondientes. Ambas micrografías se pueden observar en la figura 5.11, con el mismo aumento para que se pueda apreciar la diferencia de tamaño entre ambas.

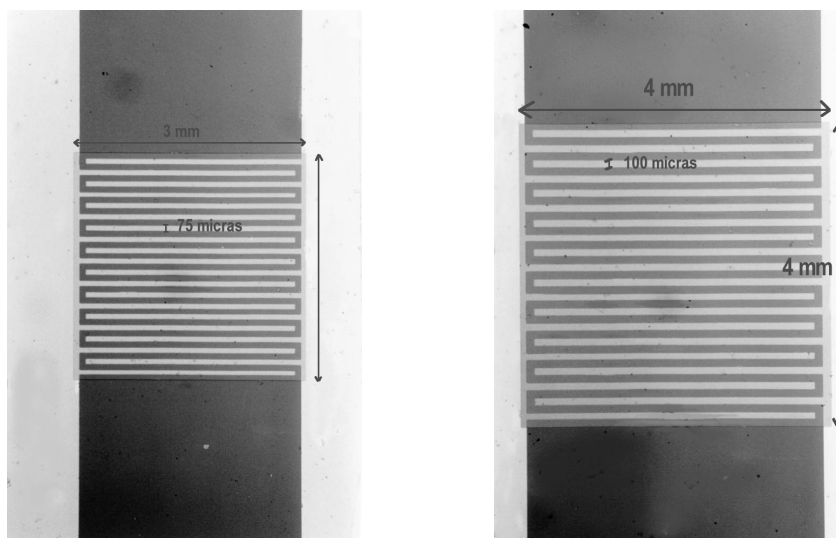


Figura 5.11 Micrografías de muestras de óxido de estaño sobre contactos interdigitados de platino de 75 y 100 micras respectivamente

5.4 FABRICACIÓN DE MUESTRAS CON FILTROS INTEGRADOS

El objetivo de estos procesos es el de depositar una película que realice la función de filtro sobre una película delgada de óxido de estaño con Pt enterrado como aditivo, fabricada según lo explicado en el apartado 5.2. Las máscaras y el *layout* utilizado son exactamente los mismos que en los apartados 5.1 y 5.2.

En un primer grupo se han fabricado filtros siguiendo técnicas de película gruesa con dos materiales diferentes: óxido de estaño y alúmina. En un segundo grupo se han fabricado filtros siguiendo las mismas técnicas de película delgada utilizadas en los casos previos. La fabricación de muestras que incorporen filtros tanto de película delgada como de película gruesa tiene por objetivo analizar la respuesta de los distintos tipos de filtro ante gases interferentes.

5.4.1 FILTROS INTEGRADOS DE PELÍCULA GRUESA

La implementación de los filtros de película gruesa se ha llevado a cabo a partir de dos materiales diferentes para estudiar la diferencia de comportamiento entre ambos. La secuencia de fabricación y testeo de muestras es la misma en ambos casos y queda reflejada en el diagrama de la figura 5.9. Las máscaras se encuentran en los anexos A.1.1.

5.4.1.1 Proceso de fabricación

- ✓ **Filtros de óxido de estaño.** En este caso se utiliza una película gruesa de óxido de estaño dopado con un 10% de Pd. El depósito de estas películas se ha llevado a cabo en el *Departament D'electrònica, Enginyeria i Materials Electrònics* de la Universidad de Barcelona. El proceso resumido es el siguiente:
 - Obtención de polvos aplicando radiación de microondas (potencia de 1 kW durante 10 minutos y longitud de onda de 2,45 GHz) a una solución saturada de cloruro de estaño en metanol, con Pd como catalizador añadido in situ mediante cloruros de Pd.

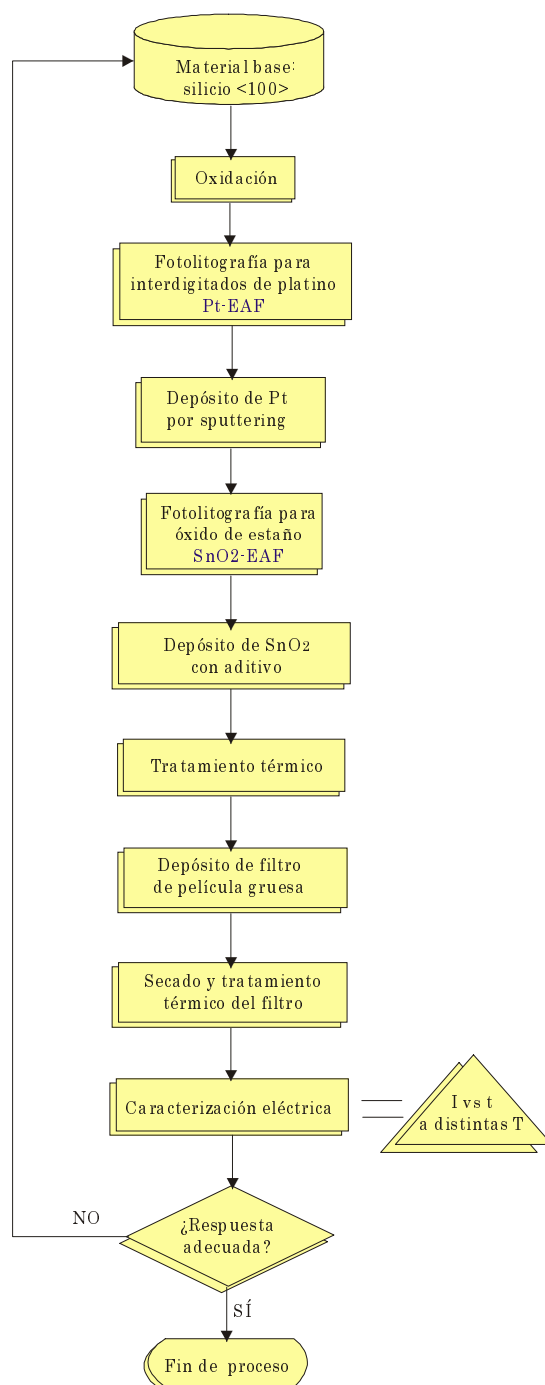
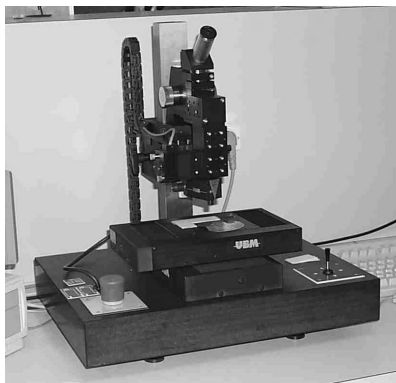


Figura 5.9 Diagrama de flujo del proceso de estudio de filtros de película

- Estabilización de polvos mediante tratamiento térmico a 450° C durante 8 horas.
 - Depósito de la película por *microprinting*
 - Secado de la película a 70° C durante 24 horas
 - Tratamiento térmico de la película a 450° C durante 20 minutos
- ✓ **Filtros de alúmina.** Son compuestos de alúmina (Al_2O_3) con un 10% de Pt. Han sido fabricados en el *Laboratoire de Microélectronique IXL* de la Universidad de Burdeos. El proceso de fabricación del filtro de alúmina se resume a continuación:
1. Depósito de la película por *screen-printing*. Se consiguen de este modo espesores desde 120 a 200 micras, que han sido medidos mediante el perfilómetro óptico de la figura 5.10.1.
 2. Secado a 125° durante 20 minutos llevado a cabo en el horno de la figura 5.10.2.
 3. Recocido de la oblea en el horno de cinta de la figura 5.10.3 mediante una rampa de temperatura que alcanza los 850°C como la mostrada en la gráfica de la figura 5.10.4.

(1)



(2)



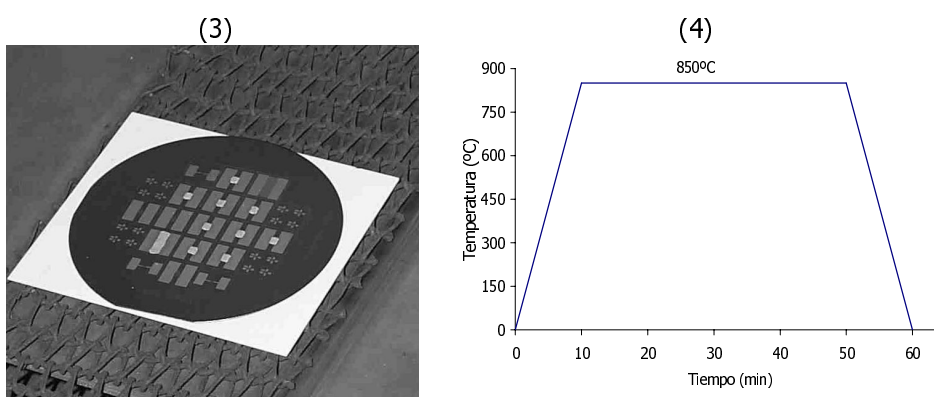


Figura 5.10 Proceso de implementación del filtro de alúmina de película gruesa

En ambos casos la evolución en perfil del proceso completo de obtención de muestras de película delgada con el filtro de película gruesa incorporado en superficie, correspondería a la de la figura 5.6, a la que se añadirían las etapas correspondientes a la adición del filtro, que se representan en la figura 5.11.

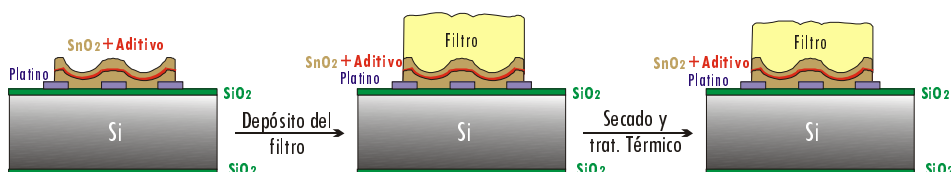


Figura 5.11 Evolución en sección del proceso de obtención de filtros de película gruesa

5.4.2 FILTROS INTEGRADOS DE PELÍCULA DELGADA

Se intenta por este medio de obtención de filtros que el proceso de fabricación de la capa sensible y el filtro sea sólo uno. Para ver la capacidad de detección de las posibles películas filtrantes, se fabrican y analizan cuatro posibles películas que pudiesen actuar como filtro. Se fabrican utilizando velocidades de depósito más elevadas, con el fin de tratar de aumentar el desorden en la estructura del óxido de estaño depositado por *sputtering* e incrementar de este modo su porosidad.

5.4.2.1 Proceso de fabricación

El proceso de fabricación es exactamente el mismo que el del apartado 5.2.1 (depósito de muestras con aditivo), depositando en este caso como aditivo el Pt enterrado, pero la forma del depósito de óxido de estaño varía en su velocidad. Se han llevado a cabo tres procesos diferentes, con velocidades superiores a la habitual de depósito. Los datos particulares de cada depósito se exponen a continuación. En este caso se han realizado análisis XPS, XRD y AFM de las muestras para estudiar sus características estructurales y observar las posibles diferencias con el óxido de estaño depositado a menor velocidad. El diagrama de fabricación y ensayo se encuentra en la figura 5.12.

o PROCESO 1

El tiempo total de depósito es de 1 hora con una corriente de **0,2 A** durante el mismo. El espesor obtenido es de unos 225 nm.

Vacío previo	$9 \cdot 10^{-7}$ mbar
Sputter-Clean	5 min a 100 W / atmósfera Ar / $5 \cdot 10^{-3}$ mbar
Presputter Sn	0.1A→0.2A (365V→383V) / atmósfera O ₂ / $2,8 \cdot 10^{-3}$ mbar
Sputter Sn	0.2A (367V) / atmósfera O ₂ / $3 \cdot 10^{-3}$ mbar

Tabla 5.12 Parámetros del proceso 1 de *sputtering* reactivo (0,2 A de corriente)

o PROCESO 2

El tiempo total de depósito es de 30 min con una corriente de **0,3 A** durante el mismo. El espesor obtenido es de unos 220 nm.

Vacío previo	$7 \cdot 10^{-7}$ mbar
Sputter-Clean	5 min a 100 W / atmósfera Ar / $5 \cdot 10^{-3}$ mbar
Presputter Sn	0.1A→0.3A (360V→394V) / atmósfera O ₂ / $2,8 \cdot 10^{-3}$ mbar
Sputter Sn	0.3A (394V) / atmósfera O ₂ / $3 \cdot 10^{-3}$ mbar

Tabla 5.13 Parámetros del proceso 2 de *sputtering* reactivo (0,3 A de corriente)

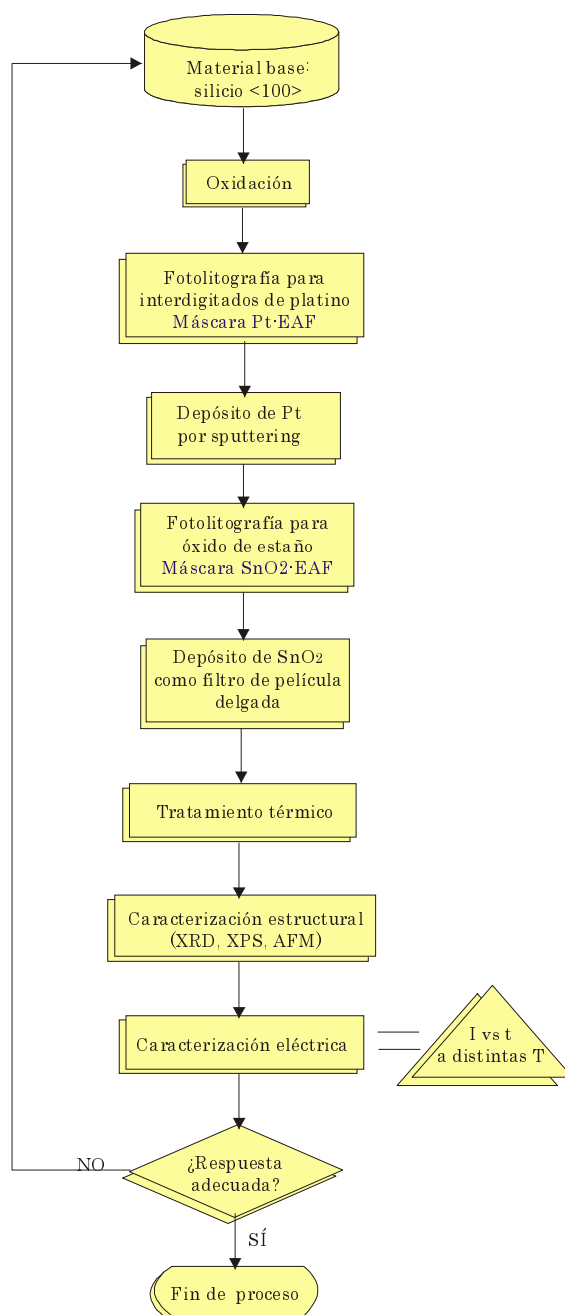


Figura 5.12 Diagrama de flujo del proceso de estudio de filtros de película delgada

○ PROCESO 3

El tiempo total de depósito es de 15 min con una corriente de **0,4 A** durante el mismo. El espesor obtenido es de unos 220 nm.

Vacío previo	$9 \cdot 10^{-7}$ mbar
Sputter-Clean	5 min a 100 W / atmósfera Ar / $5 \cdot 10^{-3}$ mbar
Presputter Sn	0.1A → 0.4A (365V → 382V) / atmósfera O ₂ / $2,8 \cdot 10^{-3}$ mbar
Sputter Sn	0.4A (376V) / atmósfera O ₂ / $3 \cdot 10^{-3}$ mbar

Tabla 5.14 Parámetros del proceso 3 de *sputtering* reactivo (0,4 A de corriente)

La descripción de la evolución del proceso en perfil corresponde a la ya descrita en la figura 5.6. En el caso de querer superponer el filtro a la película el proceso variaría según lo expuesto en la figura 5.13.

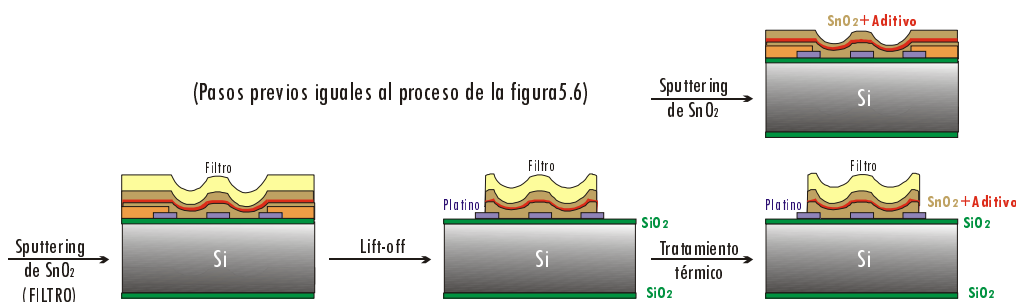


Figura 5.13 Evolución en sección del proceso de obtención de filtros de película delgada

5.4.3 RESULTADOS ESTRUCTURALES

En la fotografía de la figura 5.14 se puede ver el resultado de depositar filtros de película gruesa sobre el mismo diseño en planta de oblea empleado en el apartado 5.1 y en el 5.2. La definición de la geometría es en este caso de inferior calidad a la obtenida por los procesos fotolitográficos de película delgada, como se puede observar en la fotografía.

Se han realizado medidas de los espesores de las capas depositadas, con el perfilómetro óptico del laboratorio IXL de la Universidad de Burdeos, cuya fotografía aparece en la figura 5.10.1. Se observa que existe una fluctuación de espesores elevada que oscila entre 130 y 200 micras en la oblea que se muestra en la figura.

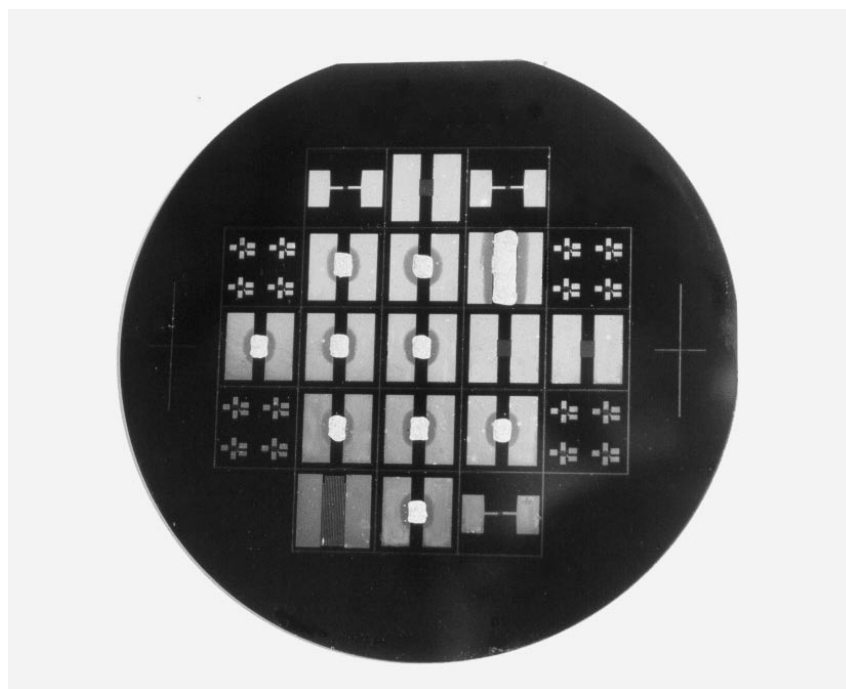


Figura 5.14 Oblea procesada con filtros de película gruesa de alúmina sobre 9 de los chips con películas delgadas de óxido de estaño

CAPÍTULO 6

RESULTADOS EXPERIMENTALES

En este capítulo se presentan los resultados experimentales en relación con los cuatro parámetros que se consideran fundamentales para la consecución de los objetivos marcados en el capítulo 2. Se sigue el orden del capítulo precedente, exponiendo los resultados referentes a:

- ✓ Espesor del material
- ✓ Aditivos
- ✓ Contactos interdigitados
- ✓ Filtros químicos

Dentro de cada apartado se incluyen los análisis relacionados con la caracterización microestructural, eléctrica y electroquímica del aspecto concreto que se estudia en dicho apartado.

6.1 CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE ESTAÑO Y RELACIÓN DE SUS PROPIEDADES CON EL ESPESOR

El análisis microestructural del material base ha sido objeto de trabajos previos, en cuyos resultados se basan los aquí presentados [Olaizola 99]. Las películas estudiadas en este trabajo se han obtenido por DC *sputtering* reactivo en una atmósfera de 100% de oxígeno, como ya se ha explicado en el capítulo precedente. La adopción de esta forma de fabricación es fruto del estudio mencionado, en el que se contrastaron películas obtenidas por dos métodos

diferentes, barriendo en cada caso varias concentraciones de oxígeno en cámara:

- ✓ por *Rf sputtering* reactivo a partir de blanco de óxido de estaño
- ✓ por *DC sputtering* reactivo a partir de blanco de estaño

Los análisis de difracción de rayos X que se efectuaron sobre las películas revelaron que mientras que las muestras obtenidas a partir del blanco de SnO₂ precisaban un tratamiento térmico para pasar del material amorfo a una estructura de casiterita, las muestras obtenidas a partir de blanco de Sn mostraban dicha estructura incluso antes del tratamiento. Dentro de este segundo grupo, las muestras obtenidas en atmósfera reactiva de 60% de oxígeno, presentaron tras el recocido una parte de estaño metálico, por lo que se desecharon como película sensible porque podían presentar problemas de envejecimiento al oxidarse el estaño con el transcurso del tiempo, con el consiguiente cambio de propiedades en la película. Por el contrario, las muestras obtenidas en atmósfera de 100% de oxígeno no exhibían estos residuos metálicos de estaño, por lo que no cabía esperar en ellas el mencionado problema de envejecimiento.

Se estudió además la influencia de la temperatura de recocido en el tamaño de grano para muestras fabricadas basándose en las dos técnicas indicadas. En todos los casos el aumento de la temperatura de recocido conllevaba un aumento del tamaño medio de grano. Se observó además que cuanto mayor era el porcentaje de oxígeno durante el depósito menor era el tamaño medio de grano. Dado que la bibliografía recomienda tamaños de grano de entre 6 y 12 nm [Yamazoe 91], quedó patente que las muestras obtenidas con mayores porcentajes de oxígeno con una y otra técnica eran las más adecuadas a los propósitos de detección de gas perseguidos. Para las películas de 600 nm de espesor estudiadas en trabajos precedentes se concluyó que la temperatura de recocido idónea para alcanzar el tamaño de grano deseado entre las estudiadas (desde 400 a 900° C) era de 600° C.

En este apartado se exponen los análisis realizados a muestras de óxido de estaño reactivo de distintos espesores fabricadas por *DC sputtering* a partir de blanco de estaño, como ya se explica en el apartado 5.1.

6.1.1 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

Dado que los resultados electroquímicos efectuados sobre muestras de óxido de estaño obtenido por *sputtering* de espesores de entre 100 y 700 nm, han dado como espesor óptimo para la detección de monóxido de carbono el de aproximadamente 200 nm (se podrá observar en los análisis electroquímicos del apartado 6.1.3), se ha centrado el estudio microestructural, realizado mediante análisis XRD y AFM, en las muestras de 200 nm de espesor de óxido de estaño recocidas a 400, 600 y 800° C durante 10 horas en atmósfera de aire sintético.

6.1.1.1 Análisis XRD

Mediante esta técnica se han obtenido datos sobre varios aspectos de la evolución estructural de las muestras en función de la temperatura de *annealing* empleada:

- ✓ Tamaños medios de grano
- ✓ Deformaciones de red
- ✓ Distorsiones de la red cristalina
- ✓ Intensidades relativas de los picos de difracción

En primer lugar, se muestra en la figura 6.1 la evolución del tamaño de grano para las diferentes familias de planos analizadas. Se observa una lógica variación hacia tamaños medios de grano mayores, desde 5-7 nm a 400° C hasta 20-22 nm a 800° C, es decir, a medida que aumenta la temperatura de recocido, con una forma muy similar en todas las familias de planos. Por tanto, no se puede hablar de un crecimiento de grano preferente en ningún plano cristalográfico.

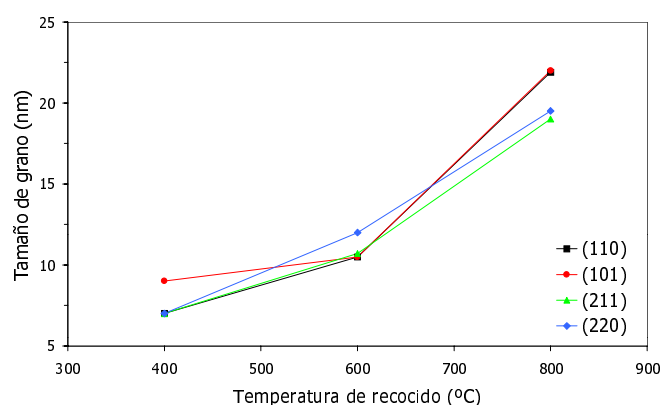


Figura 6.1 Tamaños medios de grano en los diferentes planos cristalográficos para películas de 200 nm de espesor recocidas a diferentes temperaturas

En cuanto a la evolución de las deformaciones de red en función de la temperatura de recocido, el análisis de este parámetro muestra una acomodación de la red cristalina hasta posiciones de menor tensión al llegar a 800° C, si bien estos resultados no indican una total eliminación de la tensión a dicha temperatura. El único plano que muestra una tensión tractiva es el (220).

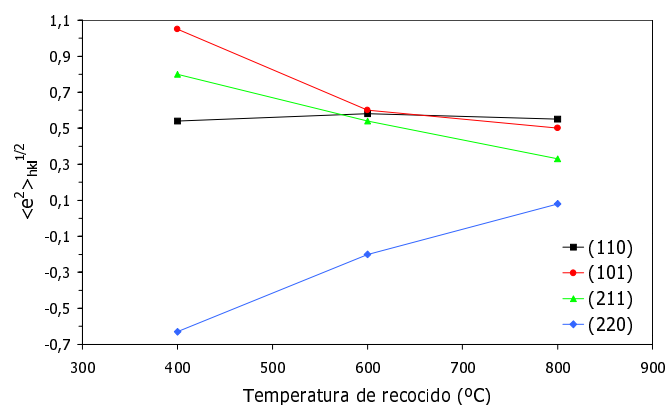


Figura 6.2 Deformaciones en los diferentes planos cristalográficos para películas de 200 nm de espesor recocidas a diferentes temperaturas

Se analizan también las distorsiones de red, evaluando los tamaños de red en distintos planos cristalinos. En este caso los resultados se pueden ver en

la figura 6.3 y en ellos se observa una mayor distorsión a bajas temperaturas, resultados muy en consonancia con los relativos a las deformaciones de red.

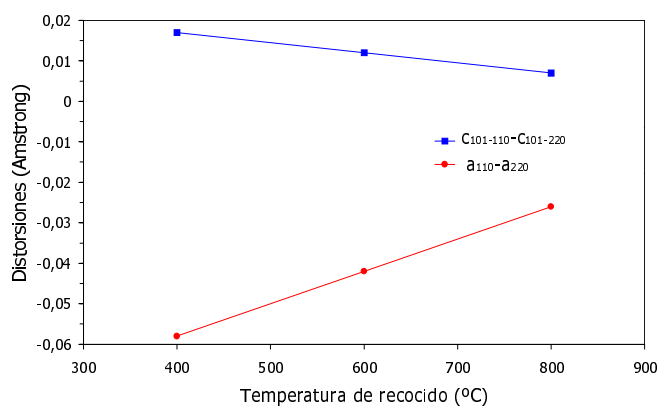
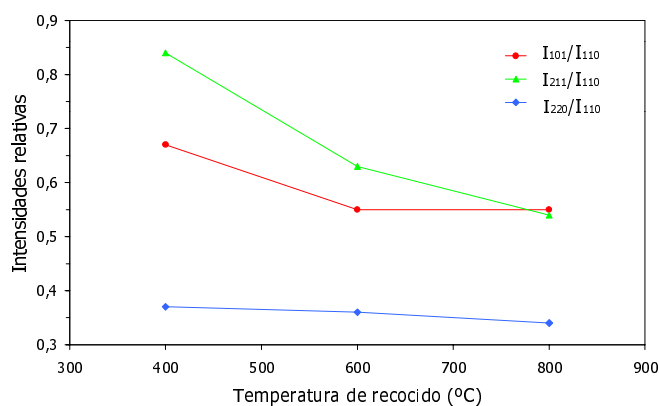


Figura 6.3 Distorsiones de la red cristalina para películas de 200 nm de espesor recocidas a diferentes temperaturas

Por último, la difracción de rayos X ha permitido efectuar también un análisis comparativo entre la evolución de las intensidades relativas en los diferentes planos cristalográficos, que se representa en las dos gráficas de la figura 6.4.



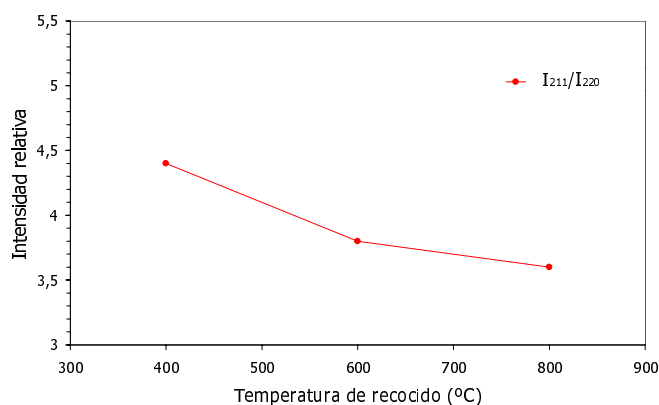


Figura 6.4 Intensidades relativas de los picos de difracción para películas de 200 nm de espesor recocidas a diferentes temperaturas

Los datos sugieren el empleo de las intensidades relativas I_{211}/I_{220} como marcador de una posible disolución de vacantes de oxígeno con la temperatura. En efecto se observa cómo este conjunto de muestras evidencia una evolución hacia intensidades relativas menores a medida que aumenta la temperatura. La gráfica de intensidades relativas al plano (110), que muestra una tendencia descendente en los tres casos podría también corroborar el mismo fenómeno.

6.1.1.2 Análisis AFM

Las micrográficas AFM expuestas en la figura 6.5 indican una clara evolución de formas reducidas de estaño (Sn , SnO) hacia la estructura casiterita (SnO_2). A 400° C las muestras exhiben una gran rugosidad, con *clusters* de hasta 250 nm.

El aumento de la temperatura hasta 600° C comporta una mayor homogenización de la muestra. De hecho disminuye el número de granos de 250 nm y aparece una granulometría subyacente. Esto se evidencia aún más a 800° C, donde apenas aparecen grandes *clusters* y se aprecian granos con un tamaño de aproximadamente 50 nm. Por debajo de este tamaño resulta difícil discernir ninguna estructura, por lo cual este análisis únicamente confirma en parte los resultados obtenidos por XRD.

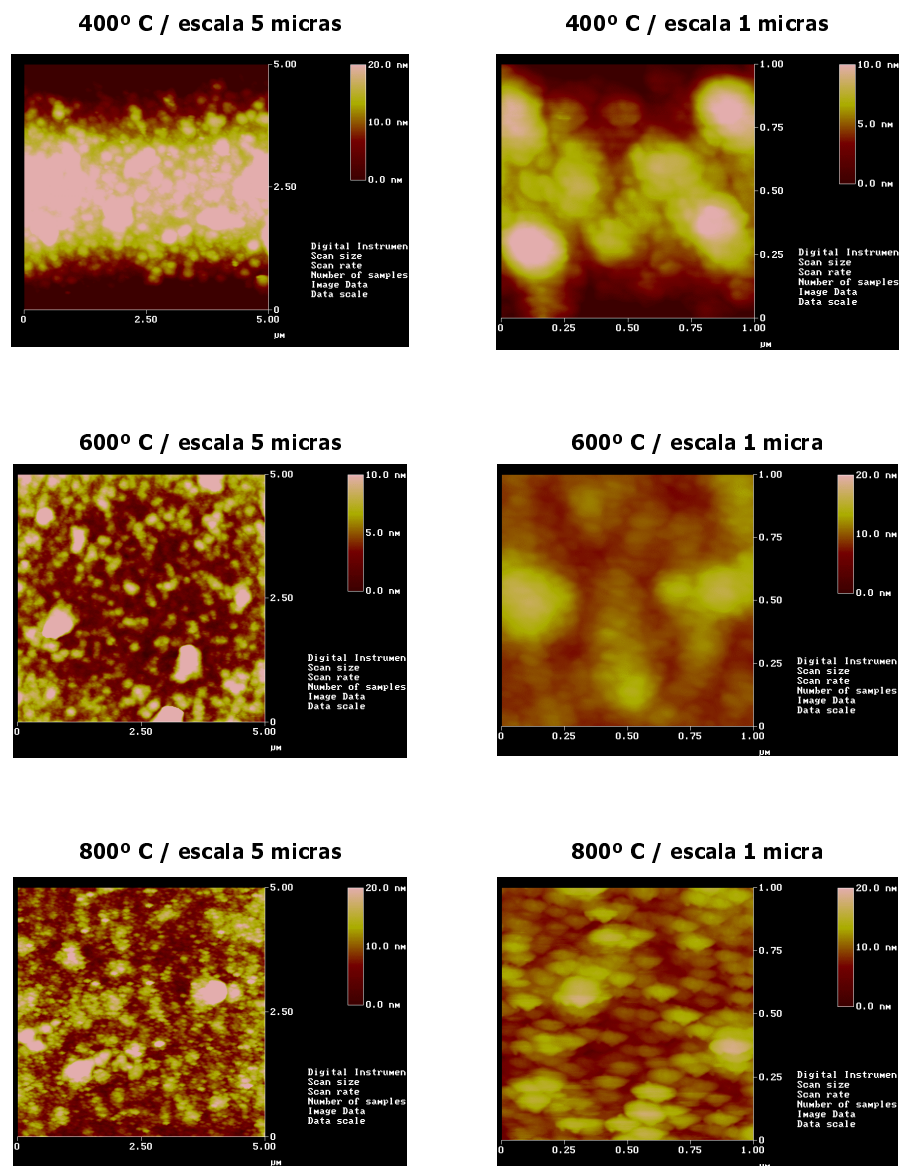


Figura 6.5 Micrografías obtenidas mediante análisis AFM sobre películas de 200 nm de espesor recocidas a diferentes temperaturas

6.1.2 ANÁLISIS ELÉCTRICO

Se han analizado los valores resistivos de muestras de 220 nm de espesor a diferentes temperaturas en aire sintético con 40% de humedad relativa, obteniéndose la relación de valores expuesta en la figura 6.6.

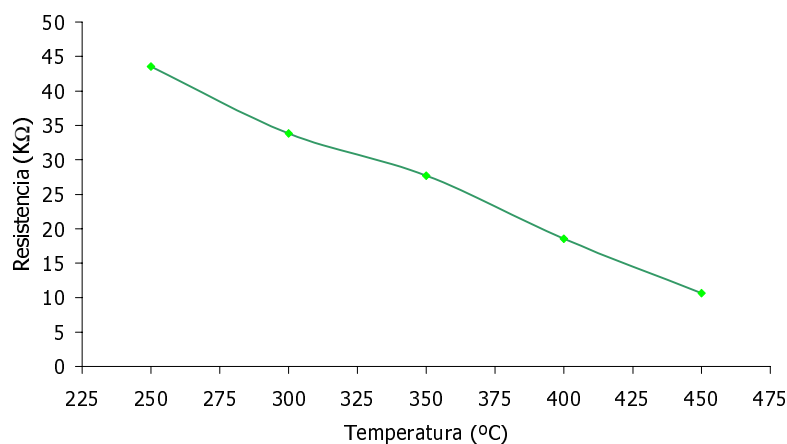


Figura 6.6 Valores resistivos en aire sintético de la muestra de 220 nm de espesor de óxido de estaño a diferentes temperaturas

Se observa claramente un decrecimiento continuo de carácter lineal en el valor resistivo de la muestra al aumentar la temperatura del material, oscilando desde 45 KΩ a 250° C hasta unos 10 KΩ a 450° C.

