



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

**ESTUDIO CUANTITATIVO DE LA RELACIÓN MORFOLOGÍA  
RESPUESTA SENSORA PARA PELÍCULAS DE SnO<sub>2</sub>**

**José Fernando López Toro**

CC 75101357

**Universidad Nacional de Colombia**

Facultad de Ciencias, Departamento de Física

Bogotá D.C, Enero de 2014

**ESTUDIO CUANTITATIVO DE LA RELACIÓN MORFOLOGÍA  
RESPUESTA SENSORA PARA PELÍCULAS DE SnO<sub>2</sub>**

**José Fernando López Toro**

**TESIS DE MAESTRÍA**

Directora

**Profesora Gladys Aminta Mendoza Barón**

Universidad Nacional de Colombia, Departamento de Física

Grupo de Materiales Magnéticos y Nanoestructuras

Línea de Investigación

Materiales

**Universidad Nacional de Colombia**

Facultad de Ciencias, Departamento de Física

Bogotá D.C, Enero de 2014

## AGRADECIMIENTOS

Agradezco a mi familia y especialmente a mi Madre por todo su amor y apoyo incondicional. Agradezco especialmente a la Profesora Gladys Aminta Mendoza y al Profesor Octavio Guzmán por su apoyo y sus enseñanzas durante todo este proceso de formación. Agradezco a Julián y Mariana integrantes del grupo de investigación por que hicieron parte fundamental del trabajo aquí desarrollado. Agradezco especialmente a Silvia y toda su familia por todo su amor y apoyo incondicional en los momentos más difíciles. Agradezco mis amigos José Luis, Martha, Marly y Camilo por todo el amor de familia que me han brindado

## Contenido

AGRADECIMIENTOS .....	3
RESUMEN .....	1
INTRODUCCIÓN .....	2
OBJETIVOS .....	4
1 MARCO TEÓRICO .....	5
1.1 Características generales del SnO <sub>2</sub> .....	5
1.1.1 Estructura del SnO <sub>2</sub> .....	5
1.1.2 Características superficiales de SnO <sub>2</sub> .....	6
1.2 Características de las películas de SnO <sub>2</sub> como sensores de monóxido de carbono.....	7
1.2.1 Proceso de adsorción de oxígeno y respuesta sensora. ....	8
1.2.2 Sensibilidad .....	9
1.2.3 Estabilidad.....	9
1.2.4 Tiempo de respuesta .....	9
1.3 Influencia de la morfología de las películas de SnO <sub>2</sub> en proceso de conducción eléctrica .....	9
1.3.1 Efecto de la morfología de las películas de SnO <sub>2</sub> sobre su respuesta sensora .....	10
2 ESTADOS SUPERFICIALES – ASPECTOS TEORICOS.....	14
2.1 Estados superficiales SnO <sub>2</sub> inducidos por variación de la concentración de oxígeno.....	14
2.2 Proceso de adsorción de oxígeno y respuesta sensora.....	17
2.2.1 Proceso de adsorción de oxígeno.....	17
2.2.2 Proceso de ionosorción de oxígeno.....	17
2.2.3 Interacción del CO con las especies O <sup>-</sup> dispuestas en la superficie del SnO <sub>2</sub> .....	20
2.3 Zona de depleción .....	22
3 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS.....	28
3.1 Fabricación de películas de SnO <sub>2</sub> .....	28
3.1.1 Técnica de deposición por rotación o <i>Spin Coating</i> .....	28
3.1.2 Fabricación de películas delgadas de SnO <sub>2</sub> .....	29
3.2 Caracterización de películas de SnO <sub>2</sub> .....	31
3.2.1 Evaluación morfológica y composición de las películas de SnO <sub>2</sub> .....	31

Figura 14. Difractograma de DRX sobre una película de 209nm de espesor. El símbolo I representa los picos correspondientes al SnO<sub>2</sub>. En inset se muestra espectro reportado por [27] ..... 34

3.2.2 Evaluación eléctrica de las películas de SnO<sub>2</sub>..... 34

3.3 Evaluación del modelo de adsorción..... 43

3.3.1 Solución a la ecuación diferencial para la ocupación de estados superficiales con parámetros experimentales ..... 43

3.3.2 Solución a la ecuación para el cálculo de la zona de depleción con base en parámetros experimentales ..... 46

4 CONCLUSIONES..... 50

Referencias ..... 52

## RESUMEN

En este trabajo se presentan los resultados obtenidos a partir de la caracterización morfológica de películas delgadas de SnO<sub>2</sub>, fabricadas por la técnica *Spin Coating* en el Laboratorio de Materiales Magnéticos y Nanoestructuras de la Universidad Nacional sede Bogotá utilizando cuatro diferentes suspensiones acuosas de SnO<sub>2</sub> 10%, 15%, 20% y 25% y con las cuales se obtienen cuatro espesores, 138, 209, 226, 465nm respectivamente. La caracterización de las películas se realizó usando técnicas de microscopía de barrido electrónico (SEM), difracción de rayos X (XRD) y perfilometría. Se presentan los resultados correspondientes a la caracterización eléctrica de las películas de SnO<sub>2</sub> en ambiente controlado, donde se llevó a cabo la evaluación de la curva Resistencia Eléctrica vs Temperatura entre ~230-300C a una presión de 6500Pa y la evaluación de la curva Resistencia Eléctrica vs Presión a 300°C entre ~ 100Pa-6500Pa sometiendo las películas a atmósferas de aire y aire con 50ppm de monóxido de carbono (CO). Para la realización de la evaluación eléctrica, se implementó un sistema de caracterización eléctrica en ambiente controlado. A partir de los resultados de la evaluación resistencia eléctrica Vs temperatura, se mostró que las energías de activación obtenidas en atmosferas de aire con 50ppm de CO son menores que las obtenidas en atmosfera de aire, evidenciando de esta manera que las películas fabricadas son sensibles al CO. También se encontró, a partir de los resultados de la evaluación Resistencia eléctrica Vs Presión, que en el rango entre 2000-6500Pa la resistencia eléctrica de las películas en presencia de aire con 50 ppm de CO presenta un valor menor que aquellas obtenidas en presencia de aire. Sin embargo, se muestra que la sensibilidad de las películas es muy baja para los cuatro espesores. Adicionalmente se muestra que las propiedades eléctricas de las películas se ven influenciadas por su espesor, observando que a medida que este disminuye, las películas presentan resistencias cada vez más altas. Por otra parte se evalúa el comportamiento experimental a partir de un modelo fenomenológico, que se fundamenta en el proceso de atrapamiento y liberación de carga superficial debido a la interacción del oxígeno y el monóxido de carbono con la superficie de las películas de SnO<sub>2</sub>. Lo anterior permite describir el comportamiento eléctrico de las películas cuando son sometidas a aumentos de presión en el rango ~100Pa-6500Pa de oxígeno y oxígeno/CO. A partir de las simulaciones se observa que el modelo arroja resultados cualitativamente comparables con aquellos obtenidos experimentalmente. También se presentan los resultados de la evaluación de las zonas de depleción generadas por la interacción del oxígeno y el CO con la superficie del SnO<sub>2</sub> obtenidos teóricamente, los cuales corresponden en orden de magnitud a aquellos reportados en la literatura.

## INTRODUCCIÓN

El monóxido de carbono CO es un gas altamente tóxico y en concentraciones del orden de 500-1000ppm en aire puede causar la muerte en cuestión de minutos. Sin embargo la exposición prolongada en concentraciones más pequeñas del orden de 50-100ppm podría causar efectos como náuseas, somnolencia, impotencia muscular y en cuestión de horas o días la muerte. Sus características Físico-químicas como el no poseer color, olor, ni sabor, lo hacen indetectable con nuestros sentidos y de esta manera lo convierte en un asesino invisible. Este compuesto es formado particularmente en los procesos de combustión en donde la transformación química entre el combustible (por ejemplo metano, gasolina etc.) y el comburente (generalmente oxígeno) se lleva a cabo de manera incompleta debido a la falta de oxígeno para culminar la reacción. Las transformaciones químicas incompletas son muy comunes plantas de combustión y hogares generando así pequeñas cantidades de CO del orden de 1-5ppm que no alcanzan a tener altos grados de toxicidad para los seres humanos, sin embargo el deterioro de los sistemas de combustión o la mala implementación de estos pueden traer consigo consecuencias letales.

De este modo, tecnológicamente y de forma preventiva, se han implementado diversos tipos de sistemas que permiten la detección de pequeñas cantidades de CO en el aire con el fin de alertar a la personas que puedan estar expuestas, dentro de estos podemos encontrar sistemas de detección basados en cromatografía de gases, detectores químico luminiscentes y detectores basados en espectroscopia de masas. Sin embargo la implementación este tipo de sistemas generalmente requiere de unidades de detección robustas y altamente costosas que los hace poco asequibles y poco versátiles para su uso. [1]. Actualmente se han implementado otro tipo de sistemas para detección de monóxido de carbono constituidos por semiconductores oxido metálicos que hacen parte del grupo de detectores de estados sólido y que poseen grandes ventajas con respecto a los sistemas de detección nombrados anteriormente como fácil implementación, bajo costo y pequeño tamaño. Entre estos materiales semiconductores podemos encontrar  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{MgO}$  y  $\text{SnO}_2$ . Este tipo de detectores son sintetizados principalmente en forma de películas delgadas. El principio de funcionamiento de este tipo de sensores se basa en un proceso de atrapamiento y liberación de carga superficial. El primer proceso se lleva a cabo cuando el oxígeno de la atmósfera interactúa con la superficie de la película atrapando electrones (oxidando la superficie) dando lugar a un aumento en su resistencia eléctrica de la película. El segundo proceso (proceso de detección del CO) se lleva a cabo cuando el CO interactúa con el oxígeno dispuesto en la superficie del sensor formando  $\text{CO}_2$  y liberando el electrón atrapado dando lugar a una disminución de la resistencia eléctrica. Esta disminución de la resistencia eléctrica corresponde a la señal del sensor [2]. Dentro de este grupo de semiconductores oxido-metálicos, el oxido de estaño  $\text{SnO}_2$  ha sido el más utilizado debido a que sus propiedades estructurales, eléctricas y ópticas le confieren características especiales para el proceso de detección de CO.

Las investigaciones realizadas sobre el comportamiento del SnO<sub>2</sub> como detector de monóxido de carbono en general van enfocadas al mejoramiento de su desempeño el cual está relacionado con tres características básicas sensibilidad, estabilidad y tiempo de respuesta [1]. Se ha mostrado que uno de los factores más influyentes en el mejoramiento de estas tres características está relacionado con las propiedades morfológicas de las películas. De esta manera se han utilizados diversos métodos de fabricación como, métodos hidrotermales, Sputtering, métodos de condensación fase gaseosa y métodos de precipitación entre otros [1], con los cuales ha sido posible obtener películas con diferentes propiedades morfológicas.

Se han desarrollado diversos modelos matemáticos basados en procesos físico-químicos [3] con los cuales ha sido posible simular la respuesta sensora de las películas de SnO<sub>2</sub> en presencia de oxígeno y monóxido de carbono. Estos modelos se fundamentan en los procesos de atrapamiento y liberación de carga que se llevan a cabo en la superficie de las películas de SnO<sub>2</sub> y como estos procesos alteran las densidades de carga del material dando lugar a cambios en su resistencia eléctrica.

En el capítulo 1 se presentan los fundamentos básicos del funcionamiento de un sensor de SnO<sub>2</sub> para la detección de monóxido de carbono y de qué manera las propiedades morfológicas influyen en su respuesta sensora. En el capítulo 2 se presentan los fundamentos teóricos correspondientes a la interacción del oxígeno y el monóxido de carbono con la superficie del SnO<sub>2</sub> y como esta interacción provoca un cambio en su resistencia eléctrica. En el capítulo 3 se presentan el esquema experimental para la fabricación de las muestras y su correspondiente caracterización morfológica y eléctrica. Adicionalmente en este capítulo se presentan los resultados experimentales y aquellos obtenidos por medio de las simulaciones realizadas.

## OBJETIVOS

El objetivo original de este trabajo se enmarca en dos aspectos. El primero, correspondiente a la fabricación y evaluación de películas de SnO<sub>2</sub> como posibles sensores de monóxido de carbono. Esto significa optimizar parámetros de fabricación, y medición eléctrica de las películas. El segundo, estudiar el efecto de la morfología sobre la respuesta eléctrica de las películas y así sus propiedades como sensores de CO a partir de un acercamiento experimental y teórico.

## 1 MARCO TEÓRICO

### 1.1 Características generales del SnO<sub>2</sub>

#### 1.1.1 Estructura del SnO<sub>2</sub>

El dióxido de estaño SnO<sub>2</sub> presenta una única fase estructural estable constituida por un arreglo tetragonal de átomos tipo rutilo o casiterita.

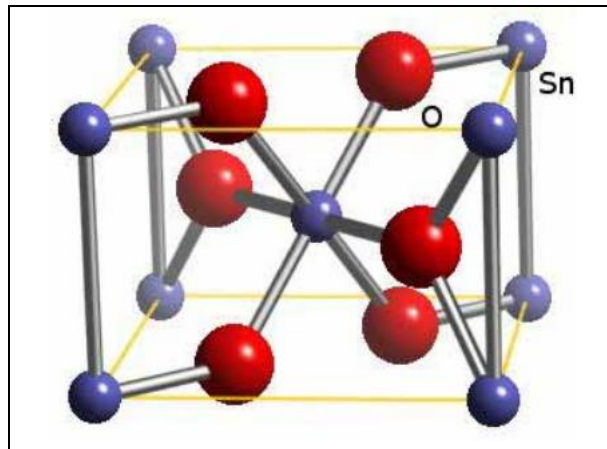


Figura 1. Celda unitaria del SnO<sub>2</sub> Imagen adaptada de [4]

La figura 1 representa la celda unitaria de SnO<sub>2</sub> en donde los átomos de oxígeno se representan en rojo y los átomos de estaño en azul. Como se observa, la disposición espacial de los átomos de estaño corresponde a una coordinación octaédrica. Los parámetros de red de esta estructura son  $a = b = 4.737\text{Å}$  y  $c = 3.186\text{Å}$  [5].

Autor(es)	Energía de activación	Tipo de muestra	Referencia
Marley y Dockerty	150 meV	Monocristal	[6]
Ishiguro <i>et al</i>	10-40 meV	Película	[7]
Nagasawa <i>et al</i>	24 meV		[8]
Chang	60 meV		[9]
Mizokawa y Nakamura	100 - 300 meV	polvo	[10]

Tabla 1. Valores de energía de activación reportada por diferentes autores.

Eléctricamente el SnO<sub>2</sub> es un semiconductor tipo *n*, este comportamiento es debido a la existencia de niveles de impurezas localizados energéticamente por debajo del borde inferior de la banda de conducción producidos por huéspedes de la red, esto significa que es necesaria una energía de activación para generar el electrón de conducción. Para el SnO<sub>2</sub> no estequiométrico se ha mostrado que el nivel energético correspondiente a las vacancias de oxígeno se encuentra situado aproximadamente en 114 meV por debajo de la banda de conducción y debido a esto pueden ser

ionizados térmicamente con facilidad [11]. Diferentes autores han obtenido las energías de activación de los niveles donadores del  $\text{SnO}_2$  con valores que oscilan entre 10 y 300 meV como se observa en la siguiente tabla.

Los valores de las energías de activación mencionadas anteriormente dependen fuertemente del método utilizado para la fabricación del  $\text{SnO}_2$  debido a que las transformaciones energéticas que allí se llevan a cabo pueden dar lugar a la formación de diferentes tipos de vacancias intersticiales y por ende diferentes valores de energías de activación para niveles donadores [2] El amplio rango observado por los diferentes autores incluye medidas en monocristal, película y policristal.

### 1.1.2 Características superficiales de $\text{SnO}_2$

Con respecto a la estructura superficial del  $\text{SnO}_2$  se han realizado estudios en los cuales se ha mostrado que las superficies en las cuales los átomos de Sn mantienen sus estados de oxidación de  $\text{Sn}^{2+}$  o  $\text{Sn}^{4+}$  (forma auto-compensada) son las más estables. Estas valencias son alcanzadas en superficies terminadas en los planos 110, de manera que ellas exhiben la menor energía superficial seguida por las superficies correspondientes a planos (100) y (101) [12]. La representación de este tipo de superficies es mostrada en la figura 2b, 2c y 2d.

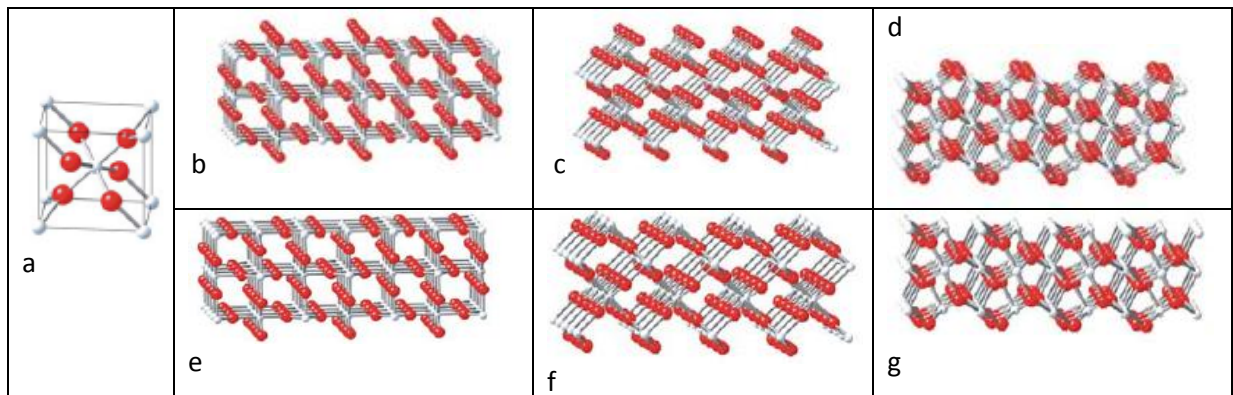


Figura 2. La figura a muestra la celda unitaria del  $\text{SnO}_2$  los átomos de oxígeno se representa en rojo. Las figuras b, c y d representan las superficies del  $\text{SnO}_2$  correspondientes a los planos (110), (100) y (101) respectivamente. Las figuras e, f y g representan los mismos planos sin oxidación total (sitios libres para enlaces de oxígenos). Imagen adaptada de [2]

Este arreglo auto-compensado se obtiene cortando el mismo número de enlaces de Sn-O y O-Sn en un cristal, de esta manera la carga superficial no cambia y es redistribuida de manera que todos los átomos mantienen sus estados de oxidación de menor energía. Aunque este tipo de arreglo permite definir superficies energéticamente favorables, existe otro tipo de reconstrucciones con las que se pueden definir superficies de más baja energía dependiendo del átomo que esté presente en la superficie. Un ejemplo de esto puede apreciarse en las superficies definidas por los planos (100) y (101) mostradas en la figura 2f y 2g. Si en estas superficies son cortados de nuevo únicamente los enlaces Sn-O, puede verse que los átomos de Sn quedan triplemente coordinados permitiendo de esta manera que mantengan un estado de oxidación  $\text{Sn}^{2+}$ , por ende esta superficie es energéticamente favorable. En el caso de la superficie definida

por los planos (110) como se muestra en la figura 2e, al cortar de nuevo únicamente enlaces Sn-O puede verse que los átomos de Sn no mantienen sus estados de oxidación preferenciales, de este modo la superficie exhibirá una alta energía superficial y de esta manera menos estable.

## 1.2 Características de las películas de SnO<sub>2</sub> como sensores de monóxido de carbono

El mecanismo que causa la respuesta sensora de las películas de SnO<sub>2</sub> se basa esencialmente en un cambio de resistencia eléctrica debido a dos procesos, uno de ellos de atrapamiento y el otro de liberación de electrones en la superficie del SnO<sub>2</sub>. El primer proceso es generado por la interacción del oxígeno con la superficie del SnO<sub>2</sub> el cual se enlaza a la superficie a través de electrones de la superficie quedando fijos espacialmente y dando lugar a la formación de una capa eléctricamente negativa en la superficie, esta capa repele los electrones del interior del SnO<sub>2</sub> dando lugar a la formación de la denominada zona de depleción (zona de deficiencia de carga en adelante denominada *Z.D*) representada por  $\Delta_{air}$  como se muestra en la figura 3. La figura 3a esquematiza cómo se crean las zonas de depleción en el SnO<sub>2</sub> por la interacción superficial del oxígeno. Como se ve en la misma figura la adsorción de una molécula de O<sub>2</sub> del medio ambiente en la superficie requiere la fijación espacial de dos electrones en la superficie del material. La formación de estas zonas genera barreras de potencial a través del material hacia la superficie de las películas que impiden el paso de los electrones produciendo de esta manera un aumento en la resistencia eléctrica.

