

Detectores de CO a base de películas delgadas de SnO₂

M. DE LA L. OLVERA Y R. ASOMOZA

Departamento de Ingeniería Eléctrica-SEES

Centro de Investigación y de Estudios Avanzados del IPN

Apartado postal 14-740, 07000 México, D.F., México

Fax: (525)-747 71 14, correo e: molvera@mvax1.red.cinvestav.mx

Recibido el 14 de junio de 1995; aceptado el 28 de febrero de 1996

RESUMEN. En este trabajo se presentan resultados preliminares de la aplicación de películas delgadas de SnO₂ y SnO₂ impurificado, como sensores de gases, en particular para el monóxido de carbono, CO. Las películas empleadas fueron depositadas mediante la técnica de rocío químico sobre sustratos de vidrio sodocálcico y *corning* 7059. Películas muy delgadas (≈ 200 Å), depositadas a una temperatura de 300°C y concentración de 0.1 M, presentaron las sensibilidades máximas. Para estas condiciones fueron crecidas también películas impurificadas con Cu, Ga, Ni, Pd y Pt a concentraciones de 3, 5 y 10% atómico. Las películas más sensibles al CO fueron las impurificadas con Pt, obteniéndose incrementos en la sensibilidad de casi tres órdenes de magnitud, para una concentración de 100 ppm.

ABSTRACT. Pure SnO₂ and doped SnO₂ thin films have been used as gas sensors. In this paper we present preliminary results on the sensing properties of these films to the presence of CO. The films were deposited on glass and *corning* 7059, by the spray pyrolysis technique. The highest sensitivities for non doped SnO₂ films were obtained for films prepared at 0.1 M, $T_s = 300^\circ\text{C}$ and thickness around 200 Å. For the same preparation conditions, films were grown with different impurities in the starting solution. Cu, Ga, Ni, Pd and Pt were tried at 3, 5 and 10% atomic concentrations. The highest increase in sensitivity was obtained for Pt at 3%. For 100 ppm of CO the increase in the sensitivity was nearly three orders of magnitude.

PACS: 06.60.Ei; 06.70.Dn; 68.55.-a

1. INTRODUCCIÓN

Una aplicación del óxido semiconductor, SnO₂, es como un sensor de gases. Su funcionamiento se basa en la propiedad del material de modificar sus propiedades eléctricas al adsorber los gases de la atmósfera que lo rodea. El comportamiento de éste dependerá del tipo de atmósfera, ya sea oxidante o reductora. Si se tiene al semiconductor en una atmósfera de oxígeno, éste es quimisorbido en la superficie, y debido a la diferencia de su función de trabajo respecto a la del semiconductor, atraparé electrones desde la banda de conducción del semiconductor, creándose en la superficie una región de deserción de carga. Como consecuencia de esto, la resistencia eléctrica del material se incrementa con respecto a la que tendría en ausencia de oxígeno. A temperaturas elevadas ($> 200^\circ\text{C}$) y en presencia de un gas reductor, los electrones ligados al oxígeno son ahora removidos hacia la banda de conducción, dando lugar a una disminución de la resistencia. Este cambio en la resistividad superficial, puede ser usado para detectar la presencia de gases. Debido a

que éste es un fenómeno superficial, es suficiente con películas muy delgadas ($\approx 100 \text{ \AA}$), las cuales preferentemente deben ser con superficie amorfa o porosa para aumentar la relación de área superficial activa, respecto al volumen.

Algunos problemas que presenta el SnO_2 , son la baja sensibilidad y selectividad a bajas temperaturas y bajas concentraciones de gas. Una solución a éstos, aunque no existe alguna teoría que lo justifique satisfactoriamente, es la adición de impurezas a las películas. Entre las impurezas más empleadas se encuentran el Li, Pt, Pd, Cu, Ga, Ag, Rh, Cd, Co, Ru, SbO_5 y ThO_2 , entre otras, las cuales se usan en función de los gases a detectar, pues su comportamiento es diferente, según sea la atmósfera con la que han de interactuar, es decir, ya sea de carácter reductor u oxidante [1-6].

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Las películas delgadas de SnO_2 fueron depositadas mediante la técnica de rocío químico sobre substratos de vidrio sodocálcico (portaobjetos) y *corning* 7059. Esta técnica resulta ventajosa por su bajo costo y simplicidad de operación, comparada con otras técnicas de crecimiento que requieren de alto vacío. La técnica consiste en la producción de un rocío fino (atomización) de una solución que contiene las sales a depositar, las cuales deben estar perfectamente disueltas para lograr una distribución uniforme de la composición a lo largo de todo el substrato. La solución inicial se obtuvo a partir de cloruro estánico ($\text{SnCl}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) disuelto en alcohol etílico, a concentraciones de 0.1 y 0.2 M. La reacción que se lleva a cabo en la formación de SnO_2 , es la siguiente:



donde el agua que participa en la reacción procede de la molécula del precursor y proporciona parte del oxígeno para la formación del SnO_2 . Aunque en la realidad ocurre una desviación estequiométrica a favor del Sn, razón por la cual el material que se obtiene presenta una conductividad tipo n; además de que parte del oxígeno incorporado a la película procede de la atmósfera.