6.1.3 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO

El análisis se ha llevado a cabo según la metodología descrita en el apartado 4.2.2.2 y en el diagrama de la figura 4.23, con muestras de diferentes espesores fabricadas según el proceso definido en el apartado 5.1.1. Tras la estabilización estándar durante 12 horas a 500° C, se han realizado ensayos a intervalos de 50° C de temperatura desde 450° C hasta 250° C. Las pruebas se han efectuado en atmósfera seca, introduciendo a cada temperatura pulsos de 30 minutos con 100 ppm de monóxido de carbono en aire sintético y dejando que la muestra se recupere otros 30 minutos. Se ha evaluado la máxima respuesta eléctrica para cuatro de las temperaturas ensayadas en función del

espesor de la muestra en particular (figura 6.7). La respuesta eléctrica máxima se define mediante la siguiente fórmula, en el caso de gases reductores:

$$S = \frac{G_{\max} - G_0}{G_0} \quad [6.1]$$

G_{\max} : conductancia máxima en presencia de gas

G_0 : conductancia antes de introducir el gas

NOTA: Si el gas es oxidante se consideran valores de resistencia en la fórmula en lugar de conductancia, ya que se produce un descenso de la conductividad.

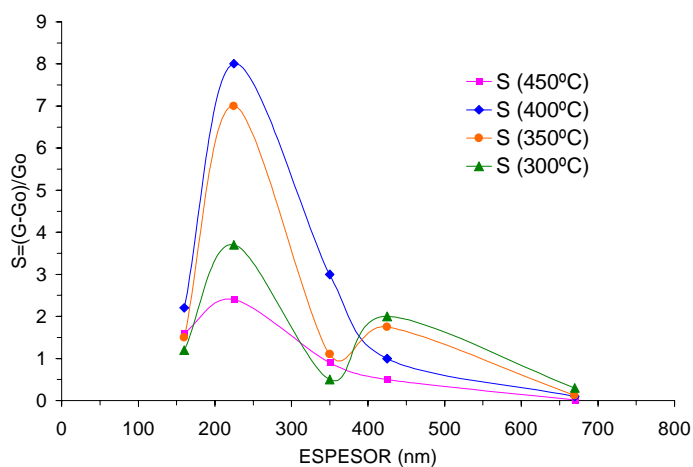


Figura 6.7 Gráfica de la máxima respuesta eléctrica en función del espesor a distintas temperaturas

Los resultados muestran una respuesta eléctrica máxima en las muestras con un espesor de 220 nm para todas las temperaturas representadas en la gráfica. También se puede observar que para los espesores menores de 400 nm la temperatura de máxima respuesta eléctrica es 400° C.

En la figura 6.8 se representa la evolución temporal de la respuesta en una muestra de 220 nm ante los pulsos de monóxido de carbono a diferentes temperaturas, con una respuesta máxima a 400° C. Por debajo de esta temperatura, además de disminuir la magnitud de la respuesta, también lo hace su velocidad.

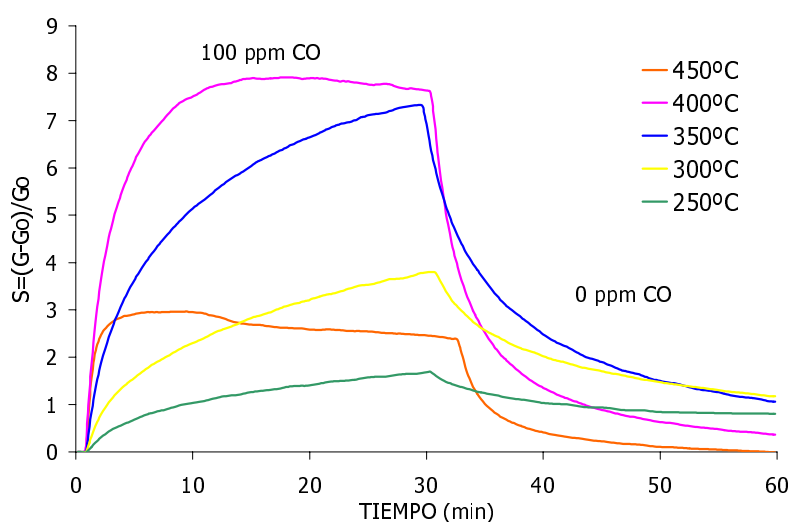


Figura 6.8 Gráfica de la respuesta eléctrica temporal de la muestra de SnO_2 de 220 nm de espesor ante pulsos de 100 ppm de CO en aire seco

Dado que se prevé una influencia de la humedad ambiental en la capacidad de detección de monóxido de carbono, se lleva a cabo un ensayo para determinar la influencia en la sensibilidad de la humedad estándar que se va a emplear durante las pruebas. Se realiza un barrido de temperaturas, al igual que en los casos anteriores, con 0% de humedad y con 40% de humedad para estudiar la respuesta ante 100 ppm de CO. La película empleada para el estudio tiene 160 nm de espesor. Los resultados de la figura 6.8 demuestran que la humedad hace descender la respuesta al gas en todo el rango de temperaturas estudiado. Esta prueba constituye una primera aproximación a la influencia de la humedad en la detección del monóxido de carbono en las películas delgadas de óxido de estaño, y sólo se ha realizado con la humedad estándar establecida para los ensayos. Posteriormente esta influencia será exhaustivamente analizada.

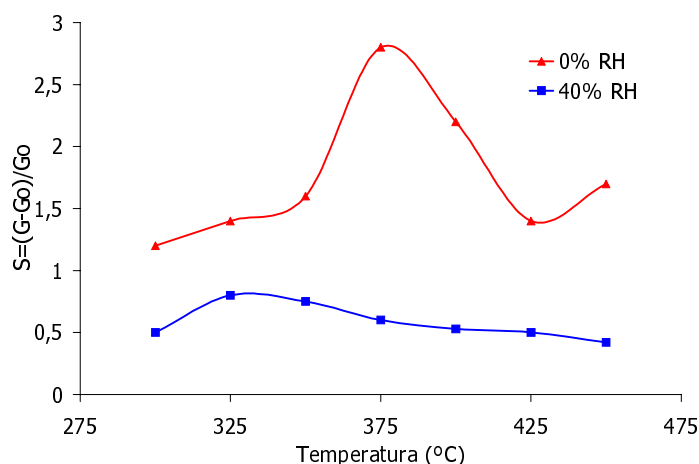


Figura 6.9 Gráfica de respuesta eléctrica ante 100 ppm de CO en función de la temperatura, en aire seco y aire húmedo (40% rh)

6.2 CARACTERIZACIÓN DEL ÓXIDO DE ESTAÑO CON DIFERENTES ADITIVOS

Las muestras de óxido de estaño utilizadas para realizar estos análisis son las procedentes de los procesos descritos en el apartado 5.2, con espesor de 200 nm y Pt y Pd como aditivos, añadidos según las tres técnicas expuestas.

6.2.1 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL

En este caso el análisis microestructural ha pretendido principalmente analizar la cantidad y ubicación del aditivo en la capa sensible mediante XPS. Resultados previos obtenidos por análisis XRD [Olaizola 99] demuestran que con el tratamiento térmico de 600° C ni el tamaño de grano, ni las deformaciones en la red, ni las relaciones entre intensidades en diferentes planos cristalográficos, muestran variaciones al añadir aditivos, por lo cual se asume que estas características son iguales a las expuestas en el apartado precedente.

6.2.1.1 Análisis XPS

En la tabla 5.8 se enumeraban los distintos tipos de muestras con aditivos (Pt o Pd) añadidos según las tres técnicas empleadas (enterrado, multicapa y

superficial). Se ha realizado el análisis XPS de dos muestras de cada tipo, obteniendo el espectro general y los perfiles en profundidad de los principales elementos presentes. Dichos perfiles se obtienen a partir de la evolución de la energía de enlace (*binding energy*) en el proceso de *sputtering* que se realiza al analizar las muestras, del modo que se expuso en el apartado 4.2.1.2. La figura 6.10 incluye en primer lugar una gráfica con los perfiles de los principales elementos presentes en la muestra, que se enumeran a continuación:

- Cr, de los contactos
- Si, del sustrato
- Pt, de los contactos
- Ar, procedente del proceso de *sputtering*
- Pd, añadido en la película como aditivo
- Sn, del óxido de estaño
- O, del óxido de estaño y del óxido de silicio
- C, procedente de impurezas orgánicas

Se presenta una única gráfica de elementos mayoritarios para los tres tipos de muestras dopadas con Pd, ya que no existen variaciones apreciables de los elementos principales entre las diferentes muestras. La figura además incluye los perfiles de concentración de Pd en una escala ampliada por cada tipo de técnica empleada: Pd enterrado, Pd multicapa y Pd superficial. Las gráficas muestran datos de concentración atómica frente a tiempo de *sputtering*. El tiempo de *sputtering* representa la profundidad alcanzada en la película delgada de material.

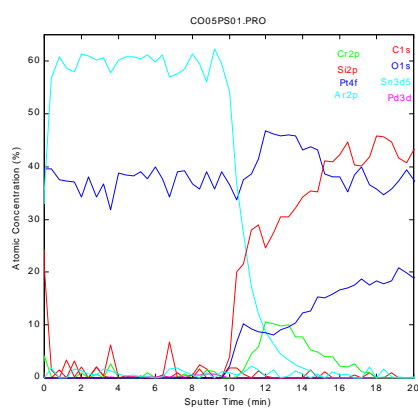
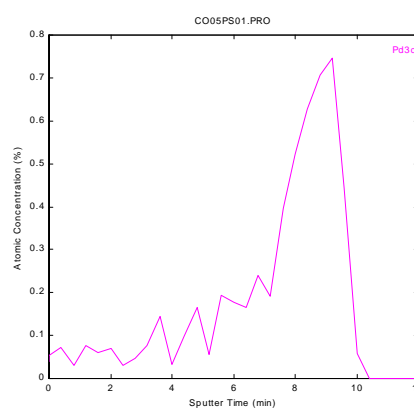
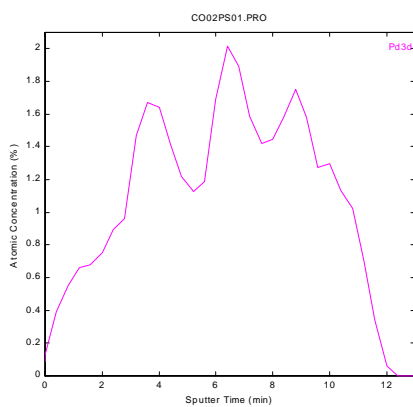
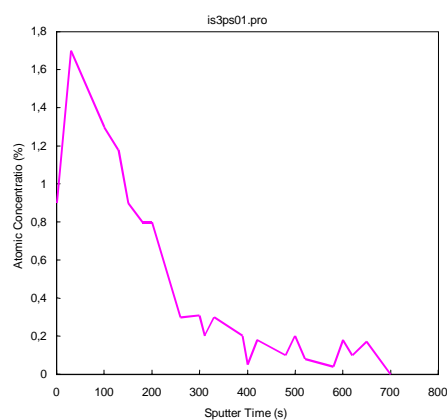
*PERFIL DE ELEMENTOS PRINCIPALES**PERFIL DE Pd ENTERRADO**PERFIL DE Pd MULTICAPA**PERFIL DE Pd SUPERFICIAL*

Figura 6.10 Análisis XPS de muestras dopadas con Pd: perfiles de elementos principales en la muestra y de Pd enterrado (PDE), Pd multicapa (PDM) y Pd superficial (PDS)

De igual modo se presenta en la figura 6.11 un perfil tipo de los principales componentes de la muestra, junto a los perfiles de Pt en escala ampliada obtenidos mediante cada una de las tres técnicas.

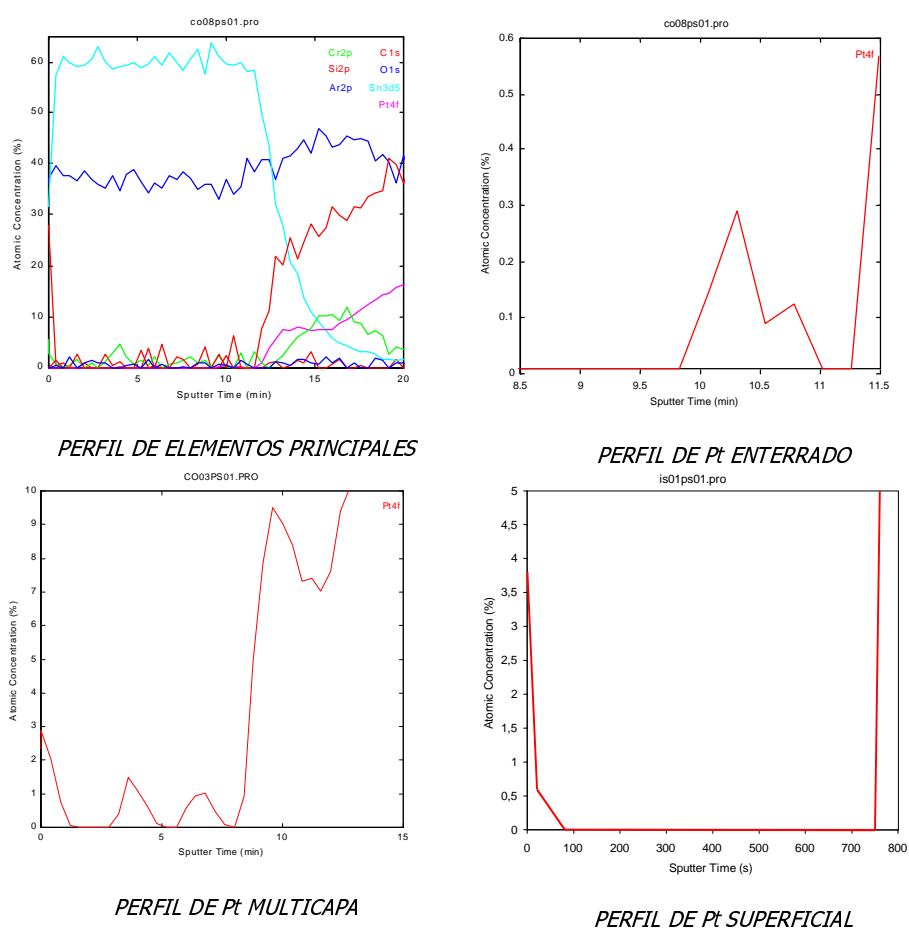


Figura 6.11 Análisis XPS de muestras dopadas con Pt: perfiles de elementos principales en la muestra y de Pt enterrado (PTE), Pt multicapa (PTM) y Pt superficial (PTS)

Tanto en las muestras con Pt como en las muestras con Pd, se aprecian claramente los puntos en los que se han depositado los *flashes* del material. En el caso del Pd, el aditivo se localiza a lo largo de toda la muestra con picos de mayor concentración correspondientes a los *flashes*, mientras que en el caso del Pt sólo se ven los picos y la señal vuelve a cero entre *flashes*, es decir, los picos de distribución del material son más abruptos en el Pt mientras que el Pd se encuentra más difundido a lo largo del material.

En los perfiles de Pt (figura 6.11) en las capas profundas de la muestra se observa la presencia del Pt en grandes concentraciones, en este caso

procedente de los contactos, a medida que el proceso de *sputtering* se aproxima a los mismos.

Se puede apreciar que las concentraciones totales obtenidas por medio de la técnica de aditivo en multicapa son similares para ambos aditivos (en torno al 2%), mientras que el Pt en forma superficial se concentra más que el Pd ($\approx 3,5\%$ frente a $\approx 1,7\%$). En el caso del metal enterrado también hay divergencias entre la concentración máxima del Pt ($\approx 0,3\%$) y del Pd ($\approx 0,7\%$).

En ambos casos, además de los picos correspondientes a formas metálicas del aditivo, se observan otros correspondientes a estados de oxidación del mismo, ya que el aditivo tiene tendencia a reaccionar con el oxígeno para formar óxidos más estables que la propia partícula metálica.

6.2.2 ANÁLISIS ELÉCTRICO

Se han analizado los valores resistivos de las muestras, todas de iguales características geométricas, con diferentes aditivos a varias temperaturas, comparándolos con los de las muestras sin aditivos. Los resultados se pueden ver en la figura 6.12. En conjunto se observa en todas ellas un descenso previsible del valor de la resistencia a medida que la temperatura aumenta.

Al comparar las muestras entre sí, las PTM y PTS (Pt en multicapa y superficial) se mantienen en los mismos órdenes de magnitud en sus valores de resistencia que la muestra sin aditivo. Los valores de las muestras PTE, PDS y PDE (los dos aditivos enterrados y el Pd superficial), aumentan respecto a la muestra sin metal y son muy similares entre sí. Por último, el valor que en mayor medida difiere del resto es el de la muestra PDM, Pd multicapa, que muestra valores resistivos sensiblemente superiores al resto de las películas. El rango completo de valores de resistencia medidos oscila entre un mínimo de unos $9\text{ K}\Omega$ y un máximo de unos $80\text{ K}\Omega$.

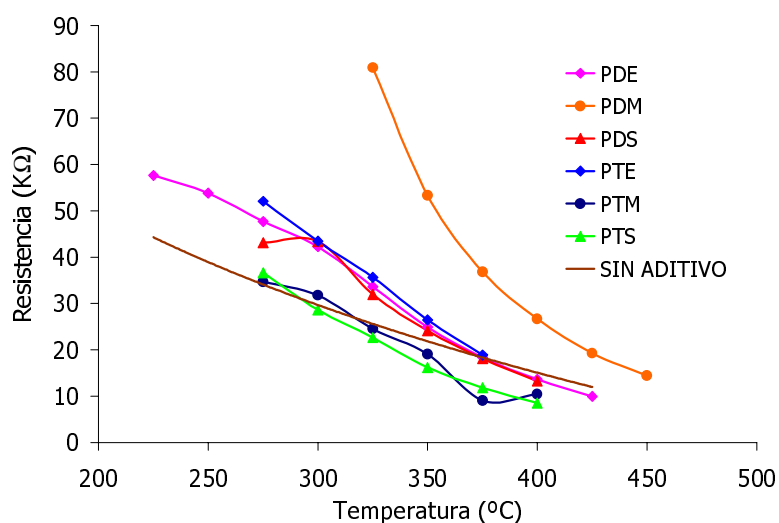


Figura 6.12 Valores resistivos en función de la temperatura de muestras con diferentes aditivos y técnicas de obtención

Por otra parte, se ha analizado el impacto de la humedad en los valores resistivos de la muestra PTE, a partir de los valores obtenidos en el ensayo para el estudio de la influencia de la humedad descrito previamente. Se han tomado datos de resistencia tras la estabilización de las muestras a la humedad considerada durante 12 horas a 550° C, así como a la temperatura de 300° C antes de introducir cada pulso de gas. Los resultados (figura 6.13) muestran una influencia más acusada de la humedad en los valores resistivos de las muestras a baja temperatura (300° C), mientras que la variación en los valores de resistencia a 550° C es mucho menos acusada. En ambos casos los valores de la resistencia disminuyen al aumentar la humedad.

También se puede observar que la muestra a 300° C presenta unos valores de resistencia mayores que a 550° C, coincidiendo el comportamiento ya mostrados en la figura 6.6 para una muestra sin aditivos metálicos.

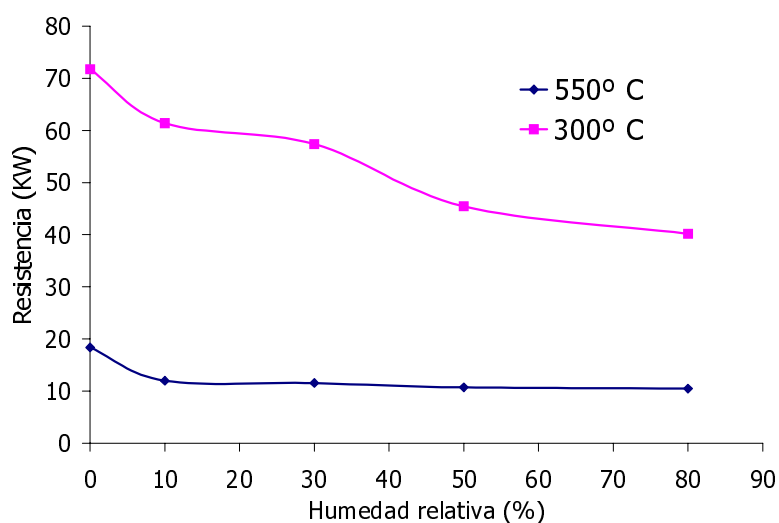


Figura 6.13 Valores resistivos muestra PTE a 300 y 550 ° C en función de la humedad relativa

Por último, se ha llevado a cabo un estudio de variación de la corriente en función de la temperatura en una secuencia de temperaturas descendentes tras una estabilización estándar en ambiente seco. Se pretende de este modo tratar de ver la posible presencia de diferentes especies absorbidas en la muestra, estudiando la posible existencia de varias energías de activación correspondientes a cada especie.

En el sistema utilizado en el ensayo, en el que la tensión se mantiene constante, la relación entre resistividades y corrientes es igual y toma la forma de la ecuación [6.3]:

$$I = I_0 \cdot \exp\left(\frac{-E_A}{KT}\right) \quad [6.3]$$

Tomando el valor de la constante de Boltzman $K=8,6 \cdot 10^{-5}$ eV/K y representando en ordenadas el valor $-\ln(I)$ en función del valor variable $(1/KT)$, se podrán obtener las energías de activación en eV como las pendientes de la curva representada en la figura 6.14.

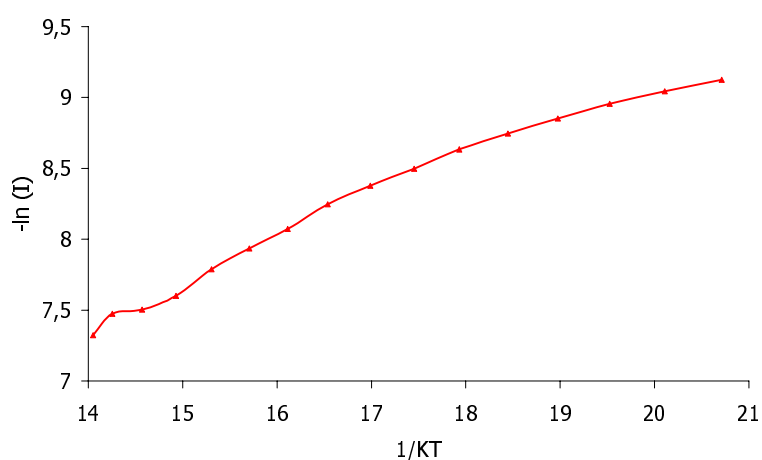


Figura 6.14 Curva de Arrhenius para muestra PTE

Se puede apreciar una inflexión en la pendiente de la curva en un valor del parámetro ($1/KT$) de aproximadamente 17, lo cual corresponde a unos 400°C de temperatura. Este resultado se comentará con más detalle en el capítulo de discusión.

6.2.3 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO

6.2.3.1 Respuesta al monóxido de carbono

Se ha llevado a cabo siguiendo la misma estabilización y la rutina de ensayo ya explicada en el anterior apartado. La única diferencia es que tanto la estabilización como los ensayos se han efectuado en atmósfera húmeda con un 40% de humedad relativa medida a temperatura ambiente.

En la figura 6.15 se muestran las respuestas eléctricas máximas (calculadas según la ecuación 6.1) obtenidas con cada tipo de muestra a cada una de las temperaturas a las que se han realizado las pruebas. Se observa en general que en todos los casos se ha reducido la temperatura a la que se produce la respuesta máxima, que ha pasado de 400° C en las muestras sin aditivos a oscilar entre 325 y 250° C. Por tanto se produce una reducción de entre 75 y 150° C, dependiendo del aditivo utilizado y la técnica mediante la

que se ha añadido a la película. La mayor reducción (150°C) se obtiene para el Pd enterrado.

En cuanto a la magnitud de la respuesta eléctrica, la mayor respuesta se produce utilizando en las muestras PTE (Pt enterrado), con un máximo de $S \approx 5$ a 275°C. La segunda mejor respuesta en magnitud corresponde a las muestras PDS (Pd superficial) con $S \approx 2$ a 300°C, seguida por las películas con Pd enterrado (PDE). Ninguna de las muestras obtenidas por el método multicapa (PTM y PDM) alcanzan un valor de sensibilidad por encima de 1. Esto mismo sucede con las muestras PTS (Pt superficial), que también presentan una baja magnitud en su respuesta eléctrica.

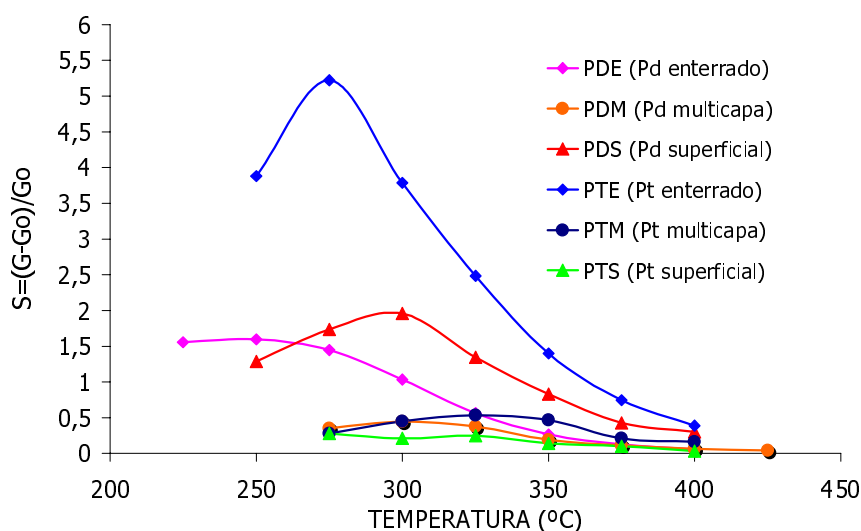


Figura 6.15 Máxima respuesta eléctrica de muestras de óxido de estaño con Pd y Pt añadidos según las tres técnicas empleadas

Además de la magnitud de la respuesta, otro parámetro a tener en cuenta es la velocidad de la misma. Si se define el tiempo de respuesta como el tiempo que se tarda en alcanzar el 90% de la respuesta máxima del sensor en las condiciones de ensayo definidas, se obtienen una serie de valores que quedan expuestos en la tabla 6.1.

Para analizar este parámetro hay que tener en cuenta un factor, que es la disminución en la temperatura óptima de funcionamiento, que hace reducir la

velocidad de las reacciones químicas que producen la variación de resistencia en el sensor. Por tanto se establece una comparación entre los tiempos de respuesta de muestras dopadas y sin dopar a 400°C (temperatura óptima para la muestra sin dopar) y los tiempos de respuesta a la temperatura de máxima sensibilidad de cada sensor. Se puede observar de este modo que no en todos los casos la temperatura a la que el grado de respuesta eléctrica es mayor es la más conveniente para el trabajo de la película como sensor, ya que la respuesta puede disminuir su velocidad en un grado considerable.

Tipo de muestra	Tiempo de respuesta a 400°C	Tiempo de respuesta a la Tª de máxima sensibilidad
Sin dopar	10 min	10 min ⇒ 400°C
PDE	4 min	21 min ⇒ 250°C
PDM	18 min	16 min ⇒ 300°C
PDS	2 min	20 min ⇒ 300°C
PTE	2 min	20 min ⇒ 275°C
PTM	8 min	23 min ⇒ 325°C
PTS	5 min	23 min ⇒ 325°C

Tabla 6.1 Tiempos de respuesta a 400° C y a la temperatura de máxima respuesta de cada tipo de muestra

Estableciendo la comparación a la misma temperatura, se observa un descenso en el tiempo de respuesta en todas las muestras excepto en la que contiene Pd en forma de multicapa. Las dos velocidades mayores corresponden también a las muestras que ofrecen mejor magnitud de respuesta: el Pd superficial y el Pt enterrado. Si en estas mismas muestras se considera la velocidad de reacción a la temperatura de máxima sensibilidad, se observa que es de 20 minutos tanto para el Pt enterrado como para el Pd superficial. Esto refuerza claramente la idea de que en algún caso puede ser conveniente buscar el compromiso entre magnitud de la respuesta y velocidad de la misma.

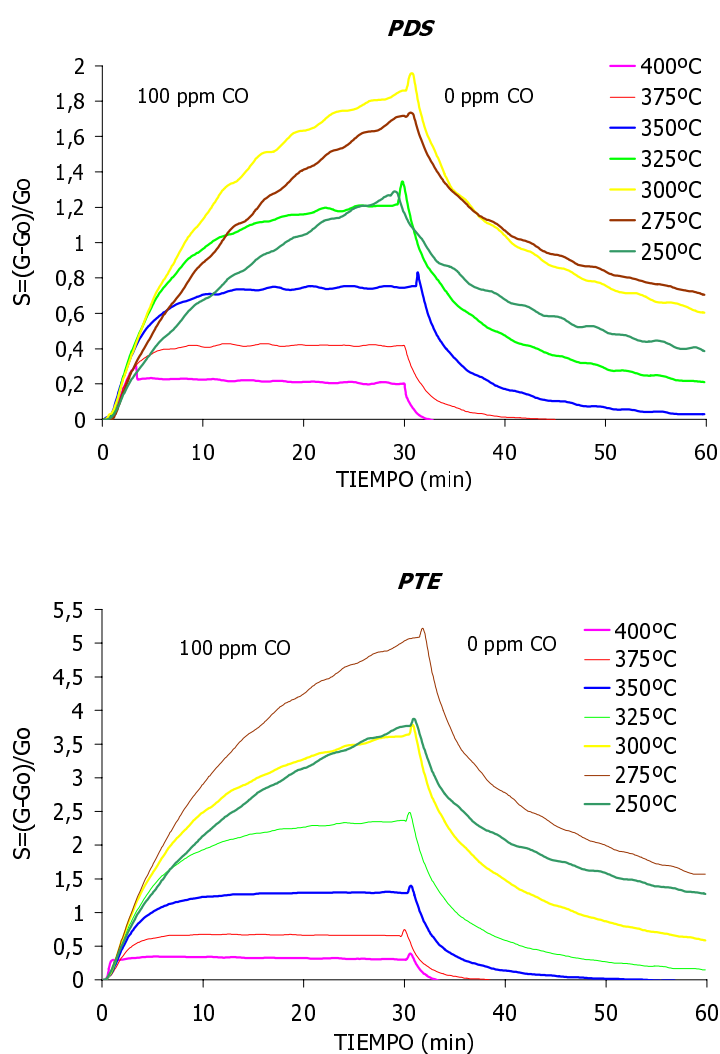


Figura 6.16 Gráficas de la respuesta eléctrica temporal de las muestras PTE y PDS (Pt enterrado y Pd superficial) ante 100 ppm de CO con un 40% de humedad relativa, a distintas temperaturas

En la figura 6.16 se exponen las respuestas temporales completas ante pulsos de 100 ppm de monóxido de carbono y 40% de humedad relativa, de las

muestras PTE y PDS, que son las que proporcionan una mayor magnitud en su respuesta eléctrica. Se pueden apreciar los flancos de subida de la señal al aplicar la concentración de 100 ppm de monóxido de carbono y el de bajada al cortar el CO e introducir aire limpio.

Todos los datos sobre la respuesta de películas con aditivo en presencia de monóxido de carbono expuestos hasta el momento se han obtenido analizando el efecto de 100 ppm del gas. Se ha elegido la muestra PTE que en conjunto presenta mejores características de respuesta al CO (en magnitud y tiempo de respuesta) para realizar sobre ella un ensayo con diferentes concentraciones del gas (entre 60 y 400 ppm). La prueba se ha llevado a cabo a 300° C y los resultados se han plasmado en la figura 6.17. Se han introducido pulsos de gas de 30 minutos de duración, intercalando 60 minutos de aire limpio entre pulso y pulso.

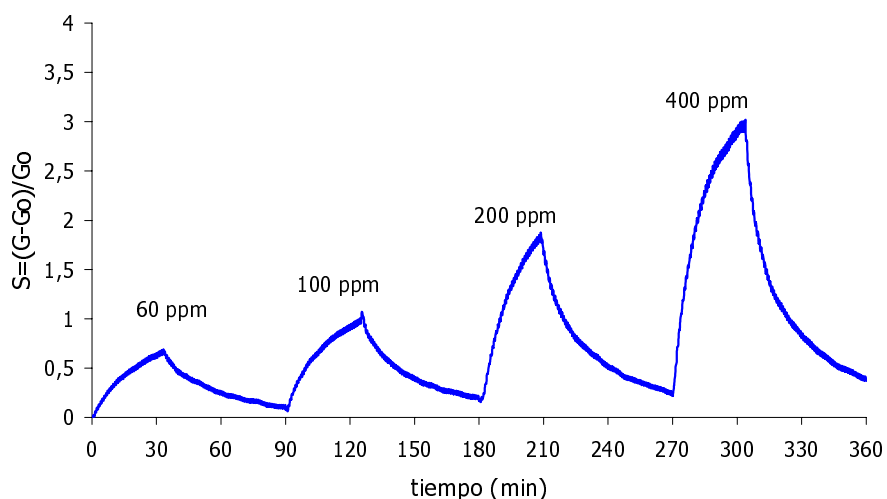


Figura 6.17 Respuesta temporal ante distintas concentraciones de CO de muestra PTE a 300°C y 40% de humedad relativa

La discrepancia entre la respuesta de una muestra PTE ante 100 ppm de CO a 300° entre este ensayo y el expuesto en la figura 6.13 es debida a la diferente forma en que se han llevado a cabo una y otra prueba. Se puede observar que tanto en este experimento como en el anterior la respuesta no llega a recuperar su línea base a la temperatura de 300°C. Esta puede ser la

causa de una respuesta menor ante pulsos sucesivos de gas, que probablemente dé origen a la discrepancia en las respuestas. Lo que se pretende ilustrar es la variación de la respuesta con las concentraciones de gas, que en el rango aquí estudiado tomaría la forma de la figura 6.18 (utilizando los puntos máximos de respuesta a cada concentración).

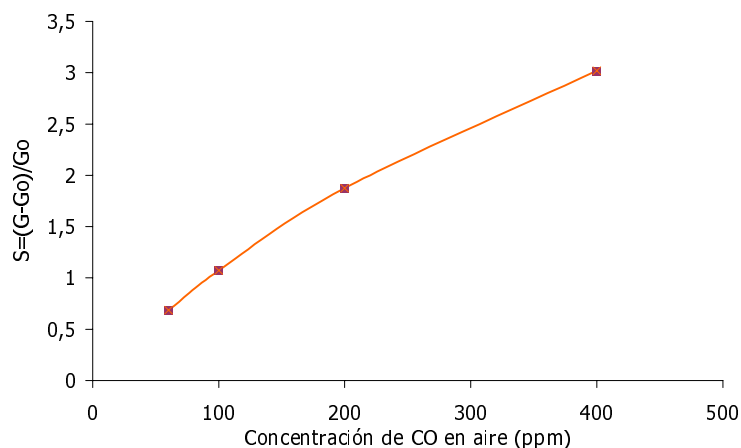


Figura 6.18 Respuesta ante distintas concentraciones de CO en aire de muestra PTE a 300°C y 40% de humedad relativa

Se ha llevado a cabo un estudio de la influencia de la humedad en la detección en las muestras PTE, para determinar la relevancia de este parámetro para la detección de 100 ppm de CO a 300° C. Los ensayos se han llevado a cabo estabilizando la muestra con la humedad deseada durante 12 horas a temperatura de 500° C. Tras la estabilización se han introducido los pulsos de 30 minutos de monóxido de carbono habituales en la rutina de ensayo, sin variar la humedad utilizada en la estabilización de la película. La gráfica de los valores máximos de sensibilidad en función de la humedad empleada toma la forma de la figura 6.19. En ella se puede observar que se produce un descenso acentuado de la sensibilidad en una atmósfera húmeda respecto a una atmósfera seca. A medida que la humedad aumenta la sensibilidad disminuye pero de forma mucho menos ostensible. Por tanto se puede considerar que la influencia de la humedad no tiene excesiva relevancia entre los valores estudiados (entre 10 y 80% de humedad relativa), pero sí que la tiene el hecho de que exista humedad en el ambiente frente a un ambiente seco.

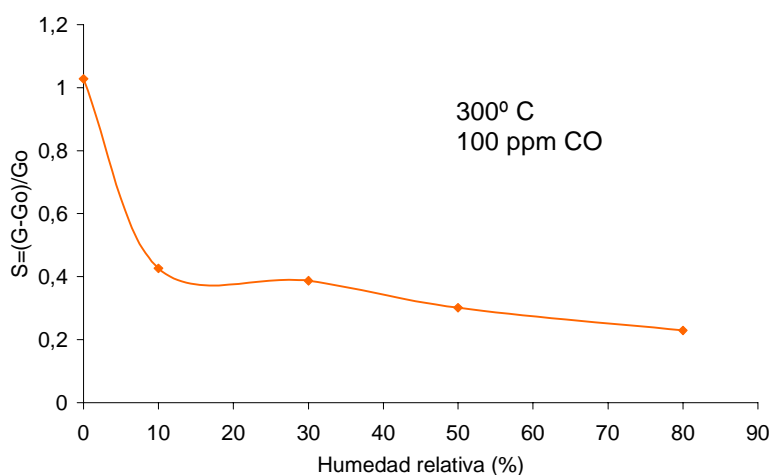


Figura 6.19 Variación de sensibilidad a 100 ppm de CO de muestra tipo PTE a 300°C en función de la humedad relativa

6.2.3.2 Respuesta a gases interferentes

Se han realizado pruebas con gases interferentes. Para elegir los gases cuyo efecto sobre el sensor se estudia, se ha tenido en cuenta la normativa europea EN 50291. Lo establecido por ésta se expuso en el apartado 1.4.2.2 y de ello se han derivado los ensayos, que se han realizado con los gases y concentraciones de la tabla 6.2.