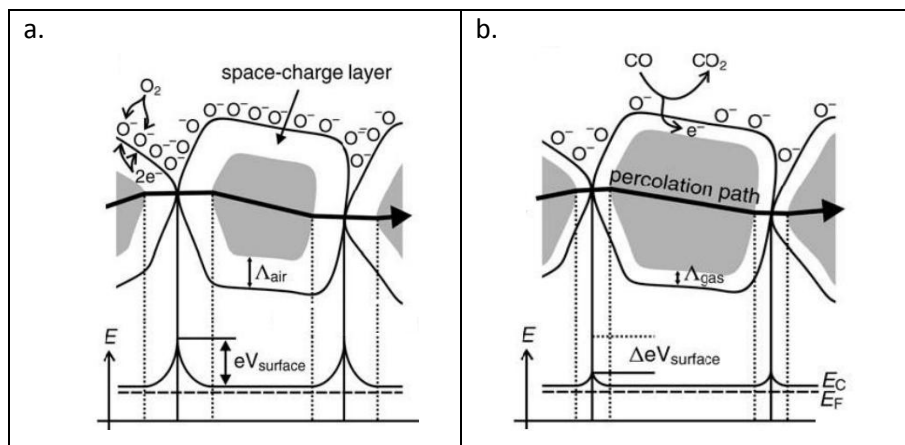


Figura 3. a. Creación de zonas de depleción en el SnO<sub>2</sub> por interacción superficial con el oxígeno. b. disminución de las zonas de depleción por la interacción del CO con el oxígeno previamente adsorbido. Imagen adaptada de [13]

El segundo proceso (Figura 3b) se da cuando las moléculas del monóxido de carbono (o en general un gas reductor) interactúan con los átomos de oxígeno previamente adsorbidos en la superficie. Lo anterior da lugar a la formación de un compuesto más estable: dióxido de carbono. En este proceso los electrones inicialmente atrapados son liberados dando como resultado una

disminución de la zona de depleción representada por  $\Lambda_{gas}$  y por ende una disminución de la resistencia. En la figura 3, la reducción en la zona de depleción en presencia de un gas reductor respecto al medio ambiente (aire) se representa por un  $\Lambda_{aire} > \Lambda_{gas}$ .

La reducción en la zona de depleción y la consecuente variación en la resistencia eléctrica por presencia de un gas reductor son el principio en el cual se basa la respuesta sensora de las películas de SnO<sub>2</sub>. La respuesta sensora de las películas de SnO<sub>2</sub> fue estudiada al caso del monóxido de carbono como gas reductor. Los detalles de la influencia de las zonas de depleción con respecto a la respuesta eléctrica de las películas sensoras serán mostrados a continuación.

### 1.2.1 Proceso de adsorción de oxígeno y respuesta sensora.

Los sensores de monóxido de carbono basados en películas de SnO<sub>2</sub> se componen de los elementos mostrados en la figura 4

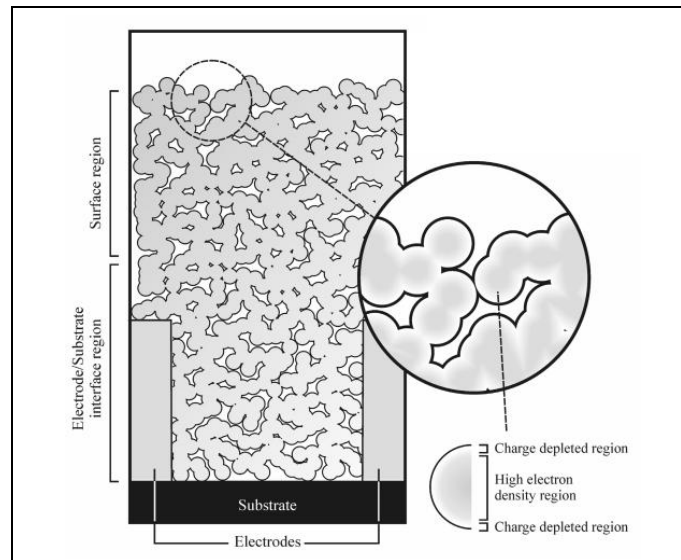


Figura 4. Representación esquemática de un sensor de gas de estado sólido. Imagen adaptada de [1]

Los elementos básicos del sensor son un sustrato generalmente fabricado de un material cerámico aislante sobre el que se deposita la película de SnO<sub>2</sub>, la cual a su vez está provista de un sistema de electrodos que permiten evaluar el cambio de la resistencia eléctrica.

Dado que la estructura morfológica de las películas de SnO<sub>2</sub> tiene gran influencia en la respuesta sensora para la detección del monóxido de carbono por la variación en la distribución de las zonas de depleción a través del material, se han utilizado diversos métodos para la fabricación de películas de SnO<sub>2</sub>. Se ha observado que cada método y parámetros de fabricación confieren a las películas diferentes características morfológicas. Entre estos métodos de fabricación podemos encontrar sol-gel, *Sputtering*, *Spray Pyrolysis*, métodos hidrotermales entre otros etc. [1,14]. Existe una serie de propiedades de las películas de SnO<sub>2</sub> que se usan generalmente para definir su eficiencia del

proceso de detección del monóxido de carbono, estas propiedades son la sensibilidad, la estabilidad y el tiempo de respuesta, los cuales serán descritos a continuación.

### 1.2.2 Sensibilidad

La sensibilidad es un parámetro que define la intensidad del cambio en la respuesta eléctrica de las películas de SnO<sub>2</sub> cuando están en presencia del gas reductor, en este caso monóxido de carbono. Esta propiedad se designa con la letra  $S$  y está definida como  $S = \frac{R_0}{R_{CO}}$ , donde  $R_0$  es la resistencia eléctrica de la película en presencia de oxígeno y  $R_{CO}$  es la resistencia eléctrica en presencia de monóxido de carbono. Como se mencionó anteriormente, esta propiedad puede ser altamente influenciada por las características morfológicas de las películas de SnO<sub>2</sub>. Algunos estudios han mostrado que uno de los factores de mayor influencia sobre la sensibilidad de las películas de SnO<sub>2</sub> es el tamaño de cristalito. Se ha sugerido que un tamaño óptimo para esta variable es de aproximadamente 8nm de diámetro. La temperatura de trabajo del sensor también es un parámetro que afecta la sensibilidad de las películas de SnO<sub>2</sub> debido a que los procesos de atrapamiento y liberación de carga superficial dependen fuertemente de esta [1].

### 1.2.3 Estabilidad

Esta propiedad representa qué tan reproducible es la señal eléctrica que generan las películas de SnO<sub>2</sub> cuando son sometidas varias veces a la presencia del monóxido de carbono bajo las mismas condiciones. Esta propiedad puede ser influenciada por el proceso de saturación superficial o por transformaciones estructurales como fracturas que puedan sufrir las películas en el proceso de sensado y que puedan generar otro tipo de distribuciones de las zonas de depleción a través de las películas [1], alterando así sus propiedades originales.

### 1.2.4 Tiempo de respuesta

Esta propiedad representa el tiempo que tarda la película de SnO<sub>2</sub> en responder eléctricamente a la presencia del monóxido de carbono. El tiempo de respuesta se ve afectado por la temperatura de trabajo debido a que como se mencionó anteriormente, los procesos de atrapamiento y liberación de carga superficial dependen de esta [1].

## 1.3 Influencia de la morfología de las películas de SnO<sub>2</sub> en proceso de conducción eléctrica

En esta sección se realizará una descripción de cómo características morfológicas como tamaños de cristalito y porosidad pueden influenciar el proceso de conducción eléctrica a través de las películas de SnO<sub>2</sub>.

### 1.3.1 Efecto de la morfología de las películas de SnO<sub>2</sub> sobre su respuesta sensora

Como se mencionó anteriormente la estructura morfológica del SnO<sub>2</sub> es un parámetro importante a tener en cuenta en el proceso de conducción. Por lo tanto se discutirá de qué manera afecta la estructura, de películas compactas o películas porosas, su respuesta eléctrica.

#### **Películas compactas**

En las películas compactas, la interacción de los gases de la atmósfera solo se lleva a cabo en la superficie geométrica de la película, la cual corresponde a la superficie exterior debido a la ausencia de poros o cavidades. Esto se representa esquemáticamente en la figura 5.

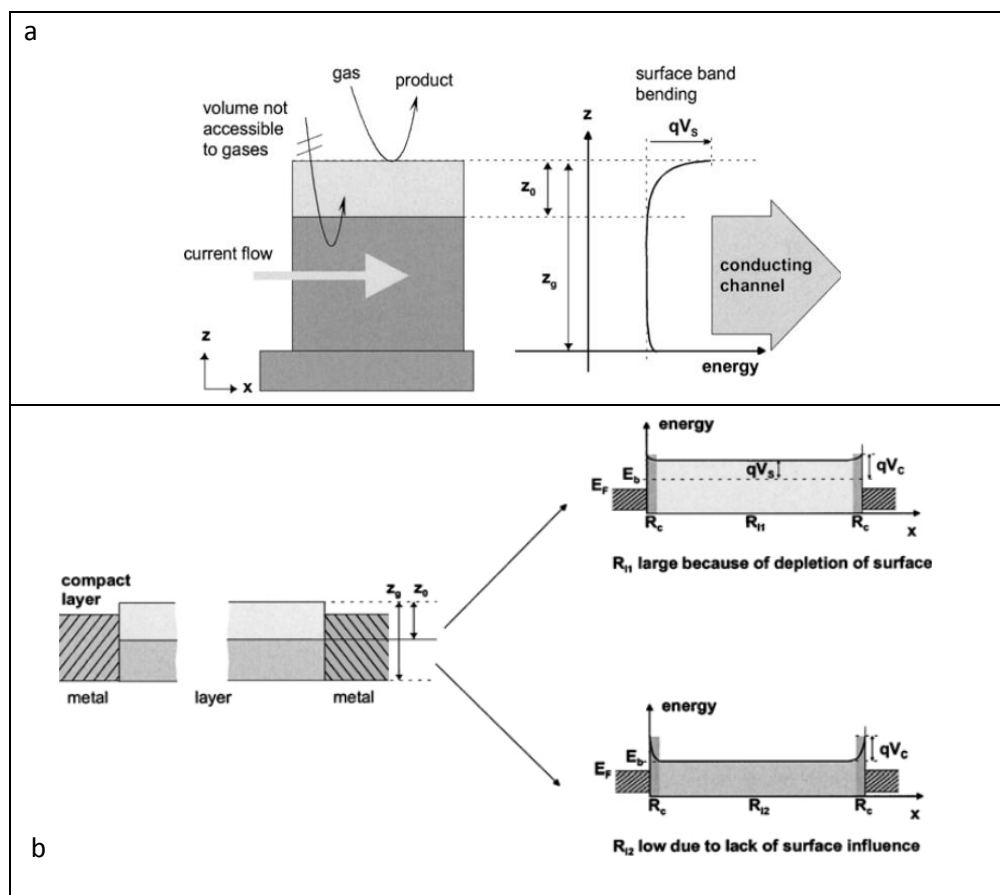


Figura 5. Esquema de interacción de gases con una película compacta. a. canal de conducción en una película compacta. b influencia de los electrodos de medida en una película compacta. Imagen adaptada de [15]

Los esquemas de la figura 5 representan la región de las películas compactas que están en contacto con la atmósfera y aquellas inaccesibles para los gases. La figura 5a, muestra cómo las películas compactas presentan una zona de depleción ( $z_0$ ) en su superficie geométrica. Esta zona presenta una alta resistencia eléctrica debido a la deficiencia de portadores de carga ya que son en su mayoría transferidos a los estados superficiales del SnO<sub>2</sub>, en interacción con la atmósfera (oxígeno de la atmósfera). La zona que se encuentra al interior por debajo de la zona de depleción

$(z_g - z_0)$  compacta es inaccesible a los gases y por este motivo no presenta deficiencia de portadores dando lugar a un canal de conducción electrónica. La figura 5b, representa la película compacta junto con los potenciales de contacto generados por los electrodos utilizados para obtener la medida de la resistencia eléctrica. En esta figura se muestra que la resistencia eléctrica debida a la zona de depleción está en paralelo con la resistencia eléctrica de la zona inaccesible a los gases y estas dos, a su vez, están en serie con las resistencias eléctricas generadas por los electrodos de medida. En el caso en que la resistencia eléctrica de la zona inaccesible a los gases sea del orden de la resistencia eléctrica de contacto de los electrodos, estos últimos tendrán gran influencia en el proceso de sensado [16]. La sensibilidad de este tipo de películas dependerá de la relación de su espesor con la longitud de la zona de depleción, debido a que si son comparables, habrá como resultado un gran cambio en la resistencia eléctrica debido a que la gran mayoría de los electrones que participan en la conducción serán transferidos a los estados superficiales. En la figura 5  $z_g$  representa en espesor de la película compacta,  $E_b$  el borde inferior de la banda de conducción,  $E_f$  la energía de Fermi,  $qV_s$  la barrera de potencial correspondiente a la zona de depleción,  $qV_c$  barrera de potencial correspondiente a los contactos eléctricos,  $R_{l1}$  resistencia efectiva de la película compacta en el caso en que  $z_g \sim z_0$ ,  $R_{l2}$  resistencia efectiva de la película compacta en el caso en que  $z_g \gg z_0$ .

### ***Películas porosas***

A diferencia de las películas compactas, las películas porosas permiten que los gases de la atmósfera circulen por su interior, de esta manera la superficie activa de este tipo de películas es mucho mayor que la correspondiente a las películas compactas. Un esquema de este fenómeno puede apreciarse en la figura 6.

En la figura 6 se muestra cómo las películas porosas están constituidas por una serie de granos unidos entre sí, dejando espacios entre ellos los cuales constituyen los poros que permiten la accesibilidad de los gases de la atmósfera. La figura 6a muestra cómo los gases que circulan por el volumen de la película porosa interactúan con la superficies de los granos generando múltiples zonas de depleción y dando lugar a la formación de barreras de potencial de altura  $qV_s$  (doblamiento de bandas de energía debido al intercambio electrónico con la superficie) . Estas zonas impiden la conducción electrónica a través de las zonas intergranulares, donde  $q$  es la carga electrónica y  $V_s$  el potencial superficial generado en la zona de depleción. Las zonas intergranulares en sí mismas también participan en la formación de las barreras de potencial ya que en estas zonas hay presencia de desorden estructural que limita la conducción electrónica. El valor de la longitud de la zona de depleción y la altura de las barreras de potencial pueden tener gran influencia en la sensibilidad de las películas porosas dependiendo de la relación que tienen estas magnitudes con el tamaño de grano  $x_g$  y la energía térmica promedio de los electrones de conducción  $kT$  respectivamente, siendo  $k$  la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura absoluta. Para  $x_g > Z.D$ , tenemos una situación en la que las barreras de potencial están concentradas

únicamente en la superficie cayendo rápidamente hacia el interior del grano en donde son prácticamente inexistentes.

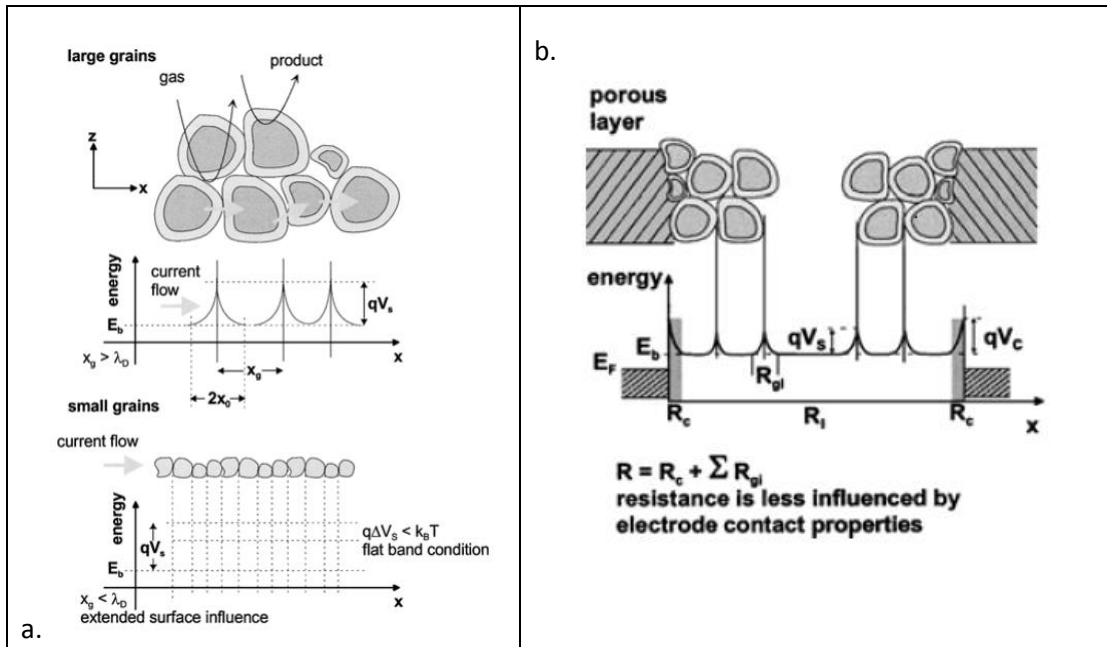


Figura 6. Esquema de interacción de gases con una película porosa. Imagen adaptada de [15]

De esta manera se permite a los electrones de conducción que circulen casi libremente por esta zona (ver imagen superior de la fig. 6a). En el caso contrario cuando  $x_g \sim Z.D$ , las barreras de potencial estarán muy seguidas unas de las otras traslapándose entre sí, generando una barrera casi continua. En este último caso si la energía térmica promedio de los electrones de conducción  $kT$  es mayor que esta barrera de potencial, ( $kT > qV_s$ ), los electrones con esta energía podrán transitar casi libremente y se tendrá una situación energética conocida como "banda plana" (ver imagen inferior de la fig. 6a).

En la figura 6b, se muestra un esquema de las contribuciones resistivas debidas a los potenciales intergranulares y a los potenciales de contacto originados por la presencia de los electrodos. En este caso la película puede considerarse constituida por un sistema de resistencias en serie compuesto por las resistencias intergranulares y aquellas correspondientes a los electrodos. En este caso, a diferencia de las películas compactas, si las resistencias de los contactos intergranulares son del orden de las correspondientes a los contactos de medida, el efecto de estos últimos será minimizado y no hará más que parte del promedio de las resistencias en serie del sistema.

En el caso de películas porosas es necesario tener en cuenta que la junta entre granos puede poseer dos tipos de estructura, una de ellas permite la formación de un canal de conducción

permitiendo que los electrones circulen por esta zona, mientras la otra limita la conducción debido a la gran zona de depleción allí formada como se muestra en la figura 7.

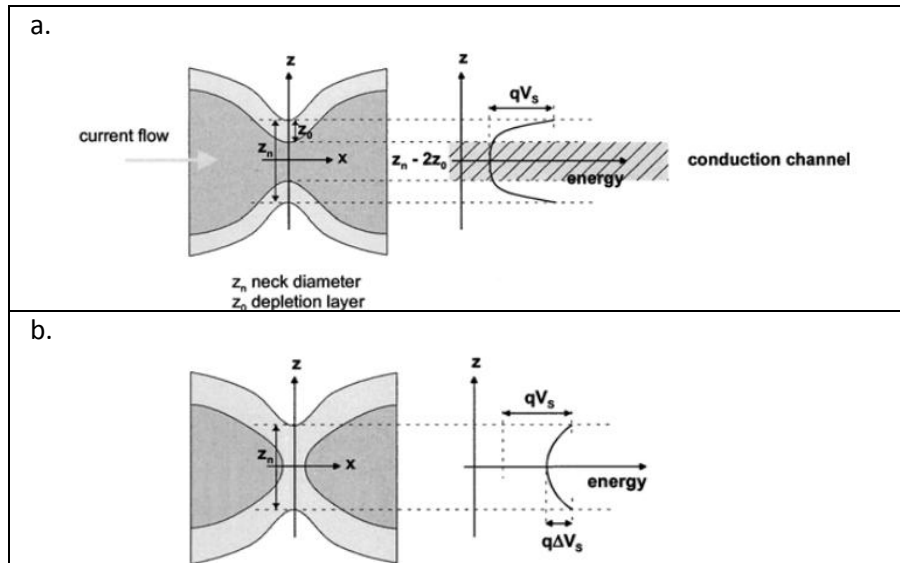


Figura 7. Representación de juntura entre granos para una película porosa. a. juntura entre granos que permite un canal de conducción. b. juntura entre granos que no permite un canal de conducción. Imagen adaptada de [15]

En la figura 7a, podemos observar que para este tipo de estructura el canal de conducción estará definido por el valor  $z_n - 2z_0$  en donde  $z_n$  representa la dimensión del cuello de juntura entre granos y  $z_0$  el ancho de la zona de depleción, sin embargo si el canal de conducción es del orden de  $z_0$ , esta zona presentara una resistencia considerable al paso de los electrones de conducción. En la figura 7b podemos observar que este tipo de juntura impedirá que los electrones de conducción circulen libremente dando lugar a un sistema de alta resistencia.