El sistema de crecimiento utilizado se esquematiza en la Fig. 1. El rocío es generado mediante un flujo de gas, usualmente N_2 . Éste se deja caer sobre un substrato caliente, donde el solvente se evapora y las sales se funden homogéneamente, dando lugar, si las condiciones de depósito son las adecuadas, a una película sólida con la composición estequiométrica deseada. El substrato es calentado en un baño de estaño líquido a fin de lograr una distribución uniforme de la temperatura. Las temperaturas de substrato utilizadas fueron de 300 y $350 \pm 2^\circ\text{C}$. Las velocidades de flujo del gas portador y de la solución se mantuvieron constantes con magnitudes de 4.8 lt/min y de 2.3 ml/min , respectivamente. A fin de mejorar la sensibilidad de las películas se impurificaron con Pd, Pt, Cu, Ni y Ga, éstos en forma de cloruro, a excepción del galio para el que se usó un nitrato. Las concentraciones utilizadas en la solución fueron: 3, 5 y 10 % atómico.

Una vez obtenidas las películas, se sometieron a un tratamiento térmico (400°C , 4 hrs), a fin de lograr la estabilización de sus propiedades en general, aunque tanto la resistencia como la sensibilidad al gas decrecen con respecto a los valores que se tenían antes del

1. Controlador electrónico de temperatura
2. Termopar
3. Baño térmico
4. Boquilla rociadora
5. Flujómetro para solución
6. Flujómetro para gas
7. Contenedor de la solución
8. Regulador del gas portador

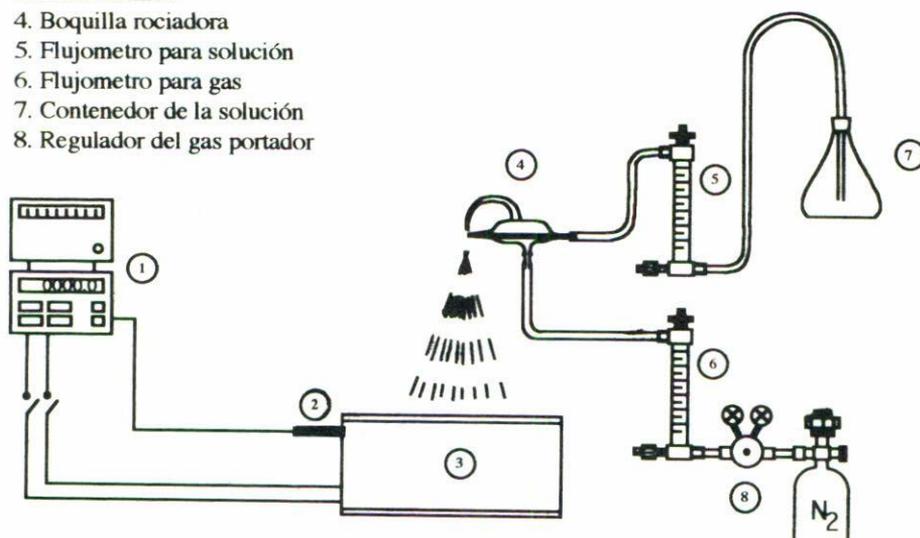


FIGURA 1. Sistema de rocío químico utilizado en la obtención de las películas de SnO₂.

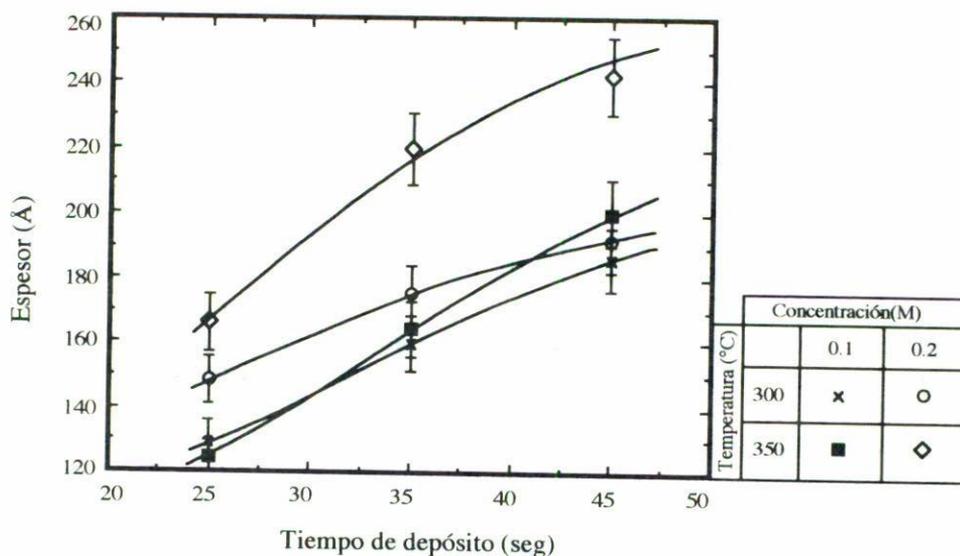


FIGURA 2. Espesor en función del tiempo de depósito para diferentes temperaturas de sustrato y concentraciones de la solución de partida.