Los experimentos con gases interferentes se han realizado con muestras PTE y PDS, por ser las que mayor respuesta al monóxido de carbono han ofrecido. Los ensayos se han realizado siguiendo el mismo patrón que con el CO (30 minutos de gas + 30 minutos de aire) y con la misma humedad. Se han estudiado las respuestas a tres temperaturas próximas a las de máxima sensibilidad: 300, 275 y 250° C para las muestras PTE y 275, 250 y 225° C para las muestras PDS. Se han obtenido datos de la selectividad medida según la fórmula 6.2:

$$Sel = \frac{S_{CO(100ppm)}}{S_{int}} \quad [6.2]$$

Gas	Concentración
Vapor de etanol	750 ppm
CH ₄	1%
NO _x	100 ppm
SO ₂	100 ppm
CO ₂	1%
HMDS	10 ppm

Tabla 6.2 Concentraciones de gases interferentes ensayados

Los datos de selectividad medida del modo indicado y empleando las concentraciones de la tabla 6.2 se exponen en las tablas 6.3 y 6.4.

T(°C)	etanol	CH ₄	NO _x	SO ₂	CO ₂
325	0,2	0,3	∞ (*)	7	∞
300	0,3	1	∞	20	∞
275	0,4	1,2	∞	19	∞

Tabla 6.3 Selectividad de las muestras PDS

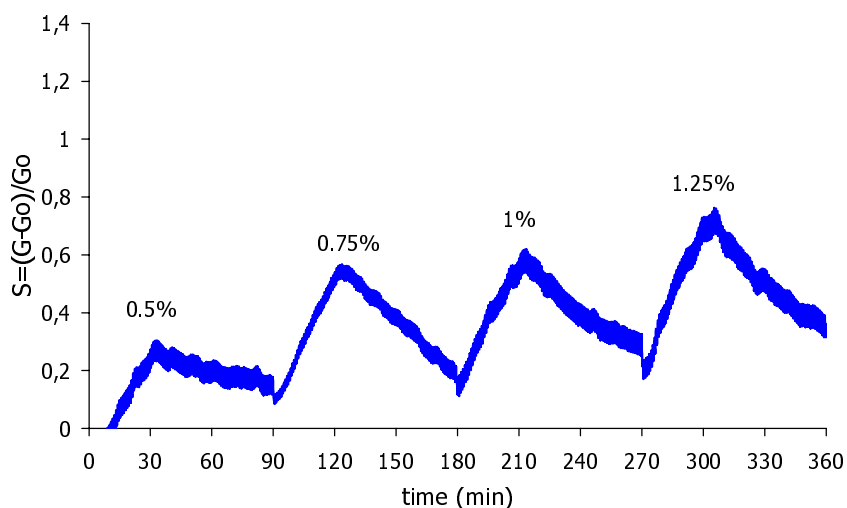
T(°C)	etanol	CH ₄	NO _x	SO ₂	CO ₂	HMDS
300	0,1	2,7	25	14	∞	47
275	0,4	19	40	23	∞	104
250	0,25	31	96	17	∞	202

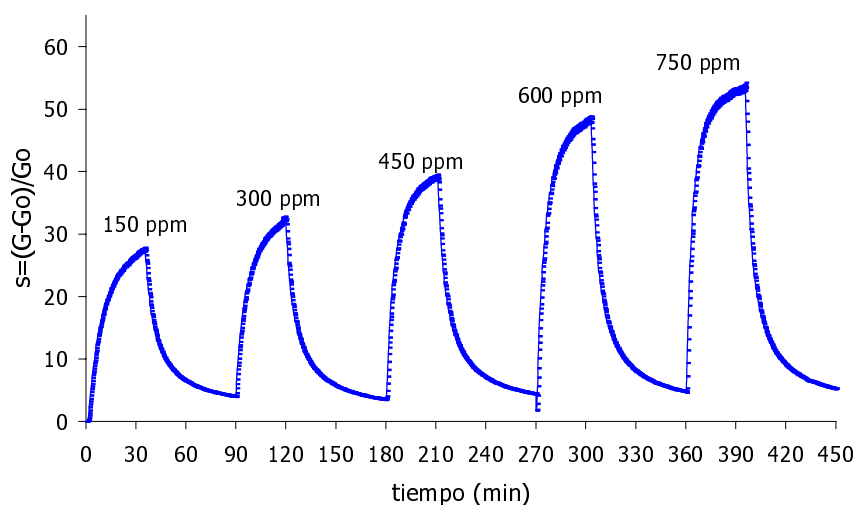
Tabla 6.4 Selectividad de las muestras PTE

(*) Los gases para los que se ha indicado una selectividad ∞ son aquellos que cuya presencia no provoca ninguna respuesta eléctrica en la película en cuestión.

Se observa en los resultados obtenidos que tanto el vapor de etanol como el metano en las concentraciones indicadas constituyen una presencia problemática a la hora de la detección de monóxido de carbono mediante la película PDS (Pd superficial). En cambio, con la película PTE (Pt enterrado) el metano deja de interferir de manera ostensible en la detección, aunque el etanol sigue resultando un interferente a tener en cuenta. El CO_2 , el NO_x y el HMDS son totalmente despreciables en cuanto a su interacción con esta película, mientras que el SO_2 tiene una respuesta algo mayor aunque aún significativamente inferior a la del propio monóxido de carbono.

Por su especial relevancia en aplicaciones de tipo doméstico, se han estudiado más detenidamente, ensayándolos con diferentes concentraciones a temperatura de 300°C (manteniendo la humedad en 40% rh) el metano y el vapor de etanol. El metano se ensaya con concentraciones que varían desde el 0,5% al 1,25%, mientras que el vapor de etanol se prueba entre 150 y 750 ppm. Los resultados obtenidos se exponen en las gráficas de la figura 6.20.

**(a)**



(b)

Figura 6.20 Respuesta a distintas concentraciones de metano (a) y vapor de etanol (b) de muestra PTE a 300°C y 40% de humedad relativa

Al igual que sucedía en el ensayo con distintas concentraciones de monóxido de carbono en las mismas condiciones, no se recupera la línea base de la señal eléctrica con los tiempos de descanso empleados en el experimento. Para conseguirlo sería necesario emplear una mayor temperatura, lo cual conduciría a una menor magnitud de respuesta.

En las gráficas de la figura 6.21 se muestra la relación de la respuesta eléctrica con las concentraciones de gas en los rangos estudiados tanto para metano como para etanol, tomando como datos las respuestas máximas obtenidas con cada concentración de gas. La concentración de metano se mide en % y la de etanol en ppm.

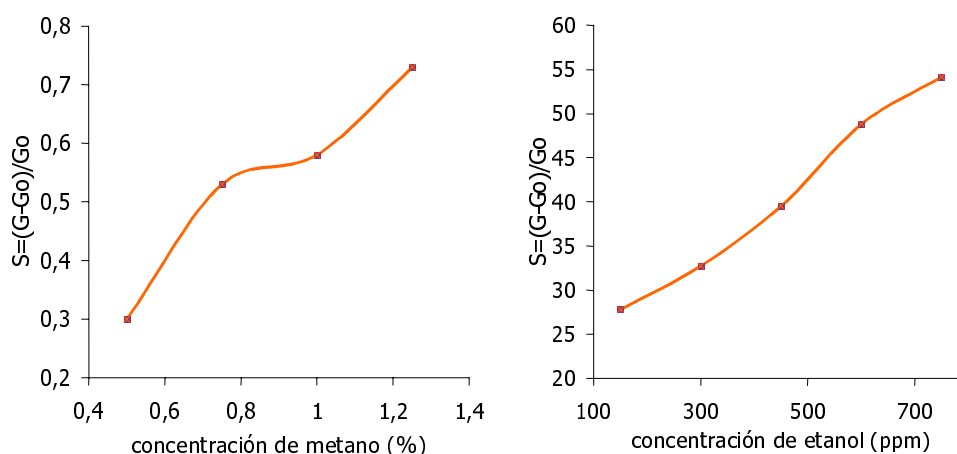


Figura 6.21 Gráficas de la variación máxima de respuesta eléctrica en función de las concentraciones de etanol y metano a 300° C

6.3 CARACTERIZACIÓN DE CONTACTOS INTERDIGITADOS COMO CONTACTO EN PELÍCULA DELGADA DE ÓXIDO DE ESTAÑO

Las muestras utilizadas en la caracterización de la influencia del ancho de pista del contacto interdigitado son las fabricadas según el proceso descrito en el apartado 5.3. Son muestras tipo PTE (aditivo y técnica que ofrecen la mayor respuesta) de 200 nm de espesor (espesor optimizado para la detección de CO), con una relación de aspecto constante y contactos interdigitados con la misma anchura y separación entre pistas. Se estudian tres valores diferentes de este parámetro: 50, 75 y 100 micras.

En este apartado se omiten tanto el análisis estructural como el eléctrico, puesto que ya se han efectuado para este tipo de películas en el apartado 6.2.

6.3.1 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO

Se ha estudiado la respuesta ante 100 ppm de CO en aire húmedo (40% de humedad relativa), según el proceso de estabilización y ensayo ya descrito. Se han realizado pruebas a muestras de 50, 75 y 100 micras de ancho de pista en

sus contactos interdigitados, con separación entre interdígitos igual al ancho de pista. Es importante recordar que se ha mantenido constante la relación de aspecto, es decir, el número de cuadrados medido en la película de óxido de estaño es igual en todas las muestras estudiadas.

Los resultados obtenidos se han plasmado en la figura 6.22 en forma de respuesta eléctrica máxima (S) a diferentes temperaturas. Como se puede observar, hay diferencias muy poco significativas al utilizar uno u otro interdigitado, al menos en los rangos aquí comparados, por lo que se puede inferir que este parámetro tiene escasa importancia en relación con la detección de monóxido de carbono, si se varía en la proporción en que se ha hecho en este trabajo.

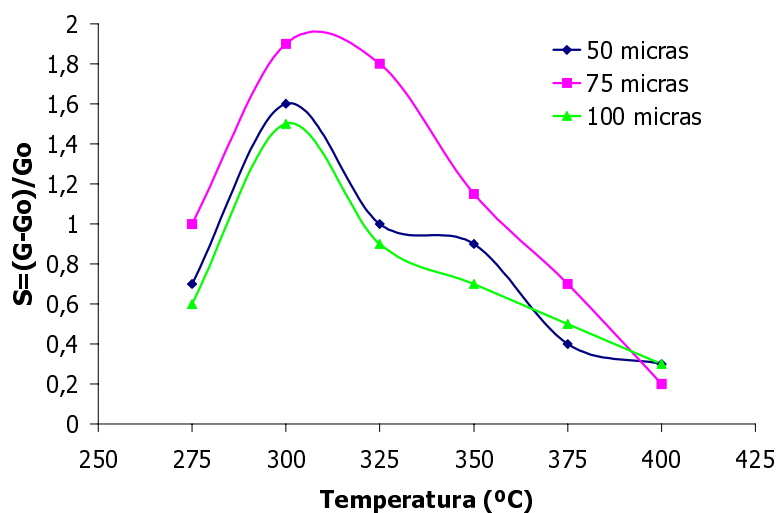


Figura 6.22 Respuesta eléctrica máxima en función de la temperatura de muestras PTE de 200 nm de espesor con diferentes interdigitados

6.4 CARACTERIZACIÓN DE FILTROS DE TIPO QUÍMICO PARA PELÍCULA DELGADA DE ÓXIDO DE ESTAÑO

Se han fabricado y caracterizado películas cuyas características se preveían óptimas para actuar como filtro ante gases interferentes que pudieran enmascarar la detección de monóxido de carbono. Las capas obtenidas para este fin pueden clasificarse en dos grupos:

- ✓ filtros químicos de película delgada
- ✓ filtros químicos de película gruesa

En este apartado únicamente se incluye la caracterización de las películas delgadas propuestas como filtro, por ser las fabricadas en nuestras instalaciones. La caracterización estructural de las películas gruesas se recoge respectivamente en trabajos de los grupos de la *Universitat de Barcelona* y de la *Université de Bourdeaux* respectivamente.

6.4.1 CARACTERIZACIÓN DE FILTROS DE PELÍCULA DELGADA

En el caso de los filtros de película delgada, el objetivo que se persigue es la obtención de una mayor porosidad en películas obtenidas a mayor velocidad de *sputtering*, con el objetivo de modular sus propiedades sensoras frente a los gases interferentes, de tal modo que el depósito del filtro se podría incluir de modo sencillo en el proceso de fabricación. Se estudiarán por tanto las propiedades estructurales de películas depositadas a mayor velocidad para comprobar si existen variaciones en las mismas, y se comprobará la respuesta electroquímica tanto al CO como a otros gases interferentes para verificar si se ha conseguido algún efecto sobre la misma.

6.4.1.1 Análisis microestructural

La microestructura de las películas fabricadas según el proceso descrito en el apartado 5.4.2 ha sido analizada por difracción de rayos X (XRD), por microscopía de fuerza atómica (AFM) y por fotoemisión de rayos X (XPS). Los resultados se exponen a continuación.

6.4.1.1.1 Análisis XRD

En cuanto a los tamaños medios de grano, estimados mediante la fórmula de Scherrer, se observan únicamente ligeras diferencias entre los diferentes planos y las velocidades de depósito utilizadas, oscilando entre los 10 y 15 nm de tamaño medio (figura 6.23).

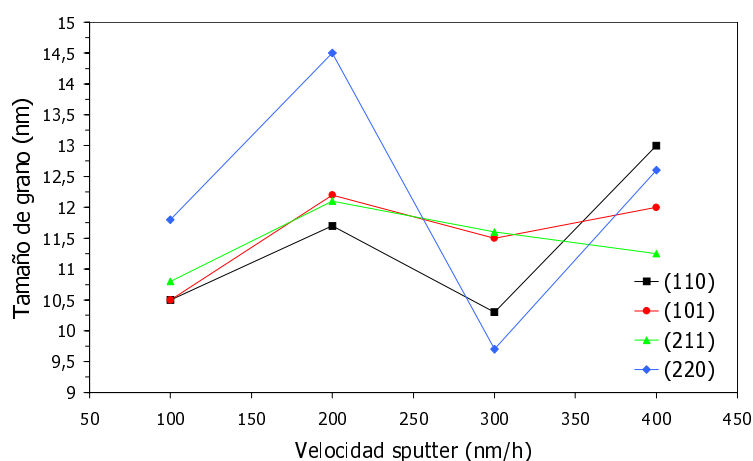


Figura 6.23 Tamaños medios de grano en los diferentes planos cristalográficos para películas crecidas a diferentes velocidades de *sputtering*

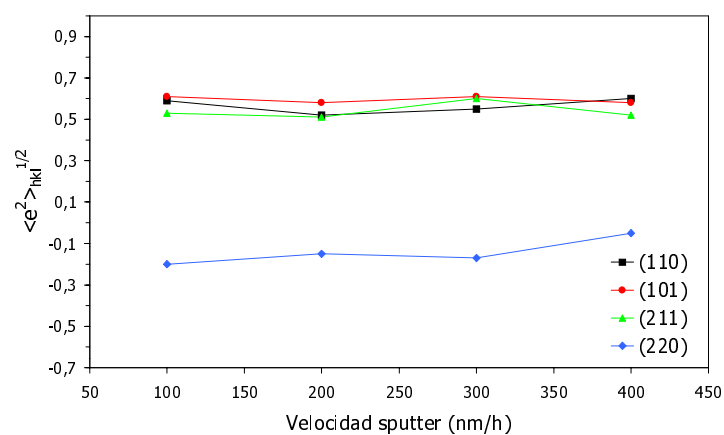


Figura 6.24 Deformaciones en los diferentes planos cristalográficos para películas crecidas a diferentes velocidades de *sputtering*

En cuanto a deformaciones (figura 6.24) el análisis XRD llevado a cabo muestra también que en el plano (220) es tractiva, mientras que en el resto de planos es compresiva. No se observa apenas evolución en la estructura de deformaciones en los materiales depositados a diferentes velocidades.

En este caso también se obtiene información acerca de las distorsiones de red Δa y Δc . Mientras que la primera sufre un ligero descenso, la segunda permanece prácticamente constante al variar las velocidades de depósito (figura 6.25). Como es de esperar, los resultados están en consonancia con los de las deformaciones de la figura 6.24, en los cuales tampoco se aprecian variaciones significativas al variar la velocidad de depósito.

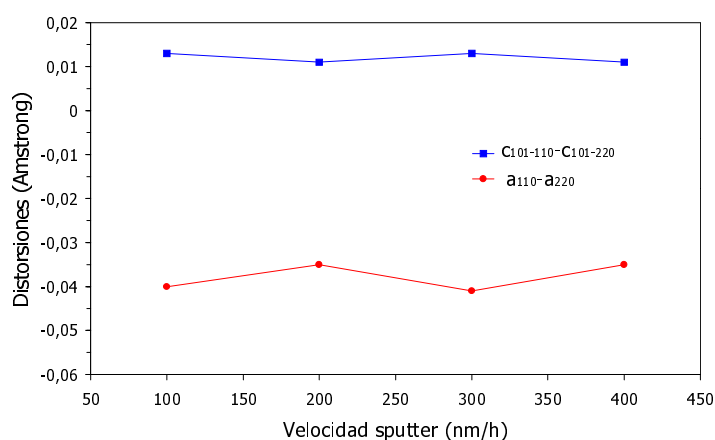


Figura 6.25 Distorsiones de la red cristalina en función de las intensidades de *sputtering*

Donde por el contrario sí se aprecian diferencias es en las intensidades relativas de los picos de difracción. En general existe una mayor ordenación preferencial hacia los planos (110) y (220), tal y como se puede ver en la figura 6.26. Este efecto se incrementa al aumentar la velocidad de *sputtering*. El efecto de aumento de las intensidades relativas I_{211}/I_{220} puede indicar una posible disolución de vacantes de oxígeno al aumentar la velocidad de depósito, aunque este efecto se observa en menor medida al aumentar la velocidad de depósito que al aumentar la temperatura de recocido de las muestras.

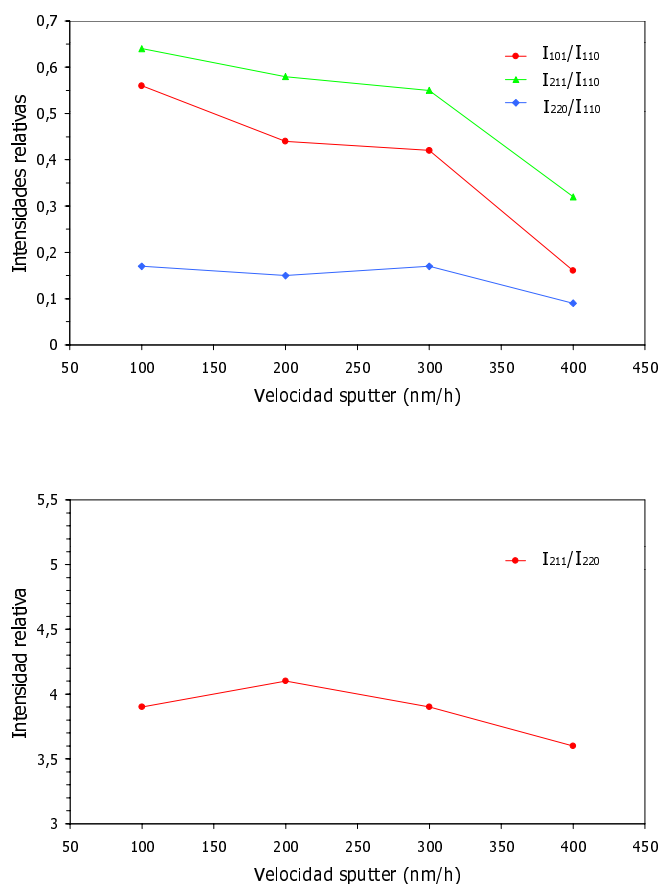
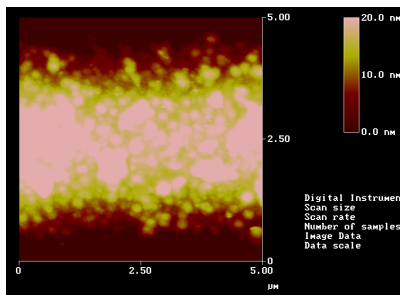


Figura 6.26 Intensidades relativas de los picos de difracción para diferentes velocidades de *sputtering*

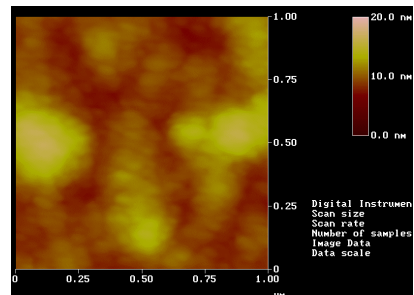
6.4.1.1.2 Análisis AFM

Se han realizado análisis AFM a las muestras depositadas con cada una de las cuatro velocidades que se están estudiando. Los resultados aparecen en la figura 6.27. Muy pocas diferencias surgen en este caso, tan solo se debe destacar un cierto aumento de la homogeneidad a mayor velocidad de depósito y una posible reducción del tamaño de grano.

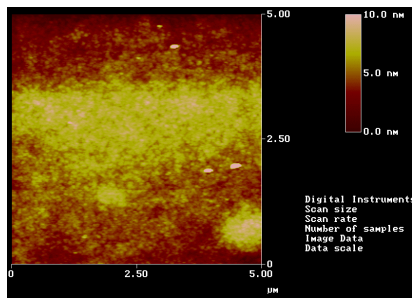
100 nm/h, escala 5 micras



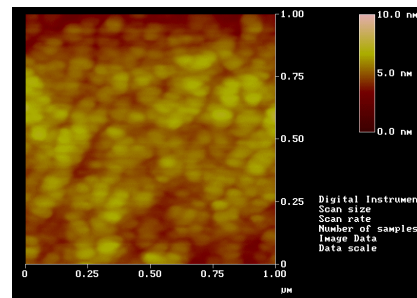
100 nm/h, escala 1 micra



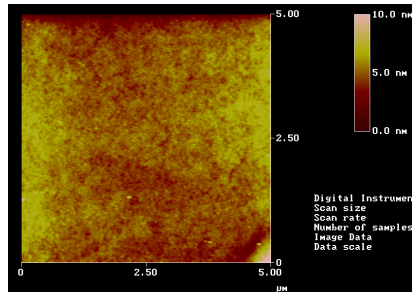
200 nm/h, escala 5 micras



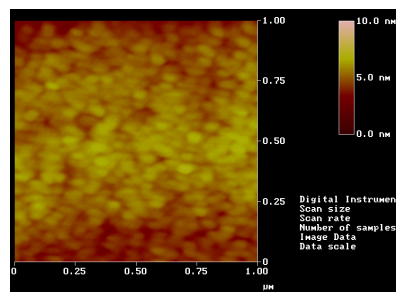
200 nm/h, escala 1 micra



300 nm/h, escala 5 micras



300 nm/h, escala 1 micra



400 nm/h, escala 5 micras

400 nm/h, escala 1 micra

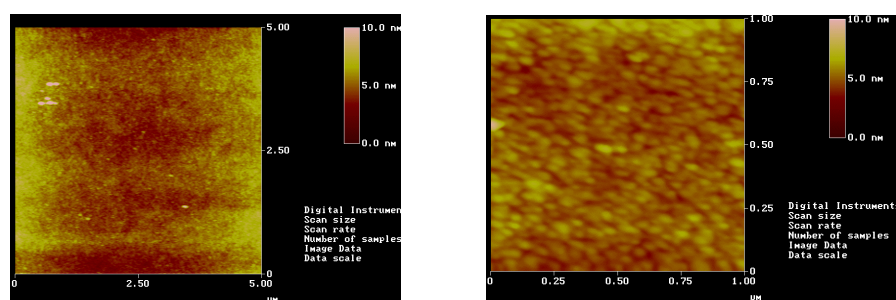


Figura 6.27 Micrografías obtenidas mediante análisis AFM para las muestras depositadas a diferentes velocidades de *sputtering*

6.4.1.1.3 Análisis XPS

Los análisis XPS han servido para obtener las concentraciones y el perfil en profundidad de la concentración de Pt en la muestra. En la figura 6.28 se muestran las gráficas de concentración atómica vs tiempo de *sputtering* (que da una medida de la profundidad a la que se encuentra la concentración señalada). Los perfiles de elementos principales en las tres muestras son exactamente iguales, por lo que se incluye uno a modo de ejemplo. Al comparar estos perfiles con los del apartado 6.2.1.1 se observa que apenas existe diferencia entre la muestra ya estudiada con Pt enterrado depositado a velocidad de 100 nm/h y las muestras cuyos perfiles se exponen en la figura 6.28, depositadas a 200 nm/h, 300 nm/h y 400 nm/h respectivamente. La única diferencia es la pequeña variación de altura del pico de concentración del Pt enterrado, que es ligeramente superior en estas muestras (aproximadamente 0,8% frente al 0,5% de la muestra depositada a 100 nm/h de velocidad). La posición en el interior de la película es prácticamente igual en todas las muestras y la difusión del Pt a lo largo de la muestra es prácticamente igual en todas las películas.

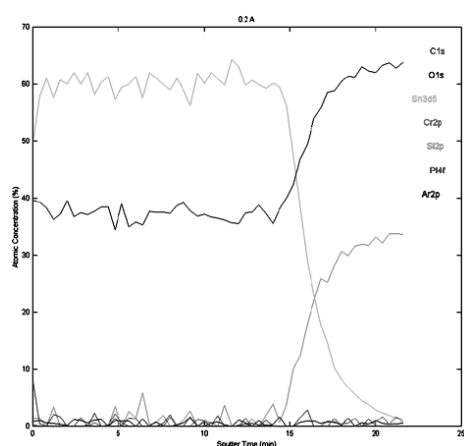
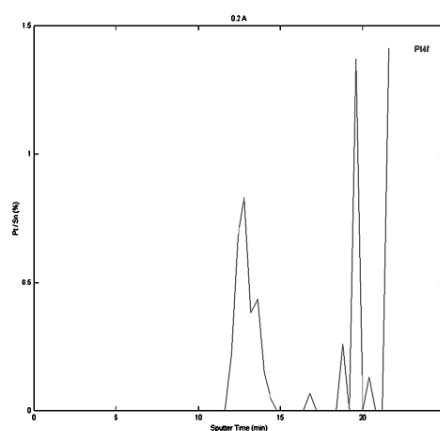
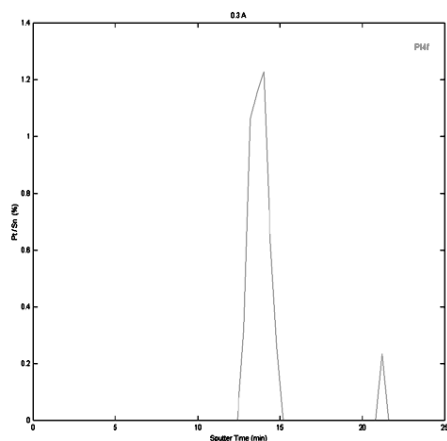
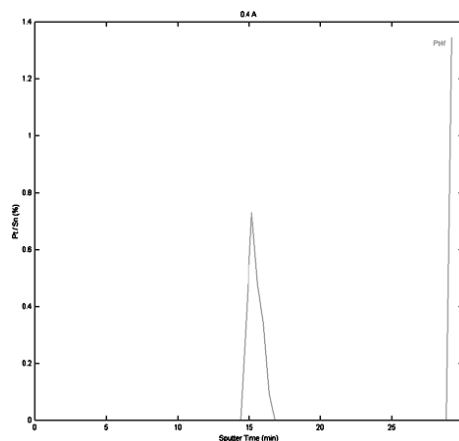
**PERFIL ELEMENTOS PRINCIPALES****PERFIL Pt (200 nm/h)****PERFIL Pt (300 nm/h)****PERFIL Pt (400 nm/h)**

Figura 6.28 Análisis XPS de películas obtenidas con diferentes velocidades de *sputtering*: concentración atómica vs *sputter time* (min)

6.4.1.2 Análisis electroquímico

Siguiendo las rutinas de estabilización y ensayo habituales se han realizado pruebas a las muestras depositadas a cuatro velocidades diferentes de *sputtering*. Se han realizado los experimentos con un 40% de humedad relativa

en muestras con un espesor estándar de 200 nm. Se ha analizado el efecto del monóxido de carbono (100 ppm) y de los dos gases interferentes más habituales en el ámbito doméstico: metano (1%) y vapor de etanol (750 ppm). Los resultados se expresan en forma de respuesta eléctrica (figura 6.29) en función de la temperatura de ensayo con cada uno de los tres gases. Se utilizan los datos de las muestras obtenidas a la velocidad original (100 nm/h) como base comparativa.

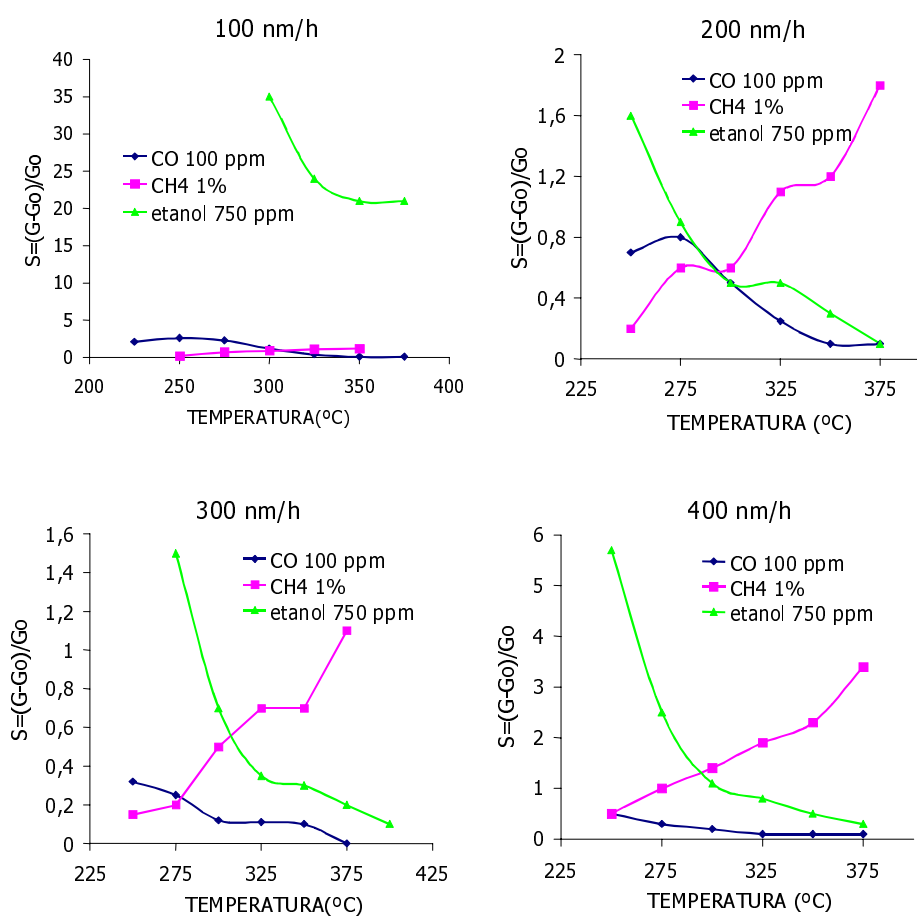


Figura 6.29 Respuesta eléctrica en función de la temperatura con diferentes gases de películas delgadas depositadas con distintas velocidades de *sputtering*

En general se observa un descenso generalizado de la respuesta a todos los gases utilizados en los *tests*, especialmente pronunciado en el caso del etanol. Las películas no demuestran ninguna sensibilidad preferente hacia ninguno de los gases.

6.4.2 CARACTERIZACIÓN DE FILTROS DE PELÍCULA GRUESA

Tal y como se expuso previamente al explicar el proceso de fabricación, se han realizado pruebas con dos tipos de película gruesa como posibles filtros: una película de alúmina con Pt como aditivo y otra película de óxido de estaño con Pd como aditivo. Se exponen los resultados previos referentes a las películas gruesas, en los que se ha fundado la elección de la película que se pretende usar como filtro. A continuación de dichos análisis se exponen los resultados obtenidos de la combinación de la película delgada sensora de 200 nm tipo PTE con cada una de las películas-filtro gruesas depositadas sobre la misma.

6.4.2.1 Filtros de película gruesa de alúmina

6.4.2.1.1 *Análisis electroquímico*

Se presentan en primer lugar resultados electroquímicos del análisis de películas gruesas de óxido de estaño con Pt y Pd como aditivos, en presencia de 100 ppm de CO, 1% de metano y 2000 ppm de vapor de etanol, en un ambiente con el 50% de humedad relativa, fabricados y ensayados en el *Laboratoire de Microélectronique IXL* de Burdeos [Debéda 96]. En segundo lugar se ofrecen los resultados de estas mismas películas ante los mismos gases cuando se les añaden tres tipos de películas de alúmina como posibles filtros:

- ✓ Al₂O₃ (alúmina) sin aditivos
- ✓ Al₂O₃ con Pd
- ✓ Al₂O₃ con Pt

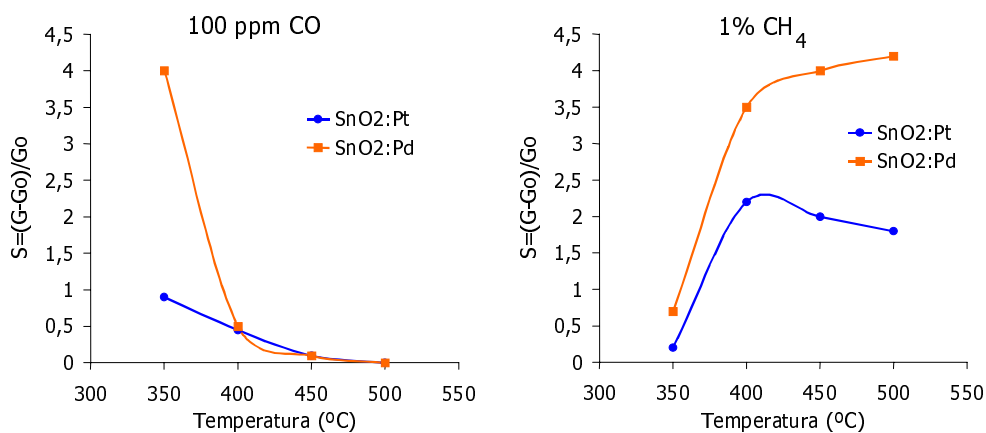
Por último, de estos resultados se infiere la posible utilidad del filtro para su uso sobre la película delgada y, por último, se exponen los resultados referentes a añadir una de las películas-filtro (Al₂O₃ con Pt) a la película delgada tipo PTE. Más detalles acerca de estas películas y sus posibles usos se pueden consultar en [Ménil 95] y [Debeda 97].

➤ *Películas gruesas de SnO₂ con Pd y con Pt*

El espesor de las películas estudiadas oscila entre 20 y 50 micras, valores típicos en este tipo de capas. Esta oscilación no hace variar sus propiedades sensoras, en contra de lo observado en películas delgadas.

En cuanto a los resultados de respuesta eléctrica observados en las películas que introducen Pt o Pd como aditivos, se puede ver en la primera gráfica de la figura 6.30 que la capa con Pd presenta una buena respuesta al monóxido de carbono a 350° C y al metano (segunda gráfica) entre 400 y 500° C. Esto permitiría una detección selectiva de estos gases mediante una modulación de la temperatura entre los valores indicados. Por el contrario, los resultados de la respuesta al vapor de etanol expuestos en la tercera gráfica de la figura 6.30, muestran claramente que este gas no deja de ser un problema de interferencia con ninguno de los dos aditivos (Pt y Pd), ya que ofrece una respuesta eléctrica muy superior a la del monóxido de carbono y metano a cualquiera de las temperaturas consideradas.

Por otra parte, es destacable que la película de óxido de estaño con Pd permite una mejor estabilización de la resistencia de base de la capa de material, así como una menor sensibilidad de la respuesta a la humedad.