## 2 ESTADOS SUPERFICIALES – ASPECTOS TEORICOS

### 2.1 Estados superficiales SnO<sub>2</sub> inducidos por variación de la concentración de oxígeno

Los estados superficiales en un material semiconductor, son estados energéticos de las cargas del material en su superficie. Estos pueden tener características de estados donadores o receptores según su naturaleza. La distribución energética de este tipo de estados estará ubicada dentro del gap de energía de material semiconductor y en general su densidad es mucho menor que la correspondiente a los estados energéticos ubicados en la banda de valencia o de conducción. Los estados superficiales pueden ser creados por imperfecciones estructurales de la superficie o por átomos de impureza pertenecientes al material, este tipo de estados se denominan *estados superficiales intrínsecos*. Adicionalmente, átomos del medio adyacente a la superficie y que pueda interactuar químicamente con esta, pueden inducir la formación de estados superficiales, este tipo de estados son denominados *estados superficiales extrínsecos*. Como se mostrará, estos estados superficiales influyen en las propiedades de conducción de las películas de SnO<sub>2</sub>.

En el caso de la superficie del SnO<sub>2</sub>, los estados superficiales extrínsecos son generados por el oxígeno de la atmósfera que, al ser adsorbido por medio de enlaces superficiales, da lugar a la formación de estados aceptores por medio de un proceso de atrapamiento de carga superficial. Esto último genera cambios en densidad de la carga cerca a la superficie creando una zona de depleción. Esta zona está representada por un doblamiento hacia energías más altas de las bandas de conducción y de valencia en la superficie dando lugar a la formación de una barrera de potencial que impide el proceso de conducción a través del material.

A medida que la capa superficial negativa se hace más densa (más electrones atrapados por unidad de superficie) el doblamiento de las bandas es mayor y la zona de depleción se hace más ancha. Este incremento en la densidad de carga superficial cesará en el momento en que el nivel de fermi (potencial químico) superficial y volumétrico del SnO<sub>2</sub> se iguales [2], este punto se conoce como límite de Weisz en el cual la densidad de estados superficiales puede llegar a un valor del orden de  $10^{12} \text{cm}^{-2}$  [17]. Un esquema de este fenómeno puede verse en la figura 1 que representa el cambio en los bordes de las bandas de conducción y de valencia antes y después del proceso de adsorción de oxígeno.

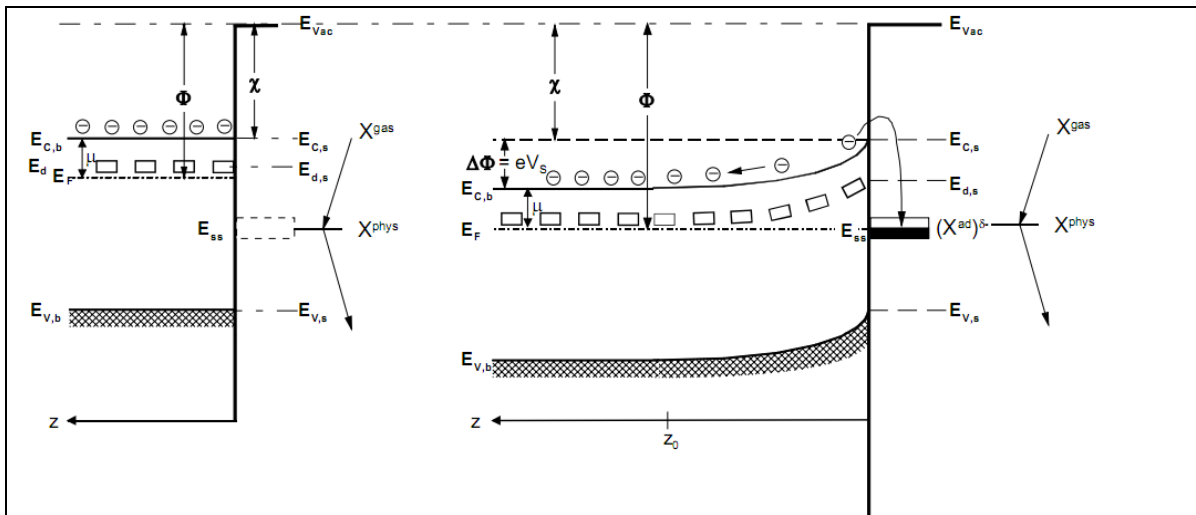


Figura 8. Representación esquemática de la evolución de los bordes de las bandas de Valencia y de conducción del SnO<sub>2</sub> antes y después del proceso de adsorción de oxígeno figura adaptada de [3]. En donde  $E_{vac}$  representa la energía del vacío,  $E_{c,b}$  y  $E_{v,b}$  los bordes de las bandas de conducción y de valencia respectivamente,  $E_{c,s}$ ,  $E_{v,s}$  y  $E_{d,s}$  el valor de los bordes de las bandas de conducción y de valencia y los niveles energéticos correspondientes a los estados donadores en la superficie,  $E_d$  y  $E_F$  el nivel de estados donadores y el nivel de Fermi,  $E_{s,s}$  el nivel de estados superficiales,  $\Phi$  y  $\chi$  la función de trabajo y la afinidad electrónica respectivamente. [18]

En la figura 8 a la izquierda se muestra como antes de empezar el proceso de adsorción de oxígeno, el nivel de estados superficiales está por debajo del nivel de Fermi y los bordes de las bandas de conducción y de valencia no han sido afectados. Al comenzar el proceso de adsorción hay una transferencia de carga desde el semiconductor volumétrico a los estados superficiales lo que da como resultado que los bordes de las bandas de valencia y conducción caigan una distancia  $\Delta\Phi$ . La adsorción finaliza cuando se alcanza nuevamente el equilibrio entre el nivel de Fermi superficial y volumétrico.

Durante el proceso de transferencia de carga, se crea una capa eléctricamente negativa que repele los electrones ubicados cerca a la superficie y en el interior del semiconductor dando lugar al doblamiento de los bordes de la banda de valencia y de conducción generando de esta manera una *barrera de potencial* de valor  $eV_s$  como se muestra en la figura 8. La altura de la barrera de potencial cae hacia el interior del semiconductor a lo largo de una distancia  $z_0$ , siendo esta la distancia de la zona de depleción. Por lo anterior, la densidad de estados superficiales será un factor para determinar la altura de la barrera de potencial y el ancho de la zona de depleción. Este enfoque teórico ha sido utilizado en diferentes estudios [3,19,20], con el fin de cuantificar los estados superficiales y su relación con el potencial superficial, este enfoque es denominado *Teoría de barrera de potencial*.

Al realizar medidas de resistencia eléctrica en películas delgadas de SnO<sub>2</sub>, se aplica una diferencia de potencial. Esta diferencia de potencial se distribuye a lo largo de la trayectoria entre los contactos que puede ser modelado como un arreglo en serie de elementos resistivos, siendo la caída de potencial más grande en aquellos sitios que presentan más alta resistencia al paso de la corriente; en el caso del SnO<sub>2</sub> (formado por una estructura granular) las caídas de potencial serán mayores en los sitios intergranulares como muestra la figura 2 (esquema de interacción de gases)

De este modo, los electrones de conducción deberán sobrepasar las barreras de potencial inducidas por la adsorción de oxígeno; así la conductancia estará definida por el potencial superficial de la siguiente manera [21]

$$G = gq\mu_s N_d e^{\left(\frac{-qV_s}{kT}\right)} = G_o e^{\left(\frac{-qV_s}{kT}\right)} \quad (1)$$

Donde  $g$  es una constante determinada por las características geométricas del material,  $q$  es la magnitud de la carga del electrón,  $\mu_s$  es la movilidad de los electrones y  $N_d$  es la densidad de donadores ionizados del semiconductor. En general, el término pre-exponencial  $G_o$  tiene una dependencia con la temperatura debido a que  $\mu_s \propto T^{-3/2}$  [22], sin embargo la dependencia exponencial  $e^{\left(\frac{-qV_s}{kT}\right)}$  es mucho más fuerte y por este motivo  $G_o$  se considera constante con respecto al término pre-exponencial. El potencial superficial  $V_s$ , por su parte, se relaciona con la densidad de estados superficiales [14] por medio de la siguiente expresión

$$V_s = \frac{qN_s^2}{2\epsilon\epsilon_o N_d} \quad (2)$$

Donde  $N_s$  es la densidad de estados superficiales ocupados. De la expresión (2) observamos que un cambio en la densidad de estados superficiales ocupados causará un cambio en el valor del potencial superficial y esto dará como resultado un cambio en la conductancia. De esta manera reemplazando (2) en (1) tenemos que

$$R = R_o e^{\left(\frac{q^2 N_s^2}{2\epsilon\epsilon_o N_d kT}\right)} \quad (3)$$

La ecuación (3) describe la dependencia de la conductancia eléctrica con la densidad de estados superficiales ocupados. En el caso del SnO<sub>2</sub> como se mencionó anteriormente, los estados superficiales que tendremos en cuenta en el cambio de conductancia serán aquellos generados por un ente externo (estados superficiales extrínsecos), para esto utilizaremos un modelo denominado modelo de captura para la creación estados superficiales extrínsecos.

El modelo de captura para estados superficiales extrínsecos describe el intercambio electrónico entre la banda de conducción y los estados superficiales en condiciones de no equilibrio. En el caso de SnO<sub>2</sub>, el oxígeno ionizado  $O^-$  es considerado el más predominante en la formación de estados superficiales [15] y por este motivo solo se tendrá en cuenta la adsorción de oxígeno en el intercambio electrónico.

El proceso de interacción del oxígeno con la superficie del SnO<sub>2</sub> está compuesto por dos etapas: adsorción e ionosorción, los cuales serán descritos a continuación

## 2.2 Proceso de adsorción de oxígeno y respuesta sensora

### 2.2.1 Proceso de adsorción de oxígeno

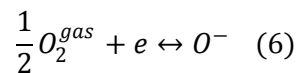
Diversos estudios han mostrado que las especies de oxígeno presentes en la superficie del SnO<sub>2</sub> dependen fuertemente de la temperatura [15,19]. Para temperaturas por debajo de los 200°C la especie O<sub>2</sub><sup>-</sup> es la más abundante y por encima de esta temperatura y hasta los 500°C, las especies O<sup>-</sup> y O<sup>2-</sup> son las más abundantes. Sin embargo se ha mostrado que es la especie O<sup>-</sup> la que está presente mayor medida en el proceso de intercambio electrónico en la superficie del SnO<sub>2</sub> generando así un aumento en su resistencia eléctrica [3]. La cantidad de especies adsorbidas dependerá en general de la concentración de oxígeno en la atmósfera adyacente a la superficie del SnO<sub>2</sub> la cual a su vez dependerá de la presión parcial de este. Esta última relación puede suponerse proporcionalmente lineal [15] de tal forma que la ecuación (5) toma la forma:

$$[O_2^{gas}] = AP_{O_2} \quad (5)$$

Donde  $A$  es la constante de proporcionalidad,  $P_{O_2}$  es la presión parcial de oxígeno en la atmósfera adyacente a la superficie del SnO<sub>2</sub> y  $[O_2^{gas}]$  su concentración.

### 2.2.2 Proceso de ionosorción de oxígeno

Durante el proceso de ionosorción se involucra la transferencia de un electrón, ya sea por remoción o adición de un oxígeno. Los pre óxidos de metales de transición (por ejemplo el MgO) son muy inertes por lo que no pueden ser reducidos u oxidados fácilmente, o en otras palabras, sus electrones o huecos no pueden ser fácilmente removibles. Por el contrario los post óxidos de transición como el SnO<sub>2</sub> se pueden reducir fácilmente. La transferencia de carga da lugar a la formación de estados superficiales extrínsecos. A temperaturas superiores a 200°C la reacción que se lleva a cabo en la superficie del SnO<sub>2</sub> en presencia de oxígeno es



En donde  $e$  representa un electrón de la banda de conducción del SnO<sub>2</sub>. Este proceso reactivo puede verse en el esquema de presentado en la figura 9, donde se muestra como el oxígeno presente en la atmósfera interactúa con los átomos de estaño en la superficie del semiconductor dando lugar a un atrapamiento de carga.

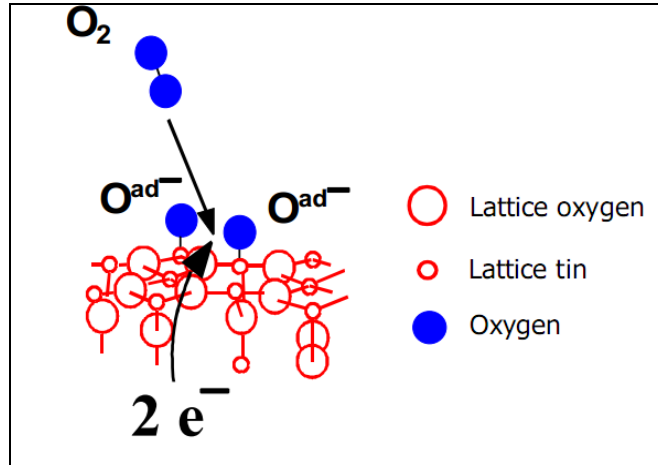


Figura 9. Posición de adsorción de iones superficiales y la correspondiente transferencia de carga superficial. Adaptada [23]

La tasa de formación de los estados superficiales extrínsecos puede expresarse, por medio de la aplicación de ley de acción de masas [11] en la ecuación (6), de la siguiente forma

$$\frac{d[O^-]}{dt} = k_+ n_s [O_2^{gas}]^{1/2} - k_- [O^-] \quad (7)$$

Considerando que la densidad de  $O^-$  predomina en la formación de los estados superficiales extrínsecos tenemos que  $[O^-] = N_{so}$ , de esta manera podemos reescribir la ecuación (7) como

$$\frac{dN_{so}}{dt} = k_+ n_s [O_2^{gas}]^{1/2} - k_- N_{so} \quad (8)$$

En donde  $N_s$  es la densidad de estados superficiales extrínsecos creados,  $k_+$  la constante de velocidad de reacción para la ionosorción y  $k_-$  la constante de reversa de la reacción.  $n_s$  corresponde a la densidad de electrones de la banda de conducción que pueden llegar a la superficie para ocupar estados energéticos superficiales [3] representados por la siguiente expresión

$$n_s = N_d e^{\left(\frac{-qV_s}{kT}\right)} \quad (9)$$

Podemos encontrar una relación entre las constantes de velocidad de reacción  $k_+$  y  $k_-$  considerando el estado de equilibrio del proceso ionosorción en la superficie en donde la tasa de creación de estados superficiales es cero, entonces tendremos que para  $\frac{dN_s}{dt} = 0$

$$k_- = \frac{k_+ n_s ([O_2^{gas}])^{1/2}}{N_{so}^0} \quad (10)$$

Donde el superíndice 0 representa valores de equilibrio. La densidad de estados superficiales con energía  $E_0$  en equilibrio puede ser descrita a través de la distribución de Fermi de manera que

$$N_{so}^0 = \frac{N_t}{1 + (1/2)e^{\left(\frac{E_0 - E_F}{kT}\right)}} \quad (11)$$

con  $N_t$  la densidad total de estados superficiales que podrían ser ocupados,  $E_0$  el nivel energético de estados superficiales y  $E_F$  la energía de Fermi, el coeficiente  $\frac{1}{2}$  del exponencial representa la degeneración en el proceso de atrapamiento de carga, debido a que cada estado superficial generado podría alojar a dos electrones con espines opuestos. Al remplazar la ecuación (11) y (9) en (10) tenemos que

$$k_- = k_+ N_d e^{\left(\frac{-qV_s}{kT}\right)} \left[ 1 + (1/2)e^{\left(\frac{E_0 - E_F}{kT}\right)} \right] \left[ \frac{([O_2^{gas}])^{1/2}}{N_t} \right] \quad (12)$$

Podemos asumir que la constante  $k_+$  relacionada con el proceso de ionosorción tiene un comportamiento Arrhenius de modo que

$$k_+ = k_0 e^{\left(\frac{-E_+}{kT}\right)} \quad (13)$$

Donde  $k_0$  es una constante pre-exponencial y  $E_+$  es la energía de activación necesaria para la formación de un estado superficial. Ahora remplazando la ecuación (12) y (13) en la ecuación (8) obtenemos

$$\begin{aligned} \frac{dN_{so}}{dt} = & k_0 e^{\left(\frac{-E_+}{kT}\right)} N_d e^{\left(\frac{-qV_s}{kT}\right)} ([O_2^{gas}])^{1/2} \\ & - k_0 e^{\left(\frac{-E_+}{kT}\right)} N_d e^{\left(\frac{-qV_s}{kT}\right)} \left[ 1 + (1/2)e^{\left(\frac{E_0 - E_F}{kT}\right)} \right] \left[ \frac{([O_2^{gas}])^{1/2}}{N_t} \right] N_{so} \end{aligned}$$

Lo cual reescrito:

$$\frac{dN_{so}}{dt} = k_0 e^{\left(\frac{-E_+}{kT}\right)} N_d e^{\left(\frac{-qV_s}{kT}\right)} ([O_2^{gas}])^{1/2} \left[ 1 - \frac{N_{so}}{N_t} \left[ 1 + (1/2)e^{\left(\frac{E_0 - E_F}{kT}\right)} \right] \right]$$

Utilizando la ecuación (2) y (5) y reorganizando:

$$\frac{dN_{so}}{dt} = k_0 e^{\left(\frac{-E_+}{kT}\right)} N_d e^{\left(\frac{-q^2 N_{so}^2}{2\epsilon\epsilon_0 N_d kT}\right)} (AP_{O_2})^{1/2} \left[ 1 - \frac{N_{so}}{N_t} \left[ 1 + (1/2)e^{\left(\frac{\Delta E_0}{kT}\right)} \right] \right] \quad (14)$$

Donde  $\Delta E_0 = E_0 - E_F$ . La solución de la ecuación (14) proporcionará la evolución temporal de la ocupación de los estados superficiales del SnO<sub>2</sub> inducidos por el oxígeno de la atmósfera.

Si el dióxido de estaño es sometido a una atmósfera compuesta por una mezcla de gases como el aire el cual contiene proporciones definidas de nitrógeno y oxígeno, la presión parcial de oxígeno estará definida por la expresión

$$P_{O_2} = aP \quad (15)$$

En donde  $P_{O_2}$ , la presión parcial de oxígeno,  $P$  la presión total de la mezcla y en  $a$  hace referencia a la fracción correspondiente a la presión parcial de Oxígeno. Adicional a esto, si la presión de la mezcla aumenta proporcionalmente con el tiempo tendríamos que

$$P = \gamma t \quad (16)$$

Donde  $\gamma$  representa la constante de proporcionalidad. Reemplazando (15) y (16) en (14) haciendo las derivadas correspondientes tenemos

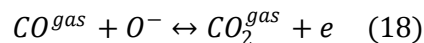
$$\frac{dN_s}{dP} = \frac{a^{1/2}}{\gamma} k'_0 e^{\left(\frac{-E_+}{kT}\right)} N_d e^{\left(\frac{-q^2 N_{so}^2}{2\epsilon\epsilon_0 N_d kT}\right)} (P)^{1/2} \left[ 1 - \frac{N_{so}}{N_t} \left[ 1 + (1/2)e^{\left(\frac{\Delta E_0}{kT}\right)} \right] \right] \quad (17)$$

Donde hemos definido  $k'_0 = k_0 A^{1/2}$

Esta última ecuación permite obtener la tasa de ocupación de estados superficiales a medida que aumenta la presión de la mezcla en la atmósfera adyacente a la superficie del SnO<sub>2</sub>.