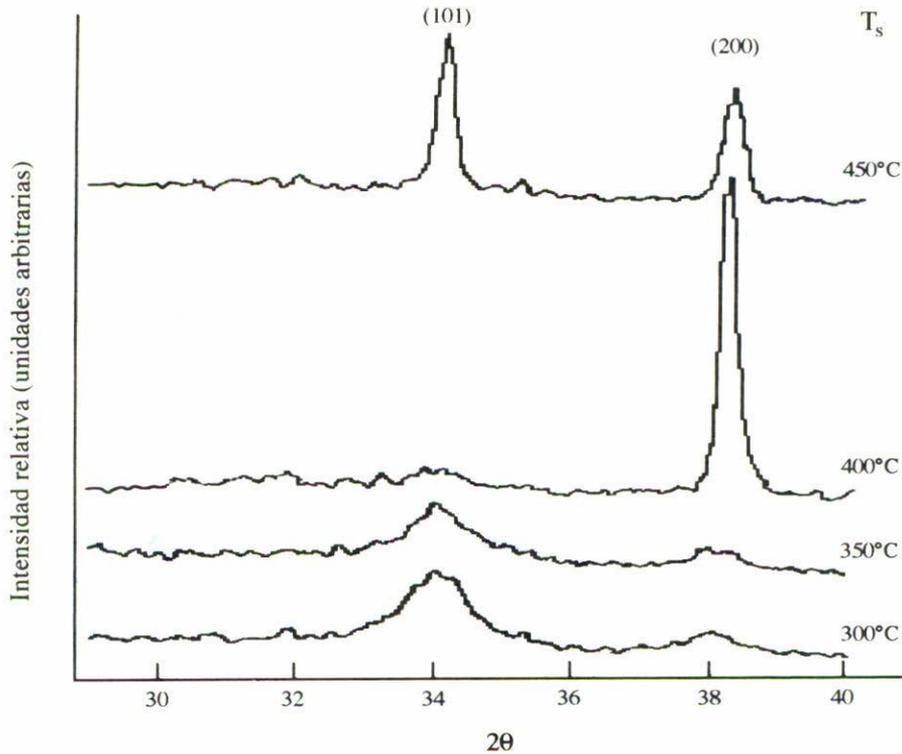


FIGURA 3. Difractogramas de rayos X de películas de SnO₂ de 0.5 μm de espesor y obtenidas a diferentes temperaturas de depósito.

tratamiento térmico. La caracterización eléctrica de las películas se realizó midiendo su resistencia en función de la temperatura y la concentración del gas a detectar. Las mediciones se hicieron en una cámara cerrada en la cual se controla la concentración del gas mediante la regulación de la presión.

Tanto la resistencia como la temperatura son medidas mediante un multímetro, marca Keitley modelo 2001. La presión es regulada electrónicamente con una válvula electromagnética marca Balzers, modelo RVG-010, cuya unidad de regulación es de la misma marca con modelo RVG-040.

El espesor fue medido en películas depositadas simultáneamente sobre sustratos de silicio monocristalino, mediante la técnica de elipsometría, utilizando un equipo marca Gaertner, modelo 1117.

Los contactos óhmicos fueron fabricados con plata usando dos métodos diferentes, el primero, mediante evaporación en alto vacío y el segundo con pintura de plata, en ambos casos éstos fueron recocidos a una temperatura de 250°C durante 15 min.

Se realizaron también mediciones de efecto Hall para determinar la resistividad, la movilidad y la concentración de portadores. El equipo empleado fue un sistema Walker Scientific HV-4H.

La identificación del material se hizo en películas de 0.5 μm de espesor, por medio de difracción de rayos X, utilizando un equipo marca Siemens modelo Kristalloflex.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Crecimiento y propiedades de estructura

En la Fig. 2 se presenta el comportamiento del espesor en función del tiempo de depósito para diferentes temperaturas de sustrato y concentraciones de la solución. Se puede observar que el crecimiento es favorecido con la molaridad de la solución, es decir, se obtienen espesores mayores cuando ésta aumenta, lo cual resulta ser más evidente para las películas depositadas a 350°C. Para $T_s = 300^\circ\text{C}$, este efecto es más débil, debido a que la energía de activación disponible para la reacción, es menor, y por consiguiente el período de nucleación es mayor. El fenómeno observado para $T_s = 350^\circ\text{C}$ indica que el crecimiento es gobernado por una sola especie, que es el Sn, ya que la técnica utilizada no permite mantener un control estricto de la incorporación de oxígeno en la película, pues el depósito se hace en condiciones ambientales. Conforme aumenta la concentración, existe un mayor número de átomos de Sn que se unen al oxígeno contenido en la misma molécula o al de la atmósfera para la formación del óxido semiconductor. Sin embargo, se puede ver que el crecimiento se ve más afectado por la temperatura del sustrato que por la concentración de iones metálicos en la solución. Esto se puede explicar por la existencia de una mayor reactividad en la superficie con la temperatura [7].

La Fig. 3 muestra la difracción de rayos X realizada en películas de 0.5 μm de espesor y crecidas a diferentes temperaturas de sustrato, T_s . En esta figura se observa que las películas depositadas a $T_s \leq 350^\circ\text{C}$ son amorfas, mientras que para $T_s \geq 400^\circ\text{C}$ se tiene una estructura policristalina definida. En particular para $T_s = 400^\circ\text{C}$ se observa una orientación preferencial de la dirección $\langle 200 \rangle$. Sin embargo, para $T_s = 450^\circ\text{C}$ se presenta una participación dominante de la dirección $\langle 101 \rangle$ sobre la dirección $\langle 200 \rangle$. De aquí también podemos comprobar, extrapolando los resultados a películas tan delgadas como las empleadas, que se tiene el compuesto SnO_x , en la fase deseada, es decir, $x = 2$.