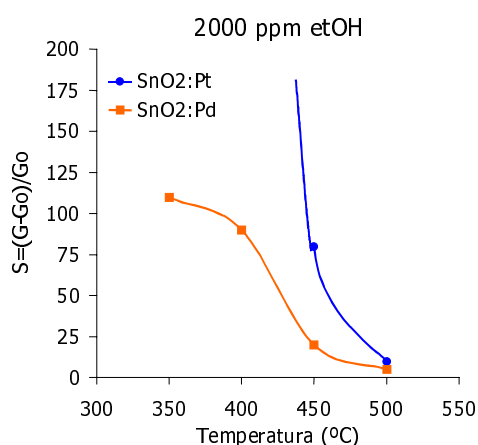


Figura 6.30 Respuesta eléctrica en función de la temperatura con diferentes gases de películas gruesas con Pt y Pd como aditivos

➤ *Películas gruesas de SnO₂ (Pd) con filtro de alúmina*

Se han depositado tres filtros de alúmina (sin aditivo y con Pt o Pd) sobre la película de SnO₂(Pd) cuyos resultados se han mostrado en el apartado precedente. Se observa que todos los filtros atenúan en todos los casos la respuesta a 400° C ante CO respecto a la de la muestra sin filtro. Por otra parte es de destacar el aumento de respuesta que se produce en la muestra con filtro de Al₂O₃(Pt) en presencia de vapor de etanol. En cuanto al metano, no hay variaciones en la respuesta al mismo en ninguno de los casos, salvo en la muestra con Al₂O₃(Pt) a 400° C, donde se produce un descenso en la misma.

De estos resultados se deduce que la película cuyo comportamiento se puede considerar más adecuado para su uso como filtro químico sobre la película PTE es la de Al₂O₃(Pt), dado que presenta nula reactividad ante el monóxido de carbono y muy alta ante el etanol.

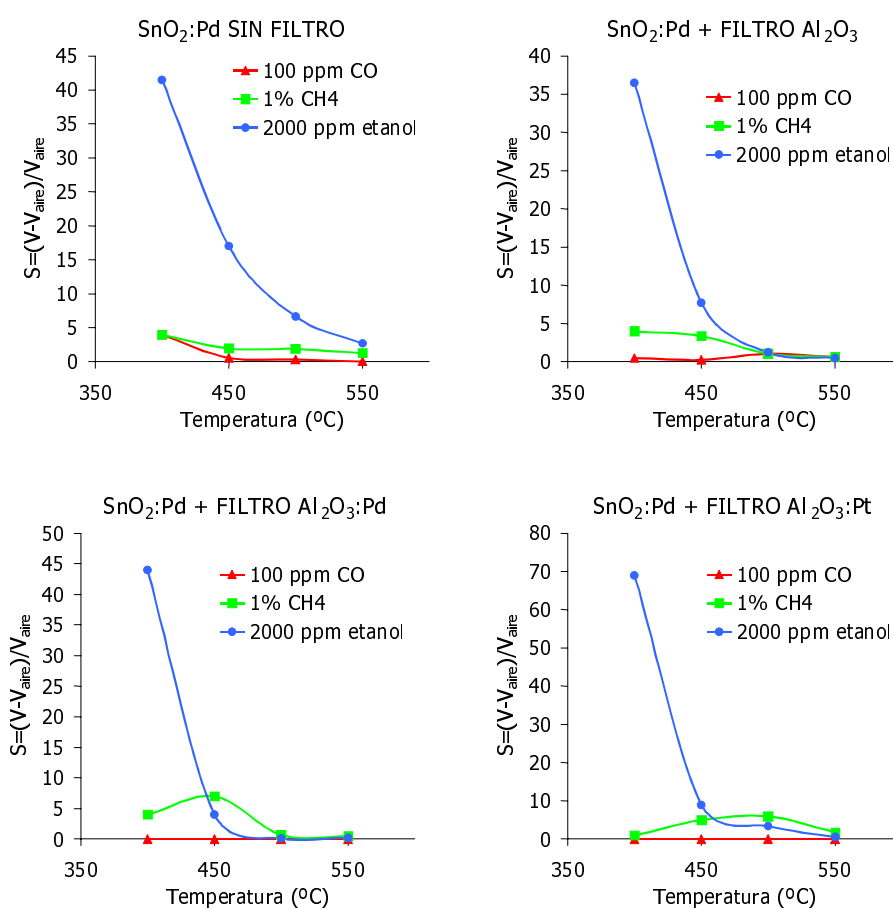


Figura 6.31 Respuesta eléctrica en función de la temperatura con diferentes gases de películas gruesas de óxido de estaño+Pd con filtros de alúmina diferentes

➤ *Películas delgadas de óxido de estaño tipo PTE con filtro de alúmina (Pt)*

La figura 6.32 muestra los resultados de superponer la película gruesa filtrante elegida de Al₂O₃(Pt) sobre la muestra PTE de película delgada. Tal y como se esperaba se obtiene una marcada atenuación de la respuesta al etanol, pero también se produce paralelamente un descenso de la sensibilidad al monóxido de carbono, que ofrece de este modo una respuesta inferior a 0,5.

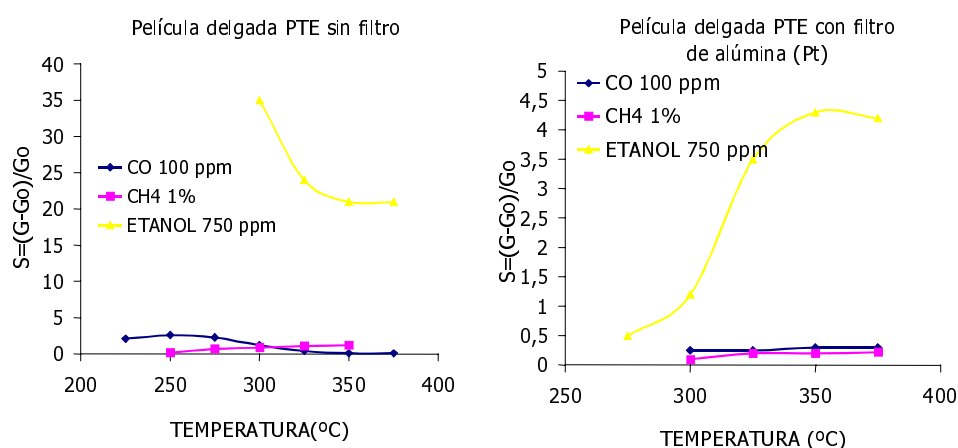


Figura 6.32 Respuesta eléctrica en función de la temperatura con diferentes gases de película delgada PTE sin filtro y con filtro de alúmina (Pt)

Si se recopilan los datos obtenidos y se ponen en forma de selectividad, es decir, del cociente de sensibilidades (CO/interferente) se puede ver la mejora relativa que se obtiene al añadir el filtro de alúmina. Los valores de selectividad en presencia de metano siguen teniendo valores similares a los de la película sin filtro, y los de selectividad al etanol, experimentan un ligero ascenso, pero continúan siendo bajos.

Temperatura	$Sel_{CHR} = S_{CO}/S_{CH4}$		$Sel_{EtOH} = S_{CO}/S_{EtOH}$	
	<i>Sin filtro</i>	<i>Con filtro Al_2O_3</i>	<i>Sin filtro</i>	<i>Con filtro Al_2O_3</i>
	350 °C	0,36	1,5	0,005
325 °C	1,33	2	0,02	0,07
300 °C	2,7	2,5	0,1	0,21

Tabla 6.5 Selectividad al CO frente al metano y al etanol de la película delgada sin filtro y con filtro de Al_2O_3 (Pd)

6.4.2.2 Filtros de película gruesa de óxido de estaño

En este caso se exponen en primer lugar los resultados correspondientes al ensayo de películas de óxido de estaño con un 10% de Pd obtenidos en el *Departament d'Electrònica, Enginyeria i Materials Electrònics* de la Universidad de Barcelona [Cirera 00] [Cirera 01]. A continuación se expone la respuesta eléctrica obtenida al añadir esta película sobre una película delgada de óxido de estaño tipo PTE. Ambos ensayos se realizan en presencia de monóxido de carbono, metano y vapor de etanol con una humedad relativa del 40%.

6.4.2.2.1 Análisis electroquímico

➤ Película gruesa de SnO_2 con 10% de Pd

Se han analizado estas muestras en presencia de 100 ppm de CO, 0,5% de metano y 100 ppm de etanol. Las respuestas a estas pruebas se pueden ver en la figura 6.33.

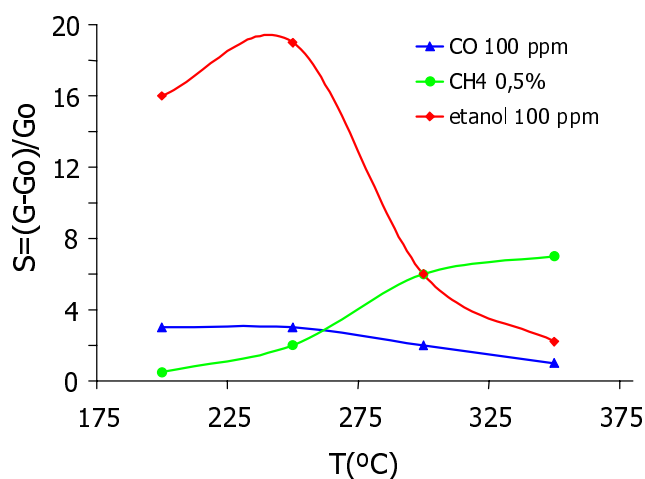


Figura 6.33 Respuesta eléctrica de películas gruesas de SnO_2 con 10% de Pd

Se puede señalar que en este caso la sensibilidad al etanol es notablemente superior a la del CO y metano a bajas temperaturas, mientras que a 350°C la respuesta al metano llega a superar a la del etanol. A la hora de comparar estos resultados con los de otras películas expuestas en este trabajo,

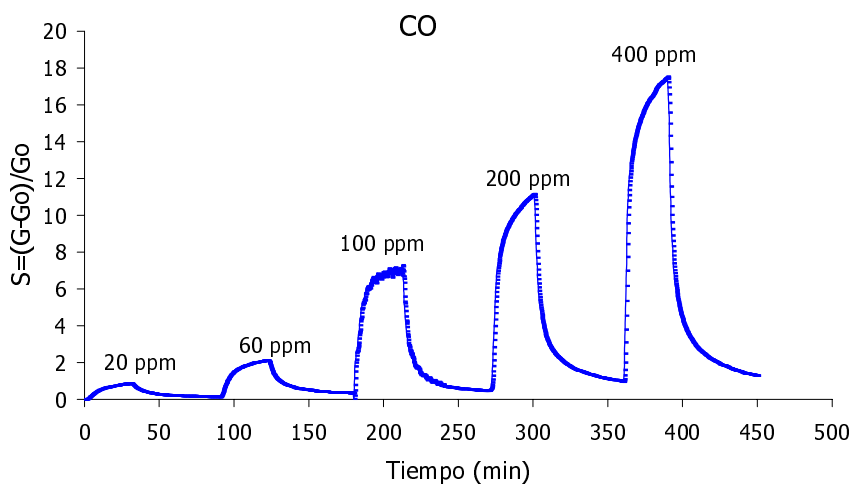
es necesario tener presente que la concentración de etanol empleada es en este caso sensiblemente inferior la utilizada en otros casos. La alta sensibilidad al etanol de la película hace pensar en su posible uso como filtro.

➤ *Película delgada de SnO₂ tipo PTE con filtro de película gruesa de SnO₂ con 10% de Pd*

En este caso se han realizado pruebas con varias concentraciones de los gases estudiados también en apartados precedentes, a una temperatura de 300°C, de forma similar a los ensayos llevados a cabo en el apartado 6.2.2.2:

- ✓ 20-400 ppm de CO
- ✓ 0,5-1,25 % de metano
- ✓ 300-750 ppm de vapor de etanol

Los resultados obtenidos de dichos ensayos se pueden ver en las gráficas de la figura 6.34.



(a)

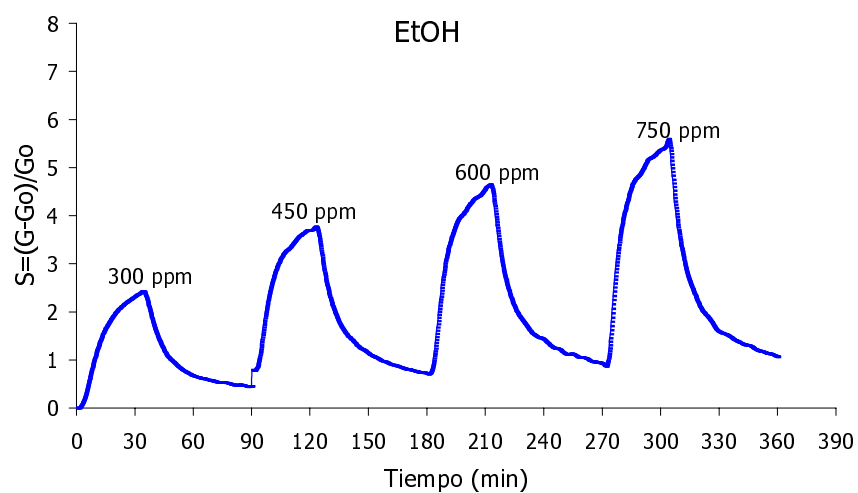
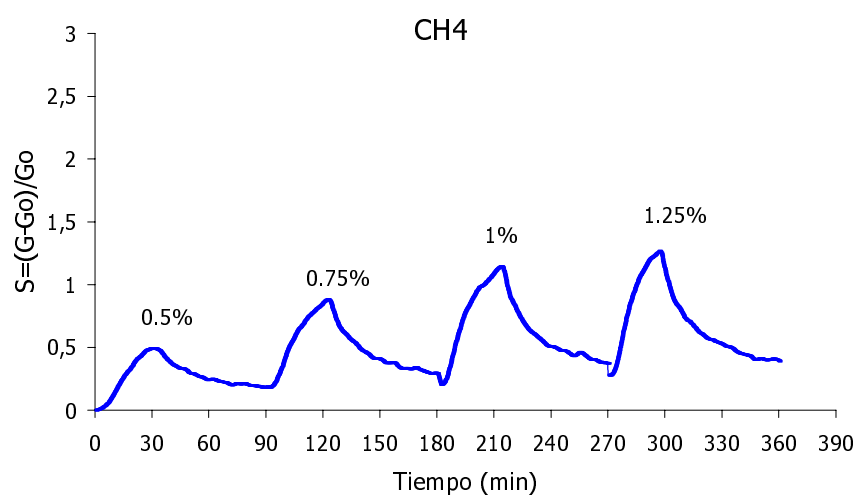


Figura 6.34 Respuesta a distintas concentraciones de CO, metano y vapor de etanol de muestra PTE con filtro de película gruesa de SnO₂(Pd) a 300°C y 40% de humedad relativa

Se puede apreciar un aumento de la respuesta eléctrica tanto al monóxido de carbono como al metano (figuras 6.14 y 6.17), así como una importante atenuación de la respuesta al etanol respecto al mismo tipo de muestra sin filtro. Respecto a los resultados obtenidos con las muestras PTE con filtro de alúmina cabe destacar el hecho de que la respuesta al monóxido, gas para el que se intenta optimizar la respuesta de la película, no disminuya con el filtro de SnO₂, lo que sí sucedía en las muestras con filtro de alúmina.

A pesar de que también se produce un aumento en la respuesta al metano, a la temperatura considerada esta sigue siendo despreciable frente a la respuesta al CO.

Si se comparan los datos de selectividad obtenidos a 300° C sin filtro y con el filtro de SnO₂ (Pd), con las concentraciones de gas estándar (100 ppm de CO, 1% de CH₄ y 750 ppm de EtOH), se observa una mejora ostensible en la capacidad de discriminación de CO en presencia de los dos interferentes, como se puede ver en la tabla 6.6.

Temperatura	$Sel_{CH_4} = S_{CO}/S_{CH_4}$		$Sel_{EtOH} = S_{CO}/S_{EtOH}$	
	Sin filtro	Con filtro SnO ₂	Sin filtro	Con filtro SnO ₂
300 °C	2,7	5,8	0,1	1,3

Tabla 6.6 Selectividad al CO frente al metano y al etanol de la película delgada PTE sin filtro y con filtro de SnO₂ (Pt)

6.5 COMPENDIO DE RESULTADOS

En conjunto se pueden resumir los resultados presentados en este capítulo, agrupándolos en bloques en el mismo orden en que se han expuesto previamente.

- **RESULTADOS RELATIVOS AL ESPESOR DE LAS MUESTRAS**
 - El **análisis microestructural** muestra la influencia del incremento de la temperatura de recocido en el aumento del tamaño de grano,

así como en la disminución de las distorsiones y deformaciones de la red cristalina, señalándose también una posible disminución de las vacantes de oxígeno indicada por las intensidades relativas de los picos de difracción.

- El **análisis eléctrico** únicamente confirma la disminución de la resistencia de una muestra de 200 nm de espesor al aumentar la temperatura.
- El **análisis electroquímico** (realizado con 0% rh) conduce a determinar el espesor óptimo de película para detectar monóxido de carbono, que resulta estar alrededor de 200 nm. Se analiza también la influencia de la humedad, concluyendo que disminuye la sensibilidad al gas, por lo que es necesario tenerla en cuenta en ensayos subsecuentes.

➤ **RESULTADOS REFERENTES A LA UTILIZACIÓN DE ADITIVOS EN EL ÓXIDO DE ESTAÑO**

- Los **resultados microestructurales** revelan en este caso la ubicación y concentración de los aditivos empleados (Pt y Pd) añadidos mediante tres técnicas (aditivo enterrado, multicapa y superficial), que dan lugar a 6 tipos de muestras: PTE, PTS, PTM, PDE, PDS, PDM.
- Los **resultados eléctricos** no muestran una variación importante en los valores resistivos de las diferentes muestras, salvo en el caso de las de tipo PDM. Se observa por otra parte que la humedad influye en los valores resistivos en mucha mayor medida a 300° C que a 550° C.
- Los **resultados electroquímicos** revelan en primer lugar un descenso de la temperatura de máxima sensibilidad de la película en todos los casos. En segundo lugar concluyen en que las muestras PTE y PDS son las más adecuadas en la detección de CO, tanto por la mayor magnitud de su respuesta eléctrica como por su menor tiempo de respuesta. En tercer lugar se estudia la influencia de varias concentraciones de humedad en la detección de gas a 300° C, observándose que se produce una reducción de sensibilidad

a medida que aumenta este parámetro. Por último, se estudia el comportamiento de las muestras PDS y PTE ante gases interferentes. El metano resulta problemático únicamente con la muestra PDS mientras que el etanol interfiere en gran medida tanto en la muestra PDS como en la PTE. En conclusión, la muestra que mejor se comporta en general ante interferentes es la PTE.

➤ **INFLUENCIA DE LOS CONTACTOS INTERDIGITADOS EN LA DETECCIÓN DE CO**

- Los **resultados electroquímicos** revelan una baja influencia en la sensibilidad al CO del ancho y separación entre pistas en los contactos interdigitados en el rango estudiado entre 50 y 100 micras de separación.

➤ **UTILIZACIÓN DE FILTROS PARA MEJORA DE LA SELECTIVIDAD AL CO ANTE GASES INTERFERENTES**

- **Películas delgadas como filtro.** El estudio tanto microestructural como electroquímico de estas películas, depositadas con diferentes velocidades de *sputtering*, lleva a descartarlas para su uso como película filtrante, ya que no muestran ninguna sensibilidad preferencial por ninguno de los gases interferentes cuya señal se desea eliminar.
- **Películas gruesas de Al₂O₃ como filtro.** Un previo estudio del comportamiento de películas gruesas de SnO₂ dopadas con Pt y Pd, seguido del estudio de las prestaciones de filtros de alúmina (con y sin aditivos) sobre dichas películas, conducen a la elección de un filtro de Al₂O₃ (Pt) para su utilización sobre película delgada. Los resultados de añadir dicho filtro a una muestra PTE conducen únicamente a ligeras mejoras en su selectividad, con la desventaja de disminuir la sensibilidad de la película al CO.
- **Películas gruesas de SnO₂ como filtro.** También en este caso el conocimiento previo del comportamiento de una película gruesa de SnO₂ con Pd, conduce a su elección como filtro para su colocación sobre la película delgada tipo PTE. En este caso se consiguen unas

buenas prestaciones en cuanto a mejora tanto de la sensibilidad como de la selectividad ante metano y etanol.

6.6 BIBLIOGRAFÍA

- [Olaizola 99] S.M. Olaizola, "*Crecimiento de películas delgadas de SnO₂ mediante pulverización catódica para el desarrollo de microsensores de gas metano*", Tesis Doctoral, Universidad de Navarra (1999)
- [Yamazoe 91] Noboru Yamazoe, "*New approaches for improving semiconductor gas sensors*", Sensors and Actuators B 5 (1991), 7-1
- [Debéda 96] H. Debéda, "*Dispositifs multi-capteurs sélectifs au méthane, réalisés en technologie microélectronique hybride couches épaisses*", L'Université Bordeaux (1996)
- [Ménil 95] F. Ménil, C. Lucat, H. Debéda, "*The thick-film route to selective gas sensors*", Sensors and Actuators B 24-25 (1995), 415-420
- [Debeda 97] H. Debéda, L. Dulau, P. Dondon, F. Menil, C. Lucat, P. Massok, "*Development of a reliable methane detector*", Sensors and Actuators B 24-25 (1995), 415-420
- [Cirera 00] Albert Cirera, "*New technologies and their characterisation for nanostructured SnO₂ gas sensor devices*", Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (2000)
- [Cirera 01] A. Cirera, A. Cabot, A. Cornet, J.R. Morante, "*CO-CH₄ selectivity enhancement by in-situ Pd-catalyzed microwave SnO₂ nanoparticles for gas detectors using active filter*", Sensors and Actuators B 78 (2001), 151-160

CAPÍTULO 7

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La discusión se ha ordenado siguiendo en la medida de la posible la estructura del capítulo de resultados experimentales, con algunas modificaciones. Se han establecido los puntos a tratar siguiendo los apartados que a continuación se enumeran:

- Resultados relacionados con la microestructura y el espesor de las muestras de óxido de estaño. En este apartado se tratan los aspectos relacionados con los tratamientos térmicos encaminados al control de la microestructura, principalmente del tamaño de grano. Se discute la influencia del espesor de las películas en la detección de gas y se intenta relacionar con algunos modelos teóricos propuestos en la bibliografía. Por último se explica el papel de los contactos, y su relación con los aspectos geométricos de la película.
- Influencia de los aditivos en la detección de gas. Se contrastan en este apartado los resultados de muestras con y sin aditivos, obtenidas por diferentes técnicas, y se realiza un análisis de los resultados estructurales y su relación con los electroquímicos. También se examina el papel de la humedad en la detección de gas, y por último se analiza el papel de los gases interferentes en la detección y los resultados obtenidos al respecto, tanto en nuestro caso como en las referencias que se aportan.
- Utilización de filtros integrados para la mejora de la selectividad al monóxido de carbono. Para finalizar se comparan los resultados obtenidos en cuanto a selectividad con un filtro químico integrado y se

analiza el comportamiento del mismo, contrastándolo con el de otros filtros similares referenciados en la bibliografía.

7.1 RESULTADOS RELACIONADOS CON LA MICROESTRUCTURA Y EL ESPESOR DE LAS MUESTRAS DE ÓXIDO DE ESTAÑO

La estequiometría del óxido de estaño es un factor determinante de sus propiedades. Para alcanzar un valor adecuado de la misma estudios relacionados con la detección de metano previos a este trabajo [Gutiérrez 99][Olaizola 99] han demostrado que, tal y como ya se ha expuesto en el apartado 6.1 del capítulo de resultados experimentales, el *sputtering* reactivo a partir de blanco de estaño en atmósfera 100% de oxígeno es la opción indicada, por no presentar partes metálicas tras el *annealing* y ser por ello más resistente al envejecimiento. Dado que este aspecto es también de interés cuando el gas a detectar es monóxido de carbono, se ha tomado como punto de partida la utilización de esta misma técnica para la obtención del material sensor.

El estudio de espesores en los mencionados trabajos sobre la detección de CH₄ concluye que el espesor más eficaz para detectar dicho gas es de 600 nm. Dados los antecedentes de influencia del espesor en la detección de gas en películas delgadas depositadas por *sputtering*, se llevan a cabo ensayos electroquímicos que conducen a determinar el espesor que resulta óptimo en el caso de la detección de monóxido de carbono, resultando en este caso un espesor de unos 200 nm el más adecuado (apartado 6.1.2). Por este motivo los análisis estructurales se llevan a cabo sobre muestras de este espesor. A continuación se realiza el comentario crítico de los resultados obtenidos al respecto.

7.1.1 TEMPERATURA DE ANNEALING Y TAMAÑO DE GRANO

Se han efectuado análisis estructurales XRD y AFM de las películas de SnO₂ de 200 nm de espesor (apartado 6.1) para determinar la temperatura de *annealing* necesaria para obtener los parámetros estructurales adecuados en la detección de gas, principalmente el tamaño de grano apropiado.

Como se expuso en el apartado 3.5.3.2 en referencia a la conducción en películas delgadas, la extensión de la región de carga espacial, crítica en la detección de gas, depende de la longitud de Debye L_D (fórmula 3.17) y de la carga superficial, que es a su vez función del oxígeno absorbido en superficie. En los semiconductores esta magnitud tiene un valor comparable al de parámetros estructurales como el tamaño de grano. Tal y como se expuso en este punto, el valor de la longitud de Debye debe relacionarse con el tamaño de grano (L_C) de tal modo que $L_D < L_C/2$ para que la variación en el mecanismo de conducción sea sustancial y desemboque en la mayor variación posible de la conductividad del material. [Ogawa 82] estima la profundidad de la zona de depleción para partículas obtenidas por evaporación en 3 nm y [Göpel 95] estima el mismo tamaño en material sinterizado. La figura 7.1 [Choe 01] recopila las estimaciones de la longitud de Debye realizadas por Ogawa y McAleer.

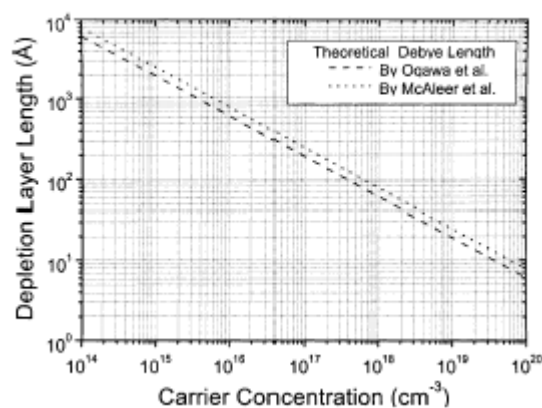


Figura 7.1 Longitud de Debye en función de la concentración de portadores a 300° C

Los valores señalados en la bibliografía para optimizar la detección de gas basándose en los mecanismos explicados apuntan a tamaños de grano reducidos, de alrededor de 12 nm [Yamazoe 91] [Bârsan 94]. Estos tamaños de grano son difíciles de unir a una buena estabilización de las propiedades de las películas y a una estequiometría estable, parámetros que se alcanzan en ambos casos mediante los tratamientos térmicos aplicados al material.

En la figura 6.1 se puede observar que los tamaños de grano próximos a los mencionados se obtienen en el presente caso con temperaturas de recocido tanto de 400 como de 600° C, siempre en atmósfera de aire sintético y durante 10 horas. Las conclusiones que se extraen de lo mostrado por dicha gráfica son las siguientes:

- ✓ Dado que la temperatura de 400° C es inferior a la temperatura de estabilización que posteriormente se emplea en las películas, utilizarla puede inducir cambios en el tamaño de grano del material durante su funcionamiento, por lo cual esta temperatura ha de ser descartada, a pesar de que su capacidad de detección sea probablemente más elevada [Diéguez 96].
- ✓ La temperatura de 800° C tampoco se considera apropiada por llevar aparejado un crecimiento de grano superior al deseado (alcanzando valores de unos 35 nm).
- ✓ Por tanto, entre los posibles tratamientos térmicos considerados, se escoge como óptimo el de 10 horas en aire sintético a 600° C de temperatura, por alcanzar de este modo una temperatura superior a la de estabilización de las muestras (evitando el envejecimiento durante su funcionamiento) y procurar además un tamaño de grano adecuado.

Si se establece una comparación entre los tamaños medios de grano obtenidos con diferentes tratamientos térmicos a películas de *sputtering* de 200 y 600 nm de espesor, se pueden apreciar las diferencias y semejanzas entre ambas en la figura 7.2. En las figuras sucesivas las líneas continuas corresponden a las muestras de 200 nm y las de trazos a las de 600 nm. La evolución del tamaño de grano para las diferentes familias de planos (diferenciadas por colores) es similar para ambos espesores de película. La única discrepancia entre ambas familias es que el crecimiento de grano a 800° C es ligeramente inferior en las de 200 nm. Se explica este fenómeno dada la limitación en el crecimiento de grano inherente a los bajos espesores de película. De todas formas, este hecho no tiene mayor relevancia en este caso, ya que no se va a utilizar 800° C como temperatura de tratamiento.

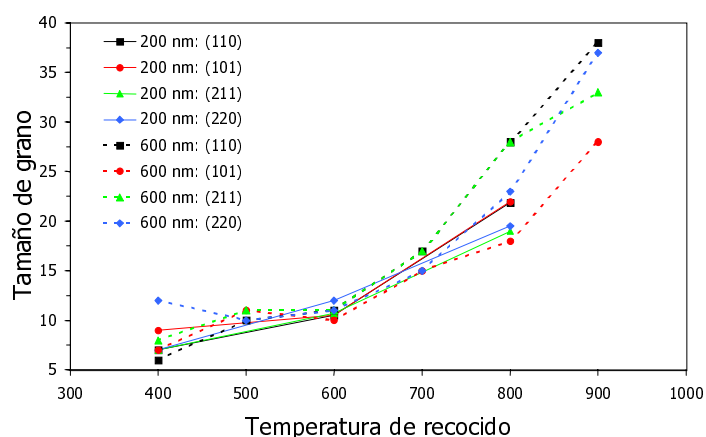


Figura 7.2 Comparación de tamaños de grano para distintas temperaturas de recocido de 10 horas en aire sintético, sobre películas de SnO₂ de 200 y 600 nm de espesor

Resulta interesante la comparación entre estos datos de tamaños de grano y los obtenidos por medio de otras tecnologías. Se presenta un resumen de estos datos en la tabla 7.1, especificando el método de fabricación, la temperatura de obtención del material, el recocido y su tamaño de grano.

Referencia	Método	T _{obtención}	T _{annealing}	Tamaño grano
[Yamazoe 91]	Sinterizado	700°C	X	< 20 nm
[Demarne 92]	Rf Sputtering reactivo	X	600°C N ₂ 1h + 500°C aire 1h + 400°C aire 24h	13-23 nm
[Gautheron 93]	Aerosol pyrolysis	460°C	X	11 nm
		560°C	X	35 nm
[Bruno 94]	CVD	375°C	X	7 nm
		575°C	X	24 nm
		375°C	600°C aire 17h	8 nm

		575°C	600°C aire 17h	27 nm
[Dutraive 95]	Sinterizado	600→1200°C 7h	X	40-120 nm
[Jin 98]	Spin coating	100°C 30'	400°C 30'	4 nm
		"	500°C 30'	7nm
		"	600°C 30'	8 nm
		"	700°C 30'	10 nm
		"	800°C 30'	15 nm
[Cirera 99]	Microdropping	500°C	X	8,4 nm
		500°C	450°C aire 8h	9,3 nm
		500°C	1000°C aire 8h	51,8 nm
		700°C	X	16,9 nm
		700°C	450°C aire 8h	16,3 nm
		700°C	1000°C aire 8h	53,8 nm
		900°C	X	33 nm
		900°C	450°C aire 8h	31,9 nm
		900°C	1000°C aire 8h	52,8 nm
[Becker 00]	Screen-printing	650°C 15'	600°C	20 nm
		"	800°C	100 nm
		"	1000°C	290 nm
		"	1200°C	2000 nm

Tabla 7.1 Resumen de tamaños de grano obtenidos por diferentes tecnologías y con diversos tratamientos térmicos

De los resultados expuestos se pueden extraer varias conclusiones:

- [Bruno 94] confirma con sus resultados que el control tamaño de grano en la técnica de CVD se establece en mayor medida en función de la temperatura a la que se mantiene el sustrato durante el depósito que del tratamiento térmico posterior. En el presente caso, por el contrario, el depósito de material se realiza a baja temperatura por lo cual el control de tamaño de grano se realiza principalmente a través del tratamiento térmico. Esto sucede de igual forma en [Demarne 92], que también realiza el depósito por *sputtering* sin aplicar temperatura. Su tratamiento térmico sin embargo conduce a una estructura con tamaño de grano poco homogéneo a lo largo de la capa. La obtención de la película por *sputtering* sin aplicación de temperatura durante el depósito es también probablemente el motivo de que en nuestro caso la microestructura no sufra apenas variaciones con los diferentes espesores de película, como sucede por ejemplo en [Demarne 93] al emplear la técnica RGTO, donde una película de 200 nm de espesor presenta mayor número de juntas de grano que una de 800 nm, tanto antes como después del tratamiento térmico.
- En las técnicas de sinterizado el tamaño de grano depende en mayor parte de la forma de obtención del material que del tratamiento térmico, como se puede apreciar por las diferencias entre [Yamazoe 91] y [Dutraive 95].
- Se observa que se obtienen tamaños de grano similares a los obtenidos en el presente trabajo mediante otros tratamientos térmicos cuando se utilizan diferentes técnicas de película gruesa:
 - [Gautheron 93] obtiene 11 nm con una temperatura de aerosol pyrolysis de 460° C
 - [Bruno 94] apunta 15 nm cuando la temperatura del sustrato en CVD es de 425° C, con un tratamiento térmico posterior de 17 horas a 600°C
 - [Jin 98] llega a 10 nm por spin coating con secado de 100° C durante 30 minutos y tratamiento térmico de 700° C durante otros 30 minutos y 15 nm si el tratamiento es a 800° C
 - [Cirera 99] señala tamaños de grano en películas obtenidas por microdropping de 16,3 nm si la temperatura de obtención del material base es de 700° C y tratamiento de 450° C durante 8

horas, y de 9,3 si la obtención se realiza a 500° C con igual tratamiento térmico

En cuanto a las diferencias que podría introducir una variación de espesor en otros parámetros estructurales, se pueden comparar los valores de las deformaciones de red en unas y otras películas (figura 7.3). Para ello se evalúa el parámetro de la forma indicada en [Cirera 00a] basándose en los datos que aporta [Yu 97] en referencia a las distancias entre planos sin deformaciones. Para ambos espesores de película el aumento de la temperatura del tratamiento térmico conduce a posiciones de la red con menores deformaciones, aunque a la temperatura de 600° C, que optimiza el tamaño de grano, aún presentan deformaciones todos los planos cristalográficos. La única discrepancia a reseñar entre las características de las muestras de 600 y 200 nm de espesor en este aspecto es que en las muestras de mayor espesor a 800° C las deformaciones se eliminan en mayor grado que en las de menor espesor. La explicación de este fenómeno radica en que con espesores mayores, la microestructura está menos influida por el sustrato.

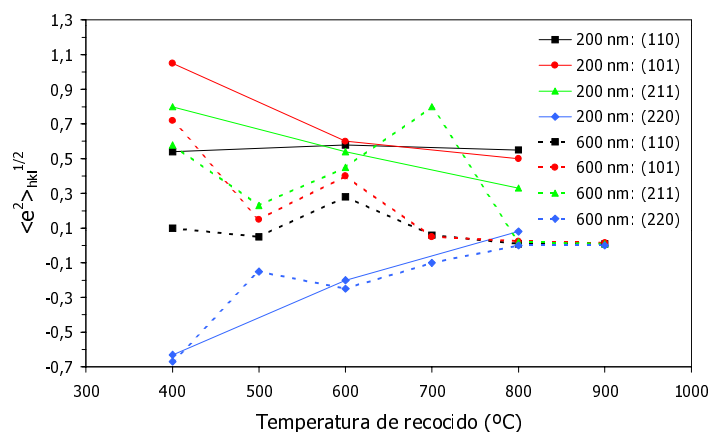


Figura 7.3 Comparación de deformaciones de red para distintos tratamientos térmicos en películas de SnO₂ de 200 y 600 nm de espesor

Esta diferencia también es patente en las distorsiones (figura 7.4), ya que las obtenidas en las muestras de 200 nm son superiores a las observadas en las muestras de 600 nm, sobre todo a bajas temperaturas.