### 2.2.3 Interacción del CO con las especies O<sup>-</sup> dispuestas en la superficie del SnO<sub>2</sub>

En el momento que el CO interactúa con las especies O<sup>-</sup> previamente dispuestas en la superficie del SnO<sub>2</sub>, se lleva a cabo la siguiente reacción química



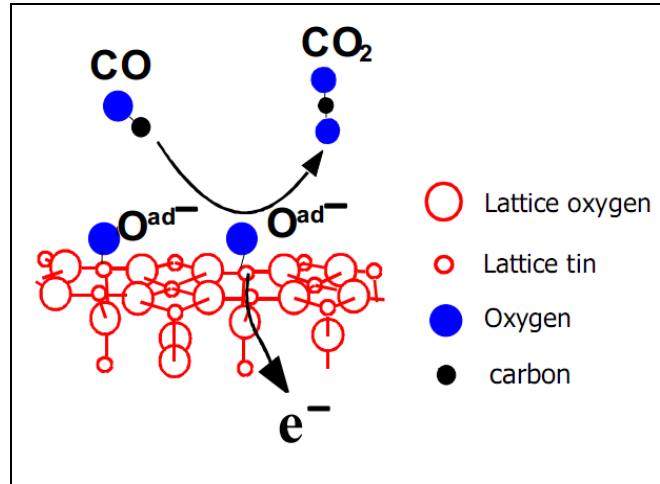


Figura 10. Posición de desorción de iones superficiales y la correspondiente transferencia de carga superficial. Adaptada de [23]

La ecuación (18) representa cómo el CO interactúa con las especies de  $O^-$  en la superficie, permitiendo la formación de  $CO_2$  y liberando el electrón inicialmente capturado el cual nuevamente hará parte de la banda de conducción del  $SnO_2$ . Lo anterior elimina nuevamente ese estado superficial y da como resultado una disminución en su resistencia eléctrica como se muestra en la figura 10. Esta disminución en la resistencia eléctrica del  $SnO_2$  corresponde a la respuesta sensora debida a la presencia del CO. Aplicando nuevamente la ley de acción de masas en la ecuación (18) tenemos que

$$\frac{d[O^-]}{dt} = -k_r[CO][O^-] \quad (19)$$

En donde  $k_r$  representa la constante de velocidad de reacción del CO con las especies de  $O^-$ . El valor de la concentración  $[CO]$ , en la superficie del  $SnO_2$ , depende de la presión parcial del monóxido de carbono en la atmósfera adyacente a tal superficie. De igual forma se ha mostrado en [15], que esta relación también puede suponerse proporcionalmente lineal de tal forma que

$$[CO] = BP_{CO} \quad (20)$$

De este modo obtenemos

$$\frac{dN_{sco}}{dt} = -k_rBP_{CO}N_{so} \quad (21)$$

Donde  $\frac{dN_{sco}}{dt}$  representa la tasa de eliminación de estados superficiales debido a la interacción del CO. Nuevamente si el dióxido de estaño es sometido a una atmósfera de aire la cual contiene una proporción definida de CO tendremos que

$$P_{CO} = bP \quad (22)$$

Donde  $P_{CO}$  es la presión parcial de CO y  $b$  su fracción de presión parcial correspondiente. Reemplazando la ecuación (22) y (16) en (21) haciendo las derivadas correspondientes obtenemos

$$\frac{dN_{sco}}{dP} = -\frac{b}{\gamma} k_r' P N_{so} \quad (23)$$

En donde hemos definido  $k_r' = k_r B$

Experimentalmente el sometimiento de la película de SnO<sub>2</sub> a una mezcla de aire/CO permitirá que los dos procesos de interacción anteriormente descritos se lleven a cabo en la superficie (interacción de oxígeno e interacción de CO).

$$\frac{dN_{so}}{dP} = \frac{a^{1/2}}{\gamma} k_o' e^{\left(\frac{E_{\pm}}{kT}\right)} N_d e^{\left(\frac{-q^2 N_{so}^2}{2\epsilon\epsilon_o N_d kT}\right)} (P)^{1/2} \left[ 1 - \frac{N_{so}}{N_t} \left[ 1 + (1/2) e^{\left(\frac{\Delta E_o}{kT}\right)} \right] \right] - \frac{b}{\gamma} k_r' P N_{so} \quad (24)$$

De esta manera al resolver la ecuación (24) obtendremos la cantidad neta de estados superficiales creados en presencia de oxígeno y CO. A partir de la cuantificación de estos estados superficiales y utilizando la ecuación (2) podemos conocer el valor del potencial superficial el cual está relacionado con la conductancia por medio de la ecuación (1)

Sin embargo solo el conocimiento de potencial superficial no será suficiente para describir el proceso de conducción en la película de SnO<sub>2</sub>, también es necesario conocer el tamaño de la zona de depleción el cual como se verá a continuación depende a su vez del potencial superficial.

### 2.3 Zona de depleción

Como se ha discutido anteriormente, las zonas de depleción generadas por la carga superficial juegan un papel fundamental en el proceso de conducción a través de las películas de SnO<sub>2</sub>. A continuación se presenta un modelo [24], para la obtención de la longitud de la zona de depleción y el doblamiento de las bandas de energía de un semiconductor tipo *n* cerca a su superficie por medio de la solución unidimensional de la ecuación de Poisson teniendo en cuenta la variación de las densidades de carga cerca a la superficie del semiconductor.

Para el cálculo de la zona de depleción y el doblamiento de los bordes de las bandas de energía se ha tenido en cuenta un cristal de un semiconductor tipo *n* en donde energéticamente su superficie y su volumen se encuentran en equilibrio, situación en la que los niveles de Fermi de ambos coinciden como se muestra en la figura 11.

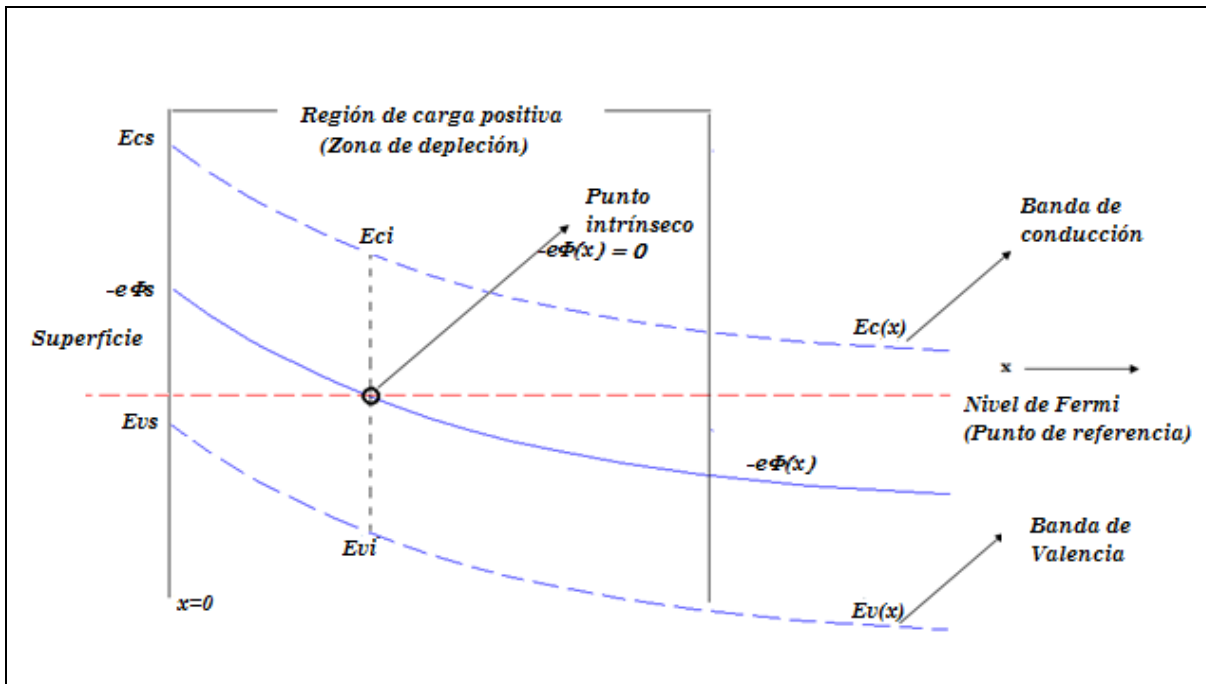


Figura 11. Doblamiento de bandas de energía cerca a la superficie de un semiconductor debido a una densidad de carga superficial.

En la figura 11 se muestra un esquema de doblamiento de los bordes de las bandas de energía, en donde se ha seleccionado una función de potencial  $\varphi(x)$  que tiene un comportamiento similar al de estos bordes y que se ubica exactamente en la mitad entre ellos. En este esquema se ha definido el nivel de Fermi  $E_F$  como el valor cero de la energía y su intersección con la función de potencial  $\varphi(x)$  se define como el punto intrínseco debido a que la distancia vertical desde este punto al borde de la banda de conducción y al borde de la banda de valencia es el mismo como se muestra en la figura. De esta manera los puntos intrínsecos de la banda de conducción y de valencia están definidos como  $E_{ci}$  y  $E_{vi}$  correspondientemente.

En los materiales semiconductores  $n$  podemos definir las densidades de electrones y huecos a temperaturas  $> 150^\circ\text{C}$  por medio de las siguientes expresiones [24]

$$n(x) = n_c e^{\frac{E_c(x) - E_F}{kT}} \quad (25)$$

$$p(x) = n_v e^{-\frac{E_F - E_v(x)}{kT}} \quad (26)$$

Donde  $n(x)$  representa la densidad de electrones,  $p(x)$  la densidad de huecos. Debido a que las bandas de energía se doblan en las cercanías de la superficie por la existencia de una capa de carga superficial, estas cambian con respecto a la distancia desde la superficie hasta algún punto en el interior del semiconductor donde alcanzan un valor constante. De esta manera podemos definir la energía de las bandas de conducción y de valencia tomando como punto de referencia el nivel de Fermi por medio de las siguientes expresiones

$$E_c(x) = -e\Phi(x) + E_{ci} \quad (27)$$

$$E_v(x) = -e\Phi(x) + E_{vi} \quad (28)$$

Remplazando (27) en (25) y (28) en (26) obtenemos que

$$n(x) = n_c e^{-\frac{E_{ci}-E_F}{kT}} e^{\frac{e\Phi(x)}{kT}} \quad (29)$$

$$p(x) = n_v e^{-\frac{E_F-E_{vi}}{kT}} e^{-\frac{e\Phi(x)}{kT}} \quad (30)$$

Como se defino anteriormente, el punto intrínseco corresponde a  $\Phi(x) = 0$ , en este punto tendríamos la distribución de carga intrínseca en donde las densidades de huecos y electrones deben ser iguales, entonces podemos decir que

$$n_c e^{-\frac{E_{ci}-E_F}{kT}} = n_v e^{-\frac{E_F-E_{vi}}{kT}} = n_i$$

Donde  $n_i$  representa la densidad de carga en el punto intrínseco, de este modo las ecuaciones (29) y (30) se transforman en

$$n(x) = n_i e^{\frac{e\varphi(x)}{kT}}$$

$$p(x) = n_i e^{-\frac{e\varphi(x)}{kT}}$$

Las expresiones anteriores representan las densidades de huecos y de electrones generados intrínsecamente desde la superficie hasta el interior del material. Además de estas densidades de carga es necesario tener en cuenta el aporte de los estados donadores y receptores del  $\text{SnO}_2$ , con esto la ecuación de Poisson puede escribirse como

$$\nabla^2 \Phi(x) = -\frac{e}{\varepsilon} \left[ n_i e^{\frac{e\Phi(x)}{kT}} - n_i e^{-\frac{e\Phi(x)}{kT}} + N_d - N_a \right] \quad (31)$$

Donde  $\varepsilon$  representa la permitividad del  $\text{SnO}_2$ ,  $N_d$  es la densidad de donadores y  $N_a$  la densidad de aceptores definidos aquí como totalmente ionizados. Este último término se tiene en cuenta debido a que aunque el  $\text{SnO}_2$  es un semiconductor tipo n como se definió anteriormente, las vacancias generas por la no estequiometria del mismo puede dar lugar a la formación de estados aceptores en el Bulk, sin embargo  $N_d \gg N_a$ .

Podemos hacer un cambio de variable en donde  $\beta(x) = \frac{e\varphi(x)}{kT}$

$$\nabla^2 \beta(x) = \frac{e^2 n_i}{kT \varepsilon} \left[ e^{\beta(x)} - e^{-\beta(x)} - \frac{N_d - N_a}{n_i} \right]$$

La longitud de Debye se define como  $\lambda_d = \sqrt{\frac{kT\varepsilon}{e^2 n_i}}$

Usando la relación de  $e^{\beta(x)} - e^{-\beta(x)} = 2\text{Senh}(\beta(x))$

$$\nabla^2 \beta(x) = \frac{1}{\lambda_d^2} \left[ 2\text{Senh}(\beta(x)) - \frac{N_d - N_a}{n_i} \right] \quad (32)$$

Por otra parte las densidades de carga correspondiente niveles donadores y aceptores se relacionan como sigue: a partir de la figura 11 se puede considerar la siguiente aproximación

$$\lim_{x \rightarrow \infty} n(x) = n_o = n_i e^{\frac{e\varphi_B}{kT}}$$

$$\frac{n_o}{n_i} = e^{\frac{e\varphi_B}{kT}}$$

Haciendo nuevamente el cambio de variable se tiene que

$$\frac{n_o}{n_i} = e^{\beta_B}, \quad \frac{e\varphi_B}{kT} = \beta_B = \text{Ln} \left[ \frac{n_o}{n_i} \right] \quad (33)$$

Donde  $\varphi_B$  representa el valor de la función de potencial en el interior del monocristal (Bulk) y  $n_o$  la densidad electrónica del semiconductor tipo n generado intrínsecamente en el interior del monocristal. Conocer los valores de la densidad de carga en el punto intrínseco  $n_i$  y aquella generada intrínsecamente en el interior del monocristal  $n_o$  con el fin de obtener el valor de la función potencial  $\varphi_B$  es bastante complicado, sin embargo, este último valor puede ser obtenido a partir de la distancia entre el nivel de fermi y el borde de la banda de conducción en el interior del monocristal. Como se ha mostrado en [25] para el SnO<sub>2</sub> esta diferencia entre el nivel de Fermi y la banda de conducción puede ser de aproximadamente 0.4 eV

De acuerdo con la estadística de llenado de los estados energéticos donadores y aceptores [24] para un semiconductor tipo n tenemos que la relación entre la densidad electrónica de un semiconductor tipo n con respecto al punto intrínseco está dada por

$$n_o = \frac{1}{2} [N_d - N_a] + \sqrt{\frac{1}{4} [N_d - N_a]^2 + n_i^2} \quad (34)$$

$$\frac{n_o}{n_i} = \frac{1}{2} \left[ \frac{N_d - N_a}{n_i} \right] + \sqrt{\frac{1}{4} \left[ \frac{N_d - N_a}{n_i} \right]^2 + 1}$$

Definiendo  $\frac{1}{2} \left[ \frac{N_d - N_a}{n_i} \right] = \alpha$ , se tiene que

$$\frac{n_o}{n_i} = \alpha + \sqrt{\alpha^2 + 1} \quad (35)$$

Teniendo en cuenta la ecuación (34) y la igualdad  $\text{Ln}(\alpha + \sqrt{\alpha^2 + 1}) = \text{Senh}^{-1}(\alpha)$  se tiene que

$$\ln \left[ \frac{n_o}{n_i} \right] = \ln \left( \alpha + \sqrt{\alpha^2 + 1} \right) = \text{Senh}^{-1}(\alpha) = \beta_B \quad (36)$$

De la expresión (36) se obtiene

$$\frac{N_d - N_a}{n_i} = 2\text{Senh}(\beta_B) \quad (37)$$

Reemplazando (37) en (32) :

$$\frac{d^2\beta(x)}{dx^2} = \frac{2}{\lambda_d^2} [\text{Senh}(\beta(x)) - \text{Senh}(\beta_B)] \quad (38)$$

La ecuación (38) representa la Ecuación Diferencial que debe ser solucionada para encontrar el potencial generado en la zona de carga espacial.

Para la resolución de esta ecuación diferencial se realiza le siguiente cambio de variable

$$E = -\frac{d\varphi(x)}{dx} = -\frac{kT}{e} \frac{d\beta(x)}{dx} = \frac{kTG}{e}$$

Donde se ha definido

$$G = -\frac{d\beta(x)}{dx}$$

Donde  $E = -\frac{d\varphi(x)}{dx}$  representa el campo eléctrico generado en la zona de carga espacial y  $G = -\frac{d\beta(x)}{dx}$  representa el “campo eléctrico” para el potencial adimensional  $\beta(x)$ . Debido a que el campo eléctrico en el interior del monocristal generado por la capa de carga superficial va disminuyendo a medida que la distancia  $x$  va aumentando, podemos suponer que en los puntos más internos el campo eléctrico es prácticamente nulo.

$$\frac{d^2\beta(x)}{dx^2} = -\frac{dG}{dx} = -\frac{dG}{d\beta(x)} \frac{d\beta(x)}{dx} = G \frac{dG}{d\beta} \quad (39)$$

Sustituyendo (39) es (38) :

$$G \frac{dG}{d\beta(x)} = \frac{2}{\lambda_d^2} [\text{Senh}(\beta(x)) - \text{Senh}(\beta_B)]$$

$$GdG = \frac{2}{\lambda_d^2} [\text{Senh}(\beta(x)) - \text{Senh}(\beta_B)]d\beta(x) \quad (40)$$

Debe tenerse en cuenta que las ecuación (13) debe ser integrada desde  $G = 0$  donde  $x = \infty$  y  $\beta(x = \infty) = \beta_B$ , (el el punto  $x = \infty$  podemos esperar que el campo eléctrico sea prácticamente

despreciable), hasta un punto arbitrario donde  $\beta(x)$  tenga un valor diferente de cero y se pueda obtener la relación, de este modo tenemos que

$$\int_0^G G dG = \int_{\beta_B}^{\beta} \frac{2}{\lambda_D^2} [\text{Senh}(\beta(x)) - \text{Senh}(\beta_B)] d\beta(x)$$

$$G = -\frac{d\beta(x)}{dx} = \frac{2}{\lambda_D} \sqrt{\text{Cosh}(\beta(x)) - \text{Cosh}(\beta_B) - (\beta(x) - \beta_B)\text{Senh}(\beta_B)}$$

$$\int_0^x dx = x = -\frac{\lambda_D}{2} \int_{\beta_s}^{\beta} \frac{d\beta(x)}{\sqrt{\text{Cosh}(\beta(x)) - \text{Cosh}(\beta_B) - (\beta(x) - \beta_B)\text{Senh}(\beta_B)}}$$

$$x = \frac{\lambda_D}{2} \int_{\beta}^{\beta_s} \frac{d\beta(x)}{\sqrt{\text{Cosh}(\beta(x)) - \text{Cosh}(\beta_B) - (\beta(x) - \beta_B)\text{Senh}(\beta_B)}} \quad (41)$$

Esta ecuación permite obtener la variación espacial del potencial superficial. Para integrar la expresión (41) se tiene en cuenta que en  $x = 0$  el potencial corresponde al potencial en la superficie. La integral de la ecuación en general (41) no tiene solución analítica, por este motivo es necesario el uso de integración numérica para obtener su solución [24].

## 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

### 3.1 Fabricación de películas de SnO<sub>2</sub>

#### 3.1.1 Técnica de deposición por rotación o *Spin Coating*

El método Spin Coating es un método ampliamente usado en la fabricación de películas delgadas debido a su facilidad de implementación. De manera general, este método consiste en una superficie que gira a frecuencia controlada, sobre la cual se fija el un sustrato que servirá de base para la película. Finalmente una dispersión acuosa que contiene suspendidos pequeños cristales del material es depositada sobre el sustrato en movimiento. Debido al movimiento giratorio, el material depositado se esparce sobre el sustrato generando así una delgada capa, cuyo espesor puede ser controlado por el tiempo de giro, velocidad de giro del sustrato, densidad de la dispersión que se deposita y del número de ciclos de repetición del proceso. Generalmente después de depositar el SnO<sub>2</sub> sobre el sustrato, es necesario calentarlo para lograr que los pequeños cristales esparcidos superficialmente en el sustrato se unan generando una superficie continua de SnO<sub>2</sub>. Este proceso es denomina homogenización. Sus características morfológicas dependerán de las propiedades fisicoquímicas del material que se deposita, de la temperatura y el tiempo de homogenización.

Este método ha sido utilizado en diversos estudios para la obtención de películas delgadas de SnO<sub>2</sub> a partir de dispersiones acuosas constituidas por micro y nanocristales [26,27,28,1]. En estos estudios se han utilizados diferentes parámetros de fabricación como son, velocidades de sustrato (1000 rpm - 6000rpm), concentraciones de SnO<sub>2</sub> en las dispersiones acuosas y temperaturas (100°C - 900°C) y tiempos de homogenización (1hora – 9 horas). A través de este método se reportan películas con espesores que varían desde 100nm hasta 1µm y tamaños de cristalito que varían entre 4 nm y 600 nm. [26,27,28,1]. Una de las ventajas más representativas de este método de fabricación es que permite la obtención de películas porosas. Lo anterior garantiza valores grandes en la relación superficie/volumen respecto a películas obtenidas por evaporación, lo que las hace ideales para el uso como sensores debido a una mayor superficie activa [1]. Las películas fabricadas por este método presentan altas resistencias eléctricas del orden de 10<sup>8</sup> – 10<sup>9</sup>Ω a temperatura ambiente [1]. Estos valores relativamente altos de resistencia eléctrica han sido atribuidos también a un efecto de resquebrajamiento presente en la superficie de las películas de SnO<sub>2</sub> [26]. Como es mostrado en [28], a partir de temperaturas de recocido de 550°C, las películas de SnO<sub>2</sub> fabricadas por spin Coating empiezan a presentar efectos de empaquetamiento de los cristales dando como resultados muestras compactas de baja relación superficie/Volumen y resquebrajamiento.