3.2. Propiedades ópticas

Aunque nuestro interés está basado en las propiedades eléctricas, también se realizaron mediciones de transmitancia en función de la longitud de onda, a fin de determinar:

- el borde de absorción (E_g), cuyo valor se muestra en la Fig. 4 y que corresponde a la energía para la cual el coeficiente de absorción, α , se anula ($\alpha = 0$). El coeficiente de absorción se obtiene directamente de una curva $(\alpha \cdot E)^2$ vs. E , donde E es la energía fotónica; y
- el espesor de las películas, el cual fue calculado mediante el método de Manifacier [8].

Los espectros de transmitancia mostrados en la Fig. 4 corresponden a dos películas de concentraciones 0.1 y 0.2 M que fueron depositadas durante 15 min. El espesor calculado fue de 441.6 y 492.3 nm, respectivamente. Los valores de E_g son aproximados y son de 3.38 y 3.46 eV. Estos espectros incluyen la absorción que ocurre en el sustrato, y se puede observar que las películas son altamente transparentes a la radiación visible, propiedad que es muy útil para otras aplicaciones.

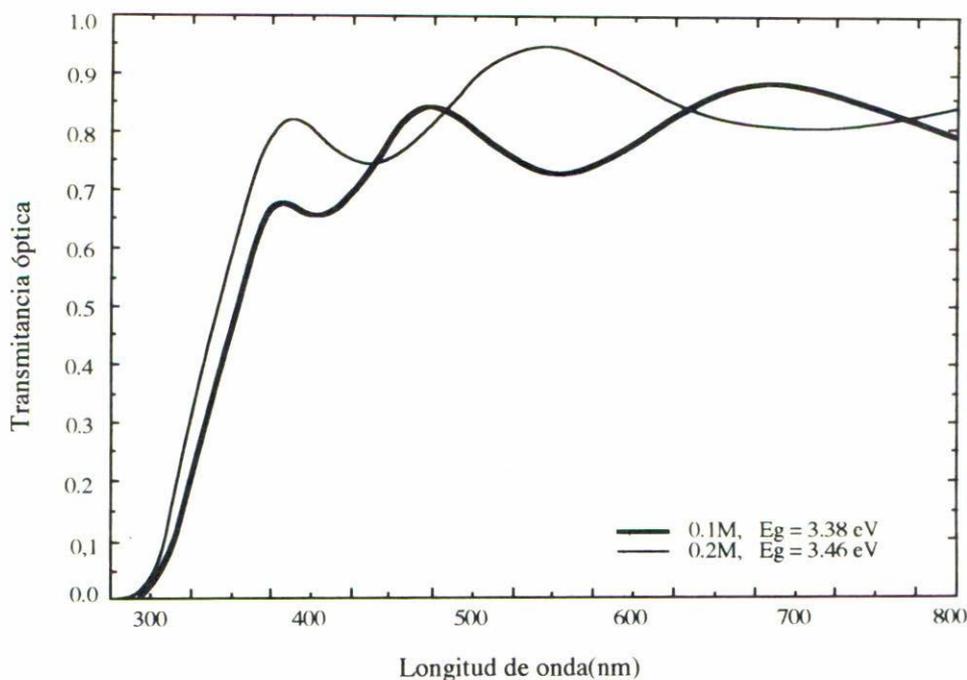


FIGURA 4. Espectros de transmitancia en películas de SnO_2 (0.1 y 0.2 M).

3.3. Propiedades eléctricas

3.3.1. Películas sin impurificar

La Fig. 5 muestra la variación de la resistividad con la temperatura de depósito para películas con concentraciones de 0.1 y 0.2 M. El incremento de la molaridad da lugar a una ligera disminución de la resistividad, esto demuestra también que el incremento en la molaridad origina una mayor incorporación de Sn en la película. Otra observación es que conforme se incrementa la temperatura del sustrato la resistividad decrece, esto es asociado a un cambio en la estequiometría de la película y es un fenómeno que ha sido reportado antes para el SnO_2 [9].

La Fig. 6 muestra la evolución de la resistencia de películas de SnO_2 en función de la concentración del gas para diferentes temperaturas de medición. Estas películas fueron obtenidas en condiciones de flujos de solución y de gas portador constantes, así como una concentración de 0.1M. Las mediciones reportadas en cada una de las gráficas de esta figura fueron realizadas sobre una misma muestra. De esta figura se pueden hacer las siguientes observaciones:

—Las películas más sensibles a la presencia del gas, son aquellas que presentan una resistencia inicial mayor, y éstas corresponden a las películas más delgadas, lo cual nos sugiere la obtención de películas ultradelgadas, a fin de lograr un dominio de la región superficial, o bien, disminuir los efectos del volumen sobre la respuesta total.