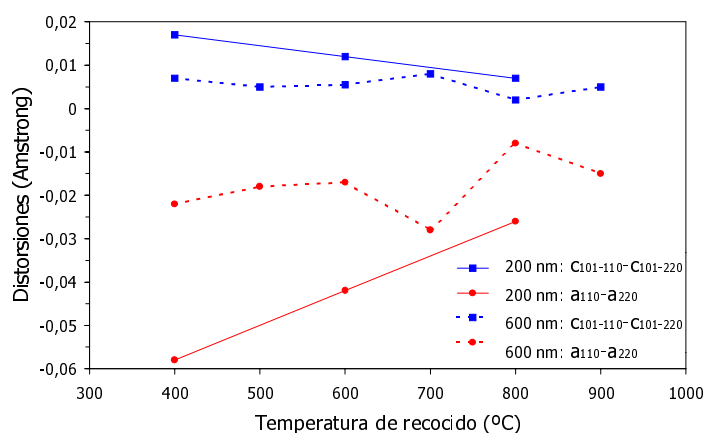


Figura 7.4 Comparación de distorsiones para distintos tratamientos térmicos en películas de SnO₂ de 200 y 600 nm de espesor

En este caso el menor espesor posiblemente hace que, a bajas temperaturas, los átomos de estaño tengan su vecino más próximo ligeramente más alejado que en las muestras de mayor espesor, dando lugar a disposiciones más distorsionadas.

Comparando estos resultados con los presentados en [Cirera 99], que se incluyen en la figura 7.5, se observa en estos últimos que a partir de 700° C las distorsiones disminuyen de manera ostensible, mientras que las muestras obtenidas por *sputtering* la disminución de las distorsiones es más gradual, sin llegar a desaparecer totalmente incluso a 900° C. Este hecho está ocasionado porque las películas gruesas están menos influenciadas por el sustrato que las películas delgadas, por lo que la acomodación en las posiciones de red es más sencilla en estas últimas.

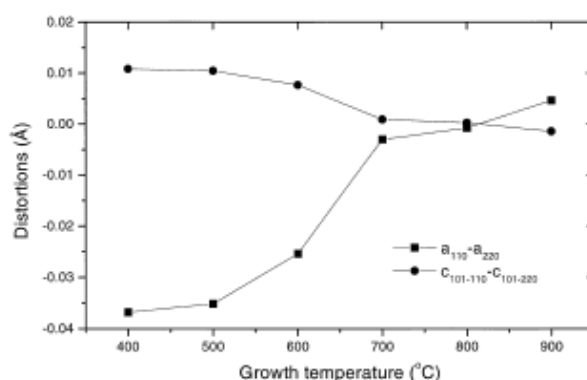


Figura 7.5 Comparación de distorsiones con distintos tratamientos térmicos en películas de SnO₂ [Cirera 99]

Para finalizar con el análisis microestructural, si se comparan las distorsiones de red de las muestras de 200 y 600 nm obtenidas por sputtering, y se toma la disminución de la relación entre las intensidades I_{211}/I_{220} como marcador de una posible disolución de vacantes de oxígeno en la muestra, se puede apreciar en la figura 7.6 que las diferencias entre las muestras recocidas a 600° C tanto en espesores de 200 como de 600 nm no presentan variaciones significativas, con lo cual se puede deducir que tanto la estequiometría como la concentración de portadores serán comparables en ambos espesores.

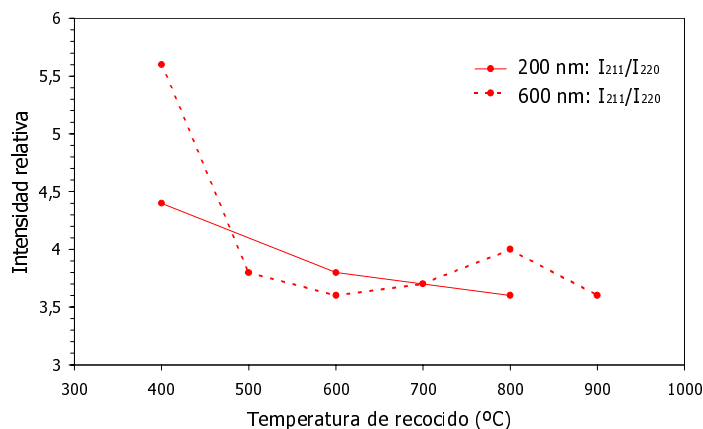


Figura 7.6 Comparación de intensidades relativas I_{211}/I_{220} para distintos tratamientos térmicos en películas de SnO₂ de 200 y 600 nm de espesor

7.1.2 RESPUESTA ELECTROQUÍMICA DE DIFERENTES ESPESORES DE ÓXIDO DE ESTAÑO

El primer factor a tener en cuenta en los materiales semiconductores para sensorización de gas es que los procesos de detección son activados por temperatura, por lo cual existirá una temperatura a la que la respuesta eléctrica que se produzca en el material en presencia de gas será máxima. Estudios teóricos sobre la dependencia de la respuesta del SnO₂ con la temperatura también corroboran que la energía de adsorción del oxígeno y del gas a detectar son los factores que determinan el tiempo de respuesta, de recuperación y la temperatura a la cual la máxima respuesta tiene lugar [Korotchenkov 99].

La tabla 7.2 muestra algunos autores que dan los datos de respuesta eléctrica en función de la temperatura de funcionamiento, trabajando cada uno con diferentes métodos de obtención del material. Se señalan por medio del subíndice _(max) en la columna de temperatura los datos correspondientes a temperaturas de máxima sensibilidad. Es observable una variación desde los 400°C de las muestras de [Lee 99] obtenidas por *e-beam evaporation*, y los 250°C de máximo que se aprecian en [Schierbaum 92] por *UHV evaporation*. En nuestro caso (al final de la tabla) los resultados en muestras de 200 nm de espesor apuntan a un máximo de respuesta ($S=8$) situado en 400°C. Este máximo de respuesta se traslada hacia temperaturas menores en muestras de mayor espesor, como muestra la figura 6.7. Modelos teóricos sobre los fenómenos de detección de gas que se presentarán más en detalle en el apartado siguiente, confirman este mismo traslado de la temperatura de sensibilidad máxima hacia valores menores al aumentar el espesor de las muestras, como se aprecia en la figura 7.7 [Sakai 01].

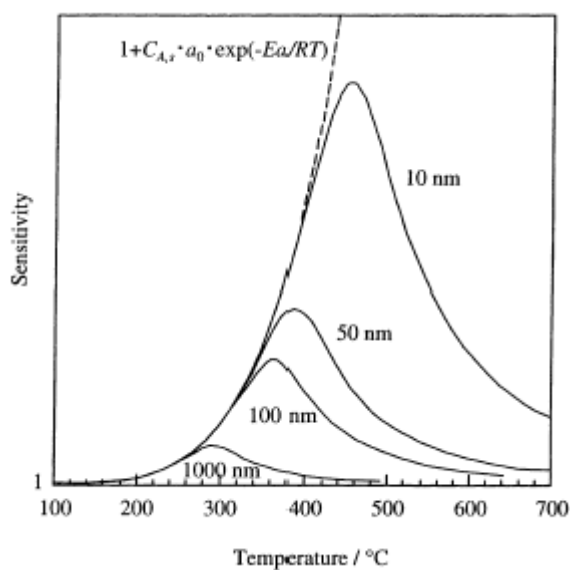


Figura 7.7 Sensibilidad en función de la temperatura para varios espesores de película, simuladas en las condiciones indicadas en [Sakai 01]

Referencia	Tecnología	Concentración de CO	Temperatura	Respuesta eléctrica
[Yamazoe 91]	Sinterizado	800 ppm	400°C	$S^* = 10$
[Gautheron 93]	aerosol pyrolysis	300 ppm	460°C	$S^{**} = 5$
[Jin 98]	Spin coating	100 ppm	350°C	$S^* = 8$
[Crera 99]	Microdropping	1000 ppm	500°C	$S^* = 7$
[Lee 89]	e-beam evaporation	5000 ppm	400°C (max)	$S^{**} = 0,3$
[Schierbaum 92]	UHV evaporation	5000 ppm	250°C (max) 50%rh	$S^* = 1,5$
[Demarne 93]	RGTO	100 ppm	450°C 50%rh	$S^{**} = 6$
[Demarne 92]	Rf sputtering	100 ppm	400°C	$S^{**} = 0,8$
[Gaggiotti 95]	DC sputtering reactivo	250 ppm	150°C	$S^* = 0,08$

[Di Giulio 95]	Rf sputtering reactivo	180 ppm	275°C <small>(max)</small>	$S^*=0,3$
[Williams 95]	Rf sputtering reactivo (250°C)	10000 ppm	480°C <small>(max)</small>	$S^*=5$
Resultados propios	DC sputtering reactivo	100 ppm	400°C	$S^{**}=8$

Tabla 7.2 Compendio de respuestas eléctricas obtenidas por diferentes tecnologías

A la hora de realizar la comparación entre valores de respuesta eléctrica es necesario tener en cuenta que el cálculo de la misma se lleva a cabo de dos formas diferentes: los casos indicados como S^* están calculados como G/G_0 y los indicados como S^{**} están calculados como $(G-G_0)/G_0$. La relación entre ambas magnitudes es por lo tanto $S^{**} = S^* - 1$. También es importante notar que tanto las concentraciones de gas empleadas como la temperatura de operación varían de unos casos a otros, por lo cual es necesario comparar los datos con cierta cautela. Otro factor importante que se ha señalado en la tabla y que hay que tener en cuenta es si el ensayo se efectúa en aire seco o húmedo. Dado que la humedad influye en la detección de gas, se han de comparar también con cierta reserva las respuestas obtenidas en condiciones diferentes. Se han aportado junto a la temperatura los datos de humedad en aquellos ensayos en los que los autores lo indican. Este punto se discutirá más detenidamente en próximos apartados.

Si se cotejan los datos obtenidos por técnicas de *sputtering* (4 últimas filas de la tabla 7.2), teniendo en cuenta lo comentado anteriormente, los resultados eléctricos obtenidos con la muestra de 200 nm de óxido de estaño, son más reducidas que las obtenidas en nuestro caso, $S=8$ para 100 ppm de CO. [Demarne 92], por ejemplo, en las mismas condiciones de operación (concentración y temperatura iguales) obtiene una respuesta 10 veces menor.

Las respuestas conseguidas en algunas muestras fabricadas con técnicas de película gruesa como en el caso de [Jin 98] son de mayor valor y más cercanas al valor conseguido en este trabajo. Siempre teniendo en cuenta las concentraciones de gas empleadas en los ensayos, el resto de muestras ofrecen una sensibilidad menor que la nuestra al monóxido de carbono.

En cuanto a los datos ofrecidos por otros autores en relación con la influencia del espesor en la sensibilidad al monóxido de carbono, ya fueron mencionados en el apartado 3.6.2, y se recuerdan para compararlos con los resultados obtenidos:

- [Williams 95] presenta un estudio similar al de la figura 6.7 en el cual una película obtenida por sputtering y recocida a 600°C presenta su máximo de sensibilidad al CO en un espesor de unos 100 nm. A pesar de que habitualmente se considera que el control de las propiedades de la película se efectúa de modo más eficiente controlando la temperatura de depósito (como sucede en [Bruno 94] con la técnica CVD), en [Williams 95] no se aprecian cambios ostensibles en la sensibilidad al emplear diferentes temperaturas de obtención. No se puede relacionar este dato con los parámetros estructurales ya que no se incluye información al respecto.
- En [Bruno 94] se obtiene el máximo de sensibilidad entre 20 y 60 nm de espesor. Tanto en este caso como en el anterior, aunque las tecnologías de obtención son diferentes, los máximos de sensibilidad coinciden para el CO, el CH₄ y el H₂ aproximadamente en el mismo espesor de película. Esto contrasta con lo observado en las capas utilizadas en este trabajo.
- [Sakai 01] no observa variación en la sensibilidad al CO en un rango de espesores comprendido entre 80 y 300 nm obtenidos por *spin-coating*, mientras que sí que advierte un aumento de sensibilidad al H₂ al disminuir el espesor.

Como ya se ha mencionado, trabajos previos al presente conducían a una sensibilidad máxima al metano con un espesor de 600 nm, superior al que produce la mayor respuesta ante el monóxido de carbono, de unos 200 nm. Este resultado difiere de los obtenidos en [Williams 95] y [Bruno 94] ya que en dichos trabajos los máximos de sensibilidad a ambos gases coincidían en un mismo espesor de película. El trabajo de [Sakai 01] en cambio si se presentan máximos de la respuesta a distintos gases con espesores diferentes. En el apartado siguiente se aborda el mecanismo que trata de explicar la influencia del espesor en la detección de gas.

7.1.3 APLICACIÓN DE LOS MODELOS TEÓRICOS DE DETECCIÓN DE GAS

Las muestras que se obtienen por medio de técnicas de película delgada como los procesos CVD o PVD son normalmente clasificadas como películas compactas [Simon 01], mientras que las técnicas de película gruesa en general confieren mayor porosidad al material. El tamaño de grano obtenido en las muestras aquí estudiadas (12 nm) demuestra que las capas de 200 nm de espesor estarán formadas por un apilamiento de granos del material.

A pesar de que en las películas obtenidas por técnicas PVD, entre las que se cuenta el *sputtering* utilizado en nuestro caso, las capas son de carácter compacto, en las obtenidas por *sputtering* en particular se considera que hay posibilidad de difusión a través de las juntas de grano del material. Esto quiere decir que las reacciones no se producen únicamente en superficie física de la película, sino que tienen lugar por todo el volumen en las superficies de las juntas de grano. Por ello los modelos de película compacta como el propuesto en [Choe 01] o [Simon 01] no son aplicables en este caso, porque consideran únicamente una interacción con la superficie física del material, y que el gas no se difunde hacia el interior del mismo.

El carácter de las muestras aquí consideradas se puede apreciar en la micrografía obtenida por medio del TEM (microscopía de transmisión electrónica) de una muestra de SnO₂ de 600 nm elaborada por *sputtering*, y que se puede observar en la figura 7.8. Por una parte, se aprecian claramente las nanopartículas, y también se percibe que no hay ninguna zona del espacio desocupada, lo que es indicativo de su compacidad. Pero por otra parte se puede ver que el número de nanopartículas existente da lugar a abundantes juntas de grano, a través de las cuales puede difundir el gas para reaccionar en la superficie de las mismas.

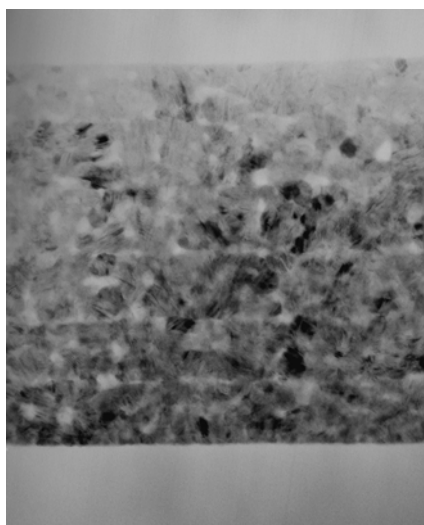


Figura 7.8 Micrografía obtenida por TEM de muestra de óxido de estaño de 600 nm con Pd multicapa con Pd añadido cada 50 nm, obtenida por *sputtering* (los estratos que se aprecian en el perfil corresponden las capas de aditivo)

Entre las posibilidades estudiadas se supone que el proceso de detección responde a un modelo de reacción-difusión que tiene lugar tanto en la superficie física del material como en las juntas de grano en el interior del mismo, semejante al que describe la figura 3.22. Aunque existen diversos autores que abordan este problema, se ha escogido este planteamiento por su similitud a nuestro caso, ya que trata de explicar el fenómeno en películas delgadas, además de considerar la ubicación de los contactos bajo la película sensible.

El hecho de que la respuesta eléctrica dependa del espesor indica que el mecanismo de detección está dominado por la difusión, caso en el cual está más indicada la utilización de películas delgadas que la de películas gruesas en la detección según los modelos teóricos de [Gardner 95]. El hecho de que el mecanismo esté dominado por la difusión significa que la tasa de difusión será lenta comparada con la tasa de reacción, y explicaría la mayor respuesta eléctrica a medida que el espesor disminuye, tal como postula [Sakai 01a] y [Sakai 01b]. Este modelo, ya explicado en el apartado 3.6.2, conduciría a unas curvas de respuesta eléctrica (que el autor llama sensibilidad) en función del

espesor, que tienen como parámetro m , definido en la fórmula [7.1], y que sustituido en la fórmula [3.30] de sensibilidad, daría lugar a la expresión [7.2]:

$$m = L \sqrt{\frac{k}{D_K}} \quad [7.1]$$

$$S = \frac{R_a}{R_g} = 1 + \frac{a \cdot C_{A,s}}{m} \tanh(m) \quad [7.2]$$

L: longitud del poro

k: constante de la reacción superficial

D_K : coeficiente de difusión de Knudsen

a: constante de proporcionalidad

$C_{A,s}$: concentración del gas en la atmósfera circundante

Las curvas de respuesta eléctrica en función del espesor de la película quedan representadas en la figura 7.9. Si se considera el cociente $(k/D_K)^{1/2}$ constante, se observa que la respuesta disminuirá a medida que el espesor de la película aumente. Este decrecimiento será más brusco cuanto mayor sea dicho cociente. Esto quiere decir que cuanto más reactivo sea el gas (k mayor) o cuanto menos capacidad de difusión tenga la molécula (D_K menor) la disminución de respuesta a medida que aumenta el espesor será más rápida.

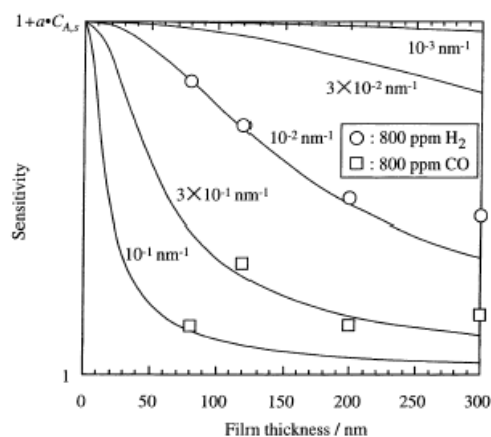


Figura 7.9 Respuesta al gas en función del espesor de película para diferentes valores de $(k/D_K)^{1/2}$, tomando $a=1 \text{ ppm}^{-1}$

Esta teoría sería válida para explicar los resultados que se producen en este trabajo a partir de espesores de 220 nm (figura 6.7). La disminución de sensibilidad que se produce en espesores menores de este valor estará probablemente originada por la falta de lugares de reacción al disminuir el número de juntas de grano cuando nos aproximamos a espesores más cercanos al rango del tamaño de grano.

En general, la validez de este modelo queda restringida al cumplimiento de las premisas establecidas para su elaboración, que también se han dado por válidas en nuestro caso:

- linealidad en la relación entre la conductividad y la concentración de gas en la profundidad de la capa sensible
- consideración de un mecanismo puramente de difusión de Knudsen (aplicable cuando el tamaño de los poros se encuentra entre 2 y 100 nm)
- consideración de reacciones superficiales de primer orden

7.1.4 INFLUENCIA DE LA GEOMETRÍA DE CONTACTOS Y SU RELACIÓN CON EL ESPESOR EN LA DETECCIÓN DE GAS

La relación entre la separación entre los electrodos situados bajo la película y el propio espesor de película son factores a tener en cuenta en la discusión de la sensibilidad al gas en función del espesor de material. En las muestras utilizadas en este estudio, la relación es de 250 (50 micras de separación entre interdigitados frente a 200 nm de espesor), por lo que el campo eléctrico entre electrodos se puede considerar independiente de la posición entre los mismos, y se puede calcular como función de la distancia entre electrodos y la tensión aplicada [Gardner 95]. La gran separación entre electrodos (50 micras) comparada con el tamaño de grano (12 nm) evitará que exista un efecto de "percolation" en el mecanismo de conducción, y de este modo la resistencia del volumen será superior a la resistencia de la intercara SnO₂-electrodo de Pt. Por tanto, la respuesta se puede considerar debida a los cambios de resistencia en la película de óxido de estaño sin tener en cuenta el efecto Schottky. El hecho de que esta relación entre separación entre interdigitados y espesor de película sea 250 o superior en las tres separaciones entre interdigitados estudiadas (50,

75 y 100 micras), avala el hecho de que no se aprecien cambios significativos en la respuesta eléctrica (figura 6.22) con el empleo de una u otra separación entre electrodos.

Algunos autores afirman que una separación grande entre electrodos, del orden de la que aquí se maneja, ayuda en la detección de gases más reactivos, es decir, mejora la respuesta al gas en un mecanismo controlado por difusión como el que se considera en este caso [de Angelis 95].

7.2 INFLUENCIA DE LOS ADITIVOS EN LA DETECCIÓN DE GAS

7.2.1 RESULTADOS ELÉCTRICOS DE MUESTRAS PTE. COMPARACIÓN CON MUESTRAS SIN ADITIVOS

Los datos de resistencia a distintas temperaturas obtenidos en la figura 6.6 en una muestra de SnO₂ de 220 nm de espesor y sin aditivos ensayada sin humedad, se han puesto en forma de curva Arrhenius y se han comparado con los obtenidos en la figura 6.14, para una muestra de SnO₂ con Pt enterrado (PTE) de igual espesor ensayada con un 40% rh. Se han estudiado las pendientes de las curvas de Arrhenius en ambos casos, efectuando regresiones lineales por tramos en cada curva. Los resultados de las regresiones, así como el error cuadrático medio que se produce al hacerlas (R^2) quedan reflejados en la gráfica de la figura 7.10.

Las pendientes, como se expuso en el apartado 6.2.2, representan las energías de activación de la relación entre la conductividad y la inversa de la temperatura en eV, por tanto el factor que multiplica a la x es en cada regresión la energía de activación. Se resume en la tabla 7.3 la temperatura a la que se produce la inflexión en la pendiente de las curvas y las respectivas pendientes en cada caso.

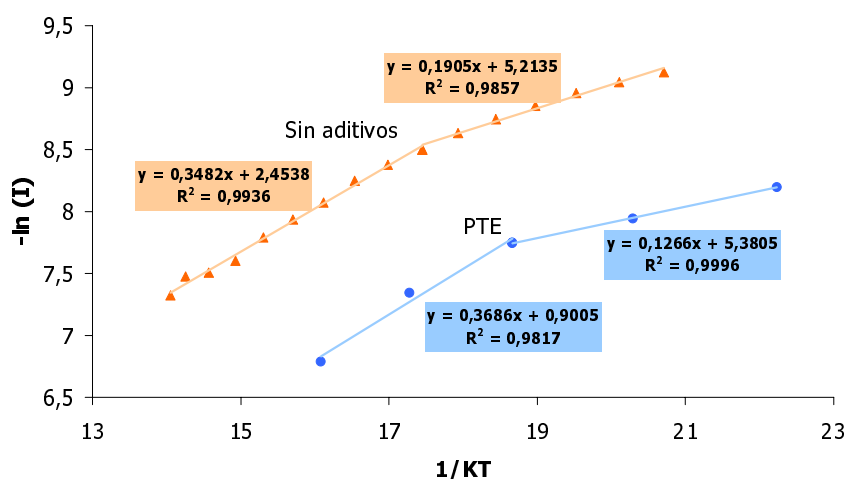


Figura 7.10 Curvas de Arrhenius de muestra sin aditivos (ensayo a 0% rh) y con Pt enterrado (ensayo con 40% rh)

	Temperatura de inflexión T_i	$E_a (T < T_i)$	$E_a (T > T_i)$
Sin aditivo	350° C	0,19 eV	0,35 eV
PTE	400° C	0,12 eV	0,37 eV

Tabla 7.3 Resumen de energías de activación para muestras sin aditivo y con Pt enterrado (PTE)

Estos datos están en consonancia con los expuestos en [Korotchenkov 99] para películas sin aditivo obtenidas por *spray pyrolysis* con espesores similares a los aquí expuestos (160-340 nm), en los que la energía de activación toma un valor de 0,22 eV en rangos similares de temperatura.

Según la bibliografía, la energía de activación está determinada por las especies quimiabsorbidas en superficie (O_2 , O^- , O^{2-}) tal como se muestra en los esquemas de reacciones superficiales [3.9] y [3.12]. Los valores obtenidos en este caso indican que hacia 400° C se produce un cambio en el mecanismo de conducción en la muestra PTE y que ese mismo cambio se produce en la muestra sin aditivo a una temperatura algo menor. Las energías de activación

correspondientes a temperaturas superiores a la de inflexión de cada curva ($T > T_i$) presentan energías de activación de 0,35 y 0,37 eV respectivamente, probablemente asociadas a la desabsorción de especies O^- , mientras que para $T < T_i$ se desabsorberían especies O^{2-} , correspondientes a las energías de 0,19 y 0,12 eV respectivamente.

7.2.2 INFLUENCIA DE LA HUMEDAD EN LA RESPUESTA ELÉCTRICA EN MUESTRAS PTE. COMPARACIÓN CON MUESTRAS SIN ADITIVOS

En las muestras sin aditivos (figura 6.9) se ha estudiado únicamente la diferencia de señal eléctrica obtenida en muestras sometidas a 100 ppm de CO en ambiente seco o en un 40% de humedad relativa. Se ha observado un descenso generalizado de respuesta entre 250 y 450° C.

En las muestras PTE se ha realizado un análisis de la influencia de la temperatura y la humedad, que ha quedado reflejado en la figura 6.13. Se ha observado que el aumento de temperatura disminuye los valores resistivos, como sucede al aumentar la temperatura en cualquier semiconductor. Además se aprecia que el aumento de la concentración de agua reduce el valor de resistencia del óxido de estaño de forma menos pronunciada a 550° C que a 300° C, debido a que a temperaturas de este orden se produce una desabsorción de gran parte de los grupos hidroxilo absorbidos en superficie [Willett 91], por lo cual es lógica una menor influencia de la humedad en este caso.

Al realizar un estudio sistemático de la influencia de la humedad en la detección de gas a 300° C (figura 6.19) se observa que efectivamente se produce un descenso de sensibilidad al CO en presencia de H_2O . Este descenso es muy abrupto entre el ambiente seco ($S_{0\%rh}=1,02$) y ambiente con 10% de humedad relativa ($S_{10\%rh}=0,42$). La bajada de respuesta a medida que aumenta la humedad, hasta alcanzar un 80% rh, es más suave, alcanzando un valor de $S_{80\%rh}=0,23$. Se puede observar la correlación entre la caída de respuesta a 300°C de la figura 6.19 y el descenso del valor resistivo inicial en la figura 6.13. El descenso del valor resistivo inicial puede deberse a una disminución de especies superficiales de oxígeno absorbido, que reaccionen con grupos hidroxilo, disminuyendo de este modo el número de lugares de reacción para el monóxido de carbono. Como ya se reflejó en el apartado 3.6.4, el ión H^+

procedente del agua disociada puede reaccionar con oxígeno de la red o con oxígeno quimiabsorbido. Si reacciona con átomos de oxígeno de red crea vacantes de oxígeno, que constituyen posibles lugares para la quimiabsorción de oxígeno (ecuación 3.32). Si por el contrario reacciona con oxígeno quimiabsorbido, elimina lugares de reacción para el monóxido de carbono. La mayor o menor proporción en que tengan lugar cada uno de estos fenómenos llevará a una promoción o a un descenso de la respuesta eléctrica al gas, que dependerá de las propiedades particulares del óxido de estaño estudiado en cada caso. La bibliografía registra influencias de la humedad en los dos sentidos, como ya se expuso en el apartado 3.6.4.

En definitiva, la existencia de humedad reduce la respuesta del óxido de estaño respecto a la que presenta en atmósfera seca, pero en un rango de valores de humedad del 10 al 80% (entre los que se encuentran los normales en la operación de un sensor) la respuesta no se ve muy afectada por la cantidad de agua presente en el ambiente.

7.2.3 RELACIÓN ENTRE LOS RESULTADOS ELECTROQUÍMICOS Y ESTRUCTURALES. COMPARACIÓN CON LA BIBLIOGRAFÍA

Como muestran los resultados microestructurales realizados a las muestras con diferentes aditivos, con las tres técnicas se obtienen diferentes perfiles de concentración del metal añadido. Resulta útil analizarlos con la misma escala para apreciar mejor las diferencias y semejanzas entre unas técnicas y otras, así como entre los dos metales utilizados: Pt y Pd. Por ello las dos gráficas en la figura 7.11 incluyen los tres perfiles obtenidos con Pt por un lado y los tres obtenidos con Pd por otro.

No existen divergencias muy acusadas entre la magnitud de los picos de concentración obtenidos con uno y otro metal al utilizar las diferentes técnicas. En cambio sí que hay diferencias en la difusión a través del óxido de estaño que se produce con un metal y con otro. Se observa claramente que a pesar de que los picos de concentración están situados en los mismos puntos de la capa de óxido en ambos casos, con el Pt la difusión no produce una distribución uniforme del mismo, siendo los picos de concentración abruptos, mientras que en el Pd la difusión es mayor y la concentración desciende de forma gradual desde sus puntos máximos.

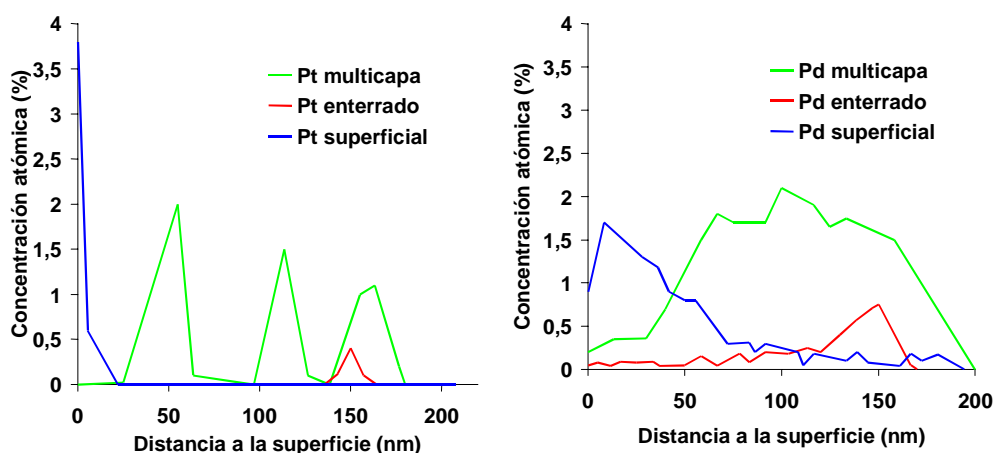


Figura 7.11 Perfiles de concentración atómica de Pt (izquierda) y de Pd (derecha) obtenidos por diferentes técnicas

Si se confrontan nuestros resultados con los obtenidos mediante otras tecnologías de película delgada que aparecen en la bibliografía, se observan los datos de la tabla 7.4, referentes a sensibilidades obtenidas con muestras con aditivos (se utilizan las mismas referencias de la tabla 3.8, por lo que se recomienda consultar los datos de dicha tabla para asociarlos con los de técnica de obtención de película y distribución de dopante).

Como ya se expuso en el análisis electroquímico de las muestras con aditivo (apartado 6.2.3), los mejores resultados en cuanto a magnitud y tiempo de respuesta se producen en nuestro caso con muestras PTE (platino enterrado), con un pico máximo de concentración atómica del 0,3% a 50 nm de los contactos interdigitados. De ello se deduce que esta técnica proporciona la cantidad total de aditivo y la distribución en la película que más favorecen la detección de monóxido de carbono, dado que su respuesta (se recuerda en la tabla 7,4) es la mayor que se obtiene entre todas las muestras probadas: $S=5,2$ a 275° C.

Referencia	Adit.	Cantidad de aditivo (*)	Cantidad de CO	Respuesta con aditivo (T en °C)
[Sberveglieri 92]	Pd	25→150 Å	1000 ppm	muy baja
[Schierbaum 92]	Pd vol	—	5000 ppm	S* = 3,5 (325°C)
	Pd sup	—		S* = 1,5 (300°C)
[Miszei 93]	Pd, Pt	4 a 8 nm	—	—
[Di Giulio 95]	Pt	—	180 ppm	S* = 1,5 (170°C)
[Yoo 95]	Pd	30 Å	50 ppm	S** = 0,1
[Sch.-Berberich 96]	Pt	2 monocapas	100 ppm	S* = 1,5 (250°C)
[Sauvan 99]	Pt	0→120 nm	300 ppm	S* = 1,6 (500°C)
	Pd	0→100 nm		S* = 1,3 (500°C)
[Montméat 00]	Pt	0→400 Å	—	—
[Wöllenstein 00]	Pt	5 nm	50 ppm 50% rh	S* = 2,5 (300°C)
[Kim 01]	Pt	0→24s sputtering	100 ppm	S* = 2,5 (200°C)
Resultados propios	Pt multi	perfiles figura 7.7	100 ppm	S** = 0,5 (325°C)
	Pt ent			S** = 5,2 (275°C)
	Pt sup			S** = 0,2 (325°C)
	Pd multi			S** = 0,4 (300°C)
	Pd ent			S** = 1,6 (250°C)
	Pd sup			S** = 1,9 (300°C)

(*) Los datos sobre la cantidad de aditivo se dan en forma de espesor superficial del material

Tabla 7.4 Respuestas eléctricas al CO de películas de óxido de estaño con Pt o Pd como aditivos

La existencia de una cantidad óptima de aditivo es comúnmente reflejada en la bibliografía. En las referencias [Sauvan 99] y [Kim 01] se aportan datos acerca de la influencia de la cantidad de aditivo (en forma de espesor superficial depositado o tiempo de *sputtering* respectivamente), encontrándose en ambos casos una cantidad que produce una maximización de la respuesta. Dado que no se ofrecen ni porcentajes totales del catalizador, ni perfiles de concentración, es difícil realizar comparaciones con nuestros resultados.

En todo caso, se puede afirmar que las respuestas más bajas corresponden por una parte a las muestras con aditivo en multicapa, y por otra al Pt en superficie. El hecho de que se produzca un descenso de la respuesta con ambos metales en multicapa lleva a la conclusión de que en ambos casos, bien la cantidad total de aditivo es excesiva (aproximadamente se introduce el triple de aditivo que mediante la técnica superficial o la enterrada), bien el perfil de concentración creado es inadecuado. Una posible explicación a este fenómeno podría ser que la existencia de tres capas de metal en el óxido de estaño crease en cierta medida barreras a la difusión, dada la compacidad del material, disminuyendo la cantidad de gas que llega a las superficies de las juntas de grano.

La cuestión de la baja respuesta de SnO₂ con Pt superficial debe asociarse a otras causas, porque a pesar de introducir la misma cantidad de aditivo que la técnica enterrada, no ofrece una buena sensibilidad al gas. Los motivos en este caso hay que buscarlos en el posible exceso de Pt en superficie (alcanza un 4% de concentración), y a que existe la posibilidad de que el tratamiento térmico favorezca el crecimiento de *clusters* de Pt de mayor tamaño, en lugar de dejarlo uniformemente distribuido por toda la superficie del óxido, restándole de este modo efectividad como promotor de la respuesta al CO.

Las muestras que ofrecen una respuesta de valor intermedio al CO, son las PDE y PDS (Pd enterrado y Pd superficial), con $S=1,6$ y $S=1,9$ respectivamente. Por consiguiente, la técnica de aditivo enterrado da lugar a materiales que presentan buena respuesta con los dos metales (Pt y Pd), lo cual indica que estas técnicas sí consiguen la aproximación a la cantidad óptima de catalizador, así como la correcta ubicación del mismo. El hecho de que el Pd en superficie se difunda aproximadamente hasta la mitad del espesor de la película en lugar de acumularse en la superficie, como sucede con el Pt, puede ser la causa de la buena magnitud de respuesta que presenta este aditivo en superficie en comparación con el Pt. En ambos casos, el espesor en el que se difunde el metal y que "bloquea" la difusión es tres veces menor que en el PDM (Pd multicapa), lo cual explicaría tanto la similitud de los órdenes de magnitud de la respuesta en ambos casos, como el aumento de la misma.

En cuanto a la temperatura de operación, los aditivos influyen en la cinética de las reacciones que se producen en la detección de gas, por lo que la literatura recoge datos de descensos de temperatura de operación con máxima respuesta eléctrica al añadir Pt, Pd u otros metales respecto a capas de SnO₂ sin aditivos. Esto sucede en general con todo tipo de técnicas de obtención del material, tanto de película gruesa como de película delgada. Se incluyen varios ejemplos de los descensos de temperatura que se producen al añadir aditivos:

- [di Giulio 95]: 300°C (SnO₂) → 170°C (SnO₂+Pt) (*sputtering*)
- [Schwaitzer-Berberich 96]: 350°C (SnO₂) → 300°C (SnO₂+Pt) (*electron beam* para SnO₂ y *sputtering* para aditivo)
- [Rella 96]: 275°C (SnO₂) → 200°C (SnO₂+Pd) (*dip-coating*)
- [Cirera 00b]: 425°C (SnO₂) → 300°C (SnO₂+Pd) (*screen-printing*)

Este descenso es de orden muy similar al conseguido en nuestro trabajo: desde 400° C en la muestra sin aditivo hasta 275° C en la muestra PTE, o hasta 300° C en la muestra PDS.