Las películas delgadas de SnO<sub>2</sub> fabricadas por el método de spin coating han sido utilizadas como sensores para diferentes gases como N<sub>2</sub>O (dióxido de Nitrógeno), H<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub>, ozono, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>S (Sulfuro

de Hidrógeno) y CO (monóxido de Carbono) entre otros [13]. Especialmente para detectar este último, se han realizado varios estudios en donde se ha mostrado cómo las temperaturas de recocido y de trabajo y características morfológicas como tamaños de grano o cristalito, espesores y porosidad pueden influir en la respuesta sensora de las películas de SnO<sub>2</sub> [1, 2, 6]. Estos estudios han mostrado que en general las películas más delgadas (~ 200nm) pueden ser mejores candidatas para ser usadas como sensores debido a que la longitud de difusión del gas a través de la película es del orden de su espesor y de esta forma el gas podría interactuar con casi la totalidad de la superficie activa de la película, generando así un cambio mayor en la resistencia eléctrica. Se ha mostrado también que para tamaños de grano de ~ 6- 10 nm las películas delgadas presentan una sensibilidad más alta debido a que para este tamaño el efecto de “banda plana” no es aún considerable debido a que la longitud de Debye es del mismo orden de magnitud (~ 3nm).

#### 3.1.2 Fabricación de películas delgadas de SnO<sub>2</sub>

Para el desarrollo de este trabajo fue utilizado un sistema de fabricación con las siguientes características): Frecuencia de rotación: 0-7000 rpm, Voltaje de alimentación: 3V-42V V, 0A – 1.8A Motor Johnson PDMC HC 485mg. El control de velocidad del sistema de fabricación Spin Coating se realiza de forma manual por medio de la fijación de un voltaje determinado, el cual corresponde a un valor en rpm del motor definido en su datasheet. [29]

Para la fabricación de películas delgadas fue utilizado el sistema descrito arriba, basado en la técnica de *Spin Coating*. En el proceso de fabricación se empleó como material precursor una dispersión acuosa de SnO<sub>2</sub> de 15% peso/volumen marca Alfa Aesar con 99% de pureza. Las películas fueron fabricadas sobre sustratos de vidrio con 0.6 mm de espesor, los cuales se sometieron a un proceso de limpieza previo por sumersión en solución sulfocrómica durante 4 días, con el fin de eliminar cualquier tipo de residuo. Seguidamente fueron lavados con jabón no iónico y agua desionizada.

Se realizaron muestras variando tipo de sustrato, concentración de solución (diluyendo mecánicamente agua destilada o evaporando agua en una placa a 50°C), frecuencia de rotación (variación manual), temperaturas y tiempo de cocido (en una mufla de temperatura fija). Los parámetros óptimos de fabricación fueron definidos con base en la continuidad de la muestra, homogeneidad en el espesor y adherencia al sustrato. Lo anterior se definió bajo la siguiente metodología:

1. Realización de 10 muestras a diferentes concentraciones (y tres frecuencias diferentes).
2. Evaluación de la homogeneidad de la película por microscopía óptica
3. Identificación de ventana de concentración que garantizaba la deposición continua en la superficie entre 10 y 25%

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

4. Se fabricaron películas al 10%, 15%, 20% y 25% para las películas y se inició la etapa de recocido con variación de la temperatura.
5. Se varió la temperatura desde 400 °C hasta 700 °C.
6. La evaluación óptica de las películas mostró que por encima de 500 °C las películas perdían continuidad y aparecían grietas. Por lo tanto se definió trabajar a 400 °C.
7. Posteriormente se evaluó eléctricamente el comportamiento de las muestras, identificando que las muestras fabricadas sobre vidrio tenían continuidad eléctrica, mientras aquellas fabricadas sobre alúmina carecían de esta. Por esto se desechó la utilización de sustratos de alúmina.

Para observar el efecto del espesor se fabricaron 4 diferentes muestras en las cuales se varió la concentración de SnO<sub>2</sub> en la dispersión utilizada.

*Deposición:* Se emplearon concentraciones 10%, 15%, 20% y 25% respectivamente. La concentración al 10% fue obtenida añadiendo 10ml de agua destilada a 20ml de la dispersión al 15%, mientras las concentraciones de 20% y 25% se obtuvieron evaporando 6.5ml y 13.5ml de agua de una muestra de 20 ml de la dispersión al 15%. Con el fin de definir la velocidad de rotación para el proceso de deposición de las películas, se tomó como referencia la dispersión con la concentración más alta (25%), debido a que esta presentaba una más alta viscosidad y sería mucho más difícil dispersarla sobre el sustrato. De esta manera se realizaron deposiciones con diferentes aceleraciones y diferentes velocidades. Las velocidades 5000rpm, 6000rpm y 7000rpm. La elección de la velocidad de 7000rpm, se tomó bajo un criterio cualitativo de la mejor homogeneidad de la capa de la dispersión depositada sobre el sustrato

*Ciclos:* Se realizaron dos ciclos de deposición para la fabricación de cada una de las muestras, cada uno de estos ciclos se utilizaron 50µl de la dispersión correspondiente. Después de cada ciclo, las muestras se sometieron a un proceso de secado a 100°C por 15 minutos.

*Recocido:* Después de la deposición de las dispersiones correspondientes, las muestras fueron sometidas a un proceso de recocido a una temperatura de 400°C por un periodo de tres horas.

*Contactos y medida eléctrica:* Después del proceso de recocido, se evaporaron contactos de plata sobre las muestra para el registro del cambio de resistencia eléctrica. Las muestras fabricadas se muestran en la figura 12 y se discute en la siguiente sección.

Los parámetros de fabricación se describen a continuación:

PARAMETROS DE FABRICACION	
Concentración de la dispersión de SnO <sub>2</sub>	10%, 15%, 20% y 25% peso/volumen
Velocidad de rotación	7000rpm
Tipo de sustrato	Vidrio
Secado	100°C durante 15 minutos
Temperatura de recocido	400°C
Tiempo de recocido	3 horas
Área de fabricación	30mm <sup>2</sup>
Número de ciclos	2

Tabla 2. parámetros optimizados para la fabricación de películas de SnO<sub>2</sub> por la técnica Spin Coating

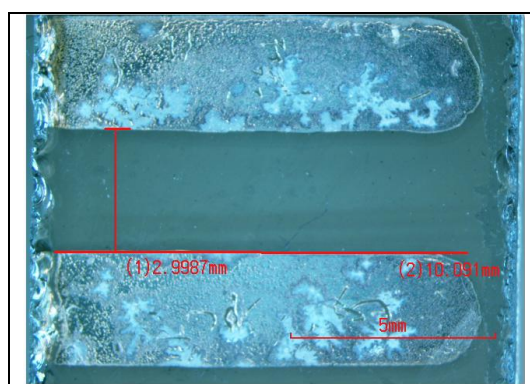


Figura 12. Imagen muestra fabricada en un ciclo. En los costados se muestran con los contactos de plata, depositados con máscara

## 3.2 Caracterización de películas de SnO<sub>2</sub>

### 3.2.1 Evaluación morfológica y composición de las películas de SnO<sub>2</sub>

#### Espesor

Los espesores de las películas fueron obtenidos por perfilometría, dado que durante la deposición se dejó una región cubierta por una cinta. De esta evaluación, se encontraron los siguientes valores:

Concentración de SnO <sub>2</sub>	Espesor promedio de las películas nm ± 6%
10%	138
15%	209
20%	226
25%	465

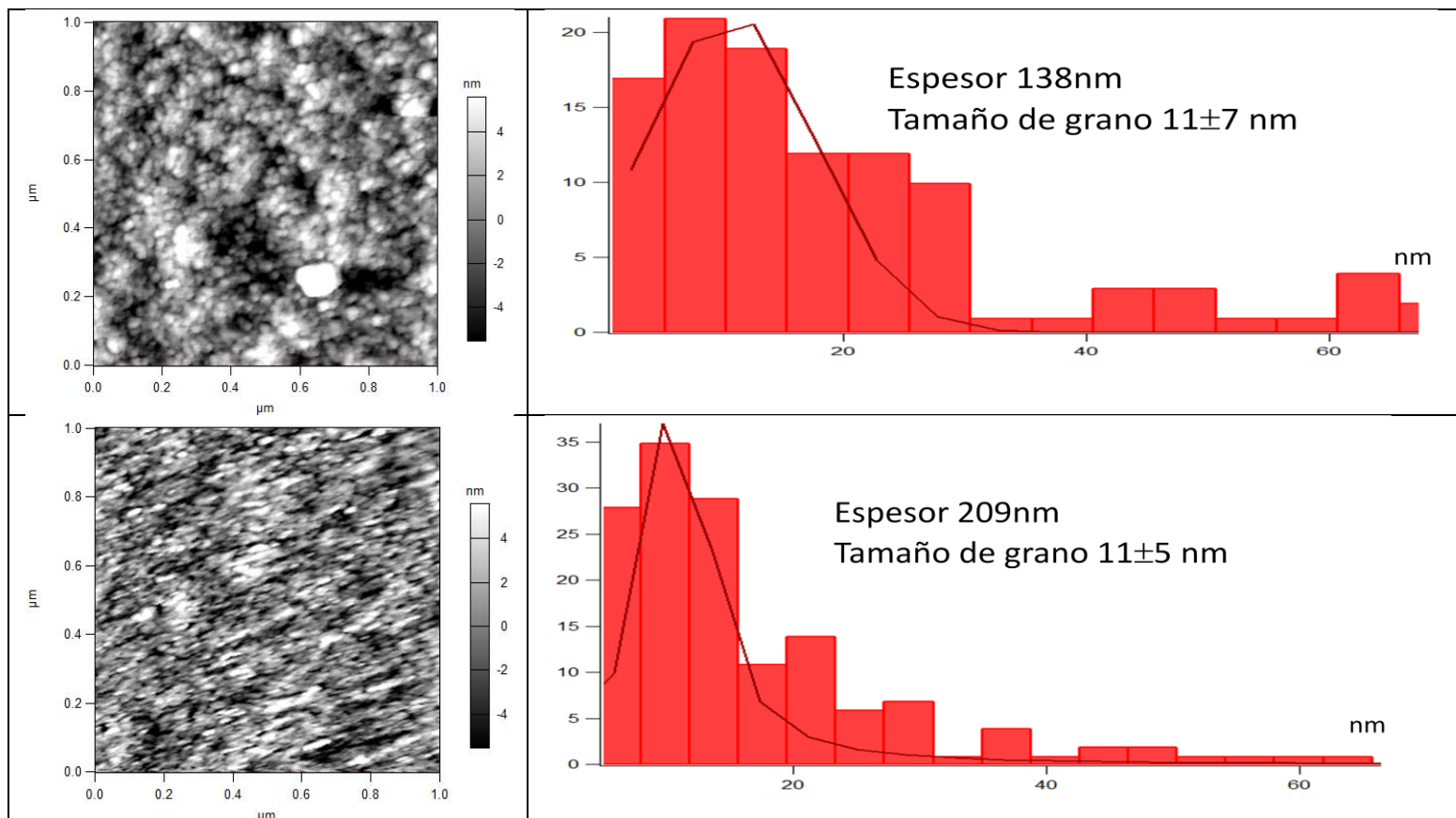
Tabla 3. Espesores para películas depositadas con concentraciones del 10%, 15%, 20% y 25% peso/volumen de dispersiones acuosas de SnO<sub>2</sub>.

A partir de los resultados mostrados en la tabla 3, podemos observar un aumento en el espesor de las películas a medida que aumenta la concentración de la dispersión utilizada. Este comportamiento podría estar relacionado con el hecho que a medida que aumenta la

concentración de la dispersión, las partículas de SnO<sub>2</sub> suspendidas en esta, tienen menos posibilidad de dispersarse a través del sustrato en el proceso de fabricación y por ende presentar una mayor aglomeración. Dado que la concentración es una variable que desaparece al momento del proceso de recocido, en adelante nos referiremos a los espesores como característica de la película.

**Análisis AFM.**

En la figura 13 se presentan las imágenes AFM de las películas y los respectivos histogramas de frecuencia para la distribución del tamaño de partícula. A partir de estas imágenes podemos observar que aunque las películas presentan una estructura porosa, no se aprecia una diferencia significativa entre estas, en donde los tamaños de partícula promedio para todas las películas están entre 10nm y 25nm.



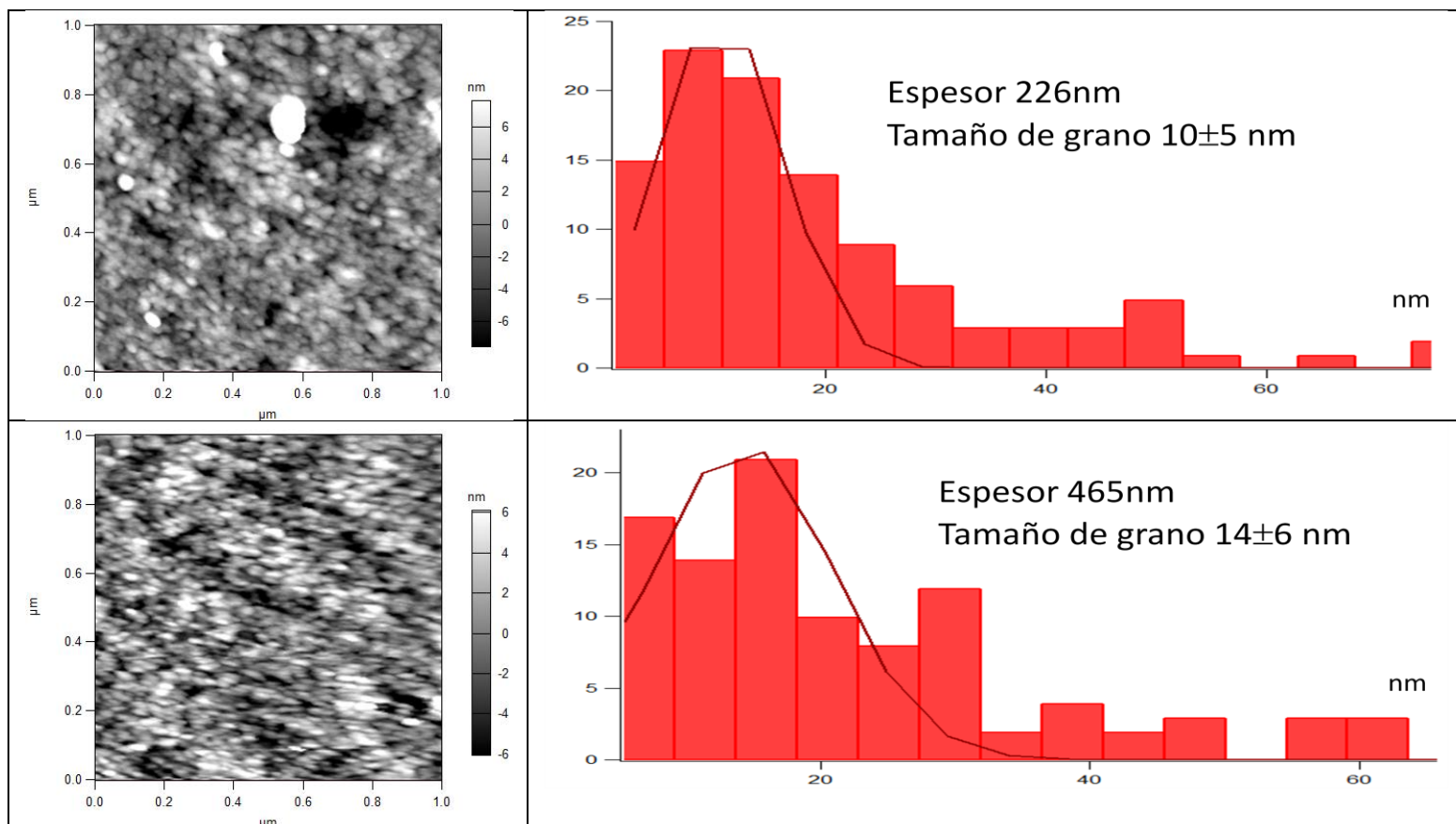


Figura 13. Imágenes AFM para cada una de las muestras. Al lado derecho se presenta el histograma de frecuencia para el tamaño promedio de partícula en función del tamaño de nanograno figura a), b), c) y d) para películas fabricadas con espesores de 138, 209, 226, 465nm respectivamente. [27].

### Análisis DRX

A continuación en la figura 14 se presenta únicamente el difractograma de DRX sobre la muestra de 209 nm de espesor debido no se nota una diferencia significativa entre estos. En ella se identifican los picos correspondientes al  $\text{SnO}_2$ . Del espectro se observa que no hay material contaminante. La baja intensidad del espectro incrementa la intensidad relativa del ruido respecto a la señal. Los picos fueron comparados con el patrón PDF y lo reportado para películas fabricadas por la misma técnica [27].

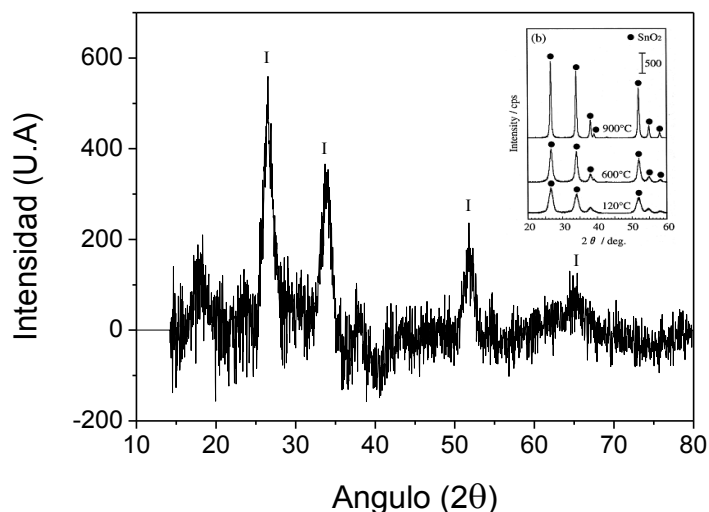


Figura 14. Difractograma de DRX sobre una película de 209nm de espesor. El símbolo I representa los picos correspondientes al SnO<sub>2</sub>. En inset se muestra espectro reportado por [27]

### 3.2.2 Evaluación eléctrica de las películas de SnO<sub>2</sub>

Para la evaluación eléctrica de las películas de SnO<sub>2</sub>, se implementó un sistema de medidas eléctricas en atmósfera controlada, en el laboratorio de películas magnéticas y nanoestructuras del departamento de física. La implementación de este sistema requirió la fabricación de una cámara de vacío, la fabricación de un accesorio que permite obtener la señal eléctrica de las películas de SnO<sub>2</sub> y un sistema que permite controlar la temperatura de forma manual con el cual es posible realizar rampas desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 650 K, o mantener una temperatura constante dentro de este rango, los esquemas de estos dos últimos son mostrados en la figura 15.

En la figura 15a, se muestra el esquema del sistema que permite obtener la señal de la resistencia eléctrica de las películas de SnO<sub>2</sub>. Este sistema está constituido por una plancha de calentamiento de 20X12mm<sup>2</sup> construida en material cerámico que tiene anclada una termocupla para el registro de la temperatura. Sobre esta plancha descansa la película de óxido de estaño. Sobre los contactos eléctricos de la película se colocan dos filamentos con los cuales se registra la señal de la resistencia eléctrica de las películas. La figura 15b se muestra el esquema del sistema de calentamiento, en donde se utilizan un reóstato de 5Ω 12A para regular la corriente que pasa a través del circuito y un reóstato de 2Ω 15A para regular la corriente que pasa a través del elemento resistivo para el proceso de calentamiento, el cual está constituido por un termocoax con una resistencia de ~ 1Ω. La inyección de gas al interior de la cámara de medición fue controlada por un fluxómetro MKS PR 400B-F y la lectura de la presión fue realizada por medio de un medidor Pirani Kurt J. Lesker. El sistema de adquisición de datos para la resistencia eléctrica y la temperatura de las películas se realizó en el entorno de Labview 8. Los equipos de medición utilizados para la adquisición de datos de estas dos magnitudes fueron un multímetro Keithley

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

modelo 2010 con un rango máximo en resistencia eléctrica de  $100M\Omega$  y un multímetro UNI-T 803 respectivamente.