—A excepción de la Fig. 6a y de manera general de acuerdo a los resultados obtenidos, se tiene que a temperaturas de medición altas (mayores a 300°C), la resistencia se incrementa,

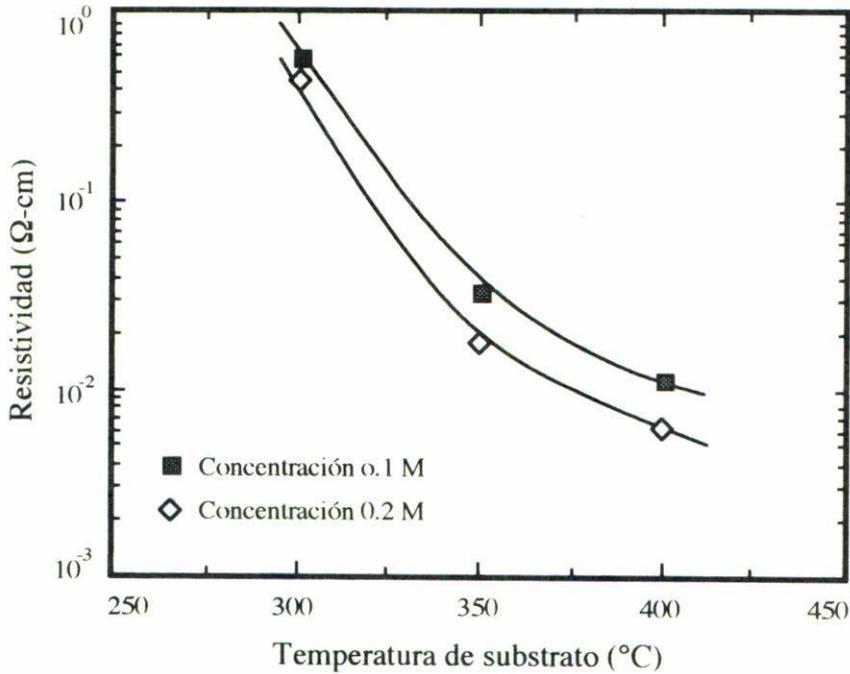


FIGURA 5. Resistividad de las películas de SnO₂ como función de la temperatura de depósito.

sin que afecte esto, en la mayoría de los casos, la sensibilidad con la concentración del gas, es decir, sólo se registra un desplazamiento de las curvas hacia valores de resistencia más altos. Sin embargo, en algunos casos, además de este incremento de la resistencia, se observa un aumento de ésta con la concentración del gas, efecto inverso al esperado (véase Fig. 6b). Se piensa que este fenómeno se debe a una posible modificación de la región física donde la reacción ocurre, que puede ser ocasionado por la temperatura durante la medición [7].

—Para concentraciones de gas mayores a los 50 ppm se tiene una disminución de la sensibilidad, lo cual nos señala un estado de saturación de la superficie para lograr la reacción de interés entre el gas adsorbido y el óxido semiconductor.

Para películas de SnO₂ sin impurificar las condiciones de 0.1 M y temperatura de sustrato de 300°C han resultado ser las condiciones más apropiadas para trabajar, debido a que son las que ofrecen las características más resistivas, lo cual favorece la sensibilidad de los dispositivos sensores, según se observa en la Fig. 6.

Las sensibilidades obtenidas para el SnO₂ alcanzaron valores hasta de 300%, a una temperatura de medición de 225°C. La sensibilidad fue calculada como el cociente R_v/R_g , donde R_v es la resistencia de la película a una presión de aire de 3×10^{-4} atm y R_g es la resistencia de la misma en una atmósfera conteniendo 100 ppm de CO.

La Tabla I, muestra los resultados obtenidos de las mediciones de efecto Hall para películas sin impurificar, las cuales se realizaron a temperatura ambiente, usando la técnica de Van der Pauw. Los contactos óhmicos para estas mediciones se realizaron con indio y pintura de plata en otros casos. De los resultados obtenidos se observa que las películas crecidas a una temperatura de depósito de 300°C y una concentración de 0.1 M, tienen