Respecto a los resultados obtenidos al someter a la muestra PTE a diferentes concentraciones de CO a 300° C con una humedad relativa del 40% durante el ensayo (figuras 6.17 y 6.18), se puede tratar de obtener una relación matemática entre la respuesta S y la concentración de gas, dentro de las concentraciones estudiadas (60 a 400 ppm). El ajuste se presenta en la figura 7.12 y corresponde a una función exponencial. La relación entre S y la concentración de CO (ppm) toma la forma de la ecuación [7.3]:

$$S = 0,0286 \cdot [CO]^{0,7821} \quad [7.3]$$

El error cuadrático medio en el ajuste es $R^2=0,9974$.

El ajuste coincide en parte con propuesto por [Schwaizer-Berberich 96] para un rango de concentraciones de CO entre 100 y 500 ppm:

$$G = cte \cdot p_{CO}^n \quad [7.4]$$

En este caso se cifra el valor de n entre 0,002 y 0,9, dependiendo básicamente de si la película es gruesa o delgada (valores bajos en delgadas y altos en gruesas), ya que este parámetro es función del tipo de reacciones

superficiales que tengan lugar en la muestra. En nuestro caso se alcanzan con película delgada valores similares a los que se alcanzan en la referencia con películas gruesas. Esta similitud puede estar asociada al hecho de que tanto en nuestra película (delgada) como en la de la referencia (gruesa), a pesar de haber sido obtenidas de modos distintos, existen abundantes juntas de grano. Posiblemente la película delgada referenciada podría presentar menos juntas de grano, dando lugar a un mecanismo de detección diferente y a la diferencia de comportamiento de la película delgada del presente trabajo.

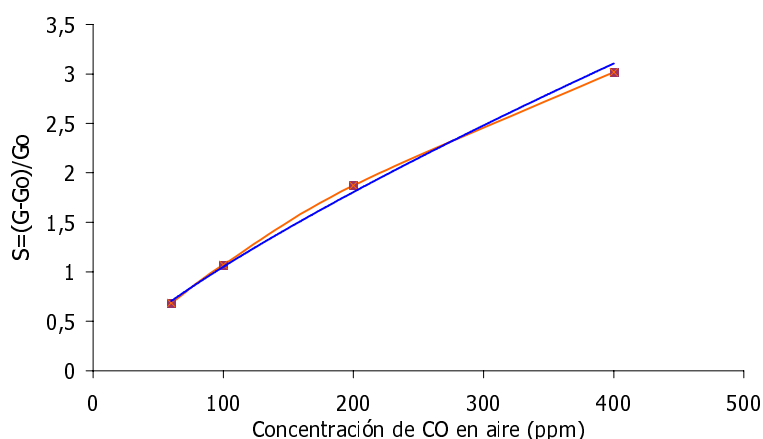


Figura 7.12 Ajuste exponencial de la respuesta ante distintas concentraciones de CO de muestra PTE a 300°C, 40% rh

En cuanto a la influencia de los aditivos sobre los tiempos de respuesta, en la tabla 6.1 se pudo observar que a 400° C el descenso en el tiempo de respuesta es de 10 a 2 minutos en muestras PTE respecto a las muestras sin dopar. Este tiempo de respuesta es lento respecto a los aportados por otras películas, aunque esta baja velocidad es también señalada por [Wöllenstein 00] en sus películas de SnO₂ fabricadas por *sputtering*, que califica como densas, densidad en la que quizá radique el tiempo de respuesta observado. En cambio [Di Giulio 95] presenta tiempos de entre 100 y 200 s a 300° C en películas también obtenidas por *sputtering*. Los tiempos presentados en [Rella 99] para SnO₂ obtenido por métodos químicos y depositado por *spin coating*, oscila aproximadamente entre de 1 y 4 minutos, dependiendo de la temperatura

aplicada (menor tiempo de respuesta a mayor temperatura) y de si el SnO₂ incluye o no Pd (menor tiempo en el caso de incluirlo).

En todo caso, si nos remitimos a la norma UL2034 (tabla 1.5), el tiempo de respuesta exigido para detectar 100 ppm de CO es de menos de 90 minutos, mientras que la EN 50291 (tabla 1.6) exige que sea de entre 10 y 40 minutos. En ambos casos la película PTE cumpliría las normas con un tiempo de respuesta de 10 min a 275° C.

7.2.4 SELECTIVIDAD DE LAS MUESTRAS CON ADITIVOS ANTE GASES INTERFERENTES. COMPARACIÓN CON LA BIBLIOGRAFÍA

La naturaleza del fenómeno de detección de monóxido de carbono mediante películas de óxido de estaño, lleva asociado el que otros gases reductores también sean detectados y produzcan en consecuencia una señal eléctrica de salida. Por tanto, el objetivo de un dispositivo para sensorización de monóxido de carbono es la detección de este gas tóxico aún en presencia de otros gases reductores que puedan enmascarar la presencia de CO. Por este motivo las normativas referentes a la detección de gas exigen la realización de pruebas acerca de este aspecto en particular. En la tabla 6.2 ya se expusieron los interferentes y las concentraciones de los mismos que se han ensayado en este trabajo, así como los resultados obtenidos de las pruebas en forma de selectividad (cociente de respuestas eléctricas), según la fórmula 6.2.

Dado que en la bibliografía es difícil encontrar resultados obtenidos con las mismas concentraciones de gas que las aquí utilizadas, se ha establecido una comparación de respuestas eléctricas (marcadas con * o ** en función de la forma de cálculo de la respuesta S, tal como se explica en el apartado 7.1.2), señalando la concentración de gas con la que se han obtenido, así como la temperatura a la que se ha efectuado el ensayo. En los casos en los que los autores aportan datos de humedad en el ensayo, también han sido incluidos, dada la relevancia de este parámetro. Los resultados propios obtenidos con otros gases interferentes, que deberían ir en la casilla señalada con (*), se incluyen de forma separada en la tabla 7.6 por falta de espacio.

Referencia	Técnica	Temp.	[CO]	[CH ₄]	[EtOH]	[otros]
	Aditivo	Humedad	S	S	S	S
[Lee 89]	Evap.+dipping Pt	150°C —	200 ppm *0,1	200 ppm *0,02	—	100 ppm H ₂ *0,07
[Sverbeglieri 92]	RGTO Pd	350°C —	1000 ppm *2	1000 ppm *2	1000 ppm *35	1000 ppm H ₂ *90
[Schierbaum 92]	UHV evap. Pd vol. Pd sup.	325°C 50%	5000 ppm *3,5 *1,2	—	—	10000 ppm H ₂ *12 *12
[Dutronic 93]	Screen-print. Pt Pd	400°C 0%	5000 ppm **18 **13	1% *190 *340	—	—
[Tournier 95]	Sinterizado Pd	400°C 40%	300 ppm *1,2	1000 ppm *0,2	100 ppm *1,2	—
[Rella 96]	Sol-gel+dip coat. Pd	200°C —	150 ppm *1,6	—	150 ppm *3,8	—
[Orlik 97]	Precipitation Pd	400°C —	50 ppm *1,3	50 ppm *1,4	—	—
[Diéguez 99]	Sol-gel+impreg. Pt Pd	230°C 40%	100 ppm *11 *3	—	—	2 ppm NO ₂ *11 *12
[Quaranta 99]	Sol-gel+spin coating Pd	300°C —	100 ppm *1,8	—	600 ppm *6	—
[Rella 99]	Sol-gel+spin coating Pd	300°C —	50 ppm *1,5	—	—	5 ppm NO ₂ *3,2
[Wöllenstein 00]	Método quím. Pt	360°C 40%	100 ppm *2	—	—	5 ppm NO ₂ *0,2
[Cabot 00]	Sputter.+Evap Pt Pd	300°C 50%	100 ppm *8 *4	500 ppm *4 *4	—	—
Resultados propios	Sputtering Pt ent. Pd sup.	300°C 40%	100 ppm **3,8 **1,9	1% **1,4 **1,9	750 ppm **35 **6,3	(*)

Tabla 7.5 Resultados de sensibilidad a gases interferentes en bibliografía

	100 ppm NO _x	100 ppm SO ₂	1% CO ₂	10 ppm HMDS
Pt ent	S ^{**} =0,15	S ^{**} =0,26	S ^{**} =0	S ^{**} =0,08
Pd sup	S ^{**} =0	S ^{**} =0	S ^{**} =0,19	—

Tabla 7.6 Resultados propios de sensibilidad ante gases interferentes a 300° C

Los gases que principalmente se han estudiado como interferentes son el metano y el vapor de etanol, de presencia muy común en ambientes domésticos. También se encuentran algunos datos acerca de la interferencia del hidrógeno y del NO₂ (gas oxidante).

En los resultados recopilados en la tabla 7.5 en relación con el metano, hay que destacar que la mayoría de los autores ofrecen datos de ensayos realizados con concentraciones mucho menores del 1%. El único autor de los mencionados que utiliza esta concentración de CH₄ [Dutronic 93] obtiene una selectividad [100 ppm CO]/[1% metano] de 0,9 con el Pt como aditivo, y de 0,09 con el Pd como aditivo, es decir, a la temperatura de 325° C considerada, el material presenta una sensibilidad mucho mayor al metano que al CO, lo cual concuerda con los trabajos de [Olaizola 99], que también obtenía mejores prestaciones en la detección de metano utilizando el Pd como aditivo. Si se observan el resto de resultados, los datos aportados confirman que ninguna de las películas ofrecería buenos resultados de selectividad al CO (100 ppm) frente al metano (1%). Tampoco el único autor de la tabla 7.5 que utiliza la misma técnica de *sputtering* [Cabot 00] ofrece selectividad al CO frente a metano en los términos definidos. En cambio, en nuestro caso la película PTE sí que ofrece una selectividad de 2,7, medida en las mismas condiciones (tabla 6.6).

En cuanto al vapor de etanol, los órdenes de magnitud en la respuesta son similares a los nuestros en [Sberveglieri 92], pero en cambio su respuesta al CO es menor (su ensayo considera 1000 ppm de monóxido de carbono). Si se calculase la selectividad al CO frente a etanol con las concentraciones estándar que se consideran en este trabajo para el cálculo de selectividad (750 ppm de etanol y 100 ppm de CO) su selectividad sería muy baja. Los mejores resultados al respecto son los obtenidos por [Quaranta 99], con Pd añadido, que aunque

no es selectivo al CO en presencia de etanol, no presenta una relación S_{CO}/S_{etOH} muy elevada, aunque tampoco llega a ser selectivo.

En relación con los gases presentados en la tabla 7.6, se encuentran reflejados en las referencias a otros autores de la tabla 7.5 datos referentes al NO_2 , que en algunos casos, incluso con concentraciones reducidas, produce una señal eléctrica considerable en el sensor [Diéguez 99][Rella 99], en ambos casos con Pd como aditivo. En nuestro caso el sensor no presenta apenas señal tanto con la mezcla NO_x como con el resto de gases ensayados: CO_2 , HMDS y SO_2 . Ninguno de los gases presentados en la tabla 7.6 da problemas de interferencia (con las cantidades indicadas) cuando se utilizan las muestras PTE:

En general se puede afirmar que en la bibliografía no se encuentran datos de buena selectividad al CO frente a todos los interferentes considerados cuando se utiliza una película determinada funcionando a una temperatura concreta, a pesar de los aditivos incluidos en la película. En ninguno de los casos se consigue selectividad en presencia de etanol, al que la película es muy sensible en las mismas temperaturas que al CO. De estos resultados se infiere la necesidad de utilizar técnicas alternativas como la temperatura pulsada o las matrices de sensores para poder distinguir el CO del etanol. Otra de las posibilidades, que se tratará detalladamente en el próximo apartado, es la utilización de filtros.

Los motivos de la falta de selectividad se deben buscar en la naturaleza del fenómeno de detección. Se considerará nuevamente el modelo de respuesta al gas basado en el coeficiente de difusión de Knudsen (D_K), definido en la fórmula 3.25 y cuya validez ya se discutió en función del tamaño de los poros en el material. Si nuevamente se acude a las curvas de la figura 3.22, los perfiles descendentes de las curvas ($C_A/C_{A,s}$) vs. (x/L) para varios valores del parámetro $L(k/D_K)^{1/2}$, presentan un descenso suave para valores bajos de k/D_K (con una mejor respuesta al gas), mientras que valores altos de dicha relación ofrecen bajadas bruscas de las curvas (lo que significa peor respuesta al gas). Suponiendo constantes de reacción (k) iguales en dos gases, ofrecerá mejor respuesta aquel con un coeficiente de difusión (D_K) mayor. Es decir, si por ejemplo se toman constantes de reacción iguales para el CO y para el CH_4 , según la expresión del coeficiente de difusión, la relación entre dicha constante para el CO y para el metano vendrá dada por la expresión [7.5]:

$$\frac{D_K^{CO}}{D_K^{CH_4}} = \sqrt{\frac{M_{CH_4}}{M_{CO}}} = 0,75 \quad [7.5]$$

Dicha relación de coeficientes en caso del CO y etanol sería la de la expresión [7.6]:

$$\frac{D_K^{CO}}{D_K^{etOH}} = \sqrt{\frac{M_{etOH}}{M_{CO}}} = 1,28 \quad [7.6]$$

Es decir, según estas relaciones, el SnO₂ ofrecería (con iguales constantes de reacción) mayor sensibilidad al metano que al CO, cosa que no sucede en las temperaturas consideradas óptimas para el CO, esto es, alrededor de los 300° C. El etanol en cambio, difundiría peor que el CO, lo que conllevaría que su respuesta eléctrica fuese menor. Los resultados confirman que no es así en ninguno de los dos casos, ya que a las temperaturas mencionadas (óptimas para el CO), el etanol ofrece mayor respuesta y el metano menor que el monóxido de carbono. Esto quiere decir que la constante de reacción no se puede considerar igual o similar en todos estos gases a efectos de comparación. El cálculo de las constantes de reacción implica el conocimiento profundo de las reacciones superficiales, de las especies de oxígeno presentes en cada temperatura considerada, datos que se pueden obtener de análisis que no se han efectuado en este caso.

Para obtener una buena sensibilidad la relación k/D_K ha de ser valor bajo, por lo cual se puede afirmar que si la sensibilidad al CO a 300°C es inferior a la sensibilidad al etanol es porque se cumple que:

$$\frac{k^{CO}}{D_K^{CO}} > \frac{k^{etOH}}{D_K^{etOH}} \quad [7.7]$$

Incluyendo en esta ecuación la relación entre las constantes de difusión obtenida en la ecuación 7.6, se llega a la siguiente conclusión acerca de la relación entre constantes de reacción del monóxido y del etanol:

$$k^{CO} > 1,28 \cdot k^{etOH} \quad [7.8]$$

Si se considera el caso del metano, que ofrece menor sensibilidad que el CO a 300° C, entonces según el razonamiento seguido:

$$\frac{k^{CO}}{D_K^{CO}} < \frac{k^{CH_4}}{D_K^{CH_4}} \quad [7.9]$$

De lo cual se deduce la siguiente relación entre las constantes de reacción de estos dos gases:

$$k^{CO} < 0,75 \cdot k^{etOH} \quad [7.10]$$

7.3 UTILIZACIÓN DE FILTROS INTEGRADOS PARA LA MEJORA DE LA SELECTIVIDAD AL MONÓXIDO DE CARBONO

La revisión bibliográfica muestra la escasez de trabajos en el campo de la utilización de filtros integrados para alcanzar selectividad en los sensores de gas, frente a otros aspectos mucho más estudiados, como puede ser la adición de metales catalíticos en las películas, o la utilización de lógica difusa o redes neuronales para llegar a una detección selectiva.

Como ya se explicó al hablar de los filtros integrados en el apartado 3.7.2, son dos los mecanismos mediante los que se trata de alcanzar la selectividad con ellos: un proceso de tipo físico o un proceso de tipo químico. Entre los autores que se mencionan, hay varios intentos, orientados a conseguir detectar unos gases y evitar otros. Se resumen a continuación los filtros integrados referenciados en el capítulo 3, recordando su carácter físico o químico, su método de obtención y el material con el que se han fabricado, para su posterior comparación con los resultados de este trabajo.

- [Feng 94] utiliza un filtro de SiO₂ (físico) sobre película de SnO₂, mediante el que trata de detectar H₂ evitando la interferencia del CH₄. Tanto película como filtro se obtienen por método químico y *spin-coating*. Tal y como se indicó en la revisión, consigue aumentar la sensibilidad al H₂ a medida que aumenta el espesor de la capa de SiO₂ depositada como filtro. También aumenta la sensibilidad al CH₄, aunque en menor medida. Con la capa de SiO₂ consigue frenar la difusión de O₂ en el material, dejando pasar el H₂, cuyas moléculas difunden en él sin mayor dificultad. El aumento de sensibilidad vendría explicado por un cambio en el mecanismo de conducción que se produciría al llegar menos oxígeno a la película sensible, reduciendo las zonas de

deplección y cambiando de un mecanismo como el explicado en el caso c del apartado 3.5.3.2 (granos totalmente depleccionados, en los que el gas reductor no varía el mecanismo de conducción de forma apreciable) a un mecanismo como el del caso b (granos con una deplección óptima en los que sí se produce una variación en el mecanismo que produce la conducción).

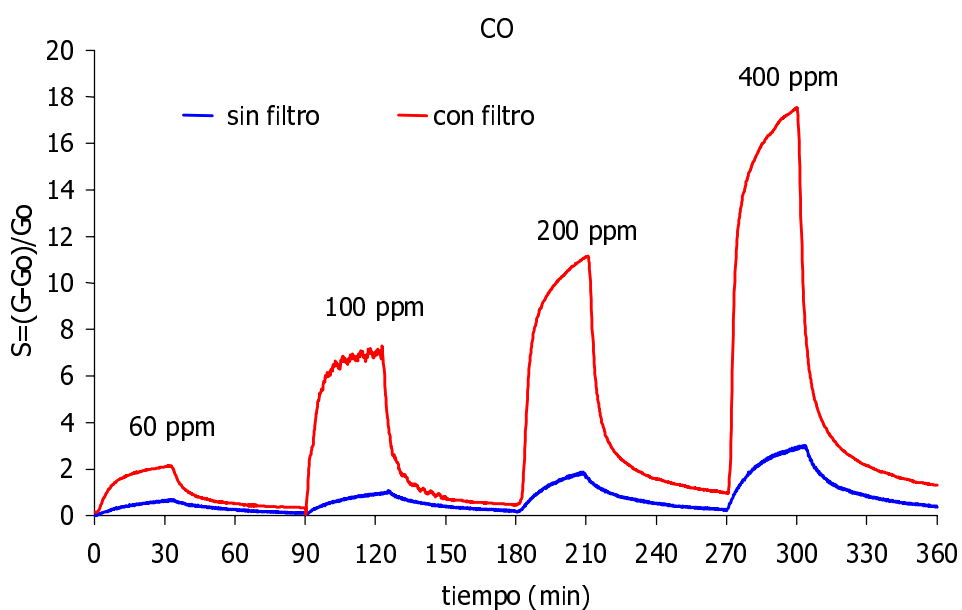
- [Kwon 00] presenta dos películas de SnO_2 (+aditivos), una con un filtro de SiO_2 (Pd) y otra con uno de SnO_2 (Pt), con el que pretende discernir tres gases: propano, CO y etanol. Las dos capas se obtienen por métodos químicos y *screen-printing* y su actuación es de tipo químico. Cada uno de los filtros modifica las propiedades sensoras de la película como se explica en el apartado 3.7.2, y el autor finalmente utiliza una combinación de las señales obtenidas de los dos sensores filtrados para conseguir distinguir la presencia de los gases, ya que la utilización de cada filtro por separado no resulta suficiente para este fin.
- [Fleischer 00] presenta una película delgada de Ga_2O_3 obtenido por *sputtering* como sensor a la que añade dos películas como filtro. El primer filtro es una película gruesa del mismo material, que utiliza para discernir el metano en presencia de etanol (filtro químico) y cuyo mecanismo de actuación se explicó en el apartado 3.7.2. El segundo es una película delgada de SiO_2 con la que alcanza una respuesta selectiva al H_2 , en presencia de CO, etanol y propano (filtro físico).
- [Park 00] obtiene una película gruesa de SnO_2 , y también utiliza dos filtros químicos. El primero de ellos, de Nb_2O_5 , presenta selectividad al alcohol en presencia de vapor de respiración y propano. El segundo, de SnO_2 (Pd) es selectivo a hidrocarburos frente a etilalcohol y humo de cigarrillo.

En el presente trabajo, como ya quedó expuesto en el capítulo de resultados, la investigación se centra en conseguir una capa de material-filtro a gases interferentes (principalmente metano y etanol) sobre la película sensible PTE optimizada para la detección de monóxido de carbono [Mandayo 02]. Los estudios efectuados conducen a la elección de una película gruesa con un 10% de Pd y su colocación sobre la película PTE (apartado 6.4.2.2). Esta combinación de película delgada y gruesa, similar a la realizada por [Park 00]

con el Ga_2O_3 , atenúa en gran medida la sensibilidad al etanol, mientras que aumenta la sensibilidad tanto al CO como al metano. Sin embargo, el aumento de la sensibilidad al metano no constituye, a la temperatura de 300°C considerada, una interferencia a tener en cuenta para la detección del monóxido de carbono.

Para ilustrar el efecto descrito, se han reunido en una sola gráfica los resultados correspondientes a la sensibilidad a varias concentraciones de CO, CH_4 y etanol de la muestra PTE sin filtro y con el filtro de SnO_2 (10% Pd), uniendo los resultados ya aportados en las gráficas 6.17, 6.20 y 6.34. Dichas comparaciones se recogen en la figura 7.13. Las concentraciones de gas utilizadas son:

- ✓ 60→400 ppm CO
- ✓ 0,25→1,25% metano
- ✓ 300→750 ppm etanol



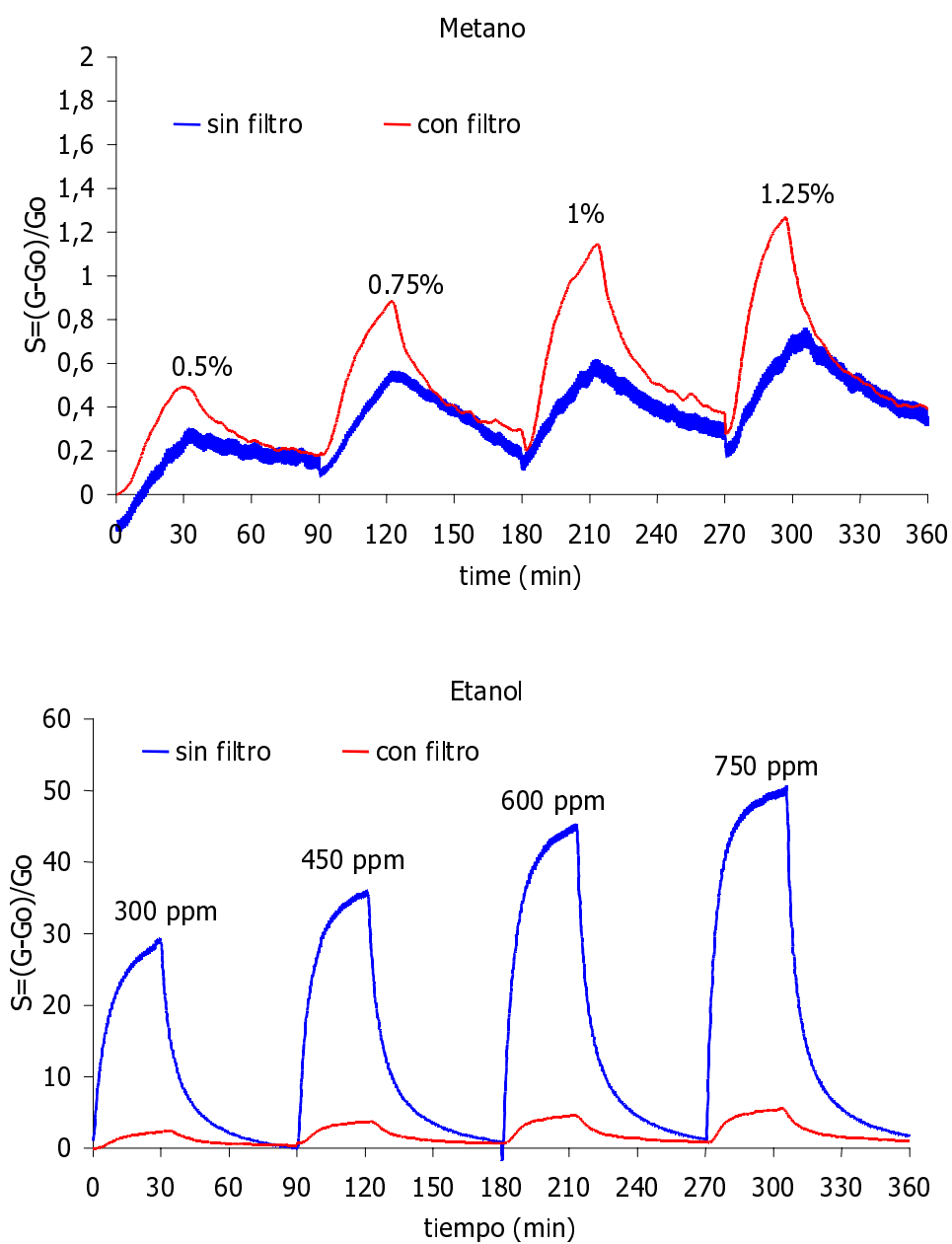


Figura 7.13 Respuestas a distintas concentraciones de CO, metano y etanol de muestra PTE a 300° C y 40% rh, con y sin filtro de SnO₂(10%Pd)

Para explicar estos resultados, se deben tener en cuenta una serie de consideraciones. Como se ha observado, el sensor con filtro incorporado muestra una atenuación considerable de su respuesta al etanol. La acción del filtro consiste en una combustión de un gran porcentaje del etanol a lo largo de la película gruesa. Esta película tiene una conductancia inferior a la de la película delgada ya que mientras la película delgada sola presenta valores de $3,3 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$, las dos películas juntas elevan su conductancia conjunta a $4 \cdot 10^{-5} \Omega^{-1}$. Por este motivo la respuesta eléctrica medirá principalmente la variación de conductancia que se produzca en la película delgada, que dominará en este caso el fenómeno de conducción eléctrica. Dado que el etanol se habrá consumido principalmente en la película gruesa, se percibirá por ello una respuesta al etanol menor en la película delgada cuando hay filtro que cuando no lo hay. Este efecto se ilustra con la figura 7.14.

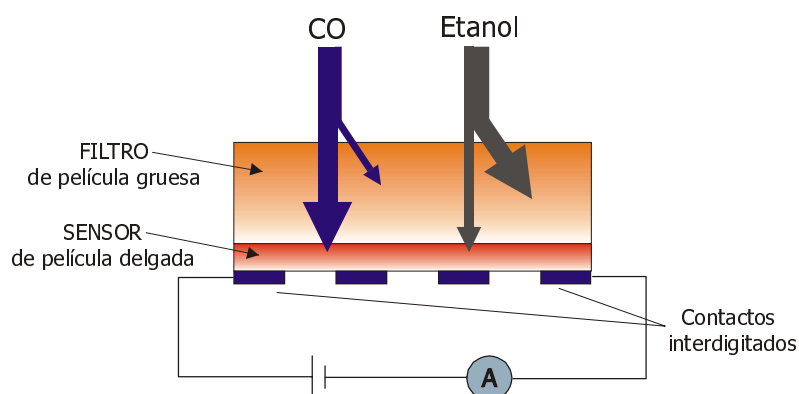


Figura 7.14 Esquema de la detección selectiva de CO frente a etanol en película delgada con filtro de película gruesa

El aumento de respuesta tanto al CO como al CH₄ que también se percibe en las gráficas expuestas se explica por otros motivos. En el caso del metano, la película gruesa (figura 6.33) muestra una respuesta incipiente a 300° C, por lo que no se espera una fuerte combustión de este gas a esta temperatura a lo largo del filtro. En el caso del CO, trabajos previos sobre la película gruesa como sensor [Cirera 01] indican que a esta temperatura no se produce una combustión total. Tanto en el caso del metano como del CO, esto explicaría que

la disminución de sensibilidad fuera menor que en el caso del etanol, pero no el aumento que en realidad se produce.

Para explicar el aumento de respuesta a CH₄ y etanol se pueden considerar dos posibilidades. La primera sería el filtrado selectivo del oxígeno, que induciría una concentración mayor de CO y CH₄ en la capa sensible, y que a su vez podría explicar el aumento de conductividad que se observa al añadir la película gruesa. Una segunda posibilidad, sería una difusión de Pd desde el filtro activo hacia la película delgada obtenida por *sputtering*. Esta última ha quedado confirmada por análisis XPS efectuados a la muestra (figura 7.15), que verifican la existencia de una difusión gradual de Pd hacia el interior de la película delgada, que da lugar a un perfil de similares características al de Pd superficial (PDS), aunque siendo en este caso el perfil de pendiente más suave y comenzando de una concentración superior (3,5% frente al 1,5% del Pd superficial). Si se tiene en cuenta el incremento de magnitud y velocidad de respuesta que también se produce al añadir el filtro, observada igualmente en las muestras PDS, la segunda explicación parece más factible que la primera. Esta difusión, por otra parte, apoyaría también el aumento de conductividad medido en la película con filtro.

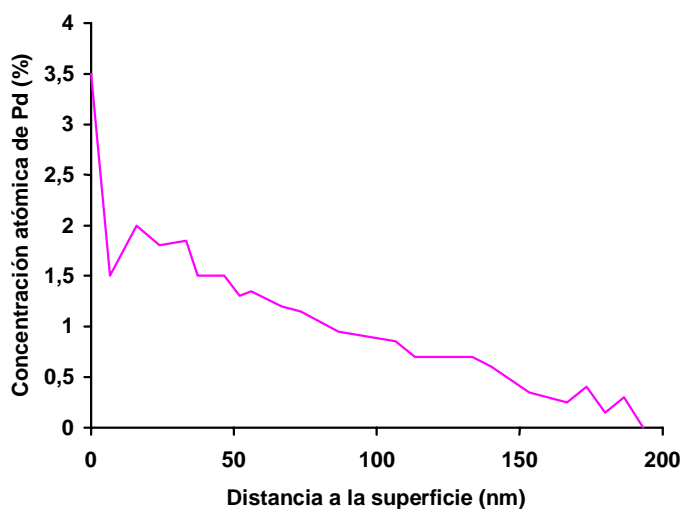


Figura 7.15 Perfil de Pd en el interior de la película delgada PTE

7.4 BIBLIOGRAFÍA

- [Bârsan 94] N. Bârsan, "Conduction models in gas-sensing SnO_2 layers: grain size effects and ambient atmosphere influence", *Sensors and Actuators B* 17 (1994), 241-24
- [Becker 00] Th. Becker, St. Mühlberger, Chr. Bosch-v.Braunmühl, G. Müller, Th. Ziemann, K.V. Hechtenberg, "Air pollution monitoring using tin-oxide-based microreactor systems", *Sensors and Actuators B* 69 (2000), 108-119
- [Bruno 94] L. Bruno, C. Pijolat, R. Lalauze, "Tin dioxide thin-films gas sensor prepared by chemical vapour deposition. Influence of the grain size and thickness on the electrical properties", *Sensors and Actuators B* 18-19 (1994), 195-199
- [Choe 01] Yong-Sahm Choe, "New gas sensing mechanism for SnO_2 thin-film gas sensors fabricated by using dual ion beam sputtering", *Sensors and Actuators B* 77 (2001), 200-208
- [Cirera 99] A. Cirera, A. Diéguez, R. Díaz, A. Cornet, J.R. Morante, "New method to obtain small-sized SnO_2 powders for gas sensors", *Sensors and Actuators B* 58 (1999), 360-364
- [Cirera 00a] Albert Cirera, "New technologies and their characterisation for nanostructured SnO_2 gas sensor devices", Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona (2000)
- [Cirera 00b] A. Cirera, A. Vila, A. Dieguez, A. Cabot, A. Cornet, J.R. Morante, "Microwave processing for the low cost, mass production of undoped and in situ catalytic doped nanosized SnO_2 gas sensor powders", *Sensors and Actuators B* 64 (2000), 65-69
- [de Angelis 95] Lucio de Angelis, Roberto Riva, "Selectivity and stability of a tin dioxide sensor for methane", *Sensors and Actuators B* 28 (1995), 25-29
- [Cirera 01] A. Cirera, A. Cabot, A. Cornet, J.R. Morante, "CO- CH_4 selectivity enhancement by in-situ Pd-catalyzed microwave SnO_2 nanoparticles for gas detectors using active filter", *Sensors and Actuators B* 78 (2001), 151-160

- [Demarne 92] V. Demarne, A. Grisel, "*Electrical transport properties of thin film polycrystalline SnO₂ film sensors*", Sensors and Actuators B 7 (1992), 704-708
- [Demarne 93] V. Demarne and A. Grisel, "*A new SnO₂ low temperature deposition technique for integrated gas sensors*", Sensors and Actuators B 15-16 (1993), 63-67
- [Di Giulio 95] M. Di Giulio, G. Micocci, A. Serra, A. Tepore, R. Rella, P. Siciliano, "*SnO₂ thin films for gas sensor prepared by r.f. reactive sputtering*", Sensors and Actuators B 24-25 (1995), 465-468
- [Diéguez 96] A. Diéguez, A. Romano-Rodríguez, J. R. Morante, U. Weimar, M. Schweizer-Berberich, W. Göpel, "*Morphological analysis of nanocrystalline SnO₂ for gas sensors*", Sensors and Actuators B 31 (1996) 145-158
- [Dutraive 95] M.S. Dutraive, R. Lalauze, C. Pijolat, "*Sintering, catalytic effects and defect chemistry in polycrystalline tin dioxide*", Sensors and Actuators B 26-27 (1995), 38-44
- [Feng 94] Chang Dong Feng, Yasuhiro Shimizu, Makoto Egashira, "*Effect of gas diffusion process on sensing properties of SnO₂ in a SiO₂/SnO₂ layer-built structure fabricated by sol-gel process*", Journal of the Electrochemical Society 141-1 (1994), 220-225
- [Fleischer 00] Maximilian Fleischer, Susanne Kornely, Thomas Weh, Joachim Frank, H. Meixner, "*Selective gas detection with high-temperature operated metal oxides using catalytic filters*", Sensors and Actuators B 69 (2000), 205-210
- [Gaggiotti 95] G. Gaggiotti, A. Galdikas, S. Kaciulis, G. Mattogno, A. Setkus, "*Temperature dependencies of sensitivity and surface chemical composition of SnO_x gas sensors*", Sensors and Actuators B 24-25 (1995), 516-519
- [Gardner 95] J. W. Gardner, P.N. Bartlett, K. F. E. Pratt, "*Modelling of gas-sensitive conducting polymer devices*", IEE Proc.-Circuits Devices Syst. Vol. 142, No.5 (1995), 321-333

- [Gautheron 93] B. Gautheron, M. Labeau, G. Delabouglise, U. Schmatz, "*Undoped and Pd-doped SnO₂ thin films for gas sensors*", Sensors and Actuators B 15-16 (1993), 357-362
- [Göpel 95] Wolfgang Göpel, Klaus Dieter Shierbaum, "*SnO₂ sensors: current status and future prospects*", Sensors and Actuators B 26-27 (1995), 1-12
- [Gutiérrez 99] A.M. Gutiérrez, J.A. Díez de Ulzurrun, S. M. Olaizola, E. Terrón, G. García, E. Castaño, F. J. Gracia, "*Influence of the thin film thickness on the methane gas sensor selectivity*", Sensor 99, "Conference for Sensor Transducer & Systems (1999)
- [Jin 98] Zhihong Jin, Huan-Jun Zhou, Zhang-Li Jin, Robert F. Savinell, Chung-Chiun Liu, "*Application of nano-crystalline porous tin oxide thin film for CO sensing* ", Sensors and Actuators B 52 (1998), 188-194
- [Kim 01] Dong Hyun Kim, Sang Hoon Lee, Kwang-Ho Kim, "*Comparison of CO-gas sensing characteristics between mono- and multi-layer Pt/SnO₂ thin films*", Sensors and Actuators B 77 (2001), 427-431
- [Korotchenkov 99] G. Korotchenkov, V. Brynzari, S. Dmtriev, "*SnO₂ films for thin film gas sensor design*", Materials Science and Engineering B56 (1999), 195-204
- [Kwon 00] C.H. Kwon, D.H. Yun, H.-K. Hong, S.-R. Kim, K. Lee, H.Y. Lim, K.H. Yoon "*Multi-layered thick-film gas sensor array for selective sensing by catalytic filtering technology*", Sensors and Actuators B 65 (2000), 327-330
- [Lee 89] Duk-Dong Lee, Wang-Young Chung, "*Gas-sensing characteristics of SnO_{2-x} thin film with added Pt fabricated by the Dipping Method*", Sensors and Actuators 20 (1989), 301-305
- [Mandayo 02] G.G^a Mandayo, E. Castaño, F. J. Gracia, A. Cirera, A. Cornet, J. R. Morante, "*Built-in active filter for an improved response to carbon monoxide combining thin and thick film technologies*", Artículo aceptado para su publicación en Sensors and Actuators B

- [Miszei 93] J. Miszei, "Activating technology of SnO_2 layers by metal particles from ultrathin metal films", *Sensors and Actuators B* 15-16 (1993), 328-333
- [Montméat 00] P. Montméat, C. Pijolat, G. Tournier, J.P. Viricelle, "The effect of Metallic Membranes on SnO_2 thin films sensing properties", *Eurosensors XIV T1S4* (2000), 373-376
- [Ogawa 82] H. Ogawa, M. Nishikawa, A. Abe, "Hall measurements studies and an electrical conduction model of tin oxide ultrafine particle films", *Journal of Applied Physics* 53 (1982) 4448-4455
- [Olaizola 99] S.M. Olaizola, "Crecimiento de películas delgadas de SnO_2 mediante pulverización catódica para el desarrollo de microsensores de gas metano", Tesis Doctoral, Universidad de Navarra (1999)
- [Park 02] C. O. Park, S. A. Akbar, J. Hwang, "Selective gas detection with catalytic filter", *Materials Chemistry and Physics* 75 (2002), 56-60
- [Rella 96] R. Rella, A. Serra, P. Siciliano and L. Vasanelli, "Tin oxide based gas sensors prepared by the sol-gel process", *Eurosensors X P2.1-85 (Metaloxides)* (1996), 533-536
- [Rella 99] R. Rella, P. Siciliano, S. Capone, M. Epifani, L. Vasanelli, A. Licciulli, "Air quality monitoring by means of sol-gel integrated tin oxide thin films", *Sensors and Actuators B* 58 (1999), 283-288
- [Sakai 01a] Go Sakai, Nam Seok Baik, Norio Miura, Noboru Yamazoe, "Gas sensing properties of tin oxide thin films fabricated from hydrothermally treated nanoparticles. Dependence of CO and H_2 response on film thickness", *Sensors and Actuators B* 77 (2001), 116-121
- [Sakai 01b] Go Sakai, Naoki Matsunaga, Kengo Shimano, Noboru Yamazoe, "Theory of gas diffusion controlled sensitivity for thin film semiconductor gas sensor", *Sensors and Actuators B* 80 (2001), 125-131
- [Sauvan 99] M. Sauvan, C. Pijolat, "Selectivity improvement of SnO_2 films by superficial metallic films", *Sensors and Actuators B* 58 (1999), 295-301

- [Sberveglieri 92] G. Sberveglieri, "Classical and novel techniques for the preparation of SnO_2 thin-film gas sensors", *Sensors and Actuators B* 6 (1992), 239-247
- [Schierbaum 92] K.D. Schierbaum, U. Weimar and W. Göpel, "Comparison of ceramic, thick-film and thin-film chemical sensors based upon SnO_2 ", *Sensors and Actuators B* 7 (1992), 709-716
- [Schwaizer-Berberich 96] M. Schwaizer-Berberich, J.G. Zheng, U. Weimar, W. Göpel, N. Bârsan, E. Pentia, A. Tomescu, "The effect of Pt and Pd surface doping on the response of nanocrystalline SnO_2 gas sensors to CO", *Sensors and Actuators B* 31(1996), 71-75
- [Simon 01] Isolde Simon, Nicolae Bârsan, Michael Bauer, Udo Weimar, "Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance", *Sensors and Actuators B* 73 (2001), 1-26
- [Willet 91] M.J. Willet, "Spectroscopy of surface reactions", *Techniques and mechanisms in gas sensing* (1991), Edited by P.T. Moseley, Jow Norris and D.E. Williams, Adam Hilger
- [Williams 95] Geraint Williams, Gary S.V. Coles, "Thin tin dioxide films for combustible gas sensors", *Sensors and their Applications VII* (1995), Edited by A. T. Augousti, Institute of Physics Publishing
- [Wöllenstein 00] J. Wöllenstein, H. Böttner, M. Jaegle, W.J. Becker, E. Wagner, "Material properties and the influence of metallic catalysts at the surface of highly dense SnO_2 films", *Sensors and Actuators B* 70 (2000), 196-202
- [Yamazoe 91] Noboru Yamazoe, "New approaches for improving semiconductor gas sensors", *Sensors and Actuators B* 5 (1991), 7-19
- [Yoo 95] Kwang Soo Yoo, Nam Woong Cho, Han Sang Song, Hyung Jin Jung "Surface morphology and gas-sensing characteristics of SnO_{2-x} thin films oxidized from Sn films", *Sensors and Actuators B* 24-25 (1995), 474-477
- [Yu 97] K.N. Yu, Y. Xiong, Y. Liu, C. Xiong, "Microstructural change of nano- SnO_2 grain assemblages with the annealing temperature", *Physical Review B*, 55, 4 (1997) 2666-2671

CAPÍTULO 8

PROTOTIPO MICROSENSOR PARA LA DETECCIÓN DE MONÓXIDO DE CARBONO

En este capítulo se fabrica un dispositivo para la detección de monóxido de carbono basado en los conocimientos previos de técnicas de fabricación del departamento de Microelectrónica y Microsistemas del CEIT, así como en el estudio particular sobre material sensor de monóxido de carbono llevado a cabo en este trabajo.