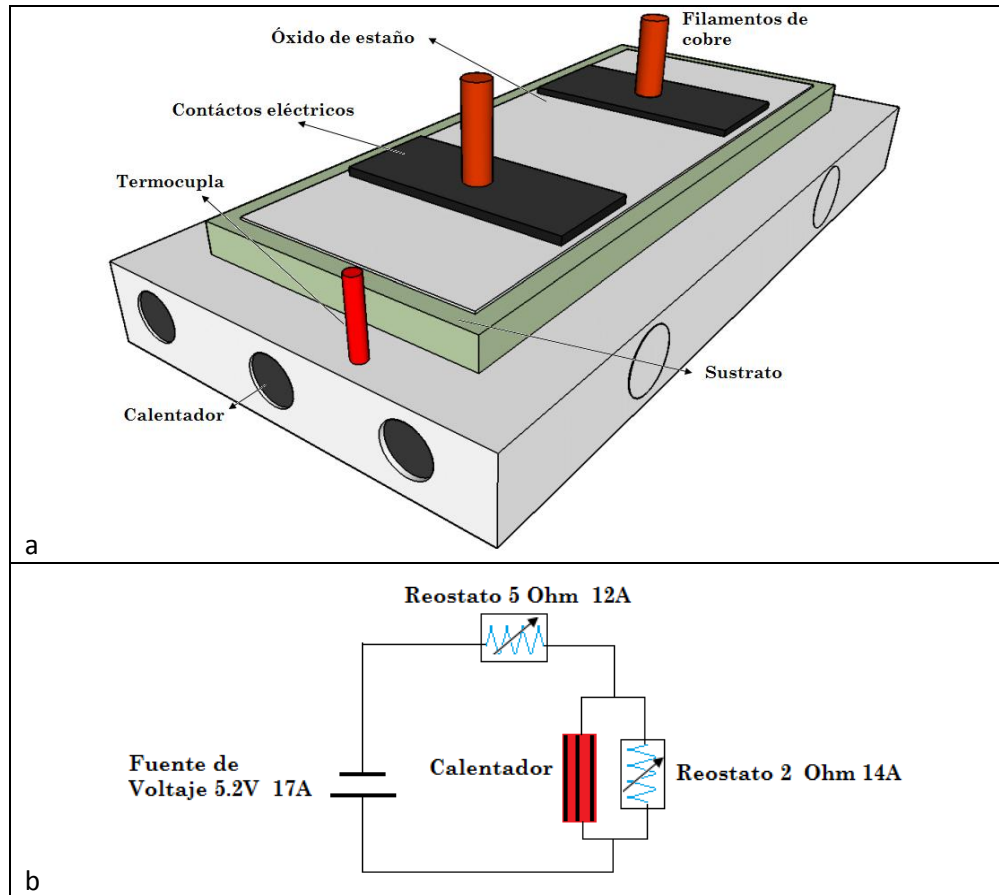


Figura 15. Diagrama de contactos eléctricos, calentador para evaluación eléctrica

El montaje experimental para la evaluación eléctrica de las películas de  $SnO_2$  se muestra en el siguiente figura 16.

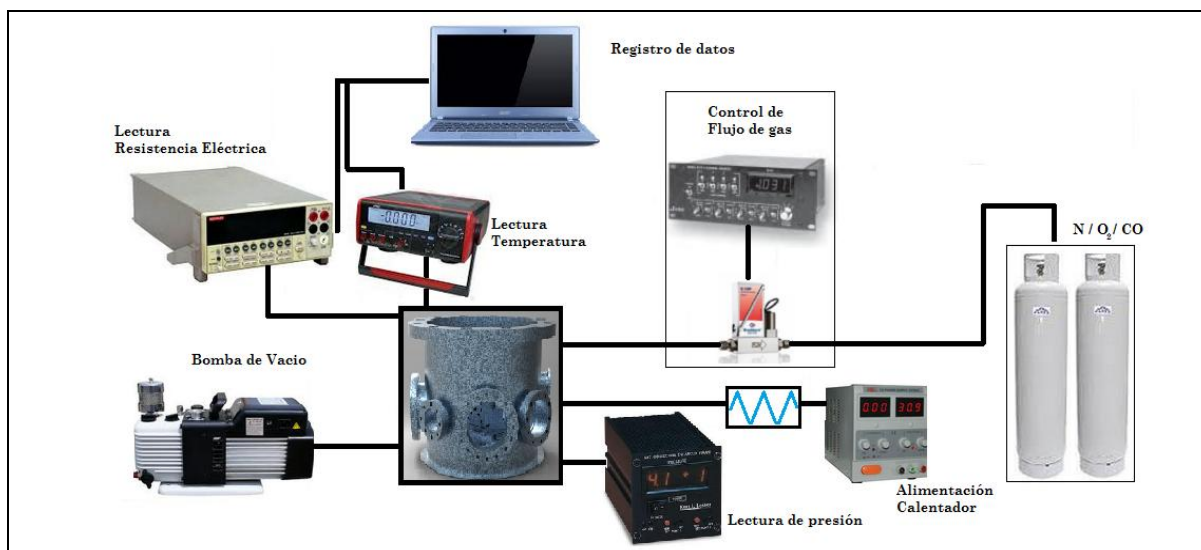


Figura 16. Representación esquemática del sistema implementado para la evaluación del cambio de la resistencia eléctrica de las películas de SnO<sub>2</sub> en atmósfera controlada

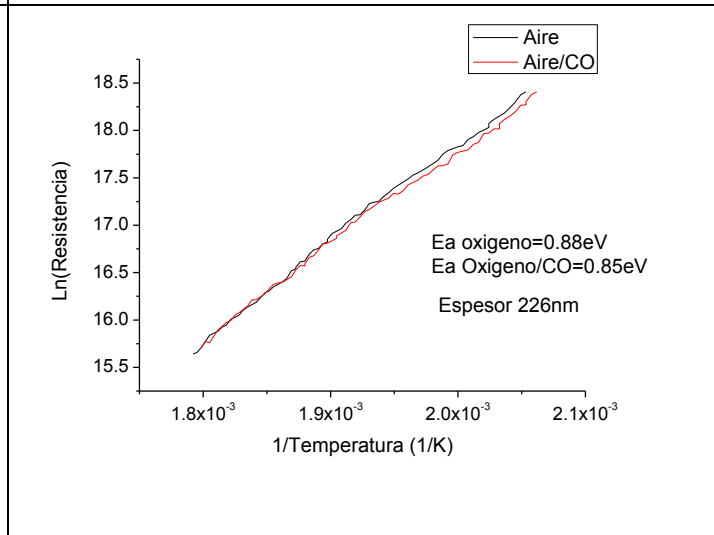
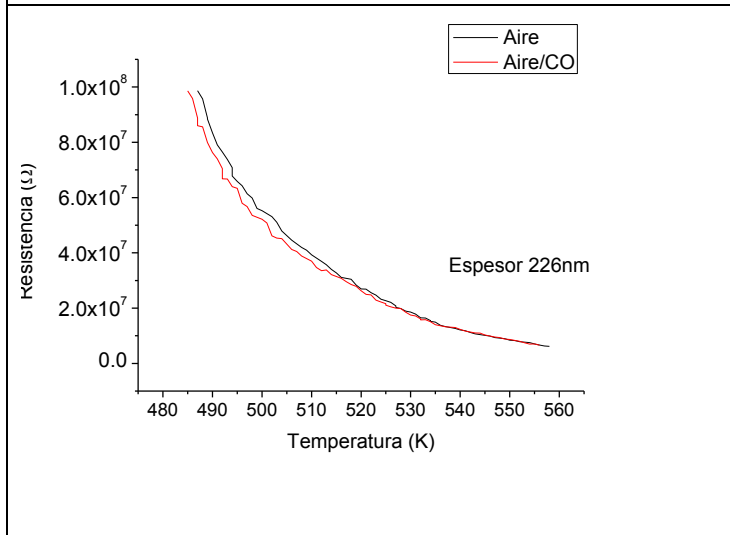
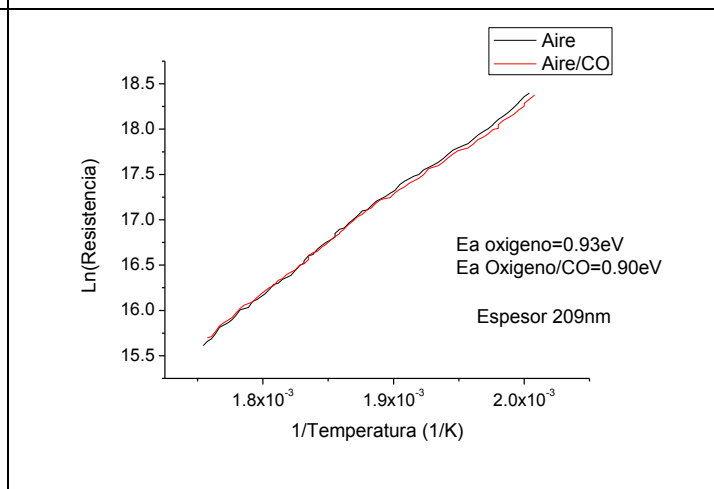
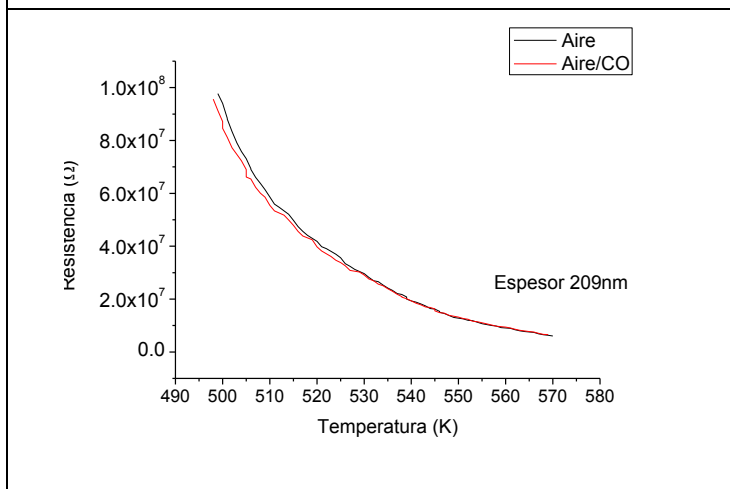
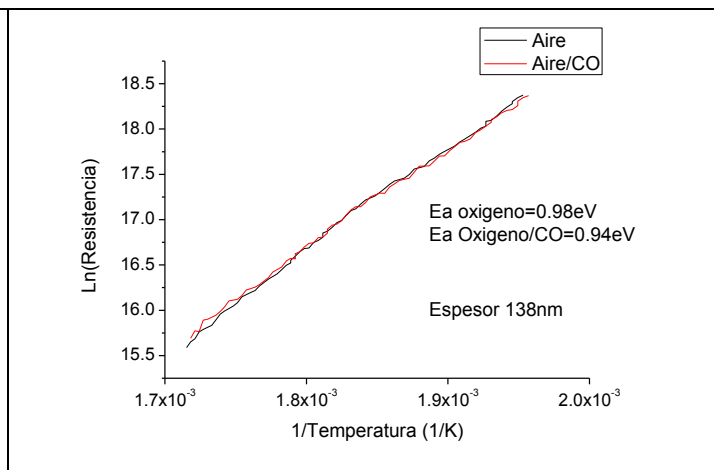
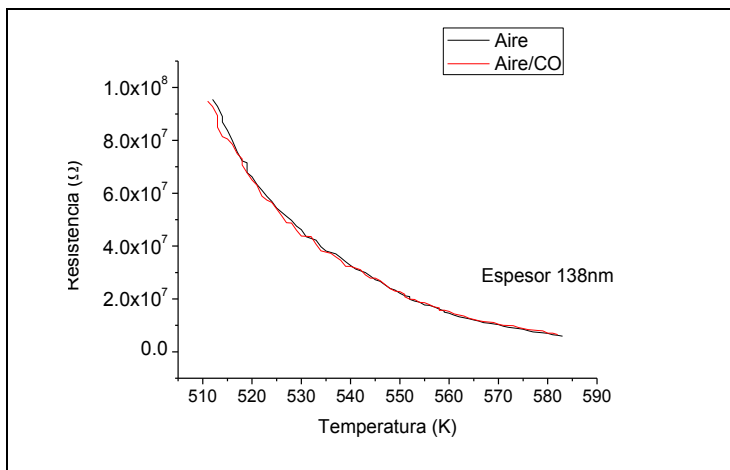
### Evaluación de la resistencia eléctrica vs temperatura

La evaluación de la resistencia eléctrica vs la temperatura se realizó con el fin de obtener los valores de energías de activación involucradas en el proceso de conducción eléctrica de las películas de SnO<sub>2</sub> sometidas a atmósferas de aire y aire/CO. La medición de la resistencia eléctrica de las películas se realizó por medio del montaje mostrado en la figura 15a, aplicando una corriente de 700nA, valor que por defecto aplica el multímetro Keithley 2010 para este tipo de medidas.

Esta evaluación se realizó sometiendo las películas de SnO<sub>2</sub> a un aumento de temperatura, desde temperatura ambiente hasta aproximadamente 580K mientras simultáneamente se registraba el cambio en su resistencia eléctrica, con el fin de verificar un comportamiento tipo Arrhenius en el proceso de conducción. Se evaluó su comportamiento eléctrico de las películas a presiones de 6500 Pa en presencia de aire y aire/CO. Inicialmente se evaluaron las películas en presencia de aire y a continuación se evaluaron en presencia de aire/CO. Los parámetros empleados durante la medición fueron:

- Presión de trabajo ~6500 Pa
- Temperatura inicial a temperatura ambiente ~293K
- Temperatura final: aproximadamente 580K
- Tiempo de calentamiento: ~ 360s

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS



### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

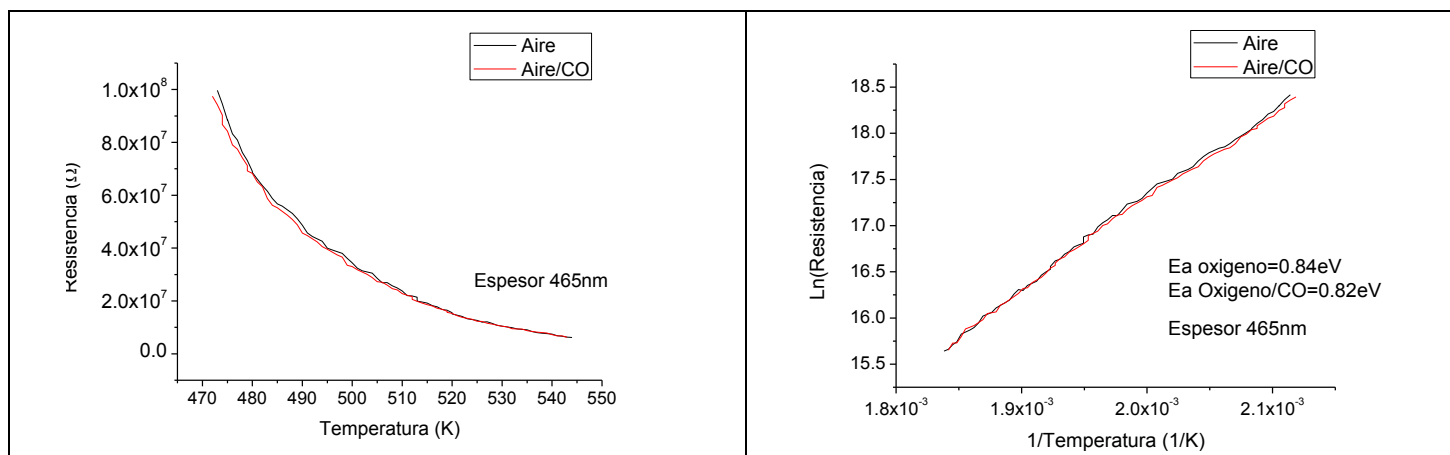


Figura 17. Medidas de Resistencia vs Temperatura para películas de SnO<sub>2</sub> fabricadas a partir de diferentes espesores . a) 138nm, b) 209nm, c) 226nm y d) 465nm. A la derecha la linealización tipo Arrhenius. Se conserva la unidad de temperatura en K para aplicar Arrhenius.

A partir de las curvas de resistencia eléctrica vs temperatura figura 17, para las películas de SnO<sub>2</sub> sometidas a aire y aire/CO, obtuvimos los siguientes valores de energías de activación mostrados en la tabla 4:

Espesor (nm)	E. de activación Aire (eV)±0.02	E.de activación Aire/CO (eV) ±0.02
138nm	0.98	0.94
209nm	0.93	0.90
226nm	0.88	0.85
465nm	0.84	0.82

Tabla 4. Energías de activación para las películas de SnO<sub>2</sub> fabricadas con diferentes espesores y sometidas a atmosferas de aire y aire/CO

A partir de los resultados obtenidos para las energías de activación de las películas de SnO<sub>2</sub>, podemos observar una pequeña disminución de los valores obtenidos cuando las películas fueron sometidas a una atmosfera de Aire/CO, con respecto a aquellos obtenidos en atmosferas de aire. Esta disminución puede estar fuertemente relacionada con la interacción del CO y la superficie de las películas de SnO<sub>2</sub>, debido a que como resultado de esta interacción se produce un proceso de liberación de carga, dando lugar a que el potencial superficial intergranular disminuya, y el proceso de conducción a través de las películas se facilite. Cabe resaltar que las energías de activación obtenidas en atmosferas d aire y aire/CO, van disminuyendo a medida que aumenta su espesor. Este comportamiento puede estar relacionado con el hecho que a medida que disminuye el espesor, las películas pueden presentan más defectos microestructurales como es reportado en [30]. Estos defectos microestructurales pueden influenciar el proceso de conducción eléctrica, debido a que las discontinuidades presentes impiden el paso de electrones, dando lugar a que las

películas más delgadas sean más resistivas y exigiendo una cantidad de energía adicional para llevar a cabo el proceso de conducción.

Se ha reportado en otras investigaciones [31] que la situación de banda plana se alcanza cuando el doblamiento de la banda de conducción es del orden de  $kT \sim 0.04 eV$  con  $T = 573K$  correspondiente a la temperatura típica de trabajo de un sensor de SnO<sub>2</sub> [31]. Esta situación es obtenida en el caso en que las películas de SnO<sub>2</sub> son sometidas a atmósferas con concentraciones muy bajas de oxígeno < 4ppm [31] en donde la densidad carga superficial atrapada es muy pequeña. Sin embargo nuestras muestras en el proceso de fabricación y después de este fueron sometidas a condiciones atmosféricas del ambiente en donde la concentración de oxígeno es bastante alta y donde pudieron haber sufrido un proceso de saturación superficial por parte del oxígeno, razón por la cual es posible que las muestras presentaran tan alta resistencia eléctrica antes del proceso de evaluación eléctrica  $\sim M\Omega$ . También es necesario tener en cuenta que es posible que el desorden estructural en las zonas intergranulares sea bastante alto, característica que también puede influenciar en gran medida la alta resistencia eléctrica de las muestras.

#### **Evaluación de la respuesta eléctrica de las películas de SnO<sub>2</sub> en presencia de Aire y Aire/CO**

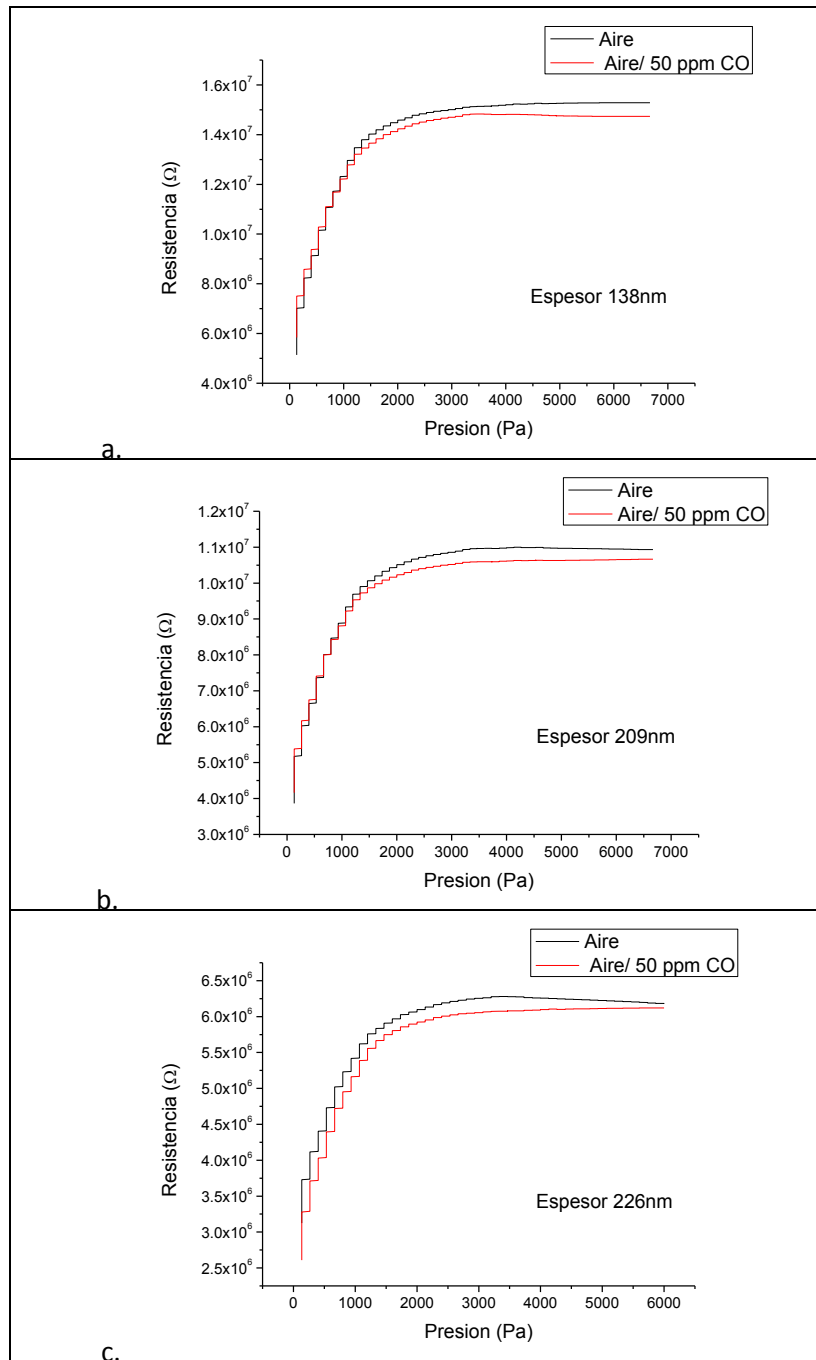
Para llevar a cabo la evaluación de la sensibilidad de las películas de SnO<sub>2</sub>, fue utilizado aire sintético y una mezcla de aire sintético con 50 ppm de CO.