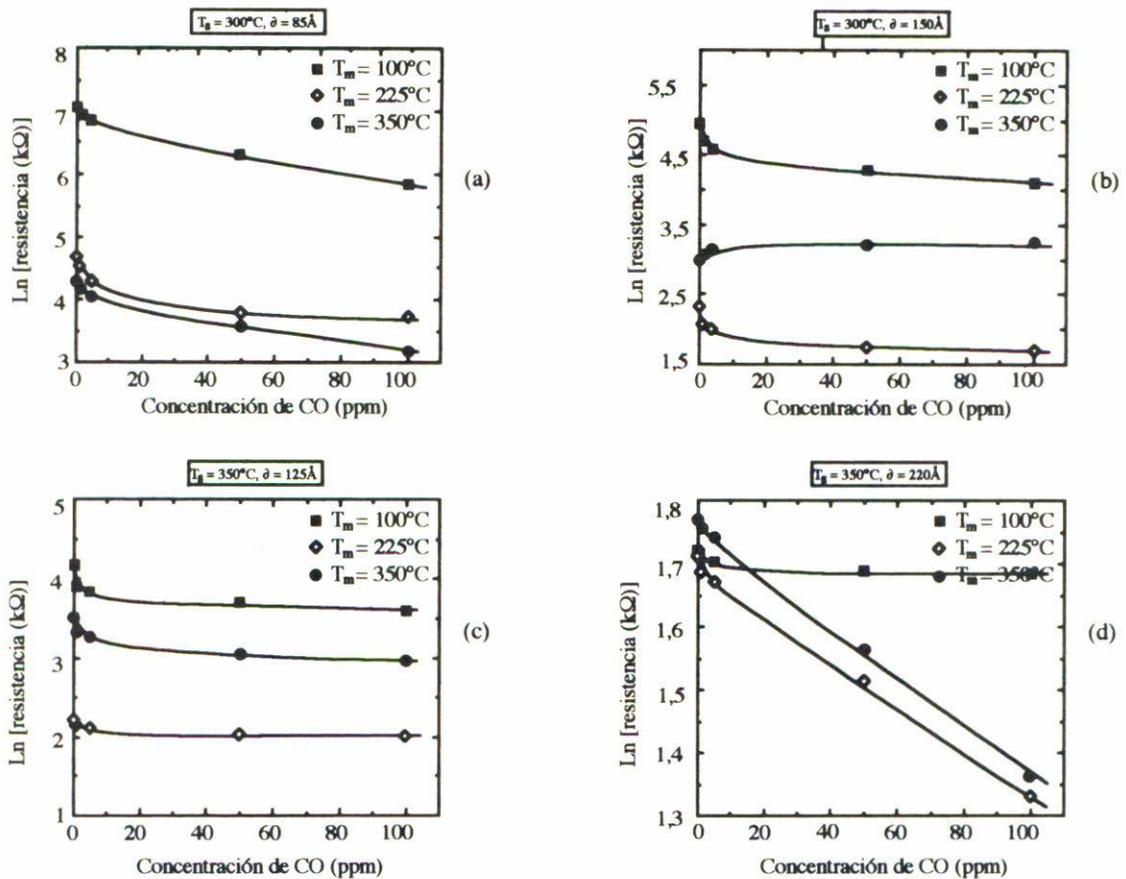


FIGURA 6. Resistencia eléctrica en función de la concentración de CO, para diferentes temperaturas de medición.

TABLA I. Mediciones de efecto Hall.

Temperatura de sustrato ($^\circ\text{C}$)	Concentración molar (M)	Espesor (\AA)	Resistividad ($\Omega\text{-cm}$)	Movilidad ($\text{cm}^2/\text{V-seg}$)	Concentración de portadores (cm^{-3})
300	0.1	8840	0.682	9.545	9.6×10^{17}
300	0.2	8645	0.506	2.025	6.1×10^{18}
350	0.1	8760	0.066	1.435	6.6×10^{19}
350	0.2	8824	0.015	4.529	9.2×10^{19}

concentraciones de portadores que son casi un orden de magnitud menores que las de 0.2 M, mientras que para 350°C se tiene que es apenas una tercera parte menor, lo cual confirma la disminución en la incorporación de Sn para bajas concentraciones molares. Respecto a las movilidades, se observa que éstas presentan valores bajos en general, fenómeno originado probablemente en la existencia de una estructura desordenada, ocasionada por las bajas

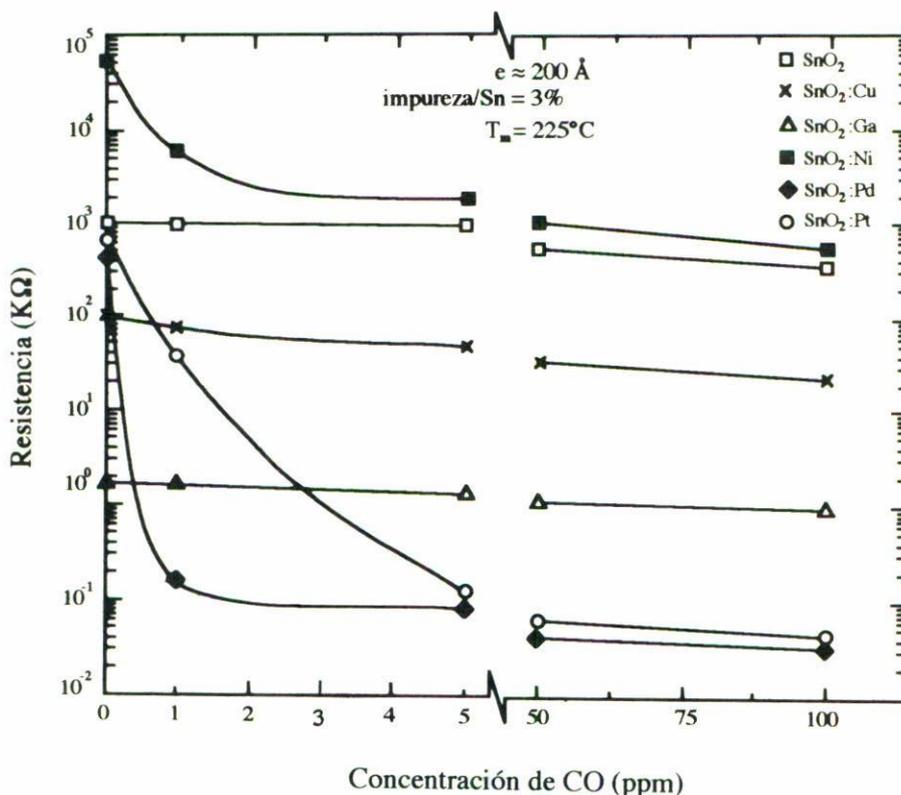


FIGURA 7. Resistencia vs. concentración de CO para películas de espesores similares e impurificadas con diferentes elementos.

temperaturas de sustrato utilizadas. Esta estructura amorfa puede comprobarse de los espectros de rayos X mostrados en la Fig. 3.