Para ello se diseña un proceso de fabricación que haga compatibles los diferentes procesos de fabricación en sala limpia con el diseño realizado. Las tecnologías utilizadas comprenden los depósitos de película delgada por *sputtering*, los tratamientos térmicos, micromecanizado de silicio y pegado anódico, así como el encapsulado y microsoldado de prototipos.

Se han desarrollado seis diseños en planta diferentes combinando varios modelos de electrodos interdigitados y de calefactores, y se han realizado varios ensayos para establecer las especificaciones de funcionamiento del mismo, principalmente la potencia consumida, sensibilidad, selectividad y estabilidad en el tiempo.

8.1 PROCESO DE DISEÑO Y FABRICACIÓN

8.1.1 ETAPA DE DISEÑO DE PROTOTIPOS

Los prototipos finales se han diseñado con unas dimensiones de conjunto de $5 \times 5 \text{ mm}^2$ de superficie y 2,18 mm de espesor, de los cuales 0,38 mm corresponden al espesor del sustrato de silicio y 1,8 al soporte de vidrio *pyrex* que se utiliza para conferir robustez al dispositivo, tal y como muestra esquemáticamente la figura 8.1 (el dibujo no está a escala).

El dispositivo sensor, del que se ha incluido uno de los diseños en planta en la figura 8.1, se sitúa sobre una membrana micromecanizada en silicio de $2 \times 2 \text{ mm}^2$ de superficie centrada en el chip. Se estudian varios espesores de membrana para evaluar su influencia en la potencia consumida, así como varios diseños de interdigitados para medida de resistencia en el SnO_2 , combinándolos con diseños diferentes de calefactor.

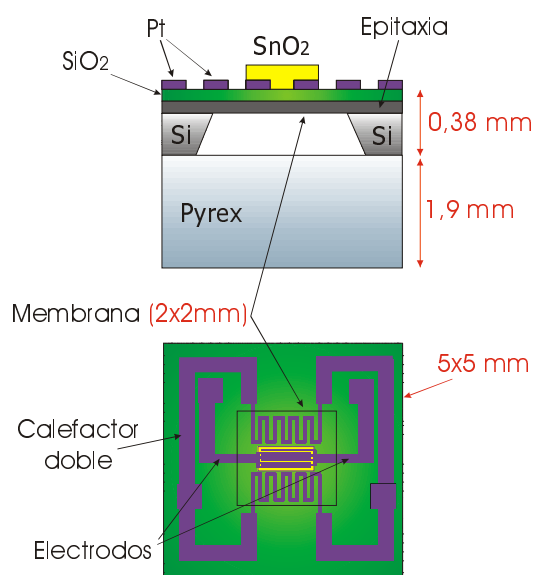


Figura 8.1 Esquema del diseño y dimensiones del prototipo final

Se han realizado dos diseños de calefactor, y por cada uno de ellos se ha diseñado también un chip con un termistor en el lugar que debe ocupar la película sensible, para la calibración de la temperatura en el área donde se va a ubicar en SnO₂:

- Calefactor simple: situado en el centro de la membrana caliente lateralmente la película de óxido de estaño.
- Calefactor doble: situado a ambos lados de la película de óxido de estaño, calienta por ambos lados dicha película.

El calefactor es de diseño en superficie, con lo cual su fabricación tiene lugar al mismo tiempo que la de los electrodos interdigitados. Esto acorta notablemente el proceso de fabricación al evitar la obtención de una capa aislante, con las dificultades que conlleva.

Por otra parte se han contemplado tres geometrías de electrodos:

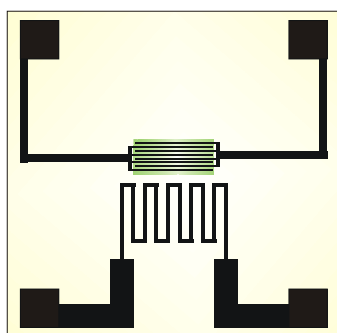
- 25 μm de ancho de pista de Pt y 25 μm de separación entre ellas
- 25 μm de ancho de pista de Pt y 50 μm de separación entre ellas
- 50 μm de ancho de pista de Pt y 50 μm de separación entre ellas

Combinando ambos diseños obtenemos 6 tipos de muestras a los que se suman dos diseños de termistor, uno por cada tipo de calefactor (tabla 8.1).

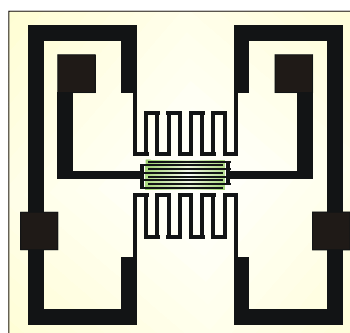
1C25-25	Calefactor simple, 25 μm pista de Pt, 25 μm de separación
1C25-50	Calefactor simple, 25 μm pista de Pt, 50 μm de separación
1C50-50	Calefactor simple, 50 μm pista de Pt, 50 μm de separación
2C25-25	Calefactor doble, 25 μm pista de Pt, 25 μm de separación
2C25-50	Calefactor doble, 25 μm pista de Pt, 50 μm de separación
2C50-50	Calefactor doble, 50 μm pista de Pt, 50 μm de separación
TERM1	Termistor para calibración de temperatura con calefactor simple
TERM2	Termistor para calibración de temperatura con calefactor doble

Tabla 8.1 Denominaciones asignadas a los diseños realizados como prototipos

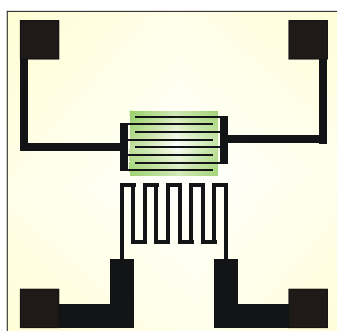
Estos diseños se muestran en la figura 8.2, señalándose en verde la zona con óxido de estaño sobre los electrodos interdigitados. Las dimensiones exteriores de cada chip son de $5 \times 5 \text{ mm}^2$.



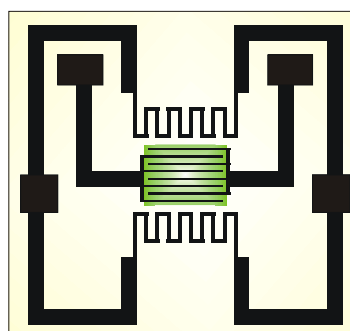
1C25-25



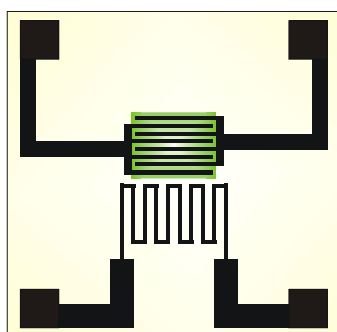
2C25-25



1C25-50



2C25-50



1C50-50

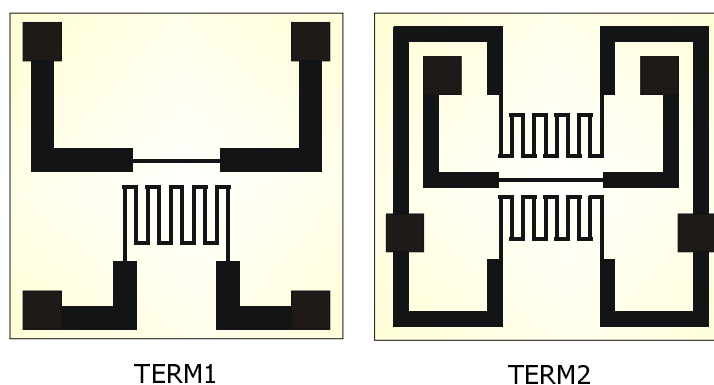


Figura 8.2 Diseños en planta de prototipos y termistores

Todos los diseños tienen en común las dimensiones totales, así como el espesor y las dimensiones superficiales de la membrana. Varía de unos a otros por un lado el diseño del calefactor, por tanto el número de cuadrados que conforman el mismo y su resistencia total, y por otro el área sensible de SnO₂ y la geometría de electrodos interdigitados. La geometría de electrodos confiere a la resistencia medida una relación de aspecto L/w, o lo que es lo mismo, el número de cuadrados medido por los contactos, es decir, el factor en el que disminuye la resistencia medida en la película de SnO₂.

Denominación	Calefactor simple			Calefactor doble		
	1C25- 25	1C25- 50	1C50- 50	2C25- 25	2C25- 50	2C50- 50
Área sensible (mm ²)	0,5	1	1	0,5	1	1
L/w (SnO ₂)	394	205	205	394	205	205
nº (Calefactor)	197	197	197	350	294	294

Tabla 8.2 Variantes de parámetros de diseño entre los diferentes prototipos

8.1.2 PROCESO DE FABRICACIÓN DE PROTOTIPOS

Todos los prototipos siguen el mismo proceso de fabricación y los diferentes espesores de membrana se alcanzan mediante epitaxias tipo N de diferentes grosores. El proceso se realiza con obleas ya epitaxiadas.

Los procesos microelectrónicos empleados en particular en la fabricación de este dispositivo, y ya expuestos en el capítulo 4, son los siguientes:

- **Oxidación térmica** seca y húmeda para aislamiento y máscara de ataque (ap.4.1.2.1).
- **Sputtering** (ap.4.1.2.2), para depósito de películas delgadas de platino, óxido de estaño (en este caso reactivo) y aluminio.
- **Fotolitografía convencional** (para ataque al SiO₂) **y por lift-off** para las geometrías de platino, óxido de estaño y aluminio (ap.4.1.2.3).
- **Micromecanizado** del silicio para obtención de la membrana (ap.4.1.2.5).
- **Pegado anódico** de silicio contra pyrex para conferir robustez al dispositivo final (ap.4.1.2.6).
- **Encapsulado** y microsoldado de muestras para realización de pruebas.

La figura 8.3 muestra en un diagrama de flujo el proceso completo de fabricación, especificando el orden en el que se han llevado a cabo los procesos previamente enumerados. Se señalan asimismo las cuatro máscaras empleadas en cada proceso fotolitográfico, que se incluyen en en anexo A.1.3.

8.1.2.1 Descripción del proceso de fabricación

A continuación se pasa a describir detalladamente cada uno de los procesos, indicando los parámetros empleados en cada uno de ellos:

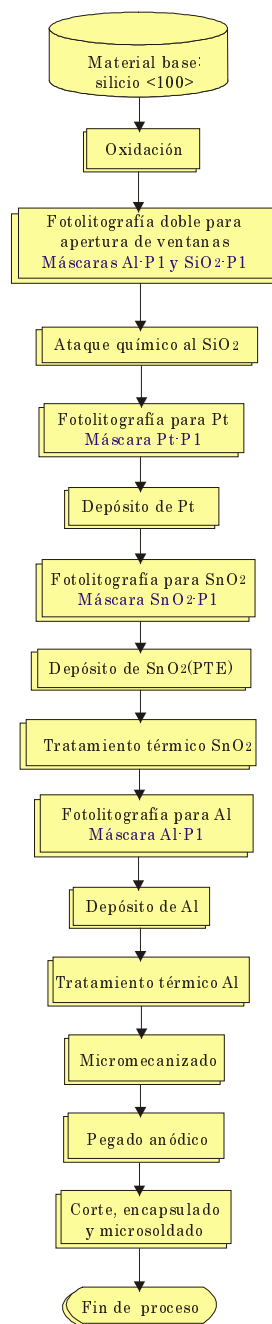


Figura 8.3 Diagrama de flujo del proceso de fabricación de prototipos

- ✓ **Oxidación térmica.** Se parte de obleas de silicio tipo P epitaxiadas (epitaxia tipo N del espesor con el que se desee la membrana), con orientación cristalográfica $\langle 100 \rangle$ y 380 μm de espesor. Se procede a la oxidación térmica en horno de tubos de cuarzo a temperatura de 1000° C en atmósfera oxidante. La finalidad es la obtención de óxido de silicio térmico que actúe como aislante dieléctrico. La secuencia de oxidación seguida es de 15 horas de oxidación seca + 4 horas de oxidación húmeda + 17 horas de oxidación seca para obtener 2 μm de óxido térmico.

Oblea	Atmósfera	T (°C)	Tiempo	Espesor SiO ₂
Si $\langle 100 \rangle$	Oxígeno	1000° C	15h(h)+4h(s)+17h(s))	2 μm

Tabla 8.3 Proceso de oxidación térmica

- ✓ **Fotolitografía convencional de doble cara.** Esta fotolitografía requiere cubrir las dos caras de la oblea con la fotorresina, y por tanto un alineamiento de doble cara, para obtener una serie de geometrías. Para ello se emplea la máscara máscara SiO₂-P1 para la cara posterior y la Al-P1 para la cara anterior. Las ventanas de la cara posterior tienen la finalidad de abrir pasos en el SiO₂ para el proceso micromecanizado de silicio. Las de la cara anterior sirven también para abrir ventanas en el óxido, para depositar aluminio sobre ellas y obtener así un contacto óhmico con el sustrato de silicio en el proceso de micromecanizado.

Fotorresina	OCG HPR 504
Velocidad y tiempo de spinning	3000 rpm durante 30s
Prebake(1)+Prebake (2)	25 min a 90°C+ 25 min a 90°C
Insolado	36 s cara ant.+ 18 s cara post.

Revelado	70 s en LSI/H ₂ O 1:1
Postbake	30 min a 100°C

Tabla 8.4 Parámetros del proceso de fotolitografía de doble cara para ataque de óxido

- ✓ **Ataque al óxido de silicio.** Se lleva a cabo para la obtención de membranas delgadas. Dichas membranas son en este caso de forma cuadrada, y su dimensionado se ha realizado teniendo en cuenta la reducción de área que se produce entre el principio y el final del ataque debido al ángulo inherente al ataque anisotrópico (figura 4.11), por lo que las dimensiones laterales de los cuadrados en la máscara para lograr membranas de 2x2 son $l=2,53$. El ataque químico al óxido de silicio se lleva a cabo a temperatura ambiente, sumergiendo las obleas durante 40 minutos en un atacante compuesto por:

- 28 ml HF
- 170 ml H₂O
- 113 g NH₄F

Tras finalizar el ataque se sumergen las obleas en agua destilada para la eliminación total del atacante y a continuación se elimina la resina mediante un disolvente adecuado.

- ✓ **Fotolitografía para lift-off de Pt.** Esta fotolitografía tiene la finalidad de definir las geometrías del calefactor de Pt y de los electrodos interdigitados que miden la resistencia del óxido de estaño. Los parámetros de la misma se reflejan en la tabla 8.5.

Fotorresina	OCG HPR 504
Velocidad y tiempo de spinning	3500 rpm durante 30s
Prebake	30 min 100°C
Insolado	18 s

Revelado	3 min en LSI/H ₂ O 1:3
Postbake	35 min a 110°C

Tabla 8.5 Parámetros del proceso de fotolitografía de doble cara para *lift-off* de Pt

- ✓ **Depósito de platino por DC sputtering.** Se realiza un depósito de platino de unos 150 nm de espesor, con un depósito corto previo de cromo para asegurar la adherencia del platino al sustrato. Los parámetros del mismo se exponen en la tabla 8.6.

Vacío previo	8·10 ⁻⁷ mbar
Sputter-Clean	5 min a 100 W / atmósfera Ar / 5·10 ⁻³ mbar
Presputter Cr	3 min a 0,1A (320V) / atmósfera Ar / 3·10 ⁻³ mbar
Sputter Cr	3 min a 0,1A (331V) / atmósfera Ar / 3·10 ⁻³ mbar
Presputter Pt	3 min a 0,1A (386V) / atmósfera Ar / 3·10 ⁻³ mbar
Sputter Pt	19 min a 0,1A (386V) / atmósfera Ar / 3·10 ⁻³ mbar
Tasa de depósito de Pt	8 nm/min

Tabla 8.6 Parámetros del proceso de *sputtering* de Pt

- ✓ **Lift-off de Pt.** Se realiza en acetona a 40° C durante 1 h, para obtener las geometrías de electrodos y calefactor marcadas mediante la resina.
- ✓ **Fotolitografía de SnO₂.** Se utiliza también el *lift-off* como técnica fotolitográfica en este caso. Los parámetros concretos utilizados en cada paso del proceso fotolitográfico se exponen en la tabla 8.7. La fotolitografía en este caso no requiere *postbake* y la máscara utilizada es la SnO₂-P1.

Fotorresina	OCG HPR 504
Velocidad y tiempo de spinning	3000 rpm durante 30 s

Prebake	30 min a 100°C
Insolado	18 s
Revelado	3 min en LSI/H ₂ O 1:1

Tabla 8.7 Parámetros del proceso de fotolitografía para *lift-off* de SnO₂

- ✓ **Depósitos de óxido de estaño con Pt enterrado como aditivo: SnO₂(PTE).** Los depósitos se han llevado a cabo por *DC sputtering* reactivo a partir de un blanco de Sn y con atmósfera de 100% de oxígeno para el SnO₂, y en atmósfera de Ar para el Pt. En el caso del Pt, y como ya se explicó en el apartado 5.2, el depósito se realiza en condiciones especiales, ya que se obtura parcialmente el cátodo para reducir la cantidad de material que alcanza el sustrato. En la tabla 8.8 se expone el proceso de depósito de óxido de estaño con Pt enterrado (PTE) describiéndolo de modo secuencial.

Vacío previo	7·10 ⁻⁷ mbar
Sputter-Clean	5 min a 100 W / atmósfera Ar / 5,2·10 ⁻³ mbar
Presputter SnO₂	5 min a 0,1A (356V) / atmósfera O ₂ / 3,2·10 ⁻³ mbar
Sputter SnO₂	30 min a 0,1A (350V) / atmósfera O ₂ / 3,2·10 ⁻³ mbar
Presputter Pt	3 min a 0,05A (546V) / atmósfera Ar / 5·10 ⁻³ mbar
Sputter Pt	90 s a 0,05 (546V) / atmósfera Ar / 5·10 ⁻³ mbar
Sputter SnO₂	90 min a 0,1A (350V) / atmósfera O ₂ / 3·10 ⁻³ mbar
Tasa de depósito de SnO₂	1,6 nm/min

Tabla 8.8 Parámetros del proceso de *sputtering* de SnO₂(PTE)

- ✓ **Tratamiento térmico al óxido de estaño.** Se efectúa a una temperatura de 600° C durante 10 h en un flujo de aire sintético, con el fin de alcanzar los parámetros estructurales establecidos.
- ✓ **Fotolitografía para lift-off de Al.** Esta fotolitografía sirve para definir las geometrías los contactos de aluminio sobre las ventanas abiertas en el SiO₂. Estos depósitos de aluminio, realizados por tanto directamente sobre el silicio, tienen por objeto proveer el contacto eléctrico de carácter óhmico necesario para el proceso de micromecanizado de silicio. Los parámetros utilizados se reflejan en la tabla 8.9. La máscara utilizada es la Al-P1.

Fotorresina	OCG HPR 504
Velocidad y tiempo de spinning	3500 rpm durante 30s
Prebake	30 min 100°C
Insolado	18 s
Revelado	70 s en LSI/H ₂ O 1:1
Postbake	35 min a 120°C

Tabla 8.9 Parámetros del proceso de fotolitografía de doble cara para *lift-off* de Pt

- ✓ **Depósito de Al por DC sputtering.** El depósito se realiza para obtener aproximadamente una micra de espesor de aluminio sobre las ventanas abiertas en el óxido de silicio. Los parámetros utilizados se pueden consultar en la tabla 8.10.

Vacío previo	8·10 ⁻⁷ mbar
Sputter-Clean	5 min a 100 W / atmósfera Ar / 5·10 ⁻³ mbar
Presputter Al	3 min a 0,4A (358V) / atmósfera Ar / 3·10 ⁻³ mbar
Sputter Al	120 min a 0.4A (367V) / atmósfera Ar / 3·10 ⁻³ mbar

Tabla 8.10 Parámetros del proceso de *sputtering* de Al

- ✓ **Lift-off de Al.** Se realiza en acetona a 40° C durante aproximadamente 2 h, para obtener la geometría de cuadrada de los contactos de aluminio.
- ✓ **Tratamiento térmico al Al.** Se efectúa a una temperatura de 450° C durante 1 h en atmósfera reductora, con el fin de que el aluminio difunda hacia el interior del silicio y provea de este modo un buen contacto eléctrico con el mismo.
- ✓ **Micromecanizado de silicio.** El micromecanizado se realiza por ataque anisotrópico con parada electroquímica para conseguir una membrana del espesor marcado por el de la epitaxia tipo N difundida en la oblea. Para el control de la parada se monitoriza la intensidad eléctrica que circula por la oblea hacia el electrolito (figura 8.4). Cuando la corriente alcanza un pico abrupto, en este caso de unos 4,3 mA y empieza a descender su valor, quiere decir que se ha alcanzado la epitaxia y el proceso se da por finalizado. Las condiciones del ataque son las siguientes:
 - Temperatura: 80° C
 - Electrolito: KOH al 20% en agua
 - Agitación magnética a 800 rpm

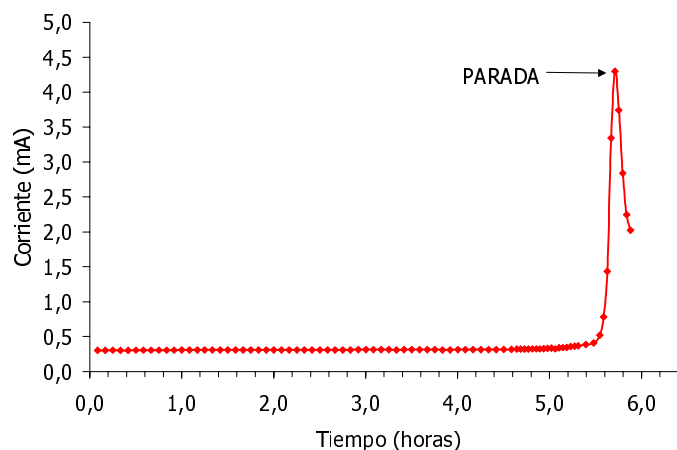
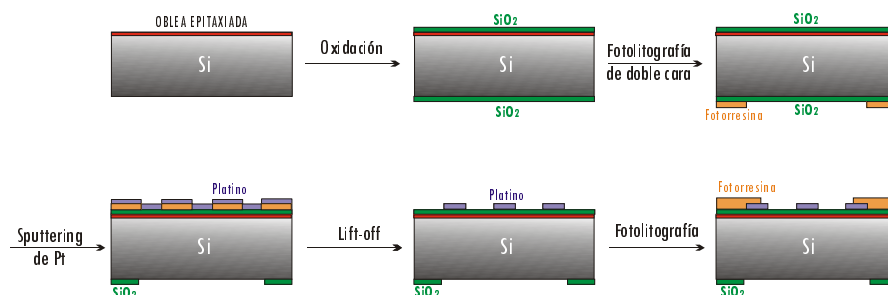


Figura 8.4 Monitorización de la corriente durante el proceso de micromecanizado

- ✓ **Pegado anódico.** Este proceso consiste en el pegado del silicio con una oblea de vidrio *pyrex* para reforzar el dispositivo y actuar como aislante térmico entre el silicio, muy conductor del calor, y el metal del encapsulado. Para realizar el pegado la fuente de calor ha de estar estabilizada previamente en la temperatura exacta. Una vez colocada la oblea de silicio y el *pyrex* sobre la misma, se procede a subir paulatinamente la tensión hasta alcanzar los 900 V. Las condiciones en las que se lleva a cabo el proceso se enumeran a continuación:
 - Temperatura: 350° C
 - Tensión: 900 V
 - Tiempo: 20 minutos
- ✓ **Corte, encapsulado y microsoldado.** El corte de las obleas sobre sustrato de *pyrex* en cuadrados de 5x5 mm² se ha efectuado en una cortadora automática MicroACE serie 3 de Loadpoint Limited. Se han encapsulado prototipos en dos tipos de soportes: un soporte DIP (*Dual-in-line-package*) de 24 pines y un soporte tipo TO de 12 pines. Los contactos se han obtenido mediante un sistema de microsoldado por ultrasonidos Kulicke & Soffa 4523 con hilo de Al-Si(1%) de 50 micras de diámetro.



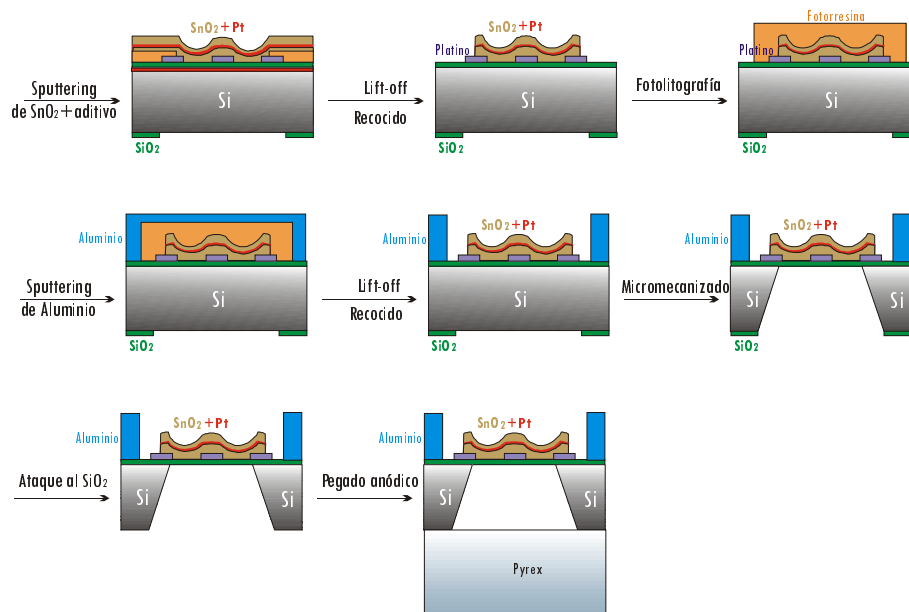


Figura 8.5 Evolución en sección del proceso de fabricación de prototipos

El proceso completo, exceptuando los pasos finales de encapsulado y microsoldado, queda esquematizado mediante la evolución de la sección de la figura 8.5.

8.1.2.2 Resultados estructurales y prototipos

Se han fabricado varias series cortas de prototipos sobre obleas de tres pulgadas, cada una de las cuales con 48 prototipos. La figura 8.6 muestra un ejemplo de oblea procesada antes del corte de prototipos. Los cuadrados centrales y exteriores de color uniforme son los contactos de aluminio para el micromecanizado.

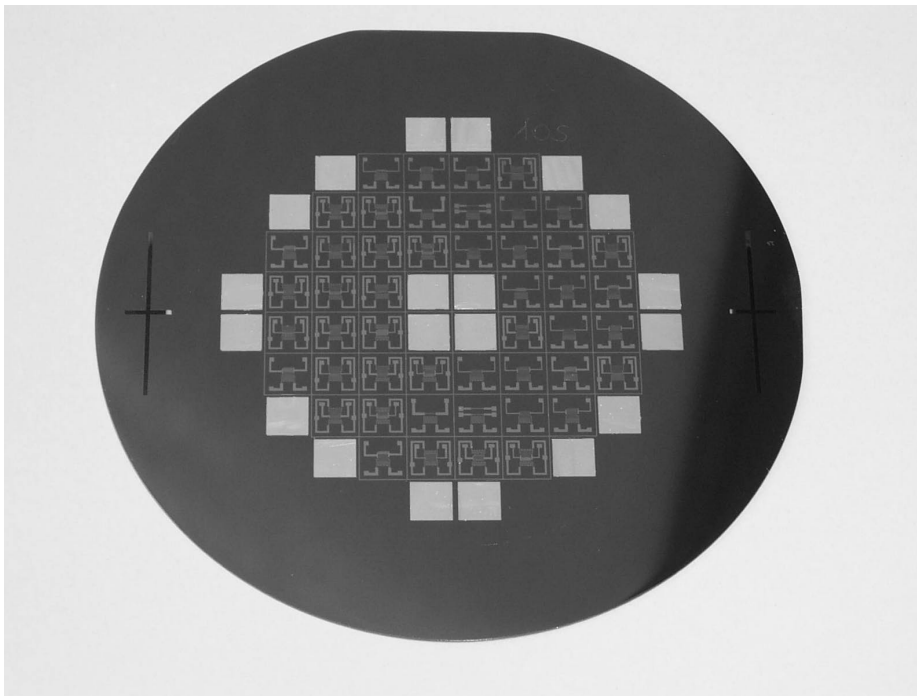


Figura 8.6 Oblea procesada

Con ayuda del microscopio óptico se pueden observar detalles de una geometría completa 1C25-25 antes de depositar la capa de óxido de estaño sobre la misma, figura 8.7, y con platino como único material depositado. Se aporta una segunda ampliación de la parte central del chip, con los contactos interdigitados en la parte superior y el calefactor en la parte inferior, y una tercera únicamente de los contactos interdigitados, en la que se puede apreciar de modo bastante claro la calidad de la definición fotolitográfica.

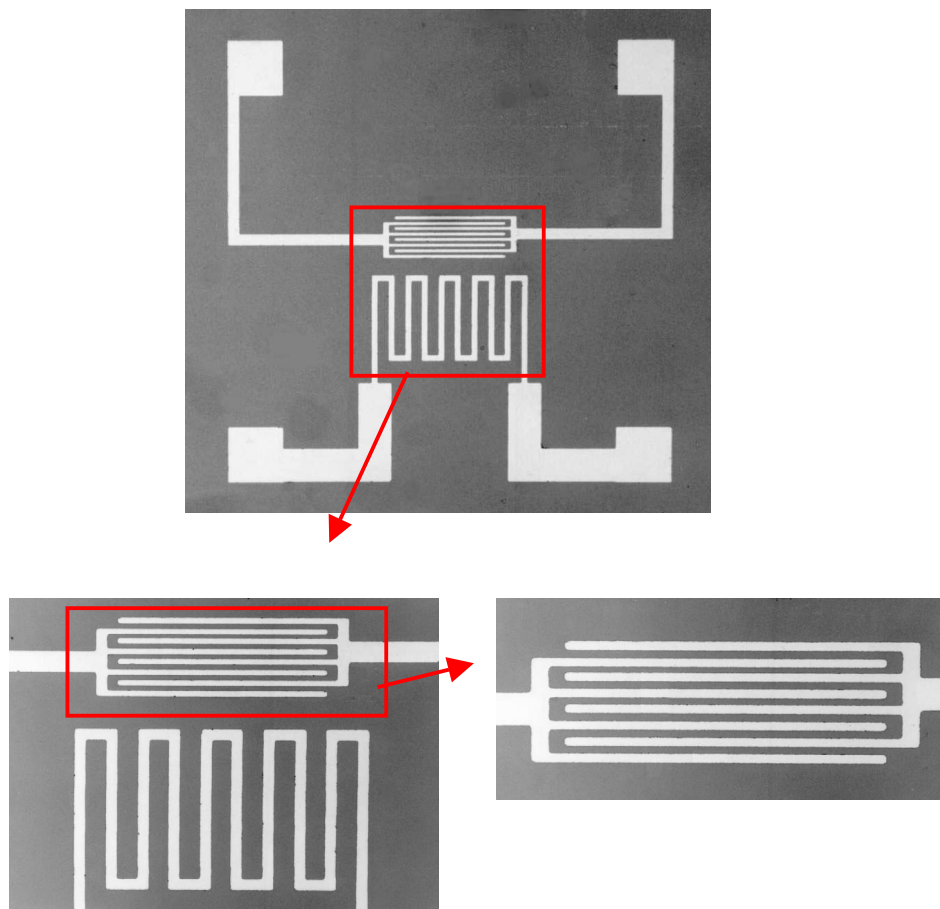


Figura 8.7 Micrografía y detalles del prototipo 1C25-25

En la figura 8.8 se incluyen los prototipos terminados, en los que ya se puede ver la geometría rectangular de óxido de estaño, que ofrece un aspecto semitransparente sobre los contactos interdigitados de platino. Se observa por un lado (parte superior) la geometría 2C25-50 como ejemplo de calefactor doble y por otro la 1C50-50 como ejemplo de calefactor simple (parte inferior).