El procedimiento para llevar a cabo la evaluación eléctrica de las películas de SnO<sub>2</sub> en presencia de CO es el siguiente.

- Se realiza vacío en la cámara de medición (campana de vacío) hasta alcanzar una presión inicial de  $\sim 133$  Torr a temperatura ambiente.
- Se incrementa la temperatura de la película desde temperatura ambiente hasta  $\sim 580K^{\circ}C$  en  $\sim 6$  min y se mantiene constante en este último valor
- Se inyecta el aire sintético con una velocidad de 5cc/min hacia el interior de la cámara y simultáneamente se registra el aumento de la presión y el cambio de la resistencia eléctrica de la muestra manteniendo la temperatura en un valor constante hasta alcanzar una presión de  $\sim 6650Pa$ .
- Se repite el paso anterior pero ahora utilizando la mezcla de aire sintético con 50 ppm de CO.

En la figura 17 se presentan los resultados obtenidos a partir de los procedimientos anteriormente expuestos correspondientes a evaluación de la resistencia eléctrica en presencia de Aire y Aire/CO.

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS



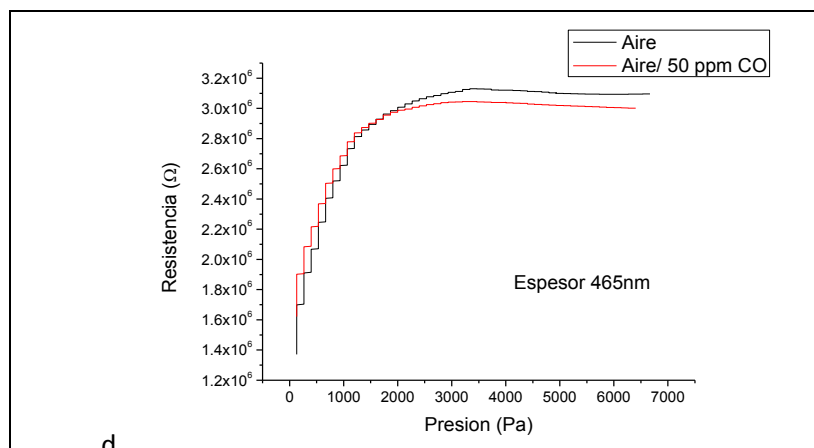


Figura 18. Medidas de resistencia eléctrica vs Presión de gas para películas de SnO<sub>2</sub> sometidas a atmósferas de aire sintético y aire sintético con 50 ppm de CO y fabricadas con diferentes espesores a) 138, b) 209, c) 226y d) 465

A partir de las curvas de resistencia eléctrica vs presión para aire y aire/CO podemos observar que inicialmente la resistencia eléctrica aumenta con una pendiente alta hasta aproximadamente 1000 Pascales. Para valores superiores a 1000 Pascales el aumento de la resistencia eléctrica se menor hasta alcanzar un meseta, a partir de 2000 Pascales. Este comportamiento describe inicialmente una alta adsorción de oxígeno. A medida que la presión se incrementa la tasa de adsorción será mayor, tal como lo describe el modelo de adsorción descrito en el capítulo 2. La subsecuente reducción de la tasa de adsorción representa una posible saturación de oxígeno o reducción de sitios disponibles de adsorción superficiales. El comportamiento observado para presiones superiores a 2000 Pascales representa un estado estacionario de adsorción y desorción de oxígeno de la superficie, dando lugar a un estado balanceado en el proceso de atrapamiento y liberación de carga, tanto para las respuestas obtenidas en atmósferas de aire como de aire/CO. A partir de los resultados obtenidos, se observó una disminución en la resistencia eléctrica a partir de 2000 Pa, cuando las muestras fueron sometidas a una atmósfera de aire/CO en comparación con los resultados obtenidos en atmósfera de aire. Con esta información, se evaluó la sensibilidad de las películas, la cual se define como el cociente entre la resistencia eléctrica en presencia de aire y la resistencia eléctrica en presencia de aire/CO. A continuación en la figura 19, se presentan los resultados de sensibilidad para las cuatro muestras obtenidos a partir de 2000Pa.

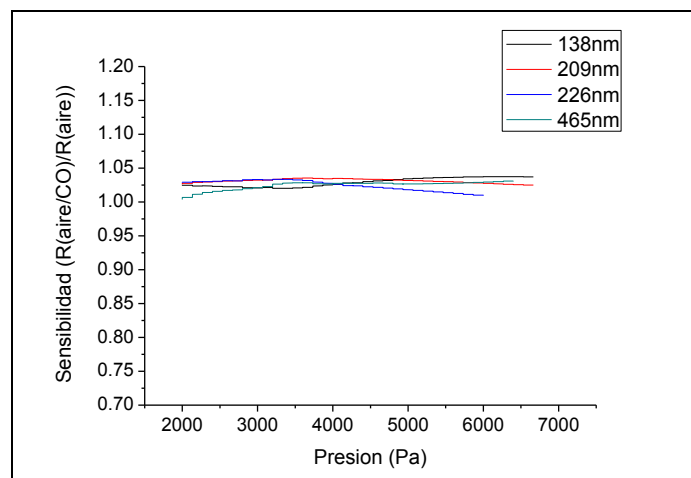


Figura 19. Curvas de sensibilidad  $\frac{R_{aire/CO}}{R_{aire}}$  en función de la presión a partir de 2000Pa, para las películas fabricadas con las diferentes espesores.

A partir de los resultados obtenidos para la sensibilidad de las películas de SnO<sub>2</sub> mostrados en la figura 19, podemos observar que no hay un cambio significativo entre los valores de la sensibilidad para las cuatro muestras. Esto puede estar relacionado con el hecho que la sensibilidad de las películas de SnO<sub>2</sub> está fuertemente influenciada por su tamaño de grano [1], y de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de Microscopia de Fuerza Atómica, observamos que las distribuciones de tamaños de grano para las cuatro muestras no presentan cambios significativos. Un hecho que cabe resaltar, es que los valores de la resistencia eléctrica en presencia de aire y aire/CO, son cada vez mayores a medida que aumenta el espesor de las muestras. Nuevamente, este hecho puede estar relacionado con los defectos microestructurales que presentan las películas a medida que su espesor disminuye [30], debido a que este efecto impide el proceso de conducción generando así un aumento en la resistencia eléctrica de las películas.

Con el fin de evaluar el modelo empleado en este trabajo, se verificó la existencia de una relación lineal entre la presión y el tiempo, como se discutirá en el capítulo de análisis. En la figura 20 se muestra la curva para la presión de gas dentro de la cámara vs el tiempo con un flujo de 5ccm. Teniendo en cuenta que las proporciones de oxígeno y CO en aire seco y aire seco/CO eran 20%, 0% y 20%, 0.005% respectivamente, podemos obtener las fracciones correspondientes a las presiones parciales del oxígeno y el CO designadas en las ecuaciones (17) y (24) como  $a$  y  $b$  respectivamente, de este modo tenemos que  $a = 0.2$  y  $b = 0.00005$ . De igual forma podemos el valor de  $\gamma = 3.45$  en la ecuación (16).

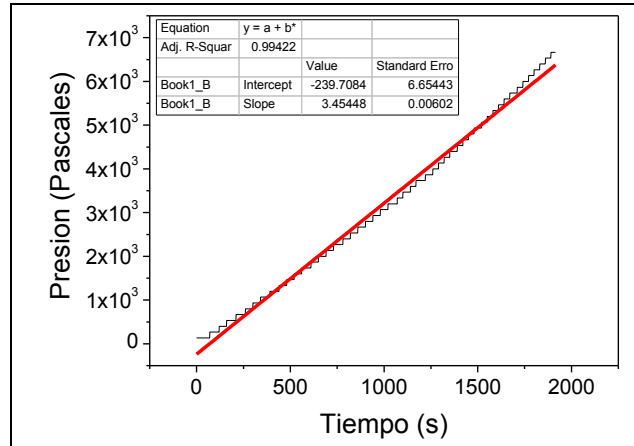


Figura 20. Caracterización lineal de la presión en el tiempo en la campana de vacío.

### 3.3 Evaluación del modelo de adsorción

#### 3.3.1 Solución a la ecuación diferencial para la ocupación de estados superficiales con parámetros experimentales

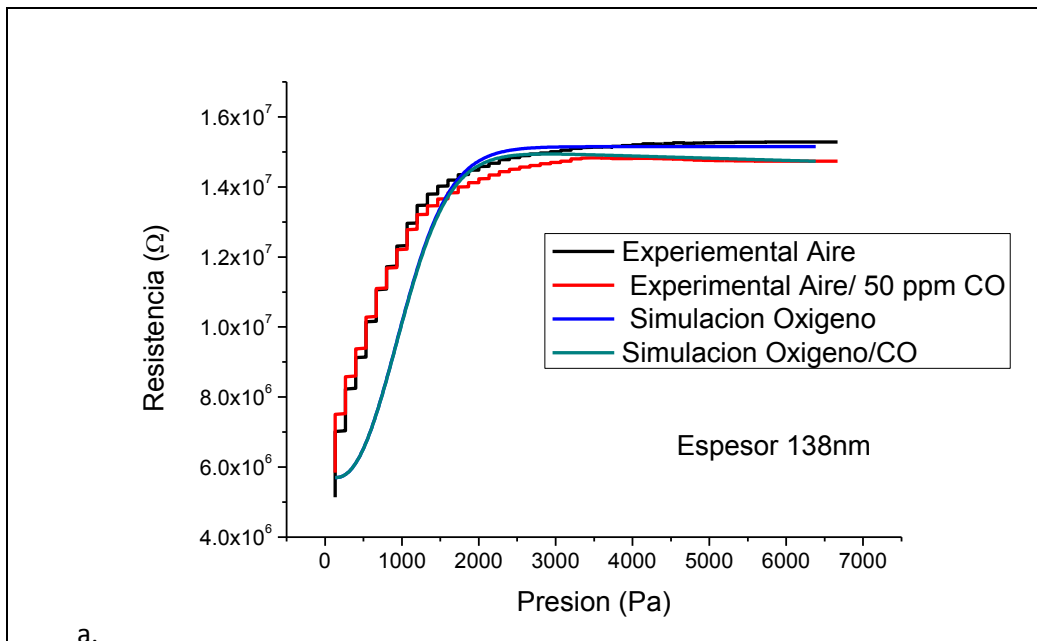
Dado que el modelo propuesto en el capítulo 2 es un modelo fenomenológico, hemos introducido en él los valores experimentales la pendiente de la curva de caracterización P vs t y los valores de  $N_d \sim 10^{25} m^{-3}$ ,  $N_t \sim 10^{17} m^{-2}$ ,  $E_n \sim 0.7eV$ ,  $\Delta E_0 \sim 0.08eV$ ,  $\epsilon \sim 13.5$  obtenidos de la literatura [3,19,20].

La solución a las ecuaciones diferenciales (17) y (24) para simular la respuesta eléctrica vs la presión se obtuvo por medio de la aplicación del método Runge Kutta utilizando el software Matlab [32]. De este modo se obtuvieron las curvas presentadas en la figura 21, para las muestras fabricadas con las diferentes concentraciones. Las condiciones iniciales para la solución de las ecuaciones diferenciales fueron  $R_{10\%}(113) = 5.7M\Omega$ ,  $R_{15\%}(113) = 3.9M\Omega$ ,  $R_{20\%}(113) = 2.8M\Omega$  y  $R_{25\%}(113) = 1.4M\Omega$ .

Según el modelo propuesto, las pendientes en la zona entre la presión inicial y  $\sim 1000$  Pa coinciden cualitativamente con la curva experimental. Por otra parte, en la zona de saturación ( $P > 2000$  Pa) el modelo muestra que hay una disminución de la resistencia eléctrica de las muestras a medida que aumenta la presión de aire/CO. Esto último contrasta con los resultados experimentales obtenidos, en donde las zonas de saturación de resistencia eléctrica en atmosferas de aire y aire/CO, se mantienen constantes a medida que aumenta la presión. Esta diferencia puede estar relacionada con los factores de reacción  $k'_o$  y  $k'_r$  de las ecuaciones (17) y (24), debido a que en nuestro modelo los suponemos “constantes” durante todo el proceso. Lo anterior significa que todos los procesos de adsorción, así como todas las interacciones entre el CO y el oxígeno adsorbido se llevarán a cabo a la misma velocidad, sin importar el estado de saturación que sufran las muestras. Experimentalmente el efecto de saturación que sufren las películas después de

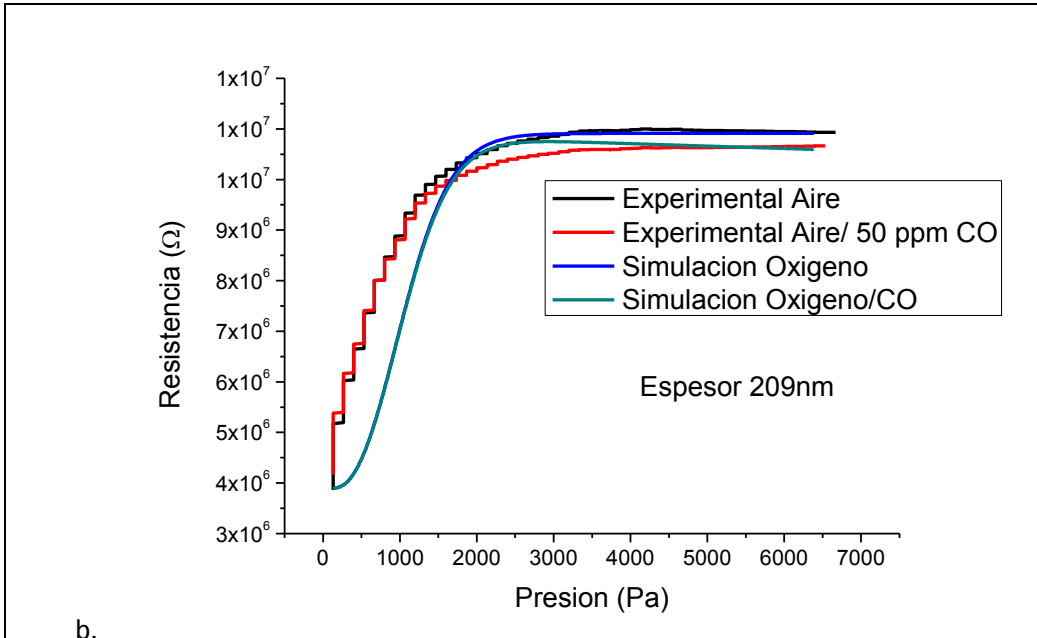
### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

cierto valor presión, puede influenciar tanto el proceso de adsorción de oxígeno como el proceso de interacción entre el oxígeno adsorbido y el CO, debido a que realmente existe cierto apantallamiento por parte de los átomos en la superficie en contra de aquellos que eventualmente pueden ser adsorbidos, dando lugar a que las velocidades del proceso de adsorción de oxígeno y desorción de este por parte del CO disminuya. Este comportamiento entonces podría dar como resultado un estado de balance entre el proceso de adsorción y desorción de oxígeno en la superficie del SnO<sub>2</sub> en presencia de CO. Aunque los órdenes de magnitud de los valores de  $N_d$ ,  $N_t$ ,  $E_n$ ,  $\Delta E_0$  y  $\epsilon$  con los cuales obtuvimos las curvas han sido reportados en otras investigaciones [3,19,20], los valores de los factores de reacción no son únicos, por lo cual es un valor ajustable en el modelo, los valores de las constantes utilizadas fueron  $k'_o = 0.97 * 10^{-6}$  y  $k'_r = 1.4 * 10^{-2}$ . A continuación en la figura 21 se presentan las curvas simuladas para las respuestas eléctricas de las películas en presencia de Oxígeno y Oxígeno/CO

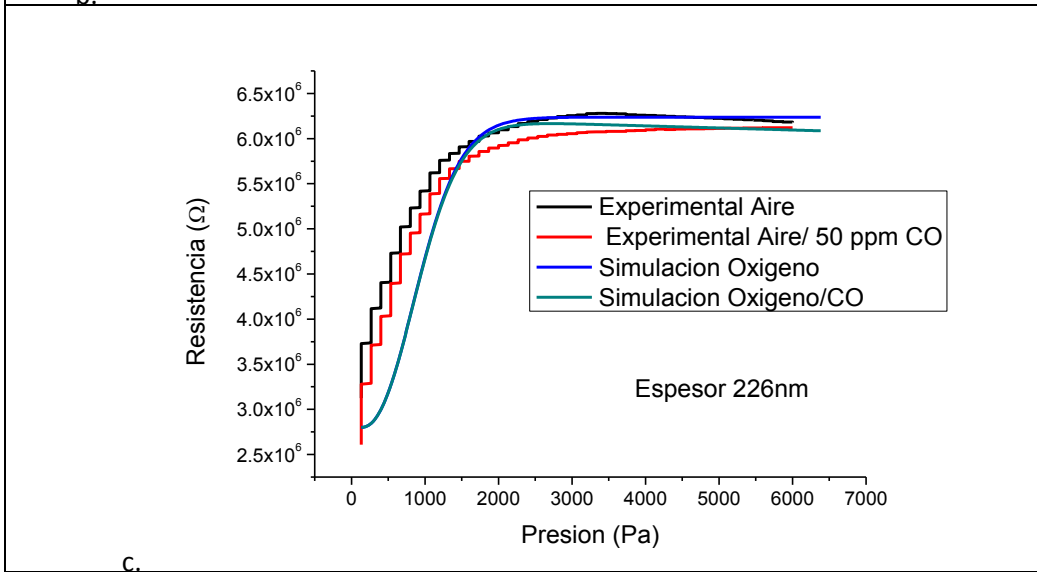


a.

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS



b.



c.

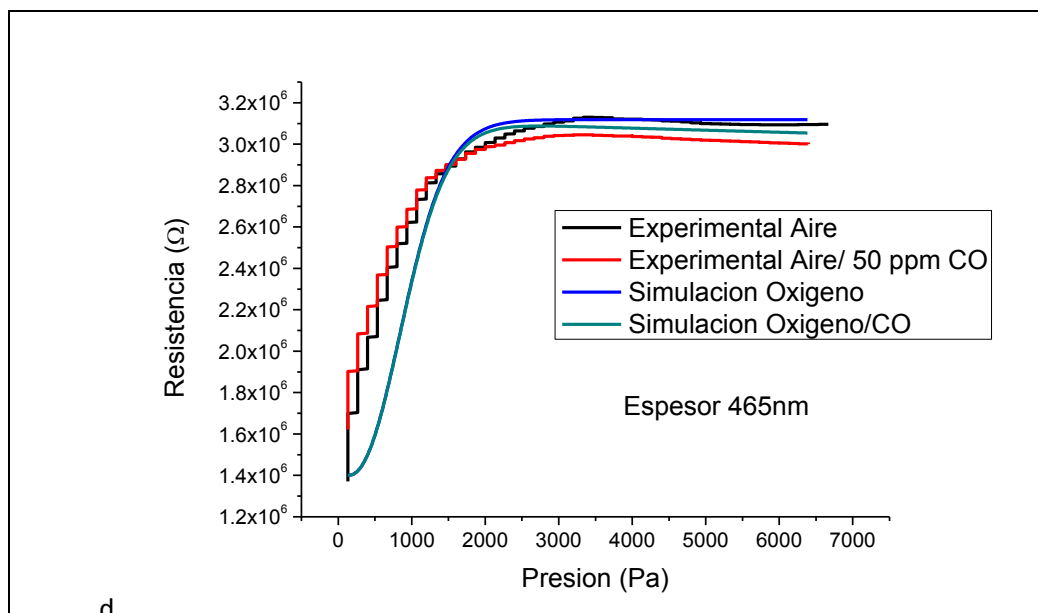


Figura 21. Simulación del comportamiento Resistencia eléctrica vs Presión para películas fabricadas con diferentes espesores de a) 138nm, b) 209nm, c) 226nm y d) 465nm

### 3.3.2 Solución a la ecuación para el cálculo de la zona de depleción con base en parámetros experimentales

Para evaluar la variación espacial del potencial y la presencia de una zona de depleción en la frontera de la muestra se empleó la relación (41). La solución se realizó por medio de la aplicación del método trapezoidal utilizando el software Matlab [32]. De esta manera fue posible obtener un esquema del doblamiento del borde inferior de la banda de conducción cerca a la superficie de un monocristal de  $\text{SnO}_2$  originado en la densidad de carga superficial y de este modo obtener el valor de la longitud de la zona de depleción. Las curvas del doblamiento del borde inferior de la banda de conducción se obtuvieron con los mismos valores de densidad de donadores y permitividad presentados en la sección 3.3.1.