Respecto a los flujos de gas y de la solución utilizados, han sido elegidos de manera arbitraria y no se ha realizado un estudio de su efecto en las propiedades eléctricas, aunque se reporta que, para temperaturas de sustrato menores a los 400°C , un incremento del flujo de solución hace que la resistividad del material aumente, esto se explica si se asume que en este intervalo de temperaturas el material ya no tiene un crecimiento policristalino, siendo la estructura de tipo amorfo [10].

3.3.2. Películas impurificadas

Para las condiciones de depósito óptimas que ofrecieron máxima sensibilidad en SnO₂ sin impurificar, se obtuvieron películas impurificadas con Cu, Ga, Ni, Pd y Pt a fin de incrementar la sensibilidad al CO. De las concentraciones de impurificante empleadas (impureza/Sn = 3, 5 y 10%), la de 3% resultó ser la más apropiada para incrementar la sensibilidad en todos los casos. Para concentraciones mayores se encontró que el efecto de las impurezas empieza a perderse. Con estos resultados se comprueba que las impurezas en el SnO₂ catalizan la reacción superficial entre el gas adsorbido y el óxido semiconductor. En la Fig. 7 se reportan los resultados obtenidos para películas impurificadas a una

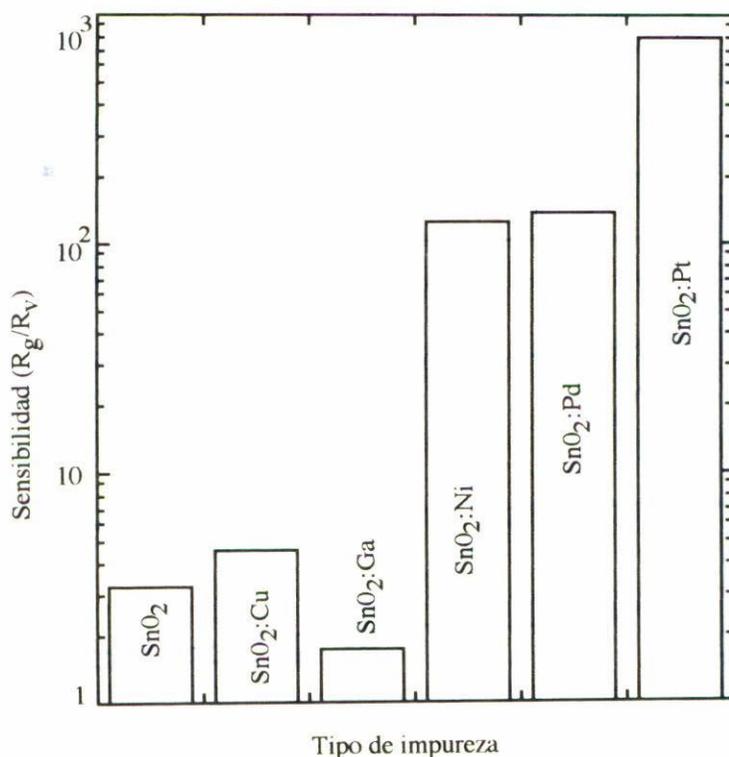


FIGURA 8. Sensibilidad al CO vs. tipo de impureza.

concentración de 3%, además de una película de SnO₂, obtenida bajo las mismas condiciones de depósito y medidas todas a una temperatura de 225°C. De esta figura y otros resultados obtenidos se tienen las siguientes conclusiones:

—El efecto producido por los impurificantes es aumentar la velocidad de la reacción entre el gas adsorbido y la región superficial, dando lugar a un incremento de la sensibilidad.

—Concentraciones de impurezas altas pueden ocasionar cambios físicos en la región donde la reacción ocurre, obteniéndose con esto un efecto adverso sobre la respuesta eléctrica. Los cambios físicos referidos pueden deberse a la existencia de aglomerados de impurezas (*clusters*), que en combinación con el SnO₂ pueden dar lugar a una nueva especie química, de carácter oxidante, la cual a una temperatura dada podría tener actividad eléctrica.

De los elementos de impureza empleados, fue el Pt el que dio lugar a las sensibilidades más altas para cualquier espesor, comparativamente con películas de SnO₂ sin impurificar e impurificadas con el resto de las impurezas. El incremento en el valor de la sensibilidad obtenido fue de casi tres órdenes de magnitud. Después le siguen el Pd y el Ni con un poco más de dos órdenes de magnitud y el Cu con medio orden de magnitud, o bien, un incremento en la respuesta del 500%. Finalmente para el Ga se obtuvo apenas el 70%. Esta sensibilidad como función del tipo de sensor se muestra gráficamente en la Fig. 8.

La Tabla II presenta la comparación de nuestros resultados con algunos de los reportados en revistas científicas, parte de los cuales corresponden a sensores comerciales, como son

TABLA II. Comparación de la sensibilidad de SnO₂:X obtenido por diferentes técnicas de depósito.