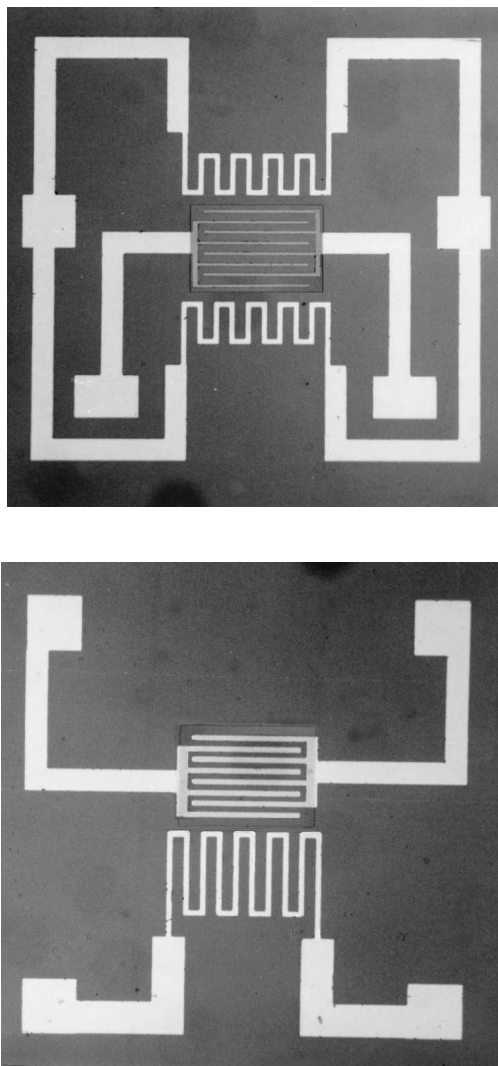


Figura 8.8 Micrografías de los diseños 2C25-50 y 1C50-50

La figura 8.9 presenta los prototipos sensores de gas, en encapsulado DIP en la parte superior y en TO en la parte inferior. En la fotografía superior se pueden apreciar las microsoldaduras realizadas sobre los *pads* de Pt para alimentar tanto sensor como calefactor y tomar medidas eléctricas del mismo.

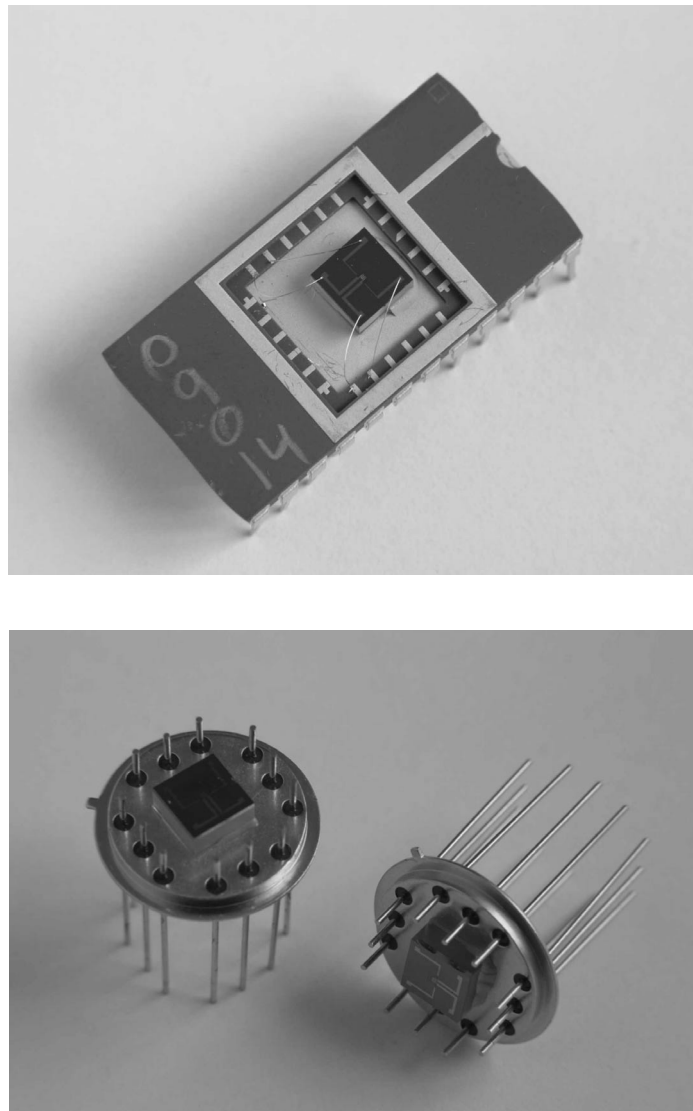


Figura 8.9 Prototipos encapsulados

8.2 CARACTERIZACIÓN DE PROTOTIPOS

Las pruebas que se han realizado específicamente con el sensor acabado, han sido las que conciernen a su funcionamiento como dispositivo y no tanto al

comportamiento del material, que ya ha sido analizado y discutido previamente. Los aspectos estudiados han sido los siguientes:

- ✓ Consumo de potencia
- ✓ Sensibilidad y su estabilidad a largo plazo

8.2.1 CONSUMO DE POTENCIA

8.2.1.1 Influencia de la geometría del calefactor y espesor de la membrana en el consumo

Los chips diseñados para el cálculo de la temperatura alcanzada en el sensor en función de la potencia aplicada en el calefactor superficial se han llamado TERM1 (en el diseño con calefactor simple) y TERM2 (cuando el calefactor es doble). El esquema del montaje de medida se muestra en la figura 8.10.

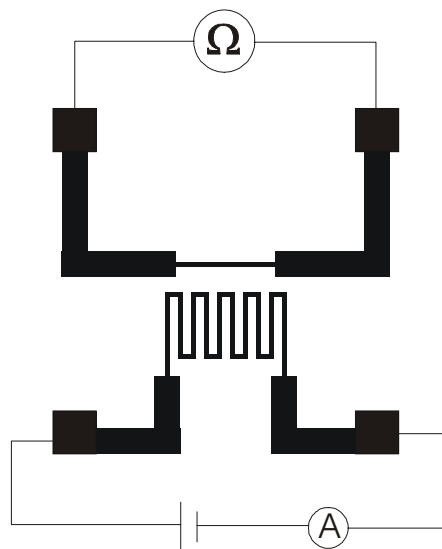


Figura 8.10 Esquema de medida utilizado para el cálculo de la curva temperatura vs potencia en los prototipos sensores

El sistema utilizado es el siguiente: se mide a temperatura ambiente la resistencia tanto de la geometría de Pt utilizada para medida de temperatura, como en el propio calefactor y se toman como valores iniciales R_0 . A

continuación se aplica tensión en el calefactor y se va aumentando su valor paulatinamente, midiendo la corriente que consume para el cálculo de la potencia. La magnitud de la resistencia de medida, permite calcular mediante la expresión [8.1] la temperatura a la que se encontraría el sensor ubicado en esa misma posición. Al mismo tiempo, se puede calcular mediante la misma expresión, la temperatura que alcanza el propio calefactor.

$$T = T_0 + \frac{\frac{R}{R_0} - 1}{TCR} \quad [8.1]$$

T₀= 22° C , temperatura ambiente

TCR=2070 ppm/°C, coeficiente térmico resistivo del platino

R, resistencia en el elemento resistivo (calefactor o resistencia de calibración) donde se desee estimar la temperatura (Ω)

R₀, resistencia inicial en el elemento resistivo(Ω)

Se ha realizado en primer lugar un estudio de la influencia de la geometría de calefactor utilizada, mediante las geometrías TERM1 y TERM2. Las membranas obtenidas presentan 20 micras de espesor en ambos casos. Como conclusión al estudiar la gráfica, en la que se incluyen las regresiones lineales de las relaciones temperatura-potencia, se puede señalar que al comparar la influencia de la geometría del calefactor en la potencia consumida, se observa que el calefactor doble presenta un consumo menor que el calefactor simple, aunque la diferencia no es significativa. Este particular se puede comprobar en los datos de la tabla 8.11, que muestran la potencia consumida en cada uno de los diseños para alcanzar una temperatura de 300° C, observándose que la diferencia de consumos es únicamente de un 4%.

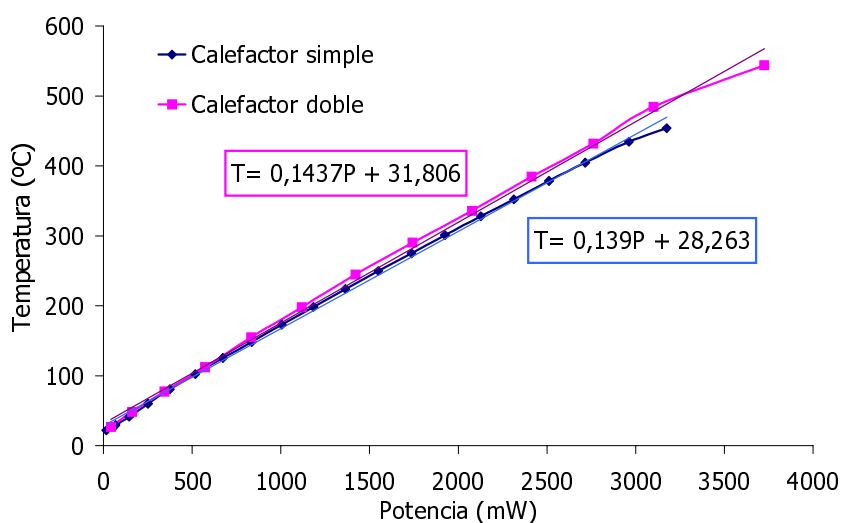


Figura 8.11 Temperatura en el sensor en función de consumo de potencia en calefactor simple y calefactor doble

	calef. simple	calef. doble
P para 300°C	1954 mW	1866 mW

Tabla 8.11 Comparación de potencias necesarias para alcanzar 300° C con geometrías de calefactor diferentes

Se ha realizado también un estudio comparativo de la potencia consumida para alcanzar una cierta temperatura en dispositivos con tres espesores diferentes de membrana. Para efectuar esta comparación se han fabricado prototipos de 20 micras de espesor con la geometría utilizada por [Olaizola 99], que se presentan en la micrografía de la figura 8.12, y no la diseñada para este trabajo, de modo que se puede establecer una relación con sus resultados con espesores de 10 y 15 micras, que son los que han precedido a este diseño. En este caso el calefactor ocupa un área menor en el centro de la membrana de 3x3 mm², de tal modo que el área sensible de óxido de estaño se

sitúa rodeando al calefactor en forma de U, y ocupando un área de unos 2 mm² alrededor del mismo.

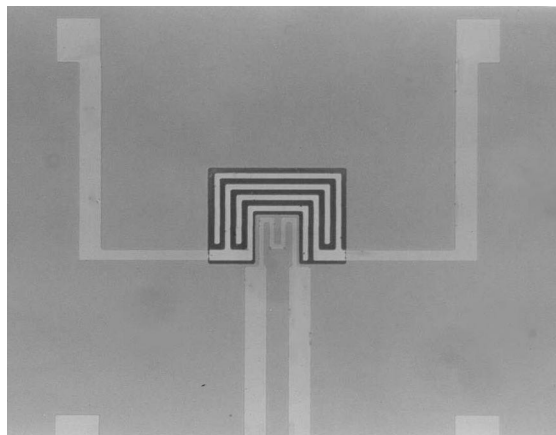


Figura 8.12 Micrografía de diseño de calefactor empleado para la comparación de consumos con varios espesores de membrana

La gráfica que muestra la evolución del consumo a medida que aumenta la temperatura en dispositivos con este diseño al variar los espesores de membrana micromecanizada, se puede ver en la figura 8.13. Se han obtenido regresiones lineales para las expresiones que relacionan la temperatura alcanzada con la potencia consumida, que se incluyen en la propia gráfica.

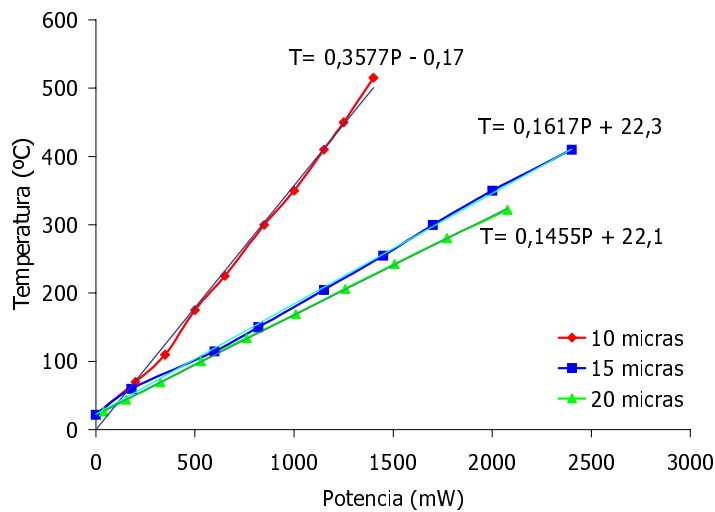


Figura 8.11 Consumo de potencia vs temperatura para diferentes espesores de membrana micromecanizada

Si se considera la potencia necesaria con cada una de las membranas para alcanzar 300° C, se obtienen los datos de la tabla 8.12.

		10	15	20
		micras	micras	micras
P	para	839 mW	1717 mW	1910 mW
	300°C			

Tabla 8.12 Potencias necesarias para alcanzar 300° C con los 3 espesores de membrana considerados

Como es de esperar, a mayor espesor de membrana, existe un mayor consumo de potencia porque el volumen de material a calentar es superior. Además, debido a la elevada conductividad térmica del silicio, la conducción de calor hacia los alrededores se incrementa también al aumentar el espesor. Los datos de conductividades térmicas de la tabla 8.13 [Simon 01] confirman este extremo, corroborando además que la pérdida de potencia de calentamiento

más acusada se produce mediante la conducción a través del silicio y no por la convección superficial con la atmósfera circundante.

Material	Conductividad térmica en W/(m·K)
Silicio	150
Óxido de silicio	1,4
Nitruro de silicio	9-30
Aire	0,044

Tabla 8.13 Conductividades térmicas de diferentes medios [Simon 01]

Si se comparan los resultados de potencia necesaria para alcanzar los 300° C (tablas 8.11 y 8.12) en el sensor en los tres dispositivos con espesores de 20 micras (calefactores doble y simple del presente diseño y calefactor de la figura 8.12), se puede apreciar que la relación área sensible/ área de membrana no influye en el consumo de potencia, al menos con este espesor de membrana.

Los trabajos realizados en [Olaizola 99] analizan además la influencia del espesor del vidrio pyrex utilizado como soporte del chip. La utilización del *pyrex* de mayor espesor también disminuye el consumo de potencia, por evitar en mayor medida la disipación de calor hacia los encapsulados metálicos, ya que su conductividad térmica es baja. A pesar de conocer este extremo, se ha desestimado el uso de espesores mayores por las dificultades que entrañan a la hora del corte de las obleas.

8.2.1.2 Conclusiones de los resultados obtenidos y comparación de consumos con los de otros dispositivos

El objetivo general de los sustratos micromecanizados en sensores de gas es, además de la reducción del consumo de potencia, obtener una distribución uniforme de la temperatura y unas buenas propiedades mecánicas que

confieran resistencia a la membrana y eviten las tensiones producidas por el calentamiento de la misma.

La tecnología existente permite reducir los consumos, como ya se apuntó en el apartado 3.1.3 mediante diseños optimizados de membranas micromecanizadas, en los que se reducen los caminos de disipación de calor separando la membrana del sustrato al utilizar membranas suspendidas.

En el caso de las denominadas membranas cerradas, como la utilizada en este caso, las pautas a seguir en el diseño son las siguientes:

- ✓ Adelgazamiento del espesor en la mayor medida posible.
- ✓ Ajuste de la relación área de calefactor/ área de la membrana a una relación de 1:3 (recogida como óptima por [Simon 01]).
- ✓ Reducción del área a calentar.

Los problemas que puede acarrear el seguimiento de estas directrices son varios:

- ✓ No siempre se puede reducir el área sensible todo lo que se desea, debido por una parte a las limitaciones que suponen los medios de fabricación empleados en cada caso, y por otra el hecho de que los materiales sensibles suelen ser altamente resistentes, por lo que disminuir su resistencia a valores susceptibles de medida supone el uso de un mínimo de contactos interdigitados.
- ✓ Tampoco es posible agrandar la membrana todo lo que se desee, porque se volvería estructuralmente frágil, sin olvidar las tensiones que se producen en la misma al calentarla.
- ✓ En los calefactores superficiales es importante que el área de óxido de estaño esté lo más próxima posible al calefactor. Lo contrario supone un gradiente de temperatura acusado entre sensor y calefactor, lo que podría llegar a dañar este último.

Si se contrastan los datos con los aportados por la bibliografía en cuanto a dispositivos micromecanizados, se pueden ver los consumos de potencia

recopilados en la tabla 8.14, obtenidos mediante las técnicas y con los parámetros estructurales señalados.

Referencia	Consumo (T ^a)	Material calef.	A _{sensible} / A _{membrana}	Espesor membrana	Tecnología membrana
[Lee 96]	60 mW (250°C)	Pt Poli-Si	(0,4x0,4)mm ² /(3x3)mm ²	2,7 μm	cerrada, ataque KOH
[Tang 98]	30 mW (300°C)	Poli-Si	—	1,5 μm	suspendida, ataque EDP
[Popescu 96]	60 mW (300°C)	Poli-Si	(0,1x0,1)mm ² /(0,3x0,3)mm ²	0,2 μm	suspendida, ataque KOH +plasma
[Guidi 98]	8 mW (300°C)	Pt	(0,75x0,75)mm ² /(1,5x1,5)mm ²	2,7 μm	cerrada, ataque KOH
Resultados propios	≅1900 mW (300°C)	Pt	1 ó 0,5 mm ² /(2x2)mm ²	20 μm	cerrada, ataque KOH
	≅840 mW (300°C)	Pt	2 mm ² /(3x3)mm ²	10 μm	

Tabla 8.14 Resultados de consumos con micromecanizados diferentes

Resulta evidente que la reducción del consumo de potencia radica básicamente en el adelgazamiento de la membrana, así como en la eliminación del silicio en la mayor medida posible, debido a su elevada conductividad térmica. En el presente trabajo no se encontraba entre los objetivos la reducción del consumo de potencia, dado que ya se conocían de antemano las limitaciones en la optimización de este aspecto mediante las técnicas utilizadas.

A continuación se extiende la comparación de consumos a dispositivos comerciales, incluyendo en este caso sensores fabricados mediante tecnologías diferentes a las de película delgada. Los datos se incluyen en la tabla 8.15.

Tecnología	Marca	Modelo	Consumo	Otros datos
Sinterizado	FIS [FIS 02]	SB-500	120 mW (max)	T ^a pulsada

Pel. gruesa	Figaro [Figaro 02]	TGS-2412	1012 mW (max) 14 mW (med)	T ^a pulsada
Pel. delgada	Microsens [Microsens 02]	MGS3000	37,8 mW	Membrana suspendida $A_{\text{sensible}}/A_{\text{membrana}}=(1,6 \times 1,6) \mu\text{m}^2$ / $(500 \times 500) \mu\text{m}^2$ Calefactor de Pt
Pel. delgada	MICS [MICS 02]	MICS111 0	85 mW	T ^a pulsada Membrana cerrada

Tabla 8.15 Comparación de consumos de sensores de CO comerciales

Tanto los dispositivos de película delgada como los fabricados mediante otras tecnologías tratan de utilizar tácticas que permitan la reducción en el consumo. Como ya se ha mencionado, una de las prácticas habituales es la utilización de temperatura pulsada, es decir, el calentamiento de la película únicamente durante intervalos limitados de tiempo.

8.2.2 SENSIBILIDAD Y SU ESTABILIDAD A LARGO PLAZO

Se ha efectuado el ensayo de estabilidad temporal realizando una primera estabilización de las muestras durante 14 horas a 550° C (figura 8.12), a continuación de la cual se sitúa el sensor a 300° C y se dejan transcurrir 8 días hasta efectuar la primera medida de respuesta ante gas. Las pruebas se efectúan con concentraciones de 100 ppm de CO, 1% de metano y 750 ppm de etanol respectivamente, en las condiciones de humedad estándar (40% rh), y se repiten cada 7 días.

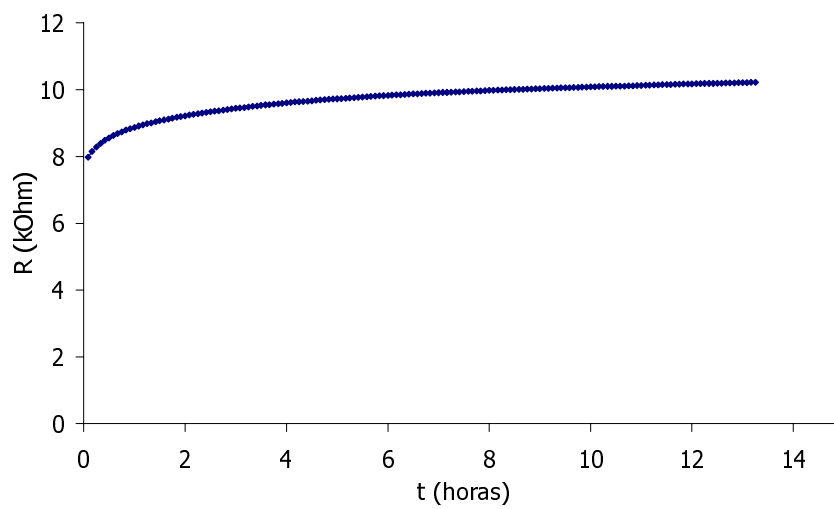


Figura 8.12 Primera estabilización de la resistencia del sensor a 550° C

Los resultados referentes a la evolución de la respuesta del sensor a los tres gases en las concentraciones señaladas, se muestran en la figura 8.13.

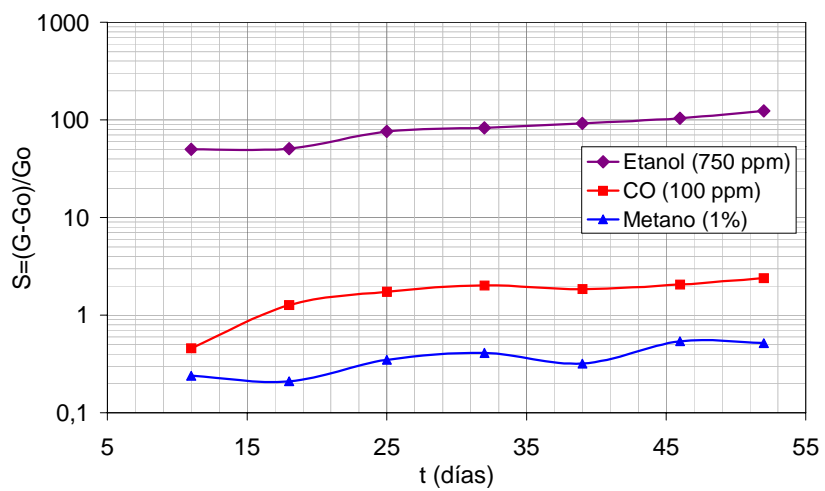


Figura 8.13 Resultados de la evolución temporal de la respuesta a los gases indicados

Se observa una tendencia a la estabilización de los valores de la respuesta en los tres casos, aunque aún no se alcance por completo, debido probablemente a la baja temperatura de funcionamiento establecida. La respuesta a 100 ppm de CO en particular se estabiliza en un valor de $S=2$. La respuesta del sensor al etanol es elevada, dado que el prototipo se ha fabricado con material PTE, sin filtro de película gruesa incluido. Esta falta de estabilización temporal se ve confirmada por una tendencia similar de la línea base de resistencia del sensor, que se muestra en la figura 8.14, y que en el tiempo señalado aún no ha alcanzado un valor uniforme.

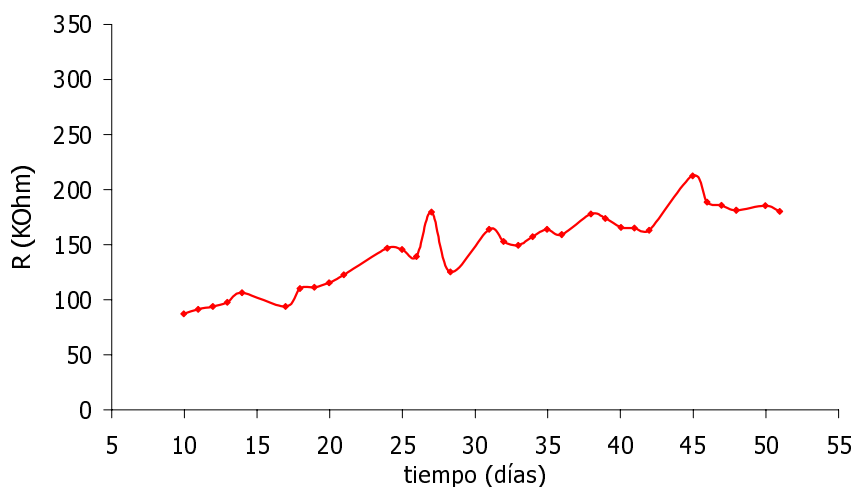


Figura 8.14 Evolución de la línea base de resistencia del sensor durante el ensayo de estabilidad temporal

En general en todo tipo de películas de SnO_2 , tanto gruesas como delgadas, el alcanzar un valor resistivo poco variable en el tiempo es complejo, por ejemplo en [Nicoletti 99] se observa que el valor de la resistencia no se estabiliza tras 8 días de calentamiento continuo a 400°C (película obtenida por *pulsed laser ablation*). Del mismo modo, en [Rella 99], con una película obtenida por *sol-gel*, tras 10 días de estabilización se sigue observando una variación de la respuesta a 50 ppm de CO en todas las temperaturas consideradas entre 150 y 450°C .

En nuestro caso la falta de estabilidad inicial se podría asociar a las distorsiones y deformaciones de red aún presentes tras el tratamiento térmico del óxido de estaño a temperatura de 600° C durante 10 horas en aire sintético (figuras 7.3 y 7.4). Esta inestabilidad temporal es menor [Olaizola 99] en el caso de películas más gruesas (600 nm) en las que la red se ve menos afectada por el sustrato.

La evolución de los valores de selectividad al metano (1%) y al etanol (750 ppm) en presencia de 100 ppm de monóxido de carbono se presentan en la tabla 8.16. La selectividad al metano, aunque menos estable, muestra un valor siempre alto, mientras que la selectividad al etanol en ausencia de filtro sigue siendo pobre y se mantiene en ese valor a medida que transcurre el tiempo.

Días transcurridos	Sco/Smet	Sco/Set
11	1,92	0,009
18	6,05	0,025
25	4,97	0,023
32	4,93	0,024
39	5,78	0,02
46	3,83	0,02

Tabla 8.16 Estabilidad temporal de la selectividad al metano y al etanol en los prototipos

Si se comparan estos valores con los de dispositivos comerciales, Microsens en su modelo MSGS 3000 presenta una selectividad a 100 ppm de CO en presencia del 1% de metano de Sel=2,5, menor que la obtenida como promedio por nuestro dispositivo, que utiliza una película PTE.

Los datos que se han encontrado en dispositivos comerciales acerca del etanol, no son comparables a los aquí expuestos, por utilizar en todos los casos encontrados filtros de carbón activo externos al sensor y colocados en la cápsula del mismo.

Por último, si se considera la variación de resistencia que se produce en el elemento calefactor, se mantiene en un valor muy estable a lo largo de todo el ensayo, como se puede apreciar en la figura 8.15. Esto nos lleva a la conclusión de que la película de platino se encuentra perfectamente estabilizada y de que mantiene su capacidad de calentamiento a lo largo del período considerado.

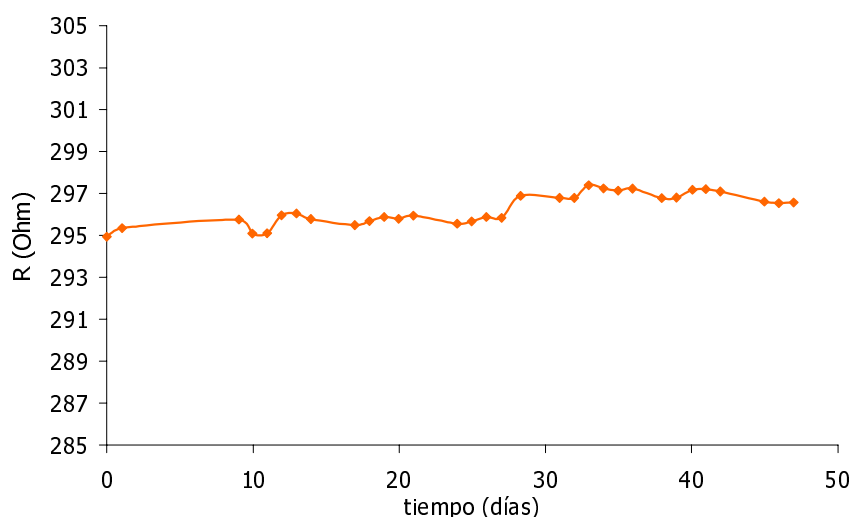


Figura 8.15 Estabilidad temporal de la resistencia del calefactor

8.3 BIBLIOGRAFÍA

- [Figaro 02] Información de la compañía Figaro en la página web www.figarosensor.com
- [FIS 02] Información de la compañía FIS en la página web www.fisinc.co.jp
- [Guidi 98] V. Guidi, G.C. Cardinali, L. Dori, G. Faglia, M. Ferroni, G. Martinelli, P. Nelli, G. Sberveglieri, "Thin-film gas sensor implemented on a low-power-consumption micromachined silicon structure", *Sensors and Actuators B* 49, (1998), 88-92
- [Lee 96] Duk-Dong Lee, Wang-Young Chung, Man-Sik Choi, Jong-Mu Baek, "Low power micro gas sensor", *Sensors and Actuators B* 33 (1996), 147-150

- [MICS 02] Información de la compañía MICS (MicroChemical Systems) en la página web www.microchemical.com
- [Microsens 02] Información de la compañía Microsens en la página web www.microsens.ch
- [Nicoletti 99] S. Nicoletti, L. Dori, G.C. Cardinali, A. Parisini, "Gas sensors for air quality monitoring: realisation and characterisation of undoped and noble metal-doped SnO₂ thin sensing films deposited by the pulsed laser ablation", Sensors and Actuators B 60 (1999), 90-96
- [Olaizola 99] S.M. Olaizola, "Crecimiento de películas delgadas de SnO₂ mediante pulverización catódica para el desarrollo de microsensares de gas metano", Tesis Doctoral, Universidad de Navarra (1999)
- [Popescu 96] D.S. Popescu, C. Dunare, O. Nedelcu, V. Moagar, D.C. Dascalu, "Microstructures for chemical gas sensors and for arrays of chemical gas sensors", Eurosensors X P2.1-227 (1996), 633-636
- [Rella 99] R. Rella, P. Siciliano, S. Capone, M. Epifani, L. Vasanelli, A. Licciulli, "Air quality monitoring by means of sol-gel integrated tin oxide thin films", Sensors and Actuators B 58 (1999), 283-288
- [Simon 01] Isolde Simon, Nicolae Bârsan, Michael Bauer, Udo Weimar, "Micromachined metal oxide gas sensors: opportunities to improve sensor performance", Sensors and Actuators B 73 (2001), 1-26
- [Tang 98] Zhenang Tang, Samuel K.H. Fung, Darwin T.W. Wong, Philip C.H. Chan, Johnny K.O. Sin, Peter W. Cheung, "An integrated gas sensor based on tin oxide thin-film and improved micro-hotplate", Sensors and Actuators B 46 (1998), 174-479

CAPÍTULO 9

CONCLUSIONES Y FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

9.1 CONCLUSIONES

De acuerdo con los objetivos planteados en el capítulo dos y teniendo en cuenta todos los estudios y análisis realizados a lo largo del trabajo presentado se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- I. Se han fabricado películas delgadas de SnO₂ por **DC sputtering reactivo** a partir de **blanco de Sn** y en atmósfera **100% de oxígeno**. Para que sus características sean óptimas para detectar CO, se han determinado los siguientes puntos:
 - El espesor óptimo de material para detectar CO es de **220 nm**.
 - El tratamiento térmico que confiere a la película de SnO₂ el tamaño de grano de aproximadamente **12 nm**, que presenta las mejores características a la hora de la detección de CO se lleva a cabo en **aire sintético durante 10 horas a 600° C**.
 - El estudio de las técnicas para inclusión de Pt o Pd como aditivos en la película de SnO₂, conduce a la elección de las muestras **PTE** (SnO₂ con Pt como aditivo y técnica de metal "enterrado") como las de características más ajustadas al problema de la detección de CO. El pico en la concentración de dopante es de un **0,3%** y se sitúa **a unos 50 nm de los contactos**. Las prestaciones que aporta la película PTE son las siguientes:

- ✓ Respuesta eléctrica de magnitud **S=5,2**.
 - ✓ Reducción en la temperatura de operación de **400 a 275°C** respecto al SnO₂ sin aditivos.
 - ✓ Reducción del tiempo de respuesta de **10 a 2 minutos** a una temperatura de 400° C, también respecto al SnO₂ sin aditivos.
- El análisis de la **influencia de la humedad** llevado a cabo con muestras PTE a 300° C, demuestran que, aunque la presencia de humedad reduce la respuesta de la película al CO, su influencia en un rango del **10 al 80%** de humedad relativa es de **escasa importancia**.
 - La **interferencia de otros gases** (metano, NO_x, SO₂, CO₂ y HMDS) en la detección es **despreciable** con el empleo de películas PTE, **salvo** en el caso del vapor de **etanol**, al que la película muestra una fuerte respuesta.
- II. El análisis de las prestaciones de posibles **filtros** de película delgada y de película gruesa desembocan en la elección del **SnO₂ con 10% de Pd** obtenido por técnicas de película gruesa y depositado sobre la película delgada PTE. Este filtro, mejora la selectividad CO (100 ppm) frente al etanol (750 ppm) definida como $S_{\text{EtOH}} = S_{\text{CO}}/S_{\text{EtOH}}$ de un valor de **0,1 a un valor de 1,3**. Aunque la película ya es selectiva frente al metano (1%), este parámetro también mejora $S_{\text{CHR}} = S_{\text{CO}}/S_{\text{CH}_4}$ de un valor de **2,7 a 5,8**. Es de destacar también lo novedoso de la **combinación de dos técnicas de fabricación** (película gruesa y película delgada) y su integración en un único proceso de obtención de película con filtro.
- III. Se ha diseñado un proceso de fabricación de un dispositivo micromecanizado de dimensiones externas **(5x5) mm²** sobre un sustrato de vidrio **Pyrex de 1,9 mm de espesor**. La **membrana** micromecanizada tiene un área de **(2x2) mm²** y un **espesor de 20 micras**, mientras que el **área sensible** varía entre **0,5 y 1 mm²**. En cuanto a los aspectos funcionales del dispositivo:

- El consumo depende básicamente del espesor de membrana utilizado y varía de **839 mW para un espesor de 10 micras** a **1910 mW para 20 micras**.
- Los ensayos de estabilidad temporal de la respuesta a las concentraciones estándar de CO, metano y etanol, muestran una tendencia a la **estabilización a partir de los 30 días** de funcionamiento continuo a 300°C y 40% rh aproximadamente, con un valor de respuesta al CO de **S=2**.

9.2 FUTURAS LÍNEAS DE INVESTIGACIÓN

Al hilo de lo hasta ahora expuesto y basándose en las conclusiones obtenidas de este trabajo se proponen los siguientes puntos en futuras investigaciones o trabajos sobre el tema:

- I. Integración del filtro de película gruesa en el dispositivo final, llevando a cabo por una parte el estudio de la compatibilidad del depósito de película gruesa sobre sustrato micromecanizado, y por otra los estudios correspondientes de estabilidad temporal del dispositivo así fabricado.
- II. Estudio de nuevas vías de reducción de consumo del dispositivo, bien por variación del proceso de fabricación de membranas micromecanizadas, bien mediante el modo de operación en temperatura pulsada.
- III. Ampliación en el tiempo de los estudios de estabilidad de los prototipos.