Inicialmente consideramos que las energías de activación que obtuvimos al someter las películas a atmosferas de aire, están relacionadas con los potenciales efectivos intergranulares generados por el oxígeno, como se muestra en la figura 3, sin embargo como se discutió anteriormente los valores de las energías de activación de las películas pueden estar fuertemente influenciados por el resquebrajamiento que presentan, el cual impide la conducción electrónica a través de estas. Los resultados de la simulación para películas que están en presencia de aire/CO, muestran una disminución de la barrera de potencial de  $\sim 0.001\text{eV}$ . Este valor que contrasta con los resultados experimentales obtenidos en la evaluación de las energías de activación, sometiendo las películas

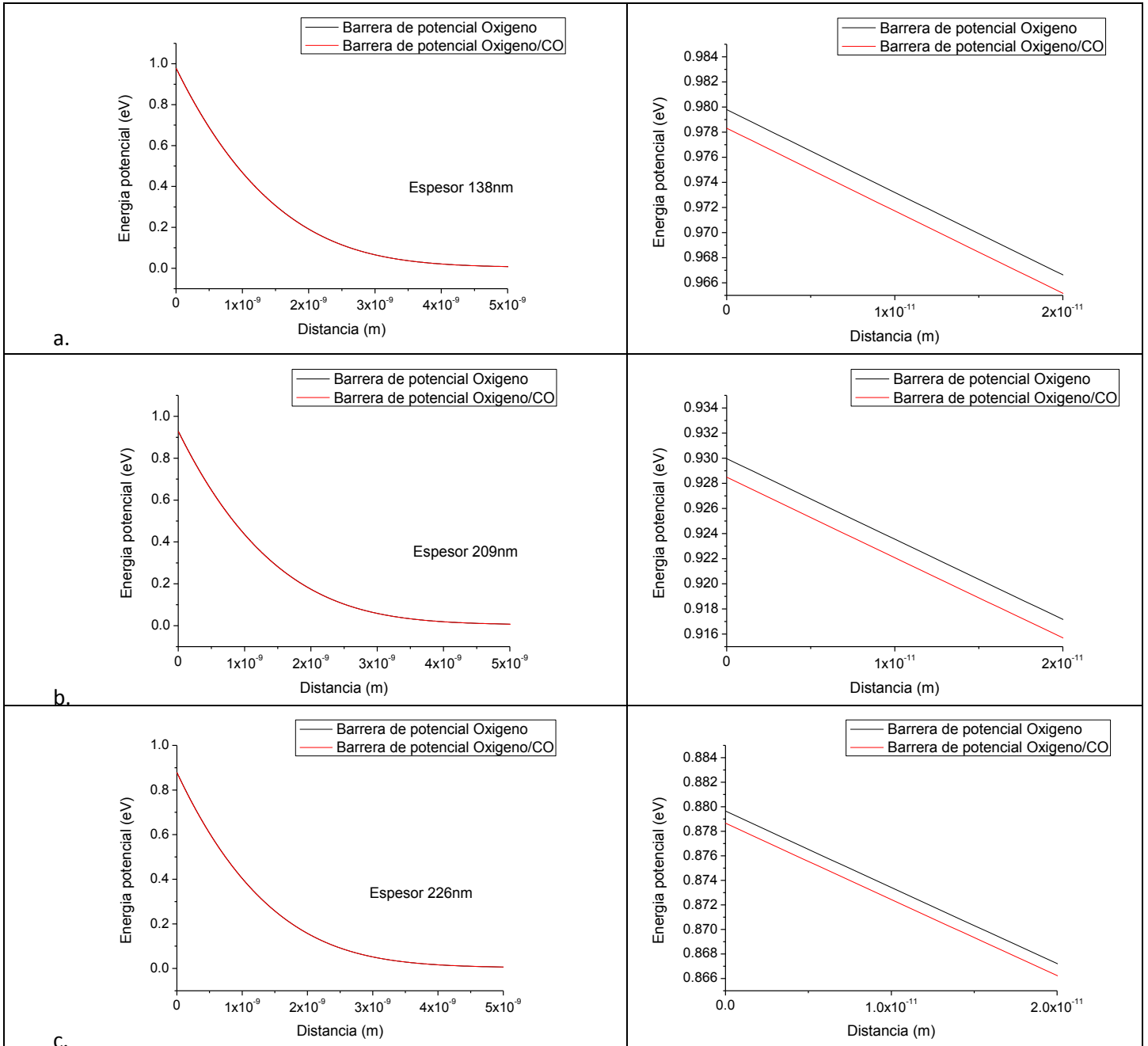
### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

a una atmosfera de aire/CO, en donde se observaron disminuciones de  $\sim 0.3\text{eV}$ . Esto puede estar relacionado con el hecho de que la ecuación diferencial (2) para la obtención del potencial superficial  $V_s$ , es probable que no se tengan en cuenta términos adicionales que permitir describir de mejor manera como varía este termino debido a la interacción del CO con la superficie del  $\text{SnO}_2$ .

De acuerdo con las curva podemos observar que las zonas de depleción tienen un valor de  $\sim 2\text{nm}$ , este valor coincide con el orden de magnitud de otros valores reportados anteriormente como valores de  $\sim 3\text{nm}$  [1]. Al comparar los valores de las zonas de depleción con el tamaño de los granos 10 - 25nm que conforman las películas podemos decir entonces que existe una zona considerable que abarca el Bulk de los granos, en la cual la conducción electrónica no se ve afectada por ningún tipo de defecto. De esta manera entonces es posible afirmar que la conducción electrónica a través de las películas de  $\text{SnO}_2$  se ven influenciadas en mayor forma por los defectos estructurales en la superficie y por las densidades de carga superficiales que promueven la formación de potenciales intergranulares.

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

En la figura 22, se muestran los esquemas del doblamiento del borde inferior de la banda de conducción cerca a la superficie del monocristal de SnO<sub>2</sub>



### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL Y RESULTADOS

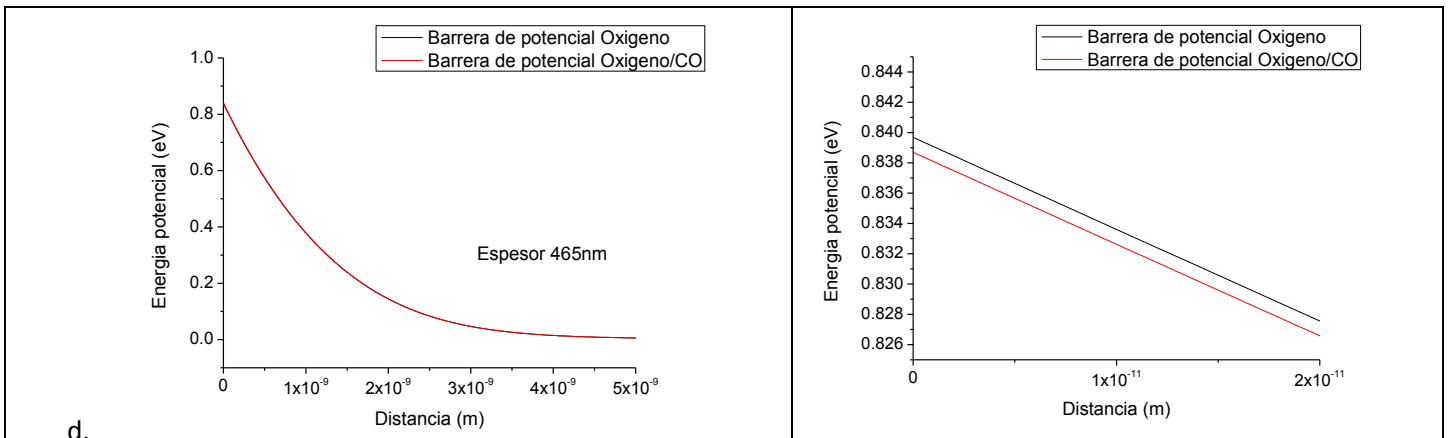


Figura 22. Simulación del doblamiento del borde inferior de la banda de conducción para un monocristal de  $\text{SnO}_2$ . Los valores del potencial superficial corresponden a las energías de activación obtenidas en atmosferas de aire para películas con diferentes espesores. a) 109nm, b) 209nm, c) 226nm, d) 465nm. Al frente de cada figura se realiza un acercamiento para observar la disminución de la barrera de potencial debido a la interacción de las películas con el CO

## 4 CONCLUSIONES

Por medio del método de fabricación Spin Coating y utilizando dispersiones acuosas de SnO<sub>2</sub> al 10%, 15%, 20% y 25%, fue posible obtener películas con espesores de 138nm, 209nm, 226nm, 465nm respectivamente y estructuras morfológicas en las que se destaca la formación de pequeños granos con tamaños que abarcan un rango entre ~ 5nm – 20nm, rangos que se obtuvieron por medio de microscopia de fuerza atómica. Este régimen de valores que han sido reportados en la literatura para este tipo de películas. Fue posible evidenciar por medio de medidas de perfilometría que a medida que aumenta la concentración de la dispersión, las muestras tienden a aumentar en espesor, este comportamiento podría estar relacionado con el hecho que a medida que aumenta la concentración de la dispersión, las partículas de SnO<sub>2</sub> suspendidas en esta, tienen menos posibilidad de dispersarse a través del sustrato en el proceso de fabricación y por ende presentar una mayor aglomeración. A partir de los resultados experimentales obtenidos en la evaluación resistencia eléctrica vs temperatura para las películas sometidas a atmosferas de aire y aire/CO, se evidencio que esta relación sigue un comportamiento tipo Arrhenius, en donde fue posible obtener valores de energías de activación para las películas evaluadas en las dos atmosferas. En estos resultados se observa, que las energías de activación de las películas presenta una disminución cuando son sometidas a una atmosfera de aire/CO con respecto a aquellas obtenidas en atmosfera de aire. Esta disminución puede relacionar fuertemente con la interacción del CO y la superficie de las películas de SnO<sub>2</sub>, debido a que como resultado de esta interacción se produce un proceso de liberación de carga, dando lugar a que el potencial superficial intergranular disminuya, y el proceso de conducción a través de las películas se facilite. Adicional a esto se evidencio que los valores de las energías de activación obtenidas tanto para atmosferas de aire como de aire/CO, aumentan a medida que disminuye el espesor de las películas, este comportamiento puede estar relacionado con el hecho que a medida que disminuye el espesor, las películas presentan más defectos microestructurales. Este tipo de defectos puede influenciar el proceso de conducción eléctrica, debido a que las discontinuidades presentes impiden el paso de electrones, dando lugar a que las películas más delgadas sean más resistivas y exigiendo una cantidad de energía adicional para llevar a cabo el proceso de conducción.

A partir de los resultados experimentales correspondientes a las curvas de resistencia eléctrica vs presión obtenidas en presencia de aire y aire/CO se observó que a partir de 2000Pa la resistencia eléctrica presenta un estado de saturación. Sin embargo los valores de la resistencia eléctrica para las cuatro películas en atmosfera de aire son mayores que aquellos obtenidos en atmosfera de aire/CO. Esta disminución puede estar fuertemente relacionada con la interacción entre de CO y la superficie de las películas de SnO<sub>2</sub>, dando lugar a un proceso de liberación de carga y por ende a una disminución de la resistencia eléctrica. De acuerdo con los resultados de sensibilidad para las películas, podemos observar que no existe un cambio significativo entre estos valores para los

diferentes espesores, esto puede estar relacionado con el hecho que la sensibilidad de las películas de SnO<sub>2</sub> como se ha reportado anteriormente, está fuertemente influenciada por su tamaño de grano, y de acuerdo con los resultados obtenidos a partir de Microscopia de Fuerza Atómica, observamos que las distribuciones de tamaños de grano para las cuatro muestras no presentan cambios significativos. Por este motivo entonces es posible mostrar que las películas de SnO<sub>2</sub> fabricadas por medio del método de spin Coating tiene la capacidad de detectar pequeñas cantidades de CO contenidas en aire bajo condiciones atmosféricas controladas, sin embargo es necesario tener en cuenta que las condiciones bajo las cuales se realizó la evaluación no coinciden con las condiciones normales de trabajo de un sensor de gas comercial, de esta manera aunque la información obtenida experimentalmente es valiosa para tener una idea de los procesos de atrapamiento y liberación de carga que se llevan a cabo en la superficie de la muestra, no es del todo extrapolable al caso práctico.

El modelo propuesto para simular la respuesta eléctrica de las películas de SnO<sub>2</sub> en presencia de oxígeno y oxígeno/CO presenta una buena relación cualitativa con los resultados experimentales obtenidos teniendo en cuenta que los parámetros físicos como densidad de donadores  $N_d$ , densidades de estados superficiales  $N_t$ , permitividad  $\epsilon$ , nivel energético de estados superficiales  $\Delta E_0$  y energía de activación para el proceso de adsorción de oxígeno  $E_+$  utilizados para su desarrollo coinciden en orden de magnitud con aquellos valores reportados para el SnO<sub>2</sub>, sin embargo no fue posible a partir del modelo reproducir correctamente las zonas de saturación de las curvas experimentales obtenidas al someter las muestras a una atmosfera de oxígeno/CO debido a que el modelo predice una disminución de la resistencia eléctrica en estas zonas aspecto que contrasta con el valor casi constante que se evidencio experimentalmente. Según nuestro análisis, una de las cuestiones que impide la reproducción de la zona de saturación está relacionada con el desconocimiento del comportamiento de los factores de reacción  $k'_o$  y  $k'_r$  los cuales en nuestro modelo les fue asignado un valor constante, sin embargo experimentalmente este no es el caso debido a que el apantallamiento que generan los átomos adsorbidos en contra de aquellos que eventualmente lo serán, podrían cambiar las condiciones del proceso de interacción superficial. Aunque los órdenes de magnitud de los valores con los cuales obtuvimos las curvas han sido reportados en otras investigaciones, los valores de los factores de reacción  $k'_o$  y  $k'_r$  no son únicos, por lo cual es un valor ajustable en el modelo.

A partir de los resultados correspondientes al cálculo de las zonas de depleción, es posible observar que los órdenes de magnitud obtenidos corresponden aquellos que ya han sido reportados en la literatura, sin embargo la disminución de la barrera de potencial generada por la interacción del CO con el SnO<sub>2</sub> no corresponde a la obtenida experimentalmente por medio de la calculo de energías de activación. Esto puede estar relacionado con el hecho de que la ecuación diferencial (2) para la obtención del potencial superficial  $V_s$ , es probable que no se tengan en cuenta términos adicionales que permitir describir de mejor manera como varía este término debido a la interacción del CO con la superficie del SnO<sub>2</sub>.

## Referencias

- [1] S. D. Bakrania, C. Perez, M. S. Wooldridge T. A. Miller, *Nanostructured Tin Dioxide Materials for Gas Sensor Applications*, Kurt E. Geckeler and Edward Rosenberg, Ed.: Functional Nanomaterials, 2006.
- [2] Ulrike Diebold Matthias Batzill, "The surface and materials science of tin oxide," *Progress in Surface Science*, vol. 79 , pp. 47–154, 2005.
- [3] Thomas J. McVoy Junhua Ding, "Surface state trapping models for SnO<sub>2</sub>-based microhotplate sensors," *Sensor and Actuator B*, vol. 77, pp. 596-613, 2001.
- [4] Peter Tsolov Ivanov, *Design, Fabrication and Characterization of Thick-Film Gas Sensors*. Tarragona, España, 2004.
- [5] C. Fong, B.J. Kennedy, C.J. Howard A.A. Bolzan, "Structural studies of rutile-type metal dioxides," , 1997, p. 373.
- [6] R.C. Dockerty J.A. Marley, "Electrical properties of stannic oxide single crystals," *Phys. Rev.*, vol. 140, 1965.
- [7] T. Sasaki, T. Arai, I. Imai K. Ishiguro, "Optical and electrical properties of tin oxide films," *J. Phys. Soc. Jpn*, vol. 13, 1958.
- [8] S. Shionoya, S. Makishima M. Nagasawa, "Electron effective mass of SnO<sub>2</sub>," *J. Phys. Soc. Jpn*, vol. 20, 1965.
- [9] S.-C. Chang, "Oxygen chemisorption on tin oxide: correlation between electrical conductivity and EPR measurements," *J. Vac. Sci. Technol*, vol. 17, 1980.
- [10] S. Nakamura Y.Mizokawa, "ESR and electric conductance studies of the fine-powdered SnO<sub>2</sub>," *Jpn. J. Appl.Phys*, vol. 14, 1975.
- [11] A. Zunger C. Kilic, "Origins of coexistence of conductivity and transparency in SnO<sub>2</sub>," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 88, 2002.
- [12] R. Helbig B. Thiel, "Growth of SnO<sub>2</sub> single crystals by a vapour phase reaction method," *J. Cryst. Growth*, vol. 32, 1976.
- [13] Longwei Yin , Luyuan Zhang, Dong Xiang and Rui Gao Chengxiang Wang, "Metal Oxide Gas Sensors: Sensitivity and Influencing Factors," *Sensors*, vol. 10, pp. 2088-2106, 2010.

- [14] Raül Díaz Delgado, "Tin Oxide Gas senso: An Electrochemical Approach," Universidad de Barcelona, Barcelona, Tesis Doctoral 2002.
- [15] Nicolae Barsan Udo Weimar, "Conduction Model of Metal Oxide Gas Sensors," *Journal of Electroceramics*, vol. 7, pp. 143–167, 2002.
- [16] N. B<sup>^</sup> arsan, K. Ingrisch, A. Zeppenfeld, I. Denk, B.Schuman, U.Weimar, andW. G opel M. Bauer, "Proc. of the 11th European Microelectronic Conference," , 1997.
- [17] J. Chem P.B Weisz, , vol. 21, p. 1531, 1953.
- [18] SERPIL HARBECK, "Characterisation and Functionality of SnO<sub>2</sub> Gas Characterisation and Functionality of SnO<sub>2</sub> Gas," Eberhard-Karls-Universität, Tübingen , Tesis Doctoral 2005.
- [19] Santina Rocchi Ada For, "Surface state model for conductance response during thermal modulation of SnO<sub>2</sub> based thick films sensors part I model derivation," *TRANSACTIONS ON INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT*, vol. 55, pp. 2102-2106, December 2006.
- [20] Marco Mugnaini, Santina Rocchi Ada Fort, "Surface State Model for Conductance Responses During Thermal-Modulation of SnO<sub>2</sub>-Based Thick Film Sensors: Part II—Experimental Verification," *TRANSACTIONS ON INSTRUMENTATION AND MEASUREMENT*, vol. 55, pp. 2101-2117, December 2006.
- [21] S.R Morrison, *The Chemical Physics of surfaces.*, 1st ed. New York , 1977.
- [22] S.R Morison M.J Madou, *Chemical sensing whit solid state device* , 1st ed. Boston , 1989.
- [23] Wolf Schmid, "Comsumption mesurements on SnO<sub>2</sub> senson in low and normal oxygen concentration," Eberhard Karls , Tubingen, Tesis Doctoral 2004.
- [24] J.P Mc Kelvey, *Solid state and semiconductors physics*, 1st ed. Estados Unidos: Limusa, 1996.
- [25] Carsten Jaeschke Julia Rebholz, "Conduction Mechanism in Undoped and Antimony Doped SnO<sub>2</sub> Based FSP Gas Sensors," *The 14th International Meeting on Chemical Sensors*, pp. 105-108, 2012.
- [26] Nam Seok Baik Go Sakai, "gas sensing properties of tin oxide thin films fabricated from hydrothermally treated nanoparticules dependence of CO and H<sub>2</sub> response on film tickness," *Sensor and Actuators*, vol. 77, pp. 116-121, 2001.
- [27] G. Sakai N.S. Baik, "Hydrothermally treated sol solution of tin oxide for thin-film gas sensor," *Sensors and Actuators B*, vol. 63, pp. 74-49, 2000.

- [28] Shu Fen Wang Feng Gu, "Luminescence of SnO<sub>2</sub> thin films prepared by spin-coating method," *Crystal Growth*, vol. 262, pp. 182-185, 2004.
- [29] JOHNSON ELECTRIC, "DATASHEET JOHNSON ELECTRIC MOTORS ," JOHNSON ELECTRIC NORTH AMERICA, SHELTON,.
- [30] M.T Escote T.R Giraldi, "Effect of Thickness on the Electrical and Optical Properties of Sb Doped SnO<sub>2</sub> (ATO) Thin Films," *Journal of Electroceramics*, vol. 13, pp. 159 - 165, March 2004.
- [31] M. Hübner N. Bârsan, "Conduction mechanisms in SnO<sub>2</sub> based polycrystalline thick film gas sensors exposed to CO and H<sub>2</sub> in different oxygen backgrounds," *Sensor and Actuators B*, vol. 157, pp. 510-517, 2011.
- [32] Shoichiro Nakamura, *Numerical Analysis and graphic visualization whit Matlab* , 1st ed. Mexico: Prentice Hall Hispanoamerica, 1997.