Técnica de depósito	Impureza	T _m (°C)	ppm de CO	Sensibilidad (R _{s/CO} /R _{CO})	Ref.
Rocío químico	Pt	225	1 × 10 ²	800	Este trabajo
Spray pirólisis	—	350	1 × 10 ³	1.9	[13]
Sputtering	—	200	1 × 10 ⁴	8.2	[14]
Sputtering	SnO _x	300	36	6.0	[15]
Sputtering	TGS	250	1 × 10 ³	1.15	[16]
	—			1.4	
	Pt			1.5	
Sputtering y CVD	—	125	—	1.04–3.17	[17]
Sinterizado	ThO ₂	170	—	1.25	[18]
Sinterizado	TGS	500	1 × 10 ²	15	[19]
Sinterizado	ThO ₂	200	1 × 10 ³	6	[20]
Sinterizado	—	300	2 × 10 ²	3.33	[21]
	Ag	100		11.9	
Sinterizado	—	225	2 × 10 ²	5.5	[22]
Sinterizado	—	220	1 × 10 ⁴	4	[23]
Sinterizado	—	370	2 × 10 ²	1.05	[24]
Sinterizado	—	—	1 × 10 ²	1.01–1.04	[25]
			75	1.15–3.7	
	TGS	400	1 × 10 ³	1.85	

los de marca TGS. En esta tabla se resumen los resultados más relevantes, referentes a la técnica de obtención, condiciones de operación, así como el cálculo de la sensibilidad.

4. CONCLUSIÓN

Se han obtenido, por la técnica de rocío químico, películas delgadas sensibles al CO. Los valores de sensibilidad obtenidos son comparables, y en algunos casos muy superiores, a los reportados para el mismo material, pero depositados por otras técnicas más sofisticadas y costosas que la utilizada por nosotros [11–13]. Los resultados presentados aquí tienen una incertidumbre del 10 % a excepción del SnO₂:Pt, en donde es del orden de 20%. Esto es debido a los espesores tan pequeños utilizados y a que probablemente, por limitaciones de la técnica, existen variaciones entre un depósito y otro. Sin embargo, mientras mayores son los espesores empleados la reproducibilidad se incrementa, aunque se sufre pérdida en la sensibilidad de las películas; efecto que fue mencionado y justificado anteriormente. De las impurezas empleadas es el Pt el que mayor sensibilidad produce en las películas, para cualquier condición de depósito empleada. Tomando en cuenta lo anterior, los mejores resultados se obtienen para películas con espesores entre 200 y 500 Å.

REFERENCIAS

1. G. Sberveglieri, S. Groppelli y P. Nelli, *Sensors and Actuators* **B4** (1991) 457.
2. K.D. Schierbaum, J. Geiger, U. Weimar y W. Göpel, *Sensors and Actuators* **B13** (1990) 143.
3. C. Stephan R.G. Egdell, G.C. Gergiadis, M.J. Lee y T.J. Tate, *J. Mater. Chem.* **2** (1992) 511.
4. G. Sberveglieri, G. Faglia, S. Groppelli, P. Nelli y C. Perego, *Sensors and Actuators* **B13-14** (1993) 117.
5. D. Rosenfeld, R. Sanjinés, W.H. Schreiner y F. Levy, *Sensors and Actuators* **B15-16** (1993) 406.
6. B. Gavtheron, M. Labeau, G. Delabouglise y V. Schumatz, *Sensors and Actuators* **B15-16** (1993) 357.
7. P.T. Moseley y B.C. Tofield, *Solid State Gas Sensors*, Ed. Adam Hilger (1987).
8. J.C. Manificier y J.P. Fillard, *J. Phys.* **E 9** (1986) 1002.
9. J.C. Manificier, M. de Murcia, J.P. Fillard y E. Vicorio, *Thin Solid Films* **41** (1977) 127.
10. J. Mimila-Arroyo, J.A. Reynoso, E. Saucedo y J.C. Bourgoïn, *J. Crystal Growth* **68** (1984) 671.
11. B. Gutheron, M. Labeau, G. Delabouglise y U. Schmatz, *Sensors and Actuators* **B15-16** (1993) 357.
12. N. Yamazoe, Y. Kurokawa y T. Seiyama, *Sensors and Actuators* **4** (1983) 283.
13. H. Pink, L. Treitinger y L. Vité, *Japanese Journal of Applied Physics* **19** (1980) 513.
14. F. McAleer, P.T. Moseley, O.W. Norris y D.E. Williams, *J. Chem. Soc., Faraday Trans 1* **83** (1987) 1323.
15. H. Windischman and P. Mark, *Anodic Oxide Films* **126** (1979) 627.
16. H. Löw, G. Sulz, M. Lacher, G. Küher, G. Uptmoor, H. Reiter y K. Steiner, *Sensors and Actuators* **B9** (1992) 215.
17. Y. Hayakawa y K. Steiner, *Sensors and Actuators* **B9** (1992) 215.
18. M. Nitta, S. Ohtani y M. Haradome, *Journal of Electronic Materials* **9** (1980) 727.
19. J. Watson, *Sensors and Actuators* **5** (1984) 29.
20. M. Nitta y M. Haradome, *Journal of Electronic Materials* **8** (1979) 571.
21. G.E. Poirier, R.E. Cavicchi y S. Semancik, *J. Vac. Sci. Technol.* **A 11** (1993) 1392.
22. Y.M. Son and H.B. Kwon y E.W. Roberts, *J. Electrochem. Soc.* **138** (1991) 2185.
23. G.S.V. Coles, G. Williams y B. Smith, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **24** (1991) 633.
24. Y. Hayakawa, A. Ono, S. Kanaya, H. Abe y S. Sasaki, *Sensors and Actuators* **B13-14** (1993) 513.
25. H.P. Hübner y S. Drost, *Sensors and Actuators* **B4** (1991) 